

ОБ ОБМЕНЕ ЭНЕРГИЕЙ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ ЧАСТИЦ С ТВЕРДОЙ СТЕНКОЙ

В. В. Леонас (Москва)

Рассмотрена задача об обмене энергией при столкновении молекулы (или атома) с линейной цепочкой атомов. Производится численное решение уравнений движения для системы частиц, образующих линейную цепочку и налетающую молекулу.

Для различных значений начальной энергии и массы налетающей частицы получены: асимптотические значения скорости частицы после столкновения, пороговые значения энергии захвата частицы (модель адсорбции), степень колебательного возбуждения отраженной частицы.

Попытки теоретического описания взаимодействия газовых частиц с поверхностью твердого тела и соответственно вычисления, например, коэффициента аккомодации имеют весьма давнюю историю; в настоящее время отмечается возобновление интереса к этой задаче [1-3].

В работе [4], по-видимому одной из первых, явление сводилось к упругому столкновению жестких шаров. Позже к расчетам были привлечены более строгие методы, в частности аппарат квантовой механики. Обзор работ, проделанных до 1938 г., содержится в статье Френкеля [5]; им показана тождественность результатов квантового и классического описаний взаимодействия тяжелых газовых частиц с поверхностью твердого тела. В заключительной части работы [5] дан ряд рекомендаций более реального описания взаимодействия частицы с поверхностью. В частности, предлагалось в выражении для сил взаимодействия как атомов решетки твердого тела, так и газовой частицы с внешним (поверхностным) атомом решетки учитывать нелинейные члены. Согласно этой рекомендации можно наметить следующую схему описания явления. Твердое тело аппроксимируется линейной цепочкой упруго (или как-либо иначе) связанных, вначале неподвижных атомов. Столкновение происходит по осевой линии цепочки (лобовое); при этом налетающая частица может быть как «атомом», так и «молекулой». Движение частиц описывается в рамках классической механики; написав

систему уравнений движения частиц и задав начальные условия, можно решать эту систему при помощи вычислительной машины.

На фиг. 1 показана совокупность рассматриваемых частиц и условно обозначены действующие между ними силы. Взаимодействие двух первых — 0 и 1 — частиц верхней цепочки описывается потенциалом Леннарда — Джонса

$$V_1 = 4\epsilon_1 \left[\left(\frac{\sigma}{R_0 - R_1} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_0 - R_1} \right)^6 \right] \quad (1)$$

а атомы цепочки связаны упругими силами

$$V = K (R_i - R_{i+1})^2 \quad (2)$$

(на фиг. 1 дана нумерация частиц, ϵ_1 и σ — параметры потенциала, K — упругая постоянная цепочки). Для нижней цепочки взаимодействие первого и второго ($1, 2$) атомов цепочки описывается потенциалом

$$V_2 = 4\epsilon_2 \left[\left(\frac{\sigma}{R_1 - R_2} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_1 - R_2} \right)^6 \right] \quad (3)$$

Рассмотренные совокупности частиц позволяют путем варьирования начальных условий и сил рассмотреть следующие конкретные задачи: а) столкновение атома с однородной цепочкой упруго связанных атомов, б) столкновение с неоднородной цепочкой (имитация столкновения через адсорбированный атом), в) лобовое столкновение невращающейся колебательно возбужденной и невозбужденной двухатомной молекулы с линейной однородной цепочкой. Запишем уравнения движения для частиц в системе координат, жестко связанной с начальным положением цепочки

$$\begin{aligned} M \frac{d^2 R_0}{dt^2} &= - \frac{dV_1 (R_0 - R_1)}{d(R_0 - R_1)} \\ m_1 \frac{d^2 R_1}{dt^2} &= - \frac{dV_2 (R_1 - R_2)}{d(R_1 - R_2)} + \frac{dV_1 (R_0 - R_1)}{d(R_0 - R_1)} \\ m_2 \frac{d^2 R_2}{dt^2} &= \frac{dV_2 (R_1 - R_2)}{d(R_1 - R_2)} - K (R_2 - R_3) \\ &\dots \\ m \frac{d^2 R_j}{dt^2} &= K (R_{j-1} - 2R_j + R_{j+1}) \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь M , m_1 , m массы частиц (фиг. 1), а j — определяет число атомов в цепочке и бралось равным десяти. Ниже рассматриваются столкновения, не сопровождающиеся захватом, поэтому цепочка при $j = 10$ оказывалась эквивалентной цепочке бесконечной длины, так как возмущение за время взаимодействия не успевает распространиться до дальних атомов.

Система уравнений (4) сводится к системе уравнений первого порядка [2], включающей параметры

$$\mu_1 = \frac{M}{m}, \quad \mu_2 = \frac{m_1}{m}, \quad \alpha_1 = \frac{\varepsilon_1}{K\sigma^2}, \quad \alpha_2 = \frac{\varepsilon_2}{K\sigma^2} \quad (5)$$

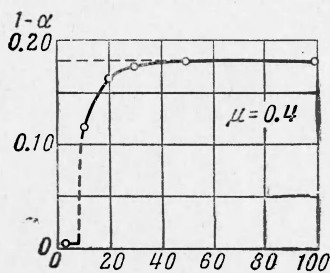
Параметр l определяет начальную энергию налетающей частицы

$$E_0 = \frac{1}{2} M u_0^2 \quad (E_0 = \frac{1}{4} l \varepsilon_1)$$

Безразмерные параметры $\alpha_{1,2}$ полагались равными 10^{-2} — 10^{-3} или 1, что соответствует ван-дер-ваальсовским силам в первом и межатомным силам в молекуле или кристалле во втором случае, постоянная решетки a бралась равной σ в потенциале Леннарда — Джонса, что оправдывается реальными значениями этих величин. При помощи ЭВМ система уравнений решалась численным образом при различных значениях параметров μ , l , α .

Переходя к описанию результатов, заметим, что, видимо, было бы неправильным требовать от модельного расчета получения реальных значений величин, например коэффициента аккомодации; здесь скорее следует ожидать получения указания о характере взаимодействия, влиянии определяющих параметров, динамике столкновения и т. п. Численные значения подобных величин следует — это проще и надежнее — получать из экспериментов, поставленных в надлежащих условиях.

Рассмотрение столкновения атома с цепочкой проводилось для двух вариантов: в первом внешний атом считался связанным упруго (верхняя цепочка, фиг. 1), во втором (нижняя цепочка, фиг. 1) связь внешнего атома с цепочкой описывается потенциалом Леннарда — Джонса ($\alpha_2 = 1$).



Фиг. 3

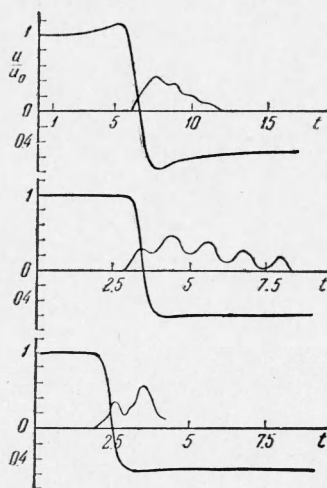
Динамика столкновения для случая $\alpha_2 = 1$, $\mu_2 = 1$, $\mu_1 = 0.5$ представлена типичной временной зависимостью скорости ударяющей и ударяемой частиц на фиг. 2 ($E_0 = 2.5, 12.5$ и $25 \varepsilon_1$). По оси абсцисс отложено время (в единицах σ/u_0), а по оси ординат — величина приведенной текущей скорости (u/u_0); верхняя полуплоскость соответствует скоростям, направленным к цепочке, нижняя — от цепочки.

Жирная сплошная линия дает временную зависимость скорости для ударяющей (первой) частицы, тонкая — ударяемой.

Анализ данных такого рода позволил сделать следующие заключения. В случае упругой связи внешнего атома цепочки при ударе частицы с приведенной массой $\mu_1 = 0.1, 0.5$ и начальной энергией E_0 , не превышающей соответственно $0.25 \varepsilon_1$ и $2.5 \varepsilon_1$,

происходит захват налетающей частицы. Таким образом, критическая энергия захвата E^* несколько превышает соответственно $0.25 \varepsilon_1$ и $2.5 \varepsilon_1$. Для $\mu_1 = 1$, т.е. при равных массах налетающего и внешнего атома цепочки, практически всегда имеет место захват налетающей частицы. При увеличении энергии налетающей частицы выше значения критической энергии захвата взаимодействие постепенно переходит к соответствующему парному упругому столкновению частиц. На фиг. 3 приведена показывающая этот переход зависимость коэффициента аккомодации α от l — параметра приведенной начальной энергии налетающей частицы ($\mu_1 = 0.4$).

В случае, когда взаимодействие внешнего атома с цепочкой описывается потенциалом Леннарда — Джонса ($\alpha_2 = 1$), обнаруживаются существенные отличия от закономерностей, описанных выше. Так, критические энергии захвата заметно уменьшаются, и, например, для $\mu_1 = 0.95$ захват происходит только при $E_0 \leq 2.5 \varepsilon_1$; для $\mu_1 = 0.1$ при $E_0 \geq 1.25 \varepsilon_1$ происходит парное упругое столкновение, тогда как для $\mu_1 = 0.5$ при $E_0 \geq 2.5 \varepsilon_1$ конечная скорость отраженной частицы заметно превышает значение, соответствующее упругому столкновению жестких шаров той же массы (фиг. 2). От-



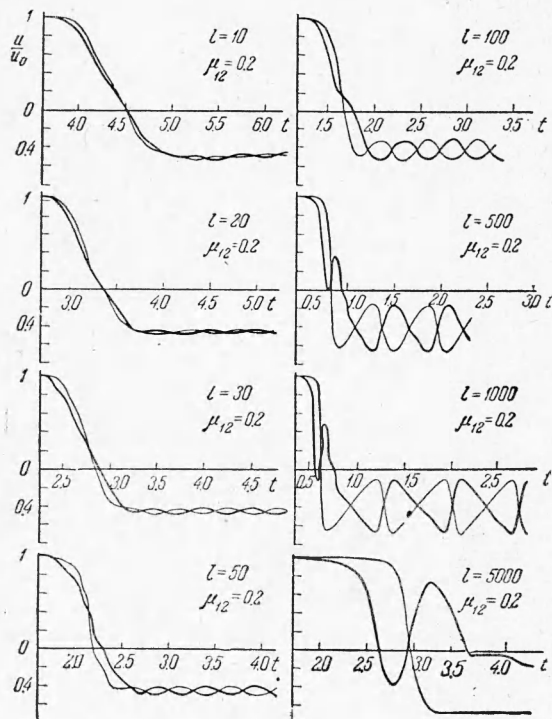
Фиг. 2

сюда можно заключить о весьма сильном влиянии характера сил, связывающих атомы в цепочке, на закономерности энергообмена при столкновении.

Результаты расчетов для модели «адсорбированного» внешнего атома (нижняя цепочка фиг. 1 при $\alpha_1 = 10^{-1}$, $\alpha_2 = 10^{-3}$ или $\alpha_2 = 10^{-2}$) показали, что при $\mu_1 < \mu_2$ и достаточно больших энергиях столкновение происходит упруго, тогда как при $\mu_1 = \mu_2$ вместо остановки и захвата налетающего атома происходит его отражение с достаточно высокой скоростью

($\sim 0.3 u_0$ при $E_0 \geq 25 \epsilon_2$). Расчеты показали также возможность «выбивания» налипшего и захвата налетающего атомов.

Сопоставляя эти результаты с данными [2, 3], полученными аналитическим путем для аналогичной модели, можно заметить существенные различия результатов. Во-первых, экстраполяция результатов [2, 3] на большие начальные энергии приводит к значениям потерь, отличающимся от соответствующих парному упругому столкновению (см. фиг. 3 [2]). Во-вторых, в работе [2] приводятся следующие численные значения критических начальных энергий, ниже которых должен происходить захват частиц: $E' = 0.01 \epsilon_1$ для $\mu_1 = 0.1$, $E' = 2.39 \epsilon_1$ для $\mu_1 = 0.5$, $E' = 24.5 \epsilon_1$ для $\mu_1 = 1$. Результаты проведенных здесь расчетов показывают, что эти критические значения не описывают явления захвата, например для $\mu_1 = 0.5$, 0.4 при E_0 , равных $2.5 \epsilon_1$ и $3.5 \epsilon_1$ соответственно, все еще имеет место захват. Для $\mu_1 = 1$ и $\mu_1 = 0.9$ захват происходит практически при любых значениях начальной энергии, если атомы цепочки связаны упруго. Наконец, если сравнить



Фиг. 4

фиг. 3 настоящей работы с фиг. 10 [3], то видно, что в работах [2, 3] постоянно коэффициент аккомодации достигает при очень малых (~ 2 для $\mu_1 = 0.4$) значениях l ; это также не согласуется с полученными здесь результатами.

Резюмируя полученные результаты, укажем на следующее. Эффективность энергообмена при столкновении с относительными энергиями, превышающими энергию физической адсорбции (ϵ_1), для рассматриваемой модели определяется в основном характером сил, действующих между атомами цепочки, и слабо зависит от вида потенциальной кривой взаимодействия налетающего и внешнего атома цепочки (хотя критическая энергия захвата чувствительна к виду кривой). Различие результатов для первого и второго вариантов дает основание предполагать возможность существенного уменьшения передаваемой телу энергии (импульса), по сравнению с величиной для парного упругого столкновения.

Рассмотрим теперь столкновение колебательной невозбужденной двухатомной невращающейся молекулы с линейной цепочкой атомов. Эта задача может представлять интерес в связи со следующим.

Экспериментальное определение энергетических потерь в ряде случаев связано с допущением о возможности пренебрежения внутренними степенями свободы. Результаты расчета для наиболее благоприятного случая лобового столкновения могут дать оценку допустимости этого пренебрежения. Далее, в литературе, посвященной теоретическому анализу столкновения частиц с поверхностью твердого тела, практически отсутствуют работы, в которых рассматривался бы удар молекулы. Единственная работа [6], касающаяся этого вопроса, посвящена в основном изучению статистической задачи релаксации внутренних степеней при захвате молекул поверхностью. Проведение расчета позволило бы оценить возможный вклад внутренних степеней в энергообмен при столкновении и проследить динамику столкновения.

В рассматриваемой схеме молекула «образуется» размещением двух атомов (фиг. 1) на расстоянии полной компенсации сил взаимного притяжения и отталкивания (энер-

гия диссоциации равна $\epsilon_1 = 100 \epsilon_2$). Связанным таким образом атомам сообщается скорость u_0 ($1/2 Mu_0^2 = 1/4 \epsilon_2$), направленная к цепочке, и мы следим за изменением скоростей атомов молекулы во времени. Для параметров здесь приняты следующие значения:

$$\alpha_1 = 1, \quad \alpha_2 = 10^{-2}, \\ \mu_1 = \mu_2 = 0.2, 0.45, \quad l = 3 \div 5000$$

Результаты расчета приведены на фиг. 4 (обозначения прежние): жирная кривая соответствует ближнему к цепочке, а тонкая кривая — дальнему атому молекулы. Зависимость относительных величин полной остаточной энергии (E_1/E_0) и приобретенной колебательной (E_2/E_0) энергии от параметра $l/100$ ($\mu_1 = 0.2$) приводится на фиг. 5 (масштаб для E_2/E_0 вдвое меньше).

Как ясно из фиг. 5, до начальных энергий E_0 порядка $0.04 \epsilon_1$ налетающая молекула захватывается. После прохождения этой границы величина теряемой энергии приближается к значению, соответствующему парному упругому столкновению, — тонкая линия фиг. 5. Приобретаемая колебательная энергия круто растет начиная с $E_0 = 2.5 \epsilon_1$. Диссоциация наступает лишь при $E_0 \sim 15 \epsilon_1$.

Расчет для $\mu_1 = 0.45$ дал захват молекулы при всех начальных энергиях. Полученные результаты позволяют сделать следующие заключения.

Полная потеря энергии при столкновении молекулы умеренной ($E_0 \sim \epsilon_1$) скорости с линейной цепочкой описывается величиной, близкой к соответствующей упругому удару бесструктурной частицы той же массы; отклонение от этого значения несколько возрастает по мере увеличения энергии падающей молекулы.

Величина колебательной энергии, приобретаемая отраженной молекулой при столкновении, начиная с начальной энергии $\sim \epsilon_1$, существенно возрастает. Частота колебаний, как и следовало ожидать для ангармонического осциллятора, с ростом энергии несколько уменьшается. Результаты позволяют заключить, что возбуждение внутренних степеней свободы молекулы слабо влияет на передачу импульса (а следовательно, и сопротивление в режиме свободно молекулярного обтекания), тогда как энергетический обмен (коэффициент аккомодации) более чувствителен к возбуждению.

Результаты вычислений показывают, что в представляющем интерес для практики диапазоне энергий влияние колебательных степеней свободы молекул на энергообмен может оказаться очень малым. В этом случае внутренние степени свободы не обеспечивают достаточно эффективного стока энергии и могут не приниматься во внимание, например, при оценке энергетического баланса для тел, быстро движущихся в сильно разреженной атмосфере.

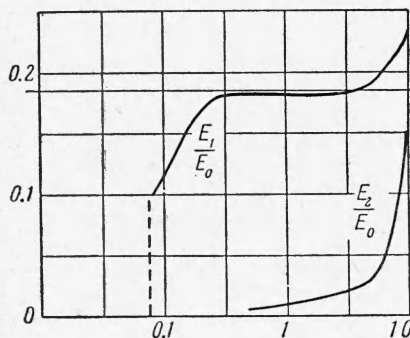
Автор благодарит П. В. Занкина, принимавшего участие в проведении расчетов, и А. И. Осипова за обсуждение результатов.

Физический факультет МГУ

Поступила 20 IV 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Cabrera N. B. Structure of Cristal Surfaces. Disc. Farad. Soc., 1959, vol. 28, 16.
2. Zwanzig R. Collision of Gas Atom with Cold Surface J. Chem. Phys., 1960, vol. 32, 1173.
3. Goodman F. O. The Dynamics of Simple Cubic Lattices. Phys. Chem. Solids, 1962, vol. 23, 1869.
4. Baulé V. Theoretische Behandlung der Erscheinungen in verdünnten Gasen. Ann. Physik, 1914, B. 44, S. 145.
5. Френкель Я. И. К теории явлений аккомодации и конденсации. Успехи физ. наук, 1938, том 20, 84.
6. Herman R., Rubin R. J. Vibrational Energy Exchange between Diatomic Molecules and a Surface. J. Chem. Phys., 1958, vol. 29, 591.



Фиг. 5