

**КИНЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ЯВЛЕНИЙ И ПРОЦЕССОВ**
(12 лекций)

Томск 2008

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ГАЗАХ

1.1. Параметры состояния идеальных газов

Основные зависимости кинетической теории газов выводятся с помощью теории вероятности и статистических методов применительно к *идеальным газам*. Идеальными принято считать такие газы, у которых:

- 1) молекулы можно представить как упругие материальные частицы;
- 2) силы межмолекулярного взаимодействия отсутствуют (происходят лишь упругие столкновения между молекулами);
- 3) объем, занимаемый собственно молекулами, мал по сравнению с объемом, свободным от молекул.

При давлении меньше атмосферного модельный “идеальный газ” достаточно точно описывает поведение реального газа.

Состояние газовой смеси характеризуется совокупностью величин, называемых параметрами состояния. Параметры состояния газа - P , \tilde{V} , T , где P - давление; \tilde{V} - удельный (мольный) объем; температура (t , T).

Уравнения, связывающие P , V и T , называют уравнениями состояния.

1. 2. Давление газа

Молекулы газа находятся в постоянном движении и сталкиваются друг с другом и со стенками сосуда. В кинетической теории газов под давлением понимается сумма импульсов, передаваемых молекулами газа в единицу времени единице поверхности стенки сосуда, в котором заключен газ.

Рассмотрим единичный объем газа, прилегающий к стенке сосуда с единичной площадкой ΔA (рис. 1.1). Примем, что все частицы имеют одно направление движения v . Высота выделенного объема $v\Delta t$, а его объем - $V = \Delta A v \Delta t$. Если концентрация молекул в объеме n , то число частиц в это объеме

$$N = n v \Delta A \Delta t . \quad (1.1)$$

Это произведение определяет число ударов частиц об площадку ΔA .

Полный импульс за время Δt на площадку ΔA равен

$$\bar{p} = N \times \bar{p}_1 = n v \Delta A \Delta t \times m v . \quad (1.2)$$

Средняя сила ΔF , которая приходится на площадь ΔA получится при делении импульса на время

$$\Delta \bar{F} = \frac{\bar{p}}{\Delta t} = m v^2 n \Delta A , \quad (1.3)$$

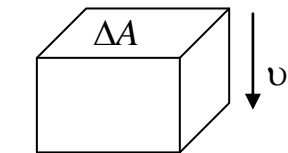


Рис. 1.1.

а давление $P = \frac{\Delta \bar{F}}{\Delta A} = m v^2 n . \quad (1.4)$

При упругих соударениях импульс, получаемый стенкой при каждом ударе, удваивается (вектор скорости изменяется на обратный)

$$P = 2 m v^2 n . \quad (1.5)$$

Поскольку молекулы равновероятно движутся по трем координатам (6 направлений), то на данную площадку давление уменьшится в 6 раз

$$P = \frac{1}{3} m v^2 n = \frac{2}{3} \frac{m v^2}{2} n. \quad (1.6)$$

Общее давление смеси складывается из импульсов молекул разных газов

$$P = P_1 + P_2 + \dots = \frac{2}{3} \left(\frac{m_1 v_1^2}{2} n_1 + \frac{m_2 v_2^2}{2} n_2 + \dots \right), \quad (1.7)$$

где в скобках - общая энергия поступательного движения всех частиц в единице объема. Представим давление как произведение средней поступательной энергии одной частицы $0,5 m \bar{v}^2$ и концентрации частиц n (уравнение Клаузиуса)

$$P = \frac{2}{3} \frac{m \bar{v}^2}{2} n, \quad (1.8)$$

Справочно: Единицей давления в системе СИ является 1 Па (Паскаль), численно равный 1 Н/м^2 . В метеорологии используется единица давления бар ($1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$). Внесистемная единица давления в вакуумной технике и на производстве - **миллиметр ртутного столба (Торр)**. Под величиной 1 мм рт.ст. понимается давление, которое создает столб ртути высотой 1 мм при плотности $13595,1 \text{ кг/м}^3$ ($T = 0^\circ \text{C}$) и земном ускорении, соответствующему нормальному ($9,80665 \text{ м/с}^2$ на широте 45°) ($1 \text{ мм рт.ст.} = 133,32 \text{ Н/м}^2$).

1.3. Распределение молекул газа по скоростям

Соударяясь со стенками вакуумной камеры или друг с другом молекулы газа изменяют свои скорости как по величине, так и по направлению. Максвелл получил функцию **распределения молекул по скоростям**

$$dn_v = 4\pi n v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1,5} \exp \left(-\frac{(mv)^2}{2kT} \right) dv. \quad (1.9)$$

Максимум распределения дает наиболее вероятную скорость

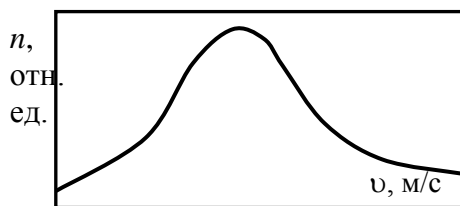


Рис. 1.2. Распределение молекул по скоростям

$$v_{вер} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}. \quad (1.10)$$

Среднеквадратичная скорость

$$v_{кв} = \sqrt{\frac{1}{n} \int_0^\infty v^2 dn_v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}, \quad (1.11)$$

среднеарифметическая скорость

$$v_{ар} = \frac{1}{n} \int_0^\infty v dn_v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}. \quad (1.12)$$

Соотношение между скоростями $v_{вер} : v_{ар} : v_{кв} = 1 : 1,128 : 1,225$.

1.4. Газовые законы

Закон Бойля-Мариотта - произведение давления и объема определенной массы газа при постоянной температуре есть величина постоянная $PV = \text{const}$.

Закон Гей-Люссака - при постоянных массе и давлении ($N \cdot m = \text{const}$) газа его объем прямо пропорционален абсолютной температуре

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad P = const, \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad V = const. \quad (1.13)$$

Закон Авогадро. При постоянном давлении и температуре в одинаковых объёмах идеальных газов содержится одно и то же число молекул (молекулярная концентрация не зависит от рода газа). При нормальных условиях $P_0 = 760$ мм рт.ст. и $T_0 = 273$ К объём, занимаемый 1 молем любого газа, равен 22,4 л.

Закон Шарля. Давление газа при постоянной массе и объёме прямо пропорционально абсолютной температуре

$$P = P_0 \beta \cdot T = P_0(1 + \beta \cdot t), \quad (1.14)$$

где P_0 - давление при $T = 0^\circ\text{C}$; β - коэффициент термического расширения газа.

Закон Дальтона. В смеси газов общее давление равно сумме парциальных давлений каждой компоненты.

Газ в котором строго выполняются газовые законы называется идеальным.

Справочно: При низких давлениях (менее 0,01 атм) газовые законы выполняются для всех газов без поправок. В случае малых давлений можно пренебрегать взаимодействием между молекулами и собственным объёмом молекул и пользоваться газовыми законами без поправок, т.е. считать газы с малой плотностью идеальными.

Газовые законы плохо описывает газ при давлениях выше атмосферного.

1.5. Уравнение газового состояния

Установлено, что в состоянии термодинамического равновесия объём V , давление P , и температура T находятся в функциональной зависимости не только для идеальных, но и для реальных газов, а также для любых физически однородных и изотропных тел, выражаемой уравнением

$$f(P, V, T) = 0. \quad (1.15)$$

Вид функции $f(P, V, T)$ различен для различных тел. Это соотношение называется уравнением состояния тела. Уравнение **газового состояния** связывает между собой три основных параметра, характеризующих состояние газа: давление, молекулярную концентрацию, температуру

$$P = nkT, \quad (1.16)$$

где постоянная $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К называется постоянной Больцмана.

Это уравнение часто используют в другой записи

$$P = \frac{Nm}{VM} RT, \quad (1.17)$$

где M - молекулярная масса газа; V - объём газа; N - число молекул; m - масса молекулы. $R = k \cdot N_A = 8,31$ кДж/(К·кмоль) = 1,99 ккал/(К·кмоль) - универсальная газовая постоянная. $M/m = N_A = 6,023 \cdot 10^{26}$ Кмоль⁻¹ - число Авогадро.

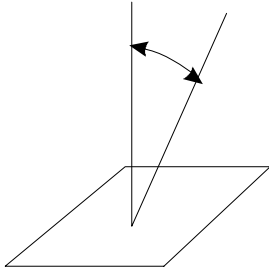
1.6. Частота соударений молекул газа с поверхностью

Справочно: Число молекул газа, ударяющихся об единичную площадку

$$N_{\text{уд}} = n \cdot v \cdot \cos \theta = n \cdot v_{\text{ар}} / 4, \quad (1.18)$$

где $v_{\text{ар}}$ - среднеарифметическая скорость.

Объём газа, ударяющийся на единичную поверхность за единицу времени



$$V_{уд} = N_{уд} / n = v_{ар} / 4. \quad (1.19)$$

Полученное выражение не зависит от давления и определяет максимальную теоретическую быстроту откачки вакуумных насосов через единичную площадку входного сечения.

При нормальных условиях в атмосфере концентрация газа $n = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. При среднеарифметической скорости $v_{ар} \approx 400 \text{ м/с}$ частота соударений молекул с поверхностью твердого тела $N_{уд} = 2,7 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $V_{уд} = 100 \text{ м}^3 / (\text{с} \cdot \text{м}^2)$.

1.7. Столкновение молекул и средняя длина свободного пробега

Из-за столкновений молекула двигается зигзагообразно. Сделаем упрощение – будем считать траекторию пробной частицы как прямую линию.

Пробная молекула столкнется с молекулами, которые оказываются в цилиндре диаметром $2d_M$. Рассматриваемый цилиндр за некоторое время охватит число молекул (концентрацией n) (где v - скорость пробной молекулы)

$$\pi \cdot d_M^2 \cdot v \cdot n. \quad (1.20)$$

Предположим, что все молекулы покоятся, тогда среднее число столкновений ν в этом цилиндре (без учета движения других молекул - приближенно)

$$\nu = \pi \cdot d_M^2 \cdot v \cdot n. \quad (\Delta t = 1) \quad (1.21)$$

Более точная формула с учетом движения других молекул

$$\nu = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_M^2 \cdot v \cdot n. \quad (1.22)$$

Среднюю длину свободного пробега молекул можно определить как отношение пробега за 1 с к числу столкновений за 1 с. Поэтому

$$\bar{\lambda} = \frac{v}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_M^2 \cdot v \cdot n} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_M^2 \cdot n}, \quad (1.23)$$

Длина свободного пробега обратно пропорциональна концентрации молекул. Связь между температурой T , давлением P и длиной свободного пробега λ

$$P = n \cdot k \cdot T, \quad n = \frac{P}{k \cdot T}, \quad \text{подставляя в (1.23)} \quad \boxed{\bar{\lambda} = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_M^2 \cdot P}}. \quad (1.24)$$

Средняя длина свободного пробега пропорциональна абсолютной температуре и обратно пропорциональна давлению газов. В частном случае $T = const$

$$\bar{\lambda} \cdot P = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_M^2} = const. \quad (1.25)$$

При постоянной температуре произведение средней длины свободного пробега молекул газа на давление есть величина постоянная

Зависимость длины свободного пробега молекул газа от температуры учитывается введением дополнительного множителя

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot \pi \cdot d_M^2 \cdot (1 + C/T)} = \frac{k \cdot T^2}{\sqrt{2} \cdot P \cdot \pi \cdot d_M^2 \cdot (T + C)}, \quad (1.26)$$

где C – постоянная Сезерленда (равна температуре, при которой в случае постоянной молекулярной концентрации газа средняя длина свободного пробега молекул уменьшается вдвое по сравнению со значением, соответствующим бесконечно большой температуре).

Для учета взаимодействия молекул газа между собой (взаимного притяжения) вводят понятие эффективного диаметра молекулы d_T

$$d_T^2 = d_M^2 \cdot (1 + C/T). \quad (1.27)$$

Тогда

$$\lambda = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot P \cdot \pi \cdot d_T^2}. \quad (1.28)$$

Для воздуха при $T = 293$ К и давлении 1 Па длина свободного пробега $\lambda_1 = 6,3 \cdot 10^{-3}$ м·Па. При другом давлении $\lambda = \lambda_1 / P$ (из 1.25).

Для приближенного расчета λ удобна формула (где P [Па], λ [м])

$$\lambda = 0.63/P, \quad (1.29)$$

При постоянном давлении по известным значениям λ_0 при T_0 можно определить значения λ_T для температуры T

$$\lambda_T = \lambda_0 \cdot \frac{T^2 \cdot (T_0 + C)}{T_0^2 \cdot (T + C)}. \quad (1.30)$$

Для смеси двух газов с молекулами, имеющими массы m_1 и m_2 , то средняя длина свободного пробега частицы с массой m_1 рассчитывается по формуле

$$\lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot n_1 \cdot d_{T1}^2 + \pi \cdot n_2 \cdot d_{12}^2 \cdot \sqrt{1 + m_1/m_2}}, \quad (1.31)$$

где d_{T1} – эффективный диаметр молекул с массой m_1 и концентрацией n_1 .

$$d_{12} = \frac{1}{2} \cdot (d_{T1} + d_{T2}), \quad (1.32)$$

d_{T2} – эффективный диаметр молекул с массой m_2 и концентрацией n_2 .

Первое слагаемое в знаменателе (1.31) зависит от столкновений одинаковых частиц с массой m_1 , а второе - от столкновения частиц с массами m_1 и m_2 .

При $n_1 \ll n_2$, то получим более простое выражение

$$\lambda_1 = \frac{1}{\pi \cdot n_2 \cdot d_{12}^2 \cdot \sqrt{1 + m_1/m_2}}. \quad (1.33)$$

1.8. Понятия о вакууме и давлении

Состояние газа при давлениях ниже атмосферного определяют понятием “вакуум”. Вакуум количественно измеряется абсолютным давлением газа. Свойства газов при низких давлениях изучаются физикой вакуума, являющейся разделом молекулярно-кинетической теории газов.

Справочно: *Началом в развитии вакуумной техники можно считать измерение в 1643 г. атмосферного давления Торричелли (учеником Галилея). В 1672 г. Отто фон Герике создает механический поршневого насос с водяным уплотнением (опыты с “магдебургскими шарами”). С изобретения (1873 г.)*

А.Н. Лодыгиным первого электровакуумного прибора – электрической лампы накаливания с угольным электродом и открытием Т. Эдисоном термоэлектронной эмиссии (1883 г.) вакуумная техника начинает формироваться как самостоятельная техническая дисциплина и становится технологической основой электровакуумной промышленности.

Разрабатываются вакуумные насосы: вращательный (Геде, 1905г.); криосорбционный (Дьюар, 1906г.); молекулярный (Геде, 1912г.); диффузионный (Геде, 1913г.); магниторазрядный (Холланд, 1959г.); турбомолекулярный (Беккер, 1958г.), а также манометры: компрессионный (Мак-Леод, 1874 г.); тепловой (Пиранни, 1909 г.); ионизационный (Бакли, 1916г.). В 1901г. П.Н. Лебедев впервые использует идею удаления остаточных паров с помощью ртутного пара.

В физике вакуума используются следующие основные постулаты.

1. Газ состоит из отдельных молекул.
2. Для каждой температуры существует постоянное распределение молекул газа по скоростям, т.е. одной и той же скоростью обладает всегда одинаковое число молекул.
3. При движении молекул газа нет никаких преимущественных направлений, т.е. пространство газовых молекул изотропно.
4. Температура газа есть мера средней кинетической энергии его молекул.
5. При попадании на поверхность твердого тела молекула газа адсорбируется.

Справочно: *В областях техники, где используются абсолютные давления, несколько меньше атмосферного, пользуются количественным определением вакуума как разности атмосферного и абсолютного давлений в откачиваемом объеме. При абсолютных давлениях, отличных от атмосферного более чем на 2 порядка, эта разность практически остается постоянной и не может служить количественной характеристикой состояния разреженного газа.*

1.9. Понятие о степенях вакуума

Многие процессы в вакууме зависят от соотношения между числом взаимных столкновений молекул и числом столкновений молекул со стенками вакуумной системы. Частота столкновений между молекулами ν_M обратно пропорциональна средней длине свободного пробега

$$\nu_M = \nu_{ap} / \lambda. \quad (1.34)$$

Из общего числа соударений молекул со стенками камеры $n \cdot \nu_{ap} \cdot A/4$, приходящихся на $n \cdot V$ молекул, легко рассчитать среднее число соударений со стенкой ν_c , приходящихся в единицу времени на одну молекулу

$$\nu_c = \nu_{ap} \cdot A/4 \cdot V = \nu_{ap} / d_{эф}, \quad (1.35)$$

где A – площадь поверхности стенок, соприкасающихся с разреженным газом; V – объем камеры; $d_{эф} = 4V/A$ – эффективный размер вакуумной камеры.

Для молекул газа внутри сферического сосуда диаметром D эффективный размер камеры $d_{эф} = 2/3D$. Для трубы бесконечной длины с диаметром D получим $d_{эф} = D$, а для двух бесконечных параллельных поверхностей, расположенных на расстоянии D друг от друга $d_{эф} = 2D$.

Отношение ν_c / ν_M называется **критерием Кнудсена**

$$K_n = v_c / v_m = \lambda / d_{эф} \quad (1.36)$$

В зависимости от значения критерия K_n различают степени вакуума.

Под **низким вакуумом** понимается состояние газа, при котором взаимные столкновения между молекулами преобладают над столкновениями молекул газа со стенками вакуумной камеры. Такое состояние газа соответствует условию $K_n \ll 1$. При этом длина свободного пути молекул газа значительно меньше размеров вакуумной камеры.

Средний вакуум – это состояние газа, когда частоты соударений молекул друг с другом и со стенками вакуумной камеры одинаковы. При этом выполняется условие: $\lambda = d_{эф}$; $K_n \approx 1$.

Высокий вакуум – это состояние газа, при котором столкновения молекул газа со стенками преобладают над взаимными столкновениями молекул газа ($K_n \gg 1$, что равносильно условию: длина свободного пробега молекул значительно превышает эффективный размер объема).

Глава 2. ВАКУУМНЫЕ НАСОСЫ

2.1 Классификация и общая характеристика вакуумных насосов

- По назначению: вакуумные (высокий вакуум) и форвакуумные (низкий вакуум).
- По зависимости от физических закономерностей, положенных в основу работы насосов: механические, сорбционные и ионные.
- По принципу действия среди механических насосов можно выделить объемные и молекулярные.

Насосы объемного типа осуществляют откачку за счет периодического изменения объема рабочей камеры. Этот тип насосов появился прежде других, широко распространен и имеет разные конструктивные варианты: поршневые, жидкостно-кольцевые и ротационные.

Среди насосов с передачей количества движения молекулам газа (основаны на передаче количества движения молекулам газа от движущихся поверхностей) различают: пароструйные и турбомолекулярные.

Сорбционные явления широко используются для откачки газов из вакуумных систем. На принципе хемосорбции основана работа испарительных насосов. Физическая адсорбция и конденсация для откачки газов адсорбционными и конденсационными насосами (криосорбционными).

Направленное движение предварительно заряженных молекул газа под действием электрического поля является основой работы ионных насосов. Принцип ионной откачки совместно с сорбционным используется в конструкциях ионно-сорбционных насосов.

2.2. Основные параметры вакуумных насосов

- быстрота действия насоса (БДН) S_n ;
- предельное давление $P_{пр}$ – это минимальное давление, которое может обеспечить насос, работая без откачиваемого объема. (БДН при приближении к предельному давлению стремится к 0. Предельное давление вакуумных насосов определяется газовыделением конструкционных материалов, проте-

канием газов через зазоры между корпусом и подвижными деталями);

- наименьшее рабочее давление - P_m это минимальное давление в объекте откачки, при котором насос длительное время сохраняет номинальную быстроту действия (это давление на порядок выше предельного давления);
- наибольшее рабочее давление P_6 – это максимальное давление в объекте откачки, при котором насос длительное время сохраняет номинальную быстроту действия. (в рабочем диапазоне от P_n до P_6 обеспечивается эффективное применение насоса для откачки. Рабочие диапазоны давлений вакуумных насосов определяются их принципом действия (см. рис. 2.1.);
- наибольшее давление запуска P_3 - это максимальное давление во входном сечении насоса, при котором он может начать работу (давление запуска обычно превышает наибольшее рабочее давление. Например, для магнито-разрядных этот перепад достигает 2-3-х порядков);
- наибольшее выпускное давление P_v - максимальное давление в выходном сечении насоса, при котором он может осуществлять откачку.

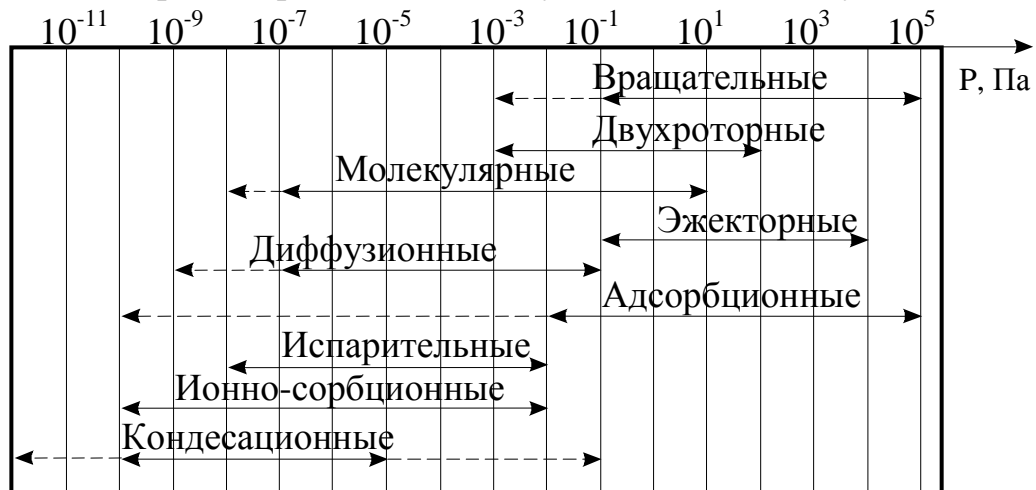


Рис. 2.1. Диапазоны рабочих давлений вакуумных насосов

2.3. Характеристики насосов и основное уравнение вакуумной техники

Простейшая вакуумная система (см. рис. 2.2) состоит из откачиваемого объема 1, соединительного трубопровода 2, насоса 3 и манометрических преобразователей на концах трубопровода.

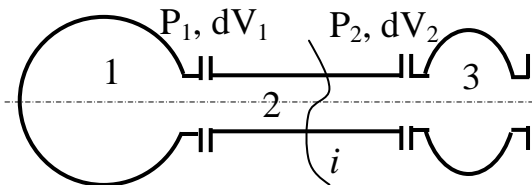


Рис. 2.2. Схема вакуумной системы

- Быстротой откачки объекта или эффективная быстрота откачки насоса - объем газа, поступающий в единицу времени из откачиваемого объема в трубопровод через сечение 1 при давлении P_1

$$S_{\text{эфф}} = \frac{dV_1}{dt}. \quad (2.1)$$

- Быстрота действия насоса – это объем газа, удаляемый насосом в единицу времени через его входной патрубок (сечение 2) при давлении P_2

$$S_H = \frac{dV_2}{dt}. \quad (2.2)$$

- Отношение эффективной быстроты откачки насоса к быстроте действия

называется коэффициентом использования насоса

$$K_U = \frac{S_{\text{эфф}}}{S_H} \quad (2.3)$$

- Производительностью насоса называется поток газа, проходящий через его входное сечение.

Для стационарного потока газа в трубопроводе выполняется условие неразрывности

$$Q = P_2 \cdot S_H = P_1 \cdot S_{\text{эфф}} = P_i S_i = \text{const} \quad (2.4)$$

Установим связь между тремя основными характеристиками вакуумной системы: быстротой действия насоса S_H , эффективной быстротой откачки объекта $S_{\text{эф}}$ и проводимостью вакуумной системы между насосом и откачиваемым объемом U . Из соотношения (2.4) следуют выражения

$$\begin{aligned} Q &= U \cdot (P_1 - P_2) \\ S_H &= \frac{Q}{P_2} = \frac{U \cdot (P_1 - P_2)}{P_2} \\ S_{\text{эфф}} &= \frac{Q}{P_1} = \frac{U \cdot (P_1 - P_2)}{P_1} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Преобразуя выражения (2.5) получим

$$\frac{1}{S_H} = \frac{P_2}{(P_1 - P_2) \cdot U}; \quad \frac{1}{S_{\text{эфф}}} = \frac{P_1}{(P_1 - P_2) \cdot U} \quad (2.6)$$

После вычитания первого выражения из второго получим

$$\frac{1}{S_{\text{эфф}}} - \frac{1}{S_H} = \frac{1}{U} \quad (2.7)$$

Выражение (2.7) называют **основным уравнением** вакуумной техники. Оно может быть переписано в виде

$$S_{\text{эфф}} = \frac{S_H \cdot U}{S_H + U} = S_H \cdot \frac{U}{S_H + U} \quad (2.8)$$

При $U \rightarrow \infty$ $S_{\text{эф}} \rightarrow S_H$. При $U \rightarrow 0$ $S_{\text{эф}} \rightarrow 0$. При $S_H = U$ $S_{\text{эфф}} = 0,5 S_H$.

Вводя в основное уравнение коэффициент использования насоса K_U , согласно (2.3) получим два полезных соотношения

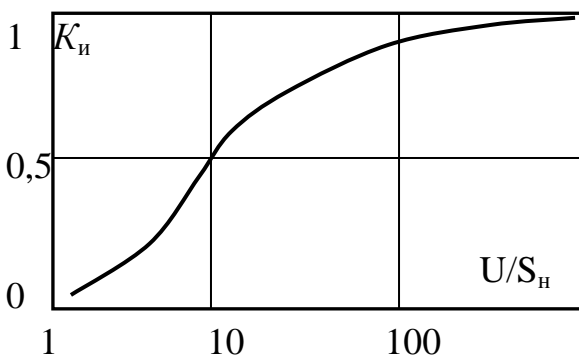


Рис. 2.3. Зависимость K_U от отношения проводимости трубопровода к БДН

параметры вакуумных насосов показаны на графике их основной характеристике – зависимости быстроты действия от входного давления (см. рис. 2.4).

О параметрах вакуумного насоса также удобно судить по кривой откачки

$$K_U = \frac{U}{S_H + U}, \quad \text{где } U = \frac{S_H \cdot K_U}{1 - K_U} \quad (2.9)$$

Графическая интерпретация K_U от отношения проводимости к быстроте действия насоса приведена на рис. 2.3. Максимальное значение коэффициента использования насоса равно единице.

Параметры вакуумных насосов показаны на графике их основной характеристике – зависимости быстроты действия от входного давления (см. рис. 2.4).

(рис. 2.5), где кривая 1 соответствует работе только механического насоса. Если этот насос работает один, то кривая 3 соответствует достижению этим насосом предельного давления. Если включить последовательно диффузионный насос, то процесс откачки определяется кривой 2.

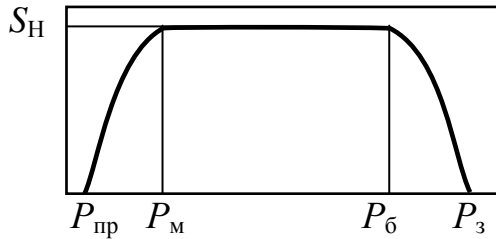


Рис. 2.4. Основная характеристика вакуумного насоса – зависимость быстроты действия от давления на входе в насос.

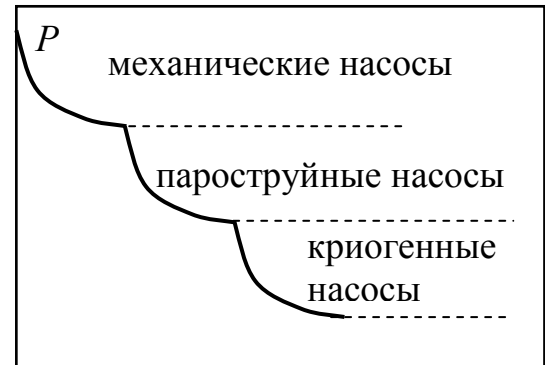


Рис. 2.5. Динамика давления в системе при работе насосов

2.4. Процесс объемной откачки

В процессе объемной откачки выполняются операции:

1. всасывание газа за счет расширения рабочей камеры насоса;
2. уменьшение объема рабочей камеры и сжатие находящегося в ней газа;
3. удаление сжатого газа из рабочей камеры в атмосферу или в насос предварительного разряжения.

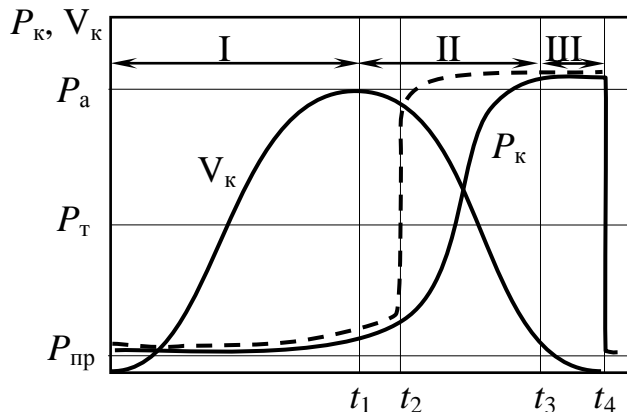


Рис. 2.6. Диаграмма работы насосов объемного действия

Диаграмма работы насосов объемного действия показана на рис. 2.6. За время t_1 осуществляется всасывание газа (область I), в промежутке от t_1 до t_3 - сжатие газа (область II) и выхлоп (область III) от t_3 до t_4 , а затем цикл повторяется вновь. Штриховая кривая показывает зависимость давления от времени газобалластного насоса.

Геометрическая быстрота объемной откачки S_{Γ} равна произведе-

нию объема рабочей камеры насоса V_K на частоту циклов откачки n

$$S_{\Gamma} = V_K n. \quad (2.10)$$

Сопротивление входного патрубка уменьшает быстроту откачки. Поэтому max значение БДН насоса

$$S_{MAX} = \frac{S_{\Gamma} \cdot U}{S_{\Gamma} + U}, \quad (2.11)$$

где U - проводимость входного патрубка насоса.

Реальная быстрота откачки меньше из-за обратного потока газа в насосе. Этот поток появляется из-за перетечек газа и наличия вредного пространства в насосе. При высоком вакууме возможна также диффузия паров рабочей жидкости из насоса в откачиваемый объем. Производительность откачки при молекулярном режиме течения равна разности прямого и обратного потоков

$$Q = Q_{\Pi} - Q_{OB}, \quad \text{где } Q = S_H P, \quad Q_{\Pi} = S_{MAX} P. \quad (2.12)$$

При $P = P_{пр}$ производительность откачки равна нулю ($Q = 0$). При этом

$$Q_{OB} = Q_{\Pi} = S_{MAX} \cdot P_{пр}. \quad (2.13)$$

Подставив (2.13) в (2.12) получаем

$$S_H = S_{MAX} \cdot \left(1 - \frac{P_{пр}}{P}\right). \quad (2.14)$$

$$\text{А с учетом (2.11)} \quad S_H = \frac{S_{\Gamma} \cdot U}{S_{\Gamma} + U} \cdot \left(1 - \frac{P_{пр}}{P}\right) = K_{\lambda} \cdot S_{\Gamma}, \quad (2.15)$$

где K_{λ} - коэффициент подачи

$$K_{\lambda} = \frac{U \cdot \left(1 - \frac{P_{пр}}{P}\right)}{S_{\Gamma} + U}. \quad (2.16)$$

Реальная быстрота действия оказывается в K_{λ} раз меньше, чем геометрическая быстрота откачки. Для увеличения быстроты откачки необходимо увеличивать объем рабочей камеры V_K и проводимость входного патрубка U .

Зависимость эффективности работы насосов объемного действия от частоты циклов n проходит через максимальное значение. При повышении n_{max} возможен перегрев или незаполнение рабочей камеры откачиваемым газом.

Запишем уравнение материального баланса

$$Y_0 + Y_B = Y_1, \quad (2.17)$$

где Y_0 - количество газа в откачиваемом объеме до начала цикла откачки; Y_B - количество газа, поступающее в откачиваемый объем в процессе откачки (за счет натеков и перетечек); Y_1 - количество газа в объеме и насосе после одного цикла откачки.

Это уравнение можно переписать так

$$P_0 \cdot V_P + a_1 \cdot V_{\epsilon} \cdot P_{BBLX} = P_1 \cdot (V_P + V_K), \quad (2.18)$$

где V_P - объем откачиваемого пространства, V_K - объем рабочей камеры насоса, V_B - объем вредного пространства, P_{BBLX} - давление выхлопа, a_1 - коэффициент учитывающий газовыделение насоса и степень прорыва газа, P_0 , P_1 - начальное и конечное давления в откачиваемом объекте, V_B - объем вредного пространства.

Решим (2.18) относительно P_1 при одном цикле откачки

$$P_1 = P_0 \cdot \frac{V_P}{V_P + V_K} + a_1 \cdot \frac{V_{\epsilon}}{V_P} \cdot P_{BBLX} \frac{V_P}{V_P + V_K} \quad (2.19)$$

После n циклов откачки выражение для выходного давления

$$P_n = P_0 \cdot \left(1 + \frac{V_K}{V_P}\right)^{-n} + \sum_{m=1}^n a_1 \cdot \frac{V_{\epsilon}}{V_P} \cdot P_{BBLX} \left(1 + \frac{V_K}{V_P}\right)^{-m} \quad (2.20)$$

где первый член $\rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$, а второй - сумме бесконечной убывающей

геометрической прогрессии $\sum_{m=1}^{\infty} \left(1 + \frac{V_K}{V_P}\right)^{-m} = \frac{V_P}{V_K}$. Поэтому (2.20) приобретает вид

$$\boxed{P_{\infty} = a_1 \cdot (V_B / V_K) P_{BBLX}} \quad (2.21)$$

Из этого выражения видно, что предельное давление определяется отно-

шением объема вредного пространства к объему рабочей камеры насоса, давлением выхлопа и коэффициентом a_1 , учитывающим степень прорыва газов из камеры сжатия в камеру всасывания и газовыделение насоса, состоящее из газовыделения основных деталей, выделения газов, растворенных в рабочей жидкости, упругости паров рабочей жидкости, натеканий через соединения в корпусе насоса. Предельное давление объемной откачки можно улучшить, применяя ловушки для предотвращения проникновения паров рабочей жидкости насоса в откачиваемый объем или последовательно соединяя две ступени откачки для уменьшения выхлопного давления.

Потребляемая вращательным насосом электрическая **мощность** расходуется на сжатие откачиваемого газа до выхлопного давления – полезная мощность $W_{\text{п}}$, и на преодоление сил трения – $W_{\text{тр}}$. Работа единичного цикла сжатия

$$A = A' + P_{\text{вых}} \cdot V_{\text{вых}} - P_1 \cdot V_1 \quad (2.22)$$

где $V_{\text{вых}}$ – объем рабочей камеры в момент достижения выхлопа с давлением $P_{\text{вых}}$, P_1 – входное давление, V_1 – максимальный объем камеры насоса, A' – работа сжатия в случае политропического процесса.

Полезная работа $W_{\text{п}} = 0$ при $P_1 = 0$ и $P_{\text{вых}} = P_1$, т.к. при $P_1 = 0$ нечего сжимать, а при $P_{\text{вых}} = P_1$ газ проходит через насос без сжатия. Наибольшая потребляемая мощность наблюдается при

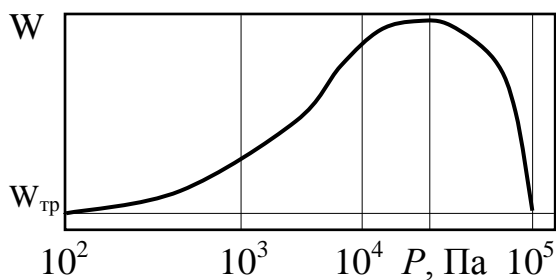


Рис. 2.7. Зависимость полезной мощности двигателя от давления

при

$$P_1 = \left(\frac{P_{\text{вых}}}{m} \right)^{\frac{m}{m-1}} \quad (m - \text{показатель политропы}).$$

График потребляемой мощности приведен на рис. 2.7. Максимум потребляемой мощности соответствует $3,3 \cdot 10^4$ Па. Для низких давлений ($< 10^3$ Па) вся потребляемая мощность расходуется на потери $W_{\text{тр}}$. При высоких давлениях

мощность снижается, так как откачка требует незначительного сжатия газа.

2.4.1. Поршневые насосы

Откачка осуществляется за счет периодического изменения объема цилиндра (см. рис. 2.8). Поршневые насосы с самодействующими клапанами имеют предельное давление $10^3 - 10^4$ Па. Насосы с золотниковым распределением имеют предельное давление для одноступенчатых 300 Па и 10 Па для двухступенчатых. Производительность 10-4000 л/с. Насосы эти начинают работать от атмосферного давления. Недостатком поршневых насосов является неравномерность процесса откачки, неполная уравновешенность вращающихся деталей, большие потери на трение (200 Вт/(л/с)).

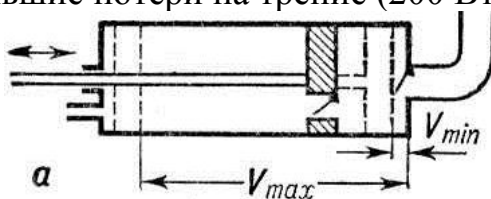


Рис. 2.8. Схема поршневого насоса.

2.4.2. Жидкостно-кольцевые насосы (ЖКН)

ЖКН - насосы с жидкостным поршнем имеют в цилиндрическом корпусе 1 асимметрично расположенное рабочее колесо 2 с неподвижно закрепленными лопатками (см. рис. 2.9). Во время вращения колеса под действием центробежных сил жидкость прижимается к стенкам цилиндра, образуя полости переменного объема между лопатками. Через отверстие 3 газ всасывается, через 4 - выталкивается. При откачке воздуха с водяным паром используется вода, для откачки хлора - концентрированная серная кислота. Преимущества - простота конструкции, отсутствие клапанов и распределительных устройств. Работают от атмосферного давления до предельно равного $2-3 \cdot 10^3$ Па. В компрессорном режиме обеспечивают давление $2 \cdot 10^5$ Па (2 атм). БДН в пределах 25-500 л/с.

Недостаток: большой удельный расход мощности [200 Вт/(л./с)].

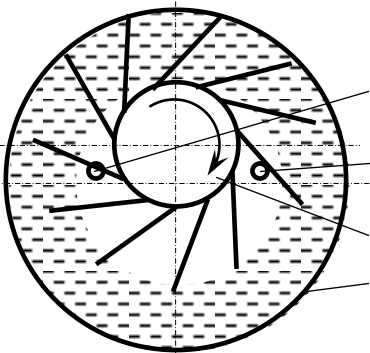


Рис. 2.9. Схема жидкостно-кольцевого насоса.

Далее газ сжимается и выталкивается через выпускной патрубок 2. В этих насосах нет масляной ванны, а для уменьшения потерь на трение используются беговые кольца 6, которые приводятся во вращение пластинами 3 (см. рис. 2.10). Отверстия в беговых кольцах обеспечивают прохождение откачиваемого газа.

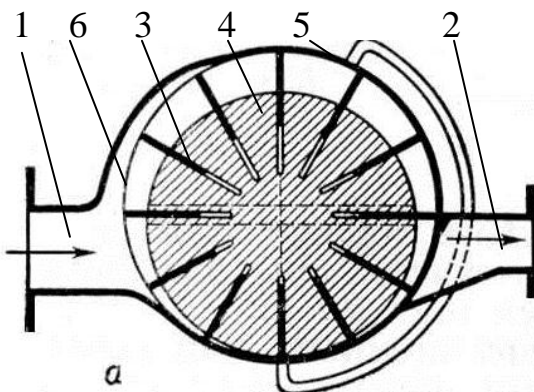


Рис. 2.10. Многопластинчатый роторный насос. 1 - входной, 2 - выходной патрубки, 3 - пластины, 4 - ротор, 5 - корпус, 6 - беговые кольца.

При вращении пластины пружиной 4 и центробежной силой прижимаются к корпусу. Зазоры перемещающихся пластин, между рото-

2.4.3. Вращательные многопластинчатые насосы

Такие насосы применяются для грубой откачки больших объемов. В цилиндрическом корпусе насоса 5 расположен ротор с осью вращения, смещенной относительно оси цилиндра. В пазах ротора свободно вставлены пластины 3, прижимаемые к стенке цилиндра центробежной силой. Разобшение камер от полости всасывания осуществляется в верхней

точке. Поскольку зазоры не уплотняются жидкостью (например маслом), то предельное давление достигает до $2 \cdot 10^3$ Па. При большом числе оборотов эти насосы имеют большую быстроту действия. Используются для получения предварительного вакуума, что облегчает работу масляных насосов. Работают от атмосферного давления, имеют скорость откачки до 10^3 л/с.

2.4.4. Пластинчато-роторные насосы

Эти насосы имеют цилиндрический корпус 1 с впускным и выпускным патрубками и эксцентрично расположенный ротор 2, в пазах которого установлены две пла-

ром и корпусом уплотняются маслом. Корпус насоса с выхлопным клапаном находится ниже уровня налитого в кожух масла. Клапан должен пропускать газ, но не пускать масло в цилиндр и не допускать обратного потока газа. Каждая пластина тянет за собой газ, который входит через пропускное отверстие. После перекрытия впускного отверстия одной пластиной, вторая сжимает газ и выбрасывает его через клапан.

Наиболее ответственные места, от состояния которых зависит предельный вакуум: это участки, в которых происходит трение подвижных частей насоса. Поэтому основное требование для получения вакуума - это обильная смазка этих мест маслом, непрерывно поддерживаемая в процессе работы насоса.

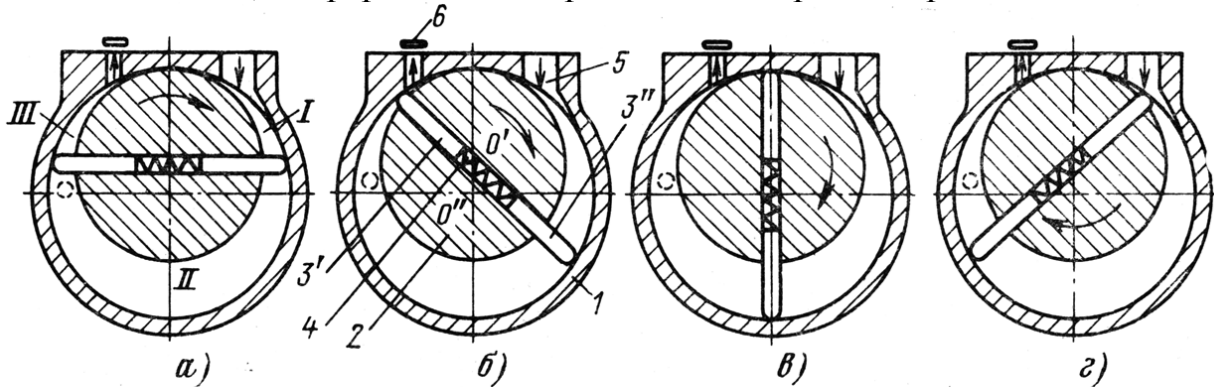


Рис. 2.11. Схема и фазы вращения пластинчато-роторного насоса.

Рассмотрим образующую в верхней точке. С одной стороны ее газ сжимается до давления, которое должно превышать сумму давлений, создаваемых атмосферой, весом клапана, силой пружины и слоем масла. С правой стороны должно создаваться и поддерживаться вакуум. Поэтому место соприкосновения камеры с ротором должно отвечать определенным требованиям, чтобы через верхнюю образующую не проскочил воздух. Из-за наличия вредного пространства (рис. 2.12) полное устранение прорыва воздуха невозможно. Но его можно свести к минимуму. Чем надежнее смазка, чем меньше вредное пространство и чем обильнее его заполнение маслом, тем более высокий вакуум может обеспечивать насос.

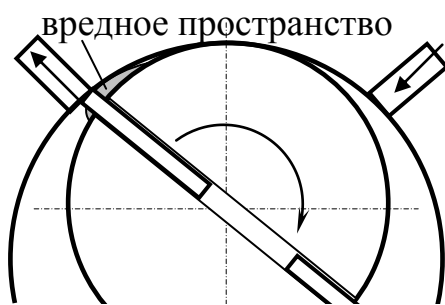


Рис. 2.12. Схема формирования вредного пространства

Эффективный способ уменьшения количества прорывающихся газов - сдваивание насосов, т.е. последовательное соединение двух ступеней откачки, выпуск первого является впуском второго. Клапан ставится только у наружного выхлопа.

Допускается нагрев насоса до 50°C . При длительной работе насоса при более высоких температурах увеличивается испарение масла и растворенных в нем газов.

2.4.5. Пластинчато-статорные насосы

В пластинчато-статорном насосе поршень имеет ось вращения, совпадающую с осью цилиндра. Поршень расположен эксцентрично относительно кор-

пуса и одной образующей все время скользит по поверхности цилиндра. Вращение поршня перемещает газ к выпускному клапану, полость которого перекрывается от выпуклой стороны поджимаемый сверху пластиной 4 (рис. 3.13). Воздействие пружины герметично разделяет области всасывания и сжатия откачиваемого газа. Вредное пространство имеет меньшие размеры.

Есть одноступенчатые (РВН-20) и двухступенчатые (ВН-461-М).

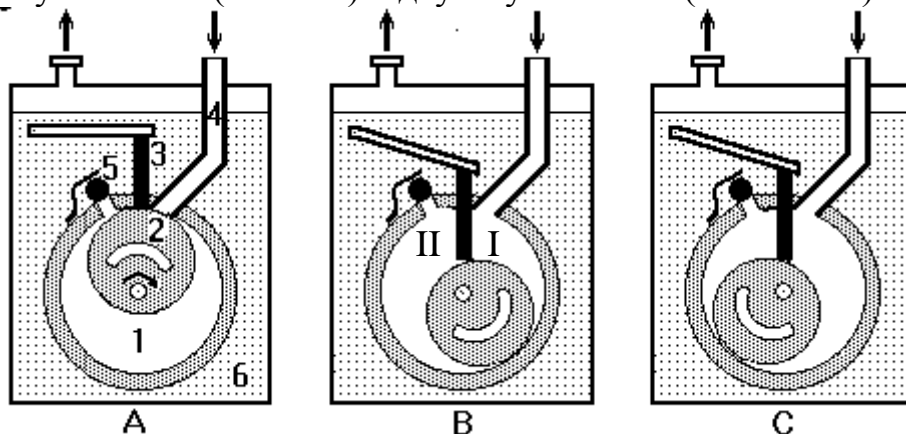


Рис. 2.13. Пластинчато-статорный насос

На рис. 2.13 схематично изображен пластинчато-статорный вращательный вакуумный насос. В неподвижном корпусе 6 на валу 1 эксцентрично расположен ротор 2. Полезный объем рабочей камеры насоса, образованный внутренней поверхностью корпуса-статора 6 и наружной поверхностью ротора 2, пластиной 2 разделяется на полость всасывания I и полость сжатия II. Пластина 3, расположенная в прорези корпуса насоса, с помощью пружины через рычаг плотно прижимается к ротору 2. При вращении ротора 2 в направлении, указанном стрелкой, газ из откачиваемого сосуда, который не показан на рисунке, через впускной клапан 4 заполняет увеличивающуюся в объеме полость I. В это время газ в полости II сжимается. Когда давление газа на клапан 5 превысит величину атмосферного давления и усилия создаваемого пружины 5, клапан откроется, и газ из полости II будет вытеснен в атмосферу. При дальнейшем вращении ротор 2, пройдя пластину 3 и выход впускного канала 4, отделяет в рабочей камере насоса следующую порцию газа от откачиваемого объема. Таким образом, за два оборота ротора порция газа отделяется от откачиваемого объема, перемещается от впускного канала 4 к выхлопному клапану 5, сжимается в полости II и вытесняется под клапаном 5 в атмосферу. При каждом следующем обороте следующая порция газа отделяется от откачиваемого объема, а предыдущая вытесняется из насоса в атмосферу. В пластинчато-статорном насосе за два оборота ротора происходит один цикл откачки.

2.4.6. Золотниковые насосы

Схема золотникового насоса приведена на рис 2.14. Как в пластинчато-статорном насосе эксцентрик 2 имеет ось вращения, совпадающую с осью вращения цилиндра 1. Эксцентрик вращается в обойме, имеющей в верхней части полый плоский выступ с открытой сверху щелью и отверстиями в нижней части. Обойма с плоской частью представляет собой поршень, который прижат все время к стенкам камеры и совершает колебательные движения, состоящие

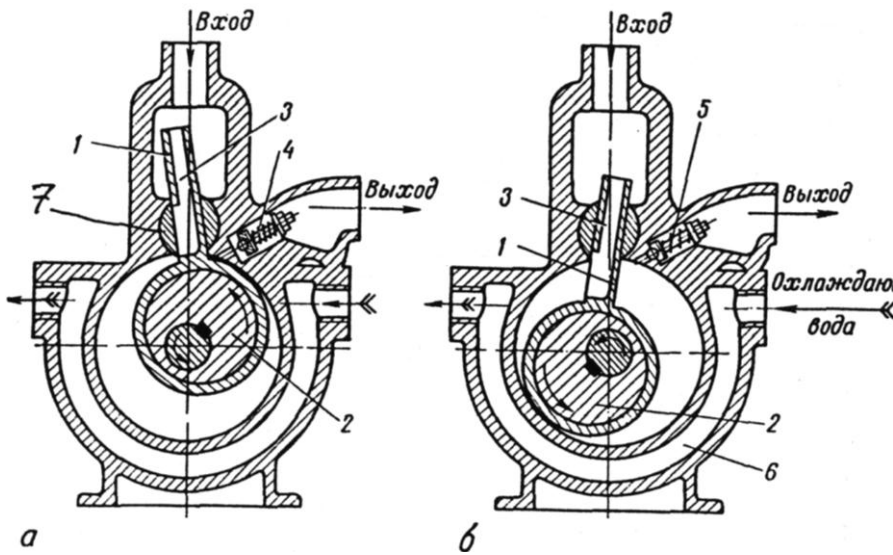


Рис. 2.14. Золотниковый насос. 1 – корпус, 2 – эксцентричный ротор, 3 – золотник, 4 – выходной патрубков, 5 – клапан, 6 – шарнир, 7 – входной патрубков

патрубков и выбрасывание его через выходной патрубков с клапаном.

Преимущества золотниковых насосов:

- меньше ответственных по герметичности мест,
- вредное пространство имеет относительно меньший объем,
- из-за меньшего трения такие насосы не погружают в бак с маслом для охлаждения. Внутри насоса циркулирует небольшое количество масла для смазки и уплотнения.

Насосы такого типа имеют большие быстродействия (до 100 л/с).

БДН ротационных масляных насосов при различных предельных давлениях показаны на рис 2.15. Графики соответствуют: 1 - одноступенчатый насос, 2 - двухступенчатый без ловушки, 3 - двухступенчатый с ловушкой.

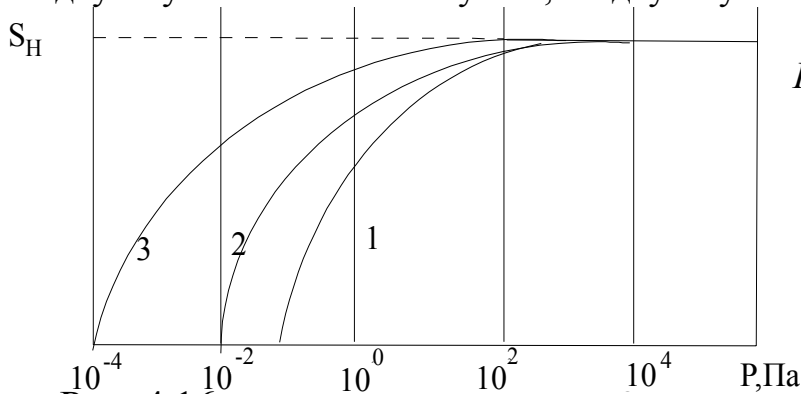


Рис. 2.15. Зависимость БДН от входного давления ротационных насосов

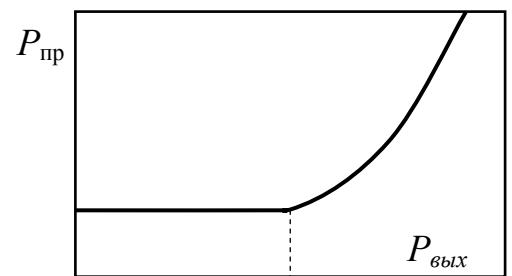


Рис. 2.16.

Зависимость предельно откачиваемого давления от выпускного показана на рис. 2.16. Наибольшее выпускное давление $P_{в} = 2 \cdot 10^5$ Па. При выпускных давлениях, больших $P_{в}$, нарушается герметичность масляного уплотнения в зазорах насоса. При выпускном давлении, меньшем $P_{в}$, предельное давление практически не зависит от выхлопного давления.

2.4.7. Газобалластные насосы

Механические ротационные насосы с масляным уплотнением вращающегося поршня позволяют откачивать вакуумную систему до давления порядка 1 Па. Если производится откачка из объемов, содержащих большие количества воды или водяных паров (а также и других конденсирующихся паров) в процессах сушки, то рассмотренные конструкции насосов не позволяют получить вакуум, соответствующий паспортным данным.

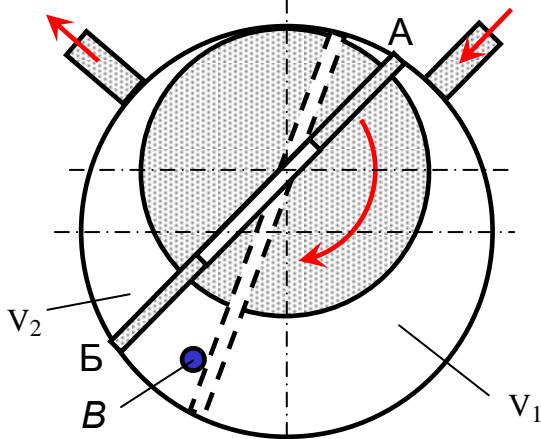


Рис. 2.17. Схема откачки водяных паров

Допустим, что конец пластины А (см. рис. 2.17) захватил объем смеси с водяным паром в пространстве левее пластины. Через некоторое время рабочая камера отсекается от впуска. При дальнейшем повороте ротора парогазовая смесь сжимается. Чтобы вытолкнуть эту смесь давление перед пластиной В должно преодолеть силы, действующие на клапан. Обычно степень сжатия насосов V_1/V_2 к моменту открытия клапана составляет 700. Выброс смеси возможен, если сжатие сопровождается повышением давления. Но пар не подчиняется закону Бойля-

Мариотта (при уменьшении объема давление не увеличивается). Происходит конденсация пара. Вода образует эмульсию с маслом, захватываемую лопаткой в полость всасывания. В этой полости вода из масла испаряется и снова сжимается в парогазовой смеси (вода циркулирует по замкнутому циклу), а давление не опускается ниже 10^3 Па.

В таких случаях используется "газобалластное" устройство. До открытия балластного отверстия В (см. рис. 2.17) всасывание газа идет обычным порядком. После прохождения пластиной А входного отверстия пластина В проходит мимо отверстия В в торцевой стенке. Отверстие В через регулирующий вентиль сообщается с атмосферой – напускается балластный газ. На всасывающей стороне насоса (под пластинами А и В) давление повышается (близко к атмосферному). В последующем при сжатии этого объема парциальное давление паров воды не достигнет давления насыщенного пара. Влага при этом не конденсируется и выбрасывается в атмосферу через выхлопной клапан. Более того, имеющаяся в масле вода испаряется и при этом происходит "сушка" масла.

Если в масле насоса растворены органические легколетучие соединения, то в процессе откачки масло при продувке балластным газом очищается от этих паров (бензина, бензола, этилового спирта, ацетона). Скорость очистки масла зависит от давления насыщенных паров. Очистка масла идет медленно при низком давлении насыщенных паров (фракции нефти).

При работе газобалластного насоса образуется туман из масла (с воздухом выбрасывается до 0,2 мл масла на каждый литр балластного газа). Поэтому на выхлопном патрубке ставят маслоотбойники и фильтры. Если в помещении пыльно, то на впуск газобалластного потока надо ставить фильтр. Если в поме-

щении пары химически активных или взрывоопасных веществ, то балластный воздух осушается или подается сухой азот.

Газобалластное устройство приводит к увеличению расхода энергии. При рабочей температуре $+80^{\circ}\text{C}$ улучшается работа газобалластного насоса и уменьшается расход балластного газа.

2.4.8. Указания по работе с вращательными масляными насосами

- 1) Насосы устанавливаются прочно на массивном основании с обеспечением удобного подхода для контроля и обслуживания.
- 2) Перед включением необходимо вручную провернуть шкив насоса на 2-3 оборота, чтобы освободить рабочую камеру от масла. Наличие масла в рабочей камере приводит к торможению электродвигателя.
- 3) Остановка насоса производится путем отключения электродвигателя от сети. При выключенном насосе под действием атмосферного давления масло просачивается через клапан, заполняет рабочую камеру и через зазоры проникает во впускную камеру насоса и в вакуумную систему. Поэтому на входе в насос ставят трехходовой кран (см. рис. 2.18). Проворотом пробки крана отсекают вакуумную систему и во впускной патрубок насоса напускают воздух до исчезновения разности давлений на впуске и выхлопе насоса. В некоторых случаях насос от системы отсекают зажимом (на резиновом шланге) или вентилем без напуска воздуха. При этом случайное открытие вентиля (зажима) приводит к заполнению вакуумной системы маслом, если перед этим не включен электродвигатель. В таких случаях полезно поставить перед насосом предохранительный маслосборник, имеющий достаточный объем для всего масла из насоса (см. рис. 2.19).

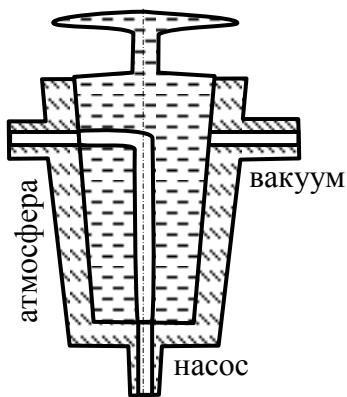


Рис. 2.18. Трехходовой кран

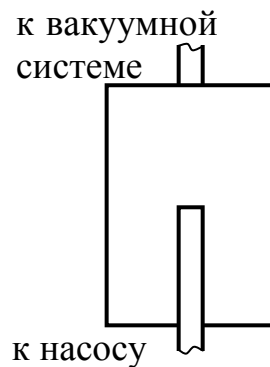


Рис. 2.19. Схема маслосборника

- 4) Необходимо поддерживать паспортную скорость вращения насоса (200-600 об/мин). Чем больше скорость вращения, тем больше быстрота действия насоса, но при этом происходит перегрев масла, увеличивается его испарение, ухудшается вакуум. При мень-

шей скорости вращения можно достигнуть более глубокий вакуум, затратив значительно больше времени.

- 5) Не допускается попадание в насос посторонних предметов, особенно твердых (металл, стекло вызывают царапины уплотнения). В насос, содержащий детали из цветных металлов, не допускается попадание ртути.
- 6) требуется постановка маслоулавливающих устройств на выходе насоса, т.к. часть масла уносится газом из насоса в виде тумана, особенно при высоких давлениях на входе в насос.

2.5. Молекулярная откачка

Молекулярной откачкой называется удаление газа из вакуумной системы с помощью движущихся поверхностей. Молекулярная откачка имеет 2 схемы.

Первая схема молекулярной откачки представляет собой откачку через канал, одна из стенок которого совершает относительное перемещение параллельно оси канала (см. рис. 2.20). Молекулы газа, находящиеся в канале, соударяются с движущейся поверхностью, получая приращение импульса в направлении насоса предварительного разряжения. Так создается перепад давления.

Максимальная быстрота действия насоса, которая может быть получена в такой схеме, пропорциональна скорости стенки v_p

$$S_{\max} = \gamma_M \cdot A_k \cdot v_p, \quad (2.23)$$

где $A_k = a \times b$ - площадь поперечного сечения канала, γ_M - коэффициент, учитывающий соотношения движущейся и неподвижной частей периметра канала.

При одинаковой вероятности соударения молекул с движущимися и неподвижными поверхностями - доля молекул, получающих приращение скорости

$$\gamma_M = \frac{f_g}{f_g + f_H}, \quad (2.24)$$

где f_g и f_H - движущаяся и неподвижная части поперечного сечения канала.

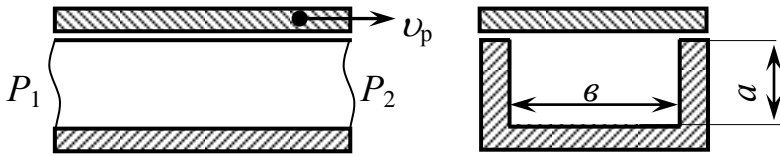


Рис. 2.20. Схема молекулярной откачки при одинаковых направлениях движения пластины и газового потока

перечного сечения канала.

Уравнение течения газа по каналу постоянного сечения в установившемся режиме можно записать как разность прямого и обратного потоков

$$Q = S_{\max} \cdot P - C \frac{dP}{dl}, \quad (2.25)$$

где l_k - длина, $C = U_k \cdot l_k$; U_k - проводимость канала с неподвижными стенками.

Перепишем уравнение (2.25) в новых обозначениях

$$\frac{dP}{dl} + A \cdot P - B = 0, \quad \text{где } A = -\frac{S_{\max}}{C}; \quad B = -\frac{Q}{C}. \quad (2.26)$$

С учетом начальных условий $P = P_1$ при $l = 0$ решение (2.26) имеет вид

$$P = \frac{B}{A} \cdot (1 - e^{-Ae}) + P_1 \cdot e^{-Ae}. \quad (2.27)$$

А в конце канала, при $l = l_k$ давление составляет

$$P_2 = \frac{Q}{S_{\max}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{S_{\max}}{U_k} l_k}\right) + P_1 \cdot e^{-\frac{S_{\max}}{U_k} l_k}. \quad (2.28)$$

Учитывая, что $Q = P_1 \cdot S_H$, получим выражение для быстроты действия

$$S_H = S_{\max} \left(\frac{P_2}{P_1} - \exp \frac{S_{\max}}{U_k} l_k \right) \left(1 - \exp \frac{S_{\max}}{U_k} l_k \right)^{-1}. \quad (2.29)$$

Из (2.29) следует линейная зависимость между быстротой действия и коэффициентом компрессии P_2/P_1 . При равенстве $P_1 = P_2$ быстрота действия максимальна $S_H = S_{\max}$, а при $S_H = 0$ коэффициент компрессии наибольший

$$K = \frac{P_b}{P_{np}} = \exp \frac{S_{\max}}{U_k}. \quad (2.30)$$

В связи с тем что проводимость каналов U_k при молекулярном режиме пропорциональна $\sqrt{T/M}$, максимальный коэффициент компрессии возрастает с увеличением молекулярной массы и снижением температуры газа.

Вторая схема молекулярной откачки (см. рис. 2.21) использует (для удаления газов) зависимость проводимости наклонного канала,двигающегося перпендикулярно газовому потоку со скоростью v_{ap} от направления газа. Предположим, что пластину с наклонным каналом с обеих сторон бомбардируют, нормальные по отношению к поверхности пластины, потоки молекул газа q_1 и q_2 . Сложив вектор относительной скорости молекул с векторами тепловых скоростей молекул v_p получим изображенное на рис. 2.21 изменение направления движения молекул. Поток q_1 (при $\arctg(v_{ap} / v_p)$) входит по оси канала, а поток q_2 - перпендикулярно оси. Это приводит к тому, что проводимости канала для потоков q_1 и q_2 различны. Приблизительно можно считать, что для потока q_1 канал имеет форму трубы, а для потока q_2 - форму трубы с поворотом на 90° .

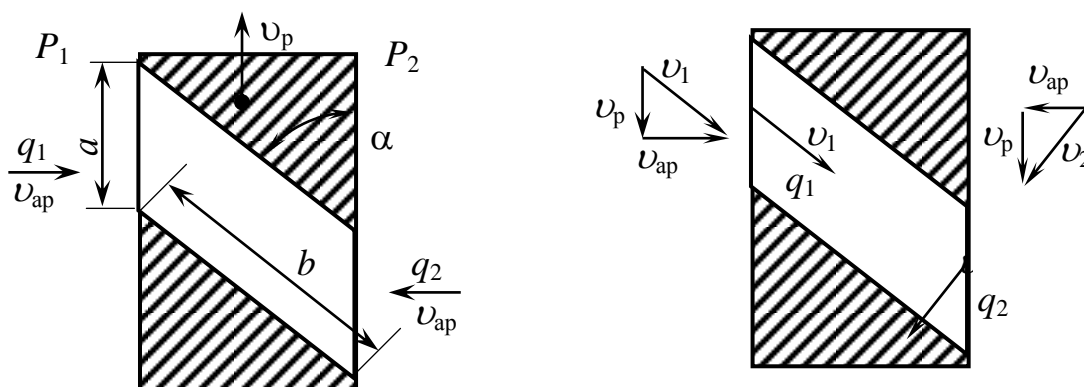


Рис. 2.21. Схема откачки при взаимно перпендикулярном перемещении пластины и газового потока

При установившемся режиме течения газа

$$Q = S_H \cdot P_1 = U_{12} \cdot P_1 - U_{21} \cdot P_2, \quad (2.31)$$

где U_{12} и U_{21} - проводимости канала для потоков q_1 и q_2 . Отсюда БДН

$$S_H = U_{12} - U_{21} \cdot (P_2 : P_1). \quad (2.32)$$

Эта зависимость БДН аналогична первой схеме.

Максимальная быстрота действия таких насосов слабо зависит от рода газа. Коэффициент компрессии при v_p/v_{ap} имеет сильную зависимость от рода газа. Легкие газы имеют меньший коэффициент компрессии. Величина P_b/P_{np} для одной ступени невелика (2-4), поэтому эта схема более удобна для получения большой быстроты действия. Повышают компрессию путем последовательного соединения нескольких ступеней откачки.

2.5.1. Турбомолекулярные насосы

Принцип действия турбомолекулярного насоса основан на сообщении молекулам разреженного газа направленной дополнительной скорости быстро

движущейся твердой поверхностью. Рабочий механизм насоса образован роторными 3 и статорными дисками 4, имеющими радиальные косые пазы - каналы, боковые стенки которых наклонены относительно плоскости колеса под углом $40-45^{\circ}$, причем пазы статорных дисков расположены зеркально относительно пазов роторных дисков (см. рис. 2.22).

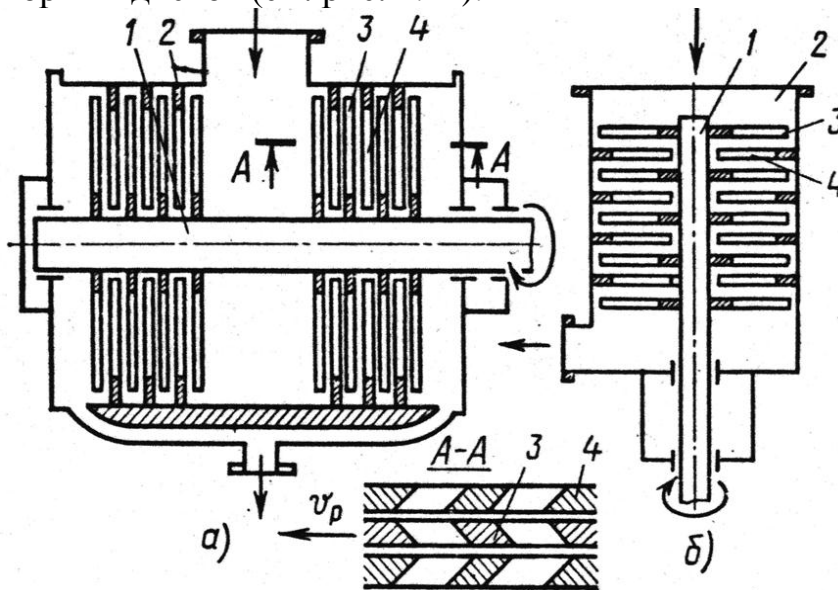


Рис. 2.22. Схема турбомолекулярного насоса. 1 – вал, 2 – корпус, 3 – роторные диски, 4 – статорные диски.

При молекулярном режиме течения газа в насосе (давление ниже $0,1$ Па), такая система обеспечивает преимущественное прохождение молекул газа в направлении откачки.

Есть два типа расположения ротора - горизонтальное и вертикальное. При горизонтальном положении ротора движение газа в насосе после входа во всасывающий патрубок разветвлено на 2 потока, которые соединяются на выходе.

Быстрота откачки турбомолекулярных насосов слабо зависит от рода газа. Предельное давление насосов $10^{-7}-10^{-8}$ Па.

Достоинства ТМН: высокая удельная быстрота действия 2 л/с на см^2 площади входного сечения; достаточно широкий диапазон рабочих давлений $10^{-6}-10$ Па; быстрый запуск насоса $5-10$ мин; практически безмасляный спектр остаточных газов. Отечественные ТМН: ТМН-100, 200, 500, 5000 л/с.

2.5.2. Объемно-молекулярные насосы (насос Рутса)

В корпусе вращаются два ротора-лопасти (см. рис. 2.23). Форма и синхронное вращение лопастей подобраны таким образом, чтобы между лопастями и стенками камеры сохранялся постоянно небольшой зазор ($0,1-0,15$ мм), не уплотняемый маслом. Такой же величины зазор поддерживается между роторами, имеющими форму лемнискаты. За один оборот каждый из роторов дважды перебрасывает заштрихованный объем газа из области высокого вакуума в область предварительного разрежения. Из-за отсутствия трения допускается большая скорость вращения поршней без опасности заедания (до 50 л/с). Изготавливают такие насосы на производительность от десятков до нескольких сотен л/с. Часть откачиваемого газа всегда перетекает обратно, так что насос Рут-

са может только улучшить форвакуум на некоторую величину и его впускное давление всегда остается чувствительным к изменениям форвакуумного давления. Начинает работать в молекулярном режиме от давления 1300 Па до 1 Па. Поставив такой насос между вакуумной системой и форвакуумным насосом, достигают вакуума в десятые доли Паскаля.

Вспомогательные насосы, которые не могут самостоятельно обеспечить глубокий вакуум, называют бустерными. Насосы Рутса называют механическими бустерными насосами. Самостоятельно бустерные насосы не могут создавать необходимое давление.

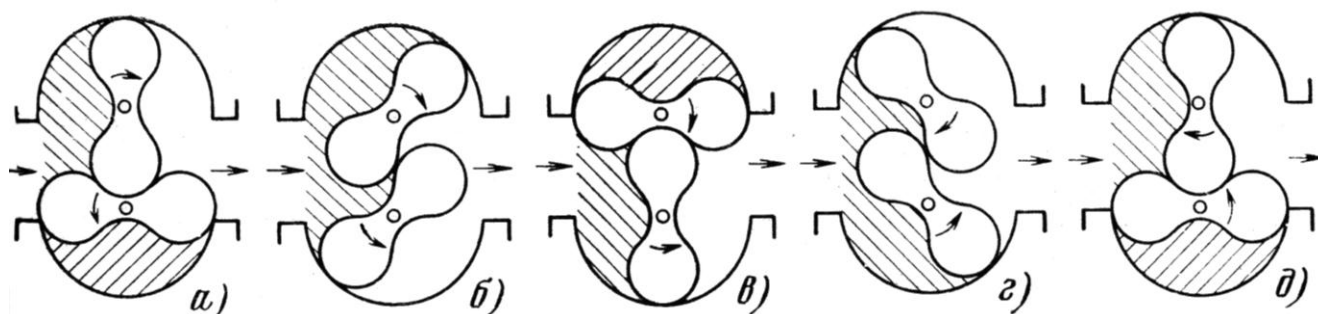


Рис. 2.23. Различные фазы вращения роторов насоса Рутса.

2.5.3. Пароструйная откачка

При пароструйной откачке (см. рис. 2.24) молекулы откачиваемого газа, поступающие в насос через входной патрубок 1, взаимодействуют со струей пара, имеющей звуковую и сверхзвуковую скорость и приобретают дополнительную скорость в направлении насоса предварительного разрежения, присоединяемого к выходному патрубку 2. В камере 3 происходит смешение паровой струи, выходящей из сопла 4, и откачиваемого газа. Запирающий канал 5 создает сопротивление обратному потоку газа, обеспечивая коэффициент компрессии насоса. Разделение откачиваемого газа и рабочего пара осуществляется в камере 6 за счет конденсации рабочего пара на охлажденных поверхностях. Откачиваемый газ выходит из насоса через выходной патрубок, а сконденсировавшийся пар поступает по трубопроводу 7 в испаритель 8, где вновь испаряется и по трубопроводу 9 попадает в рабочее сопло 4, обеспечивая непрерывность процесса откачки.

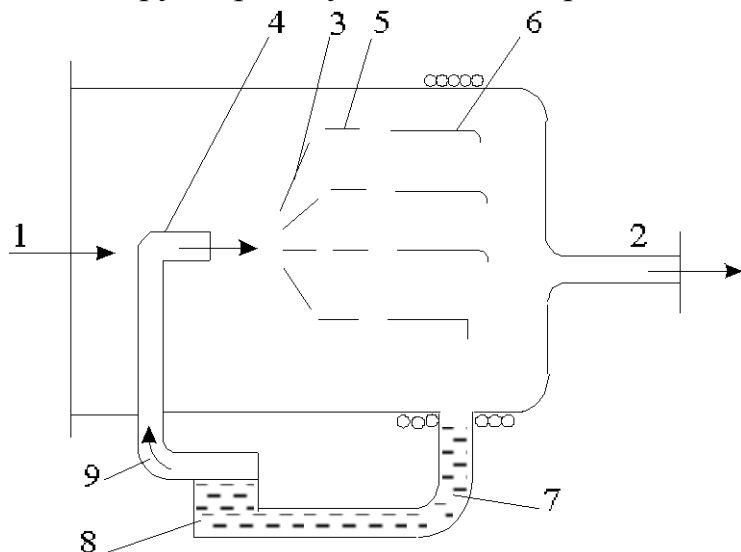


Рис. 2.24. Схема пароструйной откачки

процесса откачки.

Взаимодействие откачиваемого газа с паровой струей зависит от степени вакуума. При низком вакууме молекулы, находящиеся в пограничном со струей слое, за счет внутреннего трения увлекают за собой другие слои газа. Такие насосы называют эжекторными.

В области высокого вакуума все молекулы откачиваемого газа, за счет диффузии, непосредственно взаимодействуют с

движущейся струей пара, а насосы, работающие в таких условиях, называют диффузионными.

Максимальное выпускное давление не может быть больше давления рабочего пара в кипятильнике насоса, поэтому в случае паромасляного насоса оно не превышает $(1-5) 10^2$ Па, а для парортутного $(20-40) 10^2$ Па. Увеличить максимальное впускное давление нельзя, так как температура пара в кипятильнике ограничивается температурой разложения масла.

В парортутных насосах принципиально возможно повышение выпускаемого давления вплоть до атмосферного. Из-за больших потерь и токсичности ртути, как правило, не используется.

При истечении струи пара в высокий вакуум происходит ее расширение за счет теплового движения молекул. В случае равенства скорости истечения струи и скорости звука она выходит из сопла под углом 45° к его оси (рис. 2.24). Давление пара в струе значительно больше, чем давление откачиваемого газа. Наилучшие условия для захвата молекул откачиваемого газа обеспечиваются тогда, когда давление пара в струе соответствует среднему вакууму. При этом все молекулы откачиваемого газа проникают в паровую струю при первом соударении. При увеличении плотности струи пара вероятность захвата молекул снижается.

Теоретическая быстрота действия диффузионного насоса S_T , в связи с малым количеством откачиваемого пара определяется геометрическими размерами сопла и парциальным давлением откачиваемого газа в паровой струе

$$S_T = \frac{A}{n} \cdot (N_{уд} - N_{вых}), \quad (2.33)$$

где A - проекция поверхности паровой струи, доступной для молекул откачиваемого газа, на плоскость, перпендикулярную оси X ; $N_{уд}$ и $N_{вых}$ - количество молекул откачиваемого газа, ударяющихся и вылетающих в единицу времени с единицы площади A ; n - концентрация газа у входа в насос.

С учетом значений $N_{уд}$ из (1.18) и $v_{ар}$ из (1.12) можем записать

$$S_E = A \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot K}{\pi \cdot m}} \cdot \frac{1}{4 \cdot n} \cdot (n \cdot \sqrt{T} - n_r \cdot \sqrt{T_r}). \quad (2.34)$$

Здесь T - температура газа у входа в насос, T_r - температура газа в паровой струе, n_r - концентрация газа в паровой струе. Так как $n_r/n = P_{np}/P$, то

$$S_T = \sqrt{\frac{R}{2\pi}} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot A \cdot \left(1 - \frac{P_{np}}{P} \cdot \sqrt{\frac{T_r}{T}} \right). \quad (2.35)$$

БДН диффузионного насоса зависит от температуры и рода газа. При этом тяжелые молекулы откачиваются с меньшей скоростью. Реальная быстрота действия оказывается меньше теоретического значения, рассчитанного по (2.35), из-за неполного захвата молекул откачиваемого газа паровой струей. Это связано с наличием у струи "паровой опушки", появляющейся из-за потока молекул пара с большими тепловыми скоростями, чем скорость паровой струи.

Степень компрессии описывается уравнением

$$K = \frac{P_2}{P_1} \cdot \exp\left(\frac{W_b}{D}\right), \quad (2.36)$$

где D - коэффициент диффузии, $b = x_2 - x_1$ - длина паровой струи, W - составляющая скорости паровой струи по направлению оси X .

Т.о., коэффициент компрессии для заданной геометрии струи определяется отношением проекции паровой струи на ось X к коэффициенту диффузии откачиваемого газа в паровой струе. Для увеличения коэффициента компрессии необходимо повышать скорость паровой струи и увеличивать ее плотность, т.к. коэффициент диффузии D обратно пропорционален плотности паровой струи.

2.5.4. Конструкции пароструйных насосов

Эжекторный насос состоит из испарителя, сверхзвукового эжекторного сопла Лавалья, камеры смешения, впускного и выпускного патрубков. Камера смешения теплоизолирована от корпуса насоса. На выпускном патрубке имеется теплообменник, охлаждаемый проточной водой. Сконденсировавшийся на стенках холодильника пар стекает в кипятильник по трубке, обеспечивающей непрерывную циркуляцию рабочей жидкости в насосе.

Диффузионный насос (см. рис. 2.25) состоит из испарителя, диффузионного сопла, закрепленного на паропроводе, теплообменника, впускного и выпускного патрубков. Пары рабочей жидкости из испарителя проходят по паропроводу через зонтичное сопло и конденсируются на охлаждаемых стенках насоса.

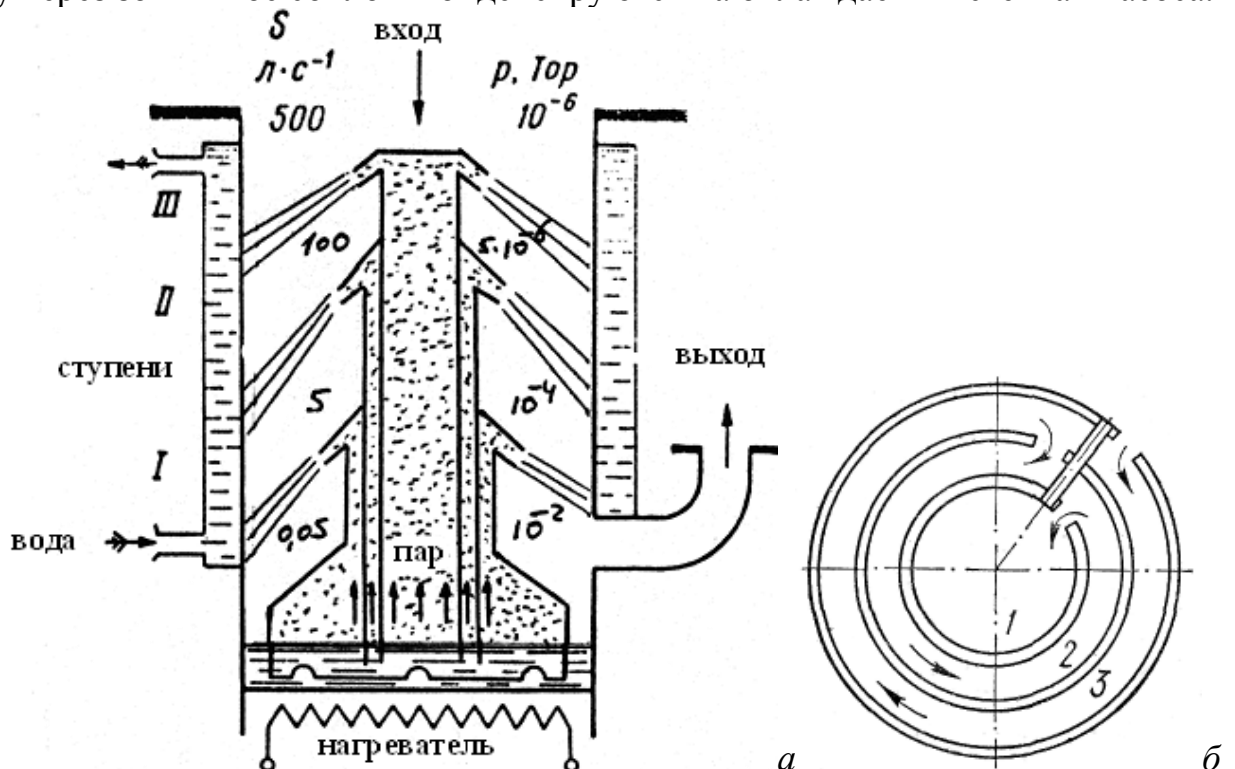


Рис. 2.25. а) Трехступенчатый металлический паромасляный насос с фракционированием масла в жидкой фазе; б) лабиринтное устройство испарителя, обеспечивающее фракционирование масла.

За время движения пара от конца сопла до стенок насоса в струю пара диффундирует откачиваемый газ. После конденсации образовавшейся парог-

зовой смеси выделившийся газ откачивается через выпускной патрубок насосом предварительного разрежения (форвакуумным), а сконденсированный пар стекает по стенкам насоса в испаритель через зазор между паропроводом и корпусом.

Зависимость БДН пароструйного насоса от давления на входе приведена на рис. 2.26, а. В средней области рабочих давлений быстрота действия постоянна (S_{max}). При $P_{пр}$ она стремится к "0" из-за наличия обратного потока газов и паров из насоса в откачиваемый объект. При давлении больше P_3 нарушается молекулярный режим течения газов и падает скорость диффузии газа в струю пара. Предельное давление выдерживается до момента, когда выравнивается давление выпускного патрубка и давление паровой струи (P_b на рис. 2.26, б). При увеличении мощности подогрева растет БДН за счет увеличения скорости струи до $N_{опт}$. Затем S падает из-за увеличения плотности струи. Выпускное давление при увеличении мощности испарителя растет линейно (рис. 2.26, в).

Для увеличения эффекта откачки пароструйные насосы делают двух- или трехступенчатыми для увеличения коэффициента компрессии.

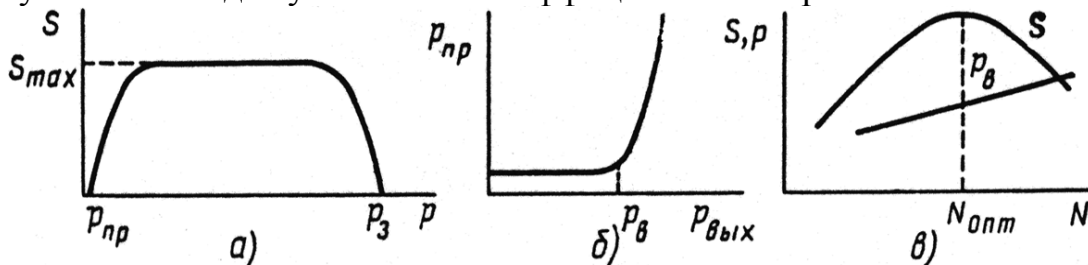


Рис. 2.26. Характеристики пароструйных насосов

2.5.5. Рабочие жидкости пароструйных насосов

Требования, предъявляемые к рабочим жидкостям пароструйных насосов:

- 1) минимальная упругость паров при комнатной температуре и максимальная - при рабочей температуре в кипятильнике;
- 2) стойкость к разложению при нагревании;
- 3) минимальная способность растворять газы;
- 4) химическая стойкость к откачиваемым газам и материалам насоса;
- 5) малая теплота парообразования.

В пароструйных насосах применяется ртуть, минеральные масла, сложные эфиры органических спиртов и кислот, кремнийорганические соединения.

Достоинства ртути: не окисляется воздухом, однородна по составу и не разлагается при рабочих температурах насоса, растворяет малое количество газов и имеет высокую упругость пара при рабочей температуре в кипятильнике.

Недостаток Hg: токсичность, химическая активность по отношению к цветным металлам, высокая упругость паров при комнатной температуре (10^{-1} Па).

Минеральные масла для пароструйных насосов (ВМ-1, ВМ-5) получают из нефти. Имеют низкую упругость пара при нормальных условиях (10^{-6} Па), термостойкость удовлетворительна, но термоокислительная стойкость невысока.

Кремнийорганические жидкости для пароструйных насосов (ВКЖ-94, ПФМС-2) - это полисилоксимовые полимеры из функциональных групп

$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, обладающие высокой термоокислительной стойкостью и низкой упругостью паров при комнатной температуре 10^{-5} Па. Но эти жидкости используют там, где часто в систему впускается атмосферный воздух.

Дорогостоящие эфиры применяют для получения сверхвысокого вакуума.

2.5.6. Холодные диффузионные насосы

Одно из основных требований, предъявляемых к современным средствам откачки - обеспечение заданной контролируемой остаточной среды в откачиваемом объеме. Для целого ряда вакуумных технологий является проникновением в откачиваемый объем паров вакуумных масел и продуктов их разложения, что имеет место при откачке этих объемов пароструйными насосами - наиболее распространенными вакуумными насосами в настоящее время. Для получения чистого безмасляного вакуума используются такие насосы, как магнито-разрядные, криогенные, гетероионные, сорбционные, турбомолекулярные.

Схема холодного вакуумного насоса (ХДН) приведена на рис. 2.27. Здесь струя рабочего газа 1 истекает из сверхзвукового сопла 2 (или системы сопел) в предварительно вакуумированную с помощью форвакуумного насоса рабочую

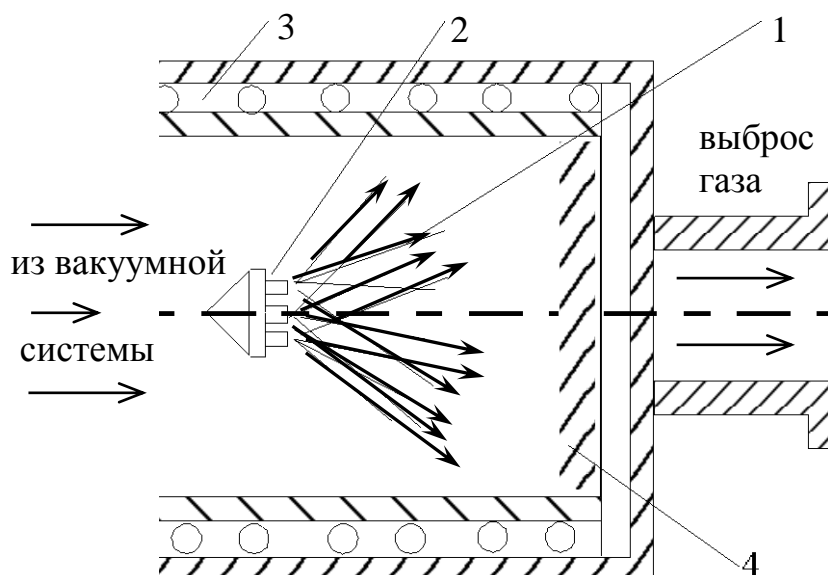


Рис. 2.27. Схема холодного диффузионного насоса

полость ХДН. Откачиваемый газ диффундирует в эту струю и в процессе переноса его к выходу из насоса приобретает за счет столкновений с молекулами рабочего газа дополнительное количество движения. Затем рабочий газ конденсируется в виде твердого осадка на криогенной обечайке насоса 3, охлаждаемой, например, жидким азотом, и на решетке 4, а

откачиваемый газ тормозится, при этом полученный избыток количества движения преобразуется в повышенное, по сравнению с впускным, давление. Этот сжатый газ далее откачивается либо следующей ступенью ХДН, либо другим, например, форвакуумным насосом. В качестве рабочего тела (газа) используются вещества, легко конденсируемые при температуре около 80 К имеющие при этой температуре достаточно низкое давление насыщенных паров (например, относятся углекислота, вода, аммиак, фреоны). Выбор рабочего газа определяется требованиями конкретного технологического процесса.

Толщина слоя осадка на криогенном контуре ХДН может достигать 2 см без существенного изменения предельного остановочного давления и БДН.

При работе ХДН-400 с гладким цилиндрическим контуром обеспечивается непрерывный режим откачки 100 часов. Больше время непрерывной работы

насоса реализуется разными путями, в частности увеличением габаритов насоса или использования ребер на криогенном корпусе.

Удельное электропотребление в ХДН равно 0,8-1 Вт/(л/с), т.н. меньше, чем у всех серийных типов насосов и одного порядка со значением удельного энергопотребления для криогенных насосов.

Время запуска насоса в работу определяется возможностями системы обеспечения ХДН жидким азотом, пропускной способностью хладопроводов криогенного контура и его теплоемкостью. После захлаживания криогенного контура насос готов к работе (за время более 10 минут). Время запуска современных пароструйных насосов составляет 30-40 мин.

Регенерация ХДН производится с целью удаления криогенного осадка рабочего тела и перетекания его в блок очистки. Она может быть осуществлена за счет естественного теплопровода к криогенному контуру, либо путем принудительного подвода тепла для ускорения процесса (при этом время регенерации составляет несколько минут). Регенерация позволяет использовать одно и то же количество рабочего газа (жидкости) в течение нескольких лет работы насоса.

Достоинство: ХДН является устойчивостью к прорыву атмосферного воздуха.

2.5.7. Криоконденсационная откачка

Криоконденсационная откачка (за счет конденсации) возможна при условии, что давление откачиваемого газа в вакуумной системе выше давления его насыщенных паров в насосе.

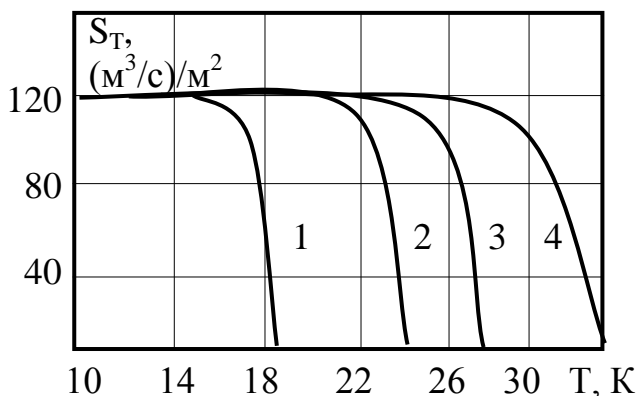


Рис. 2.28. Зависимость удельной скорости откачки N_2 от температуры криоповерхности при давлении: 1 – 10^{-10} Па; 2 – 10^{-6} Па, 3 – 10^{-4} Па, 4 – 10^{-1} Па.

насыщенных паров в насосе. При давлении газа \gg давлению насыщенных паров при температуре T наблюдается максимальная БДН криоконденсационного насоса, равная скорости конденсации (см. рис. 2.28).

Предельное давление криоконденсационной откачки зависит от температуры поверхности, на которой происходит конденсация откачиваемого газа. Предельное давление насоса ухудшается с ростом толщины криоосадка.

2.5.8. Криoadсорбционная откачка

Криoadсорбционная откачка осуществляется осаждением газов на охлаждаемых адсорбентах. Адсорбироваться должна значительную часть откачиваемого газа, что наблюдается при температурах адсорбирующих поверхностей ниже температуры кипения газа при атмосферном давлении.

При откачке атмосферного воздуха происходит накопление плохо адсорбируемых компонентов, которые ограничивают возможность снижения предельного давления. Для эффективной адсорбционной откачки всех газов атмосферного воздуха требуются температуры $\sim 30-20$ К.

Быстрота адсорбционной откачки определяется процессом нестационарной диффузии газа в пористой структуре адсорбента. Диффузия идет как в газовой фазе, так и по поверхности пор. При низких температурах в микропорах определяющей становится поверхностная диффузия.

Удельная быстрота адсорбционной откачки в 5-10 раз меньше, чем конденсационной, и более зависима от количества поглощенного газа.

Непрерывная регенерация части адсорбента во время работы позволяет реализовать непрерывный режим, обеспечивающих постоянную БДН.

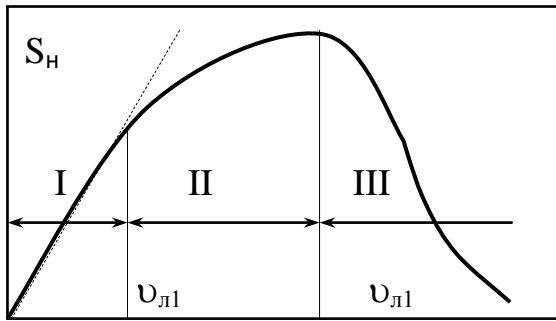


Рис. 2.29. Зависимость БДН адсорбционного насоса непрерывного действия от скорости транспортирования адсорбента.

Зависимость $S_n = f(v_{л1})$ для насосов непрерывного действия представлена на рис. 2.29. ($v_{л1}$ — скорость транспортирования адсорбента).

При малых скоростях транспортирования БДН пропорциональна $v_{л1}$. При средних скоростях — адсорбент не успевает насыщаться откачиваемым газом: БДН пропорциональна $(v_{л1})^{0,4}$. При больших скоростях адсорбент не успевает охладиться: БДН падает.

2.5.9. Конструкции криогенных насосов

Криoadсорбционные насосы с неподвижным адсорбентом просты, но требуют дополнительной арматуры и дублирования откачных средств для обеспечения непрерывности процесса, имеют высокие расходы криоагента и электроэнергии на изменение температуры адсорбента и корпуса насоса (см. рис. 2.30).

Криoadсорбционный насос с движущимся адсорбентом (см. рис. 2.30, в) обеспечивает постоянство БДН и предельного давления независимо от времени работы. Адсорбент движется по замкнутому контуру с линейной скоростью, проходя на своем пути камеру адсорбции 1, шлюз 2, нагреватель 5, камеру десорбции 4, шлюз 3, холодильник 6, и вновь попадает в камеру адсорбции.

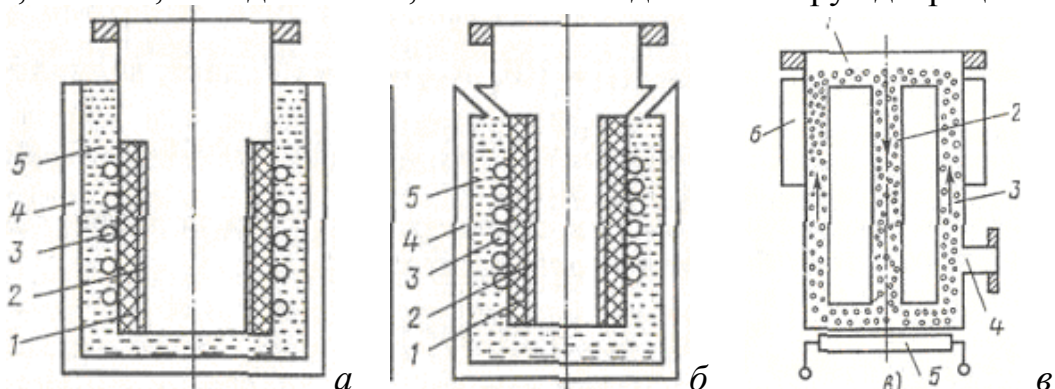


Рис. 2.30. а - погружного типа (низкий вакуум): 1 — адсорбент, 2 - пористый металлический фильтр, 3 — нагреватель (регенерация адсорбента), 4 — Дьюар, 5 — криоагент (сжиженный газ); б, в - заливного типа (высокий вакуум).

В криоконденсационные насосы заливного типа (б) в полость 2 заливается

низкотемпературный криоагент (жидкий He или H_2), а в полость 3 - высокотемпературный криоагент (жидкий азот). Экраны 1 защищают поверхность сосуда низкотемпературным криоагентом от излучения стенок насоса, не препятствуя проникновению откачиваемого газа к охлажденной поверхности.

Криоконденсационные насосы испарительного типа (см. рис. 2.31) имеют криопанели (змеевик), по которым циркулируют пары криоагента, испаряющегося из Дьюара. Циркуляция осуществляется за счет избыточного давления в

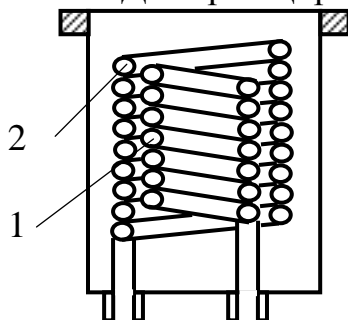


Рис. 2.31. Криоконденсационный насос испарительного типа. 1 - криопанель, 2 - внешний экран.

сосуде Дьюара или всасывающего действия механического вакуумного насоса. Испаряющийся в криопанели 1 криоагент охлаждает внешний экран 2, защищающий криопанель от излучения стенок насоса. Используемые адсорбенты: активные угли, цеолиты, силикагели,

размещаемые внутри витков охлаждаемой спирали.

2.5.10. Конденсирующие охлаждающие ловушки

В систему откачки ставят охлаждающие ловушки в виде щитков, жалюзи, лабиринтов (иногда водоохлаждаемые) с целью недопуска паров масла или ртути в вакуумную систему. В некоторых случаях устанавливаются ловушки заполненные жидким хлороагентом (см. таблица 2.1). Конструкция охлаждающей ловушки не допускает прямого пролета молекул из насоса в систему без попадания, хотя бы один раз, на охлажденную поверхность (см. рис. 2.32).

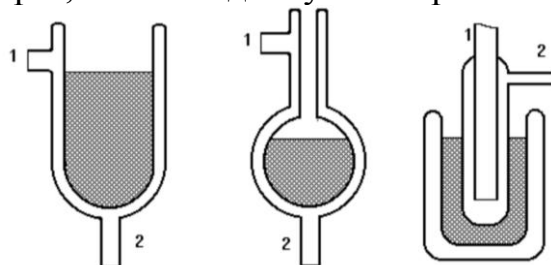


Рис. 2.32. Конструкции криогенных ловушек

Справочно: Таблица 2.1. Применяемые хладоагенты

Хладоагент	Температура охлаждения °С
Лед и NaCl	-18
Лед и CaCl ₂	-48
Твердая углекислота со спиртом	-78
Фреон	-120
Жидкий азот	-196

Все вещества имеют очень малое давление паров при низких температурах, и это свойство иногда используют для получения очень глубокого вакуума. Быстрота действия холодных ловушек $S_{л}$ определяется объемом конденсирующегося на холодных стенках за 1 с и измеренного при давлении пара в ловушке

$$S_{л} = 3.63 \cdot A \cdot \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (2.37)$$

где A - площадь холодных стенок ловушки, T - температура пара, поступающего на стенки ловушки, M - молекулярный вес пара.

Эта формула справедлива лишь в случае непосредственном взаимодействии (при высоком вакууме) холодной поверхности ловушки с откачиваемым объектом без соединительных трубок.

2.5.11. Ионно-сорбционная откачка

При ионно-сорбционной откачке используют 2 способа поглощения газа: внедрение ионов в объем твердого тела под действием электрического поля и химическое взаимодействие откачиваемых газов с пленкой активных металлов.

Коэффициент внедрения, учитывающий частичное отражение и рассеивание при ионной бомбардировке, зависит от температуры тела и слабо - от плотности тока и ускоряющего напряжения.

Насос с независимым распылением активного материала (см. рис. 2.33, *а*) состоит из корпуса 6, холодильника 5, распылителя 4, управляющей сетки 3, ионизирующей анодной сетки 2, катода 1. Электроны, вылетающие из термокатода, направляются на распылитель и анодную сетку, к которым приложено положительное напряжение в несколько сотен вольт. Электронная бомбардировка распылителя нагревает его до температуры испарения находящегося на нем активного металла. При движении к анодной сетке 2 электроны совершают несколько колебаний, ионизируя при соударении молекулы газов. Сетка 3 служит для стабилизации эмиссионного тока при временном отравлении катода. Ионизированный газ сорбируется активным металлом, напыленным на корпус, и ионной откачкой путем внедрения положительных ионов в стенки корпуса.

Недостаток: независимость скорости распыления активного металла и производительности откачки - лишней расход активного металла.

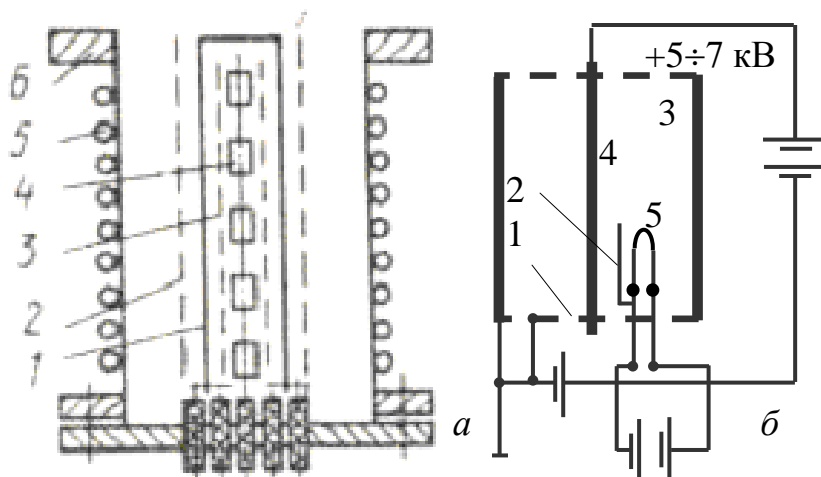


Рис. 2.33. Ионно-сорбционные насосы.

а - с независимым распылением активного материала;

б - орбитронный насос.
1 - сетка, 2 - специальный электрод, 3 - коллектор ионов, 4 - анод, 5 - катод.

В орбитронном насосе (см. рис. 2.33, *б*) электроны, эмиттируемые вольфрамовым катодом 5, под действием положительного потенциала анода 4 и сеток 1 направляются в пространство ионизации между concentрично расположенными анодом 4 и коллектором ионов 3. Благодаря присоединенному к катоду специального электрода 2 электроны двигаются по круговым траекториям (пробег электрона в несколько тысяч раз превышает расстояние между катодом

и анодом). Положительные ионы, образовавшиеся в результате соударения, под действием ускоряющего поля внедряются в коллектор ионов (например, корпус насоса). Одновременно с анода, разогретого до температуры испарения бомбардировкой электронами активный материал напыляется на коллектор ионов, что обеспечивает хемосорбционное поглощение откачиваемого газа и «растворение» поглощенных молекул.

Саморегулирование скорости распыления обеспечивается в **магниторазрядном насосе** (см. рис. 2.34, а), состоящем из двух катодов 1 и проволочного или цилиндрического анода 2 (с потенциал “+”3-7 кВ относительно катодов), находящихся в магнитном поле. Магнитное поле направлено по оси анода.

Откачиваемые газы ионизируются электронами, появляющимися за счет автоэлектронной эмиссии из катода, и вторичными электронами, возникающими при бомбардировке катода ионами откачиваемого газа.

Магнитное поле закручивает траекторию электронов по радиусу менее радиуса анода. При этом длина траектории электрона до анода значительно увеличивается, что увеличивает вероятность ионизации остаточных газов.

Положительные ионы, слабо отклоняющиеся магнитным полем, бомбардируют катод и распыляют активный металл, который осаждается на аноде. Один ион выбивает в среднем один атом активного материала, что и обеспечивает саморегулируемую скорость распыления при работе насоса.

Активные газы взаимодействуют с распыляемыми атомами материала катода и осаждаются на анод в виде соединений. Инертные газы откачиваются за счет ионной откачки: положительные ионы - внедрением в материал катода, отрицательные ионы и высокоэнергетические нейтральные частицы - на аноде. Основное количество инертных газов откачивается на аноде, так как из катодов при их распылении наблюдается выделение поглощенных газов.

Для повышения эффективности распыления активного материала применяются схемы диодных магниторазрядных насосов с ребристыми катодами (рис. 2.34, б) и триодная схема (рис. 2.34, в) с сетчатым катодом 1. Распыление активного материала происходит с больших поверхностей при малых углах падения ионов. В триодном насосе напыление ведется дополнительно на коллектор 2 (корпус насоса), который не бомбардируется положительными ионами.

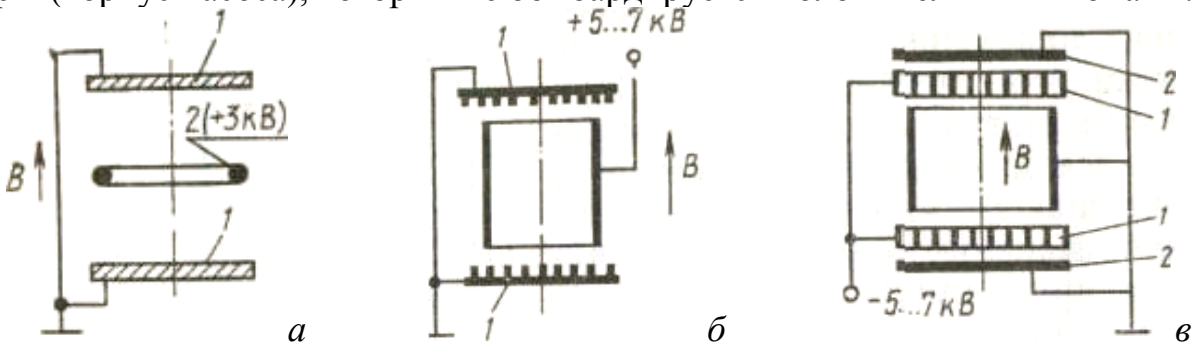


Рис. 2.34. Конструктивные схемы магниторазрядных насосов

Магниторазрядные насосы избирательны: БДН при откачке H_2 в три раза выше, а O_2 в два раза ниже, чем N_2 . Предельное давление: 10^{-10} Па. Для облегчения зажигания разряда в сверхвысоком вакууме используется триггерное устройство на основе радиоактивных изотопов с электронным множителем.

Верхний предел рабочих давлений определяется газовыделением из-за перегрева электродов насоса. При давлениях более 10^{-3} Па длительная работа насоса возможна лишь при охлаждении электродов. Рабочее давление: от 1 Па.

Органические загрязнители на электродах уменьшает БДН и ухудшает предельное давление (форвакуум необходимо обеспечивать безмасляными средствами). Магниторазрядные насосы имеют малую БДН. Применяют много-секционные насосы, в которых магниторазрядные секции устанавливаются по образующей корпуса.

2.6. Технические характеристики и основные недостатки насосов

Справочно: Таблица 2.2. Основные технические характеристики насосов

Показатели применения	Тип насоса			
	Турбомолекулярные	Диффузионные	Криогенные	ХДН
Предельное остаточное давление, Па	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}
Диапазон рабочих давлений, Па	$10^{-5} \div 10^{-1}$	$10^{-5} \div 1,3$	$10^{-5} \div 10^{-3}$	$10^{-5} \div 1,3$
Потребляемая мощность, Вт/(л/с ⁻¹)	10÷14	2	0,5÷1	0,8÷1
Удельная быстрота действия, (л/с ⁻¹)/см ²	2,5	3,5	4,0	5,7
Удельная масса, кг/(л/с ⁻¹)	0,30	0,04	0,10	0,04

2.7. Основные недостатки насосов различных типов

1. Турбомолекулярные. Недостаточно высокая температура обезгаживания корпуса (не выше 100°C); трудность изготовления насосов с высокой БДН; большое время восстановления первоначального давления при кратковременном увеличении газовой нагрузки; наличие вибрации; высокая чувствительность к твердым частицам; ограниченная коррозионная стойкость; высокие удельные затраты энергии; сложность восстановления насоса при поломках; частая замена изнашивающихся подшипников или сложная система подвеса.

2. Диффузионные паромасляные. Не обеспечивают получение чистого вакуума; выходят из строя при откачке агрессивных сред и окислителей, а также при внезапных прорывах воздуха; ограниченность в пространственной ориентации; невозможность работы в условиях невесомости.

4. Криогенные. Сложность и большая стоимость получения рабочих хладагентов; критичность к тепловым нагрузкам; экономическая и техническая нецелесообразность откачки криогенными насосами H₂, He, Ne.

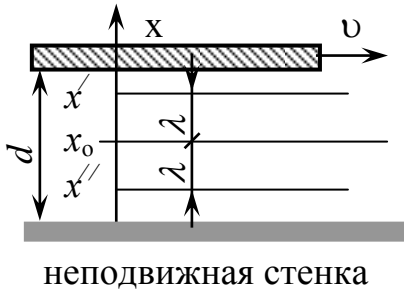
3. Холодные диффузионные. Необходимость частой регенерации рабочего тела. По таким удельным параметрам, как потребляемая мощность, быстрота действия, масса очевидны преимущества ХДН перед другими.

Глава 3. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАЗРЕЖЕННОМ ГАЗЕ

3.1. Вязкость газов

Рассмотрим объём, имеющий подвижную и неподвижную параллельные плоские стенки. Слой газа, находящийся у неподвижной стенки имеет практически нулевую скорость. Молекулы в этом пристеночном слое попадают на неподвижную стенку, сорбируются на ней и через некоторое время улетают со

стенки с одинаковой вероятностью в любом направлении. Молекулы, находящиеся у подвижной стенки, попадая на нее также сорбируются и равновероятно вылетают в любую сторону. Однако, они при испарении приобретают дополнительную составляющую скорости, равную v_n и направленную в сторону движения подвижной стенки.



Весь газ между подвижной и неподвижной стенками можно разделить на слои толщиной λ , где λ - средняя длина свободного пути молекул. В плоскости x_0 происходят столкновения молекул, вылетавших из плоскостей x' и x'' . Изменение импульса в результате одного столкновения равно

$$2m\lambda \frac{dv_n}{dx}. \quad (3.1)$$

В среднем в отрицательном и положительном направлениях оси x в единицу времени единицу площади в плоскости x_0 пересекают $n v_{ap} / 4$ молекул. Поэтому общее изменение количества движения в плоскости x_0 в единицу времени

$$\frac{1}{2} mn\lambda v_{ap} \frac{dv_n}{dx}. \quad (3.2)$$

Сила трения по всей поверхности переноса определяется общим изменением импульса молекул (A - площадь поверхности переноса)

$$F = -\frac{1}{2} mn\lambda v_{ap} \frac{dv_n}{dx} A = -\eta \frac{dv_n}{dx} A. \quad (3.3)$$

Коэффициент пропорциональности

$$\eta = 0,5\lambda mn v_{ap} \quad (3.4)$$

называют коэффициентом динамической вязкости, а отношение $\eta / \rho = \nu$ - коэффициентом кинематической вязкости (ρ - плотность газа)

$$\eta = 0,499 \rho \nu_{ap} \lambda. \quad (4.5 \quad 3.5)$$

В системе СИ коэффициент динамической вязкости имеет размерность Н с/м², единица кинематической вязкости 1 стокс = 1 см²×с⁻¹.

Подставляя в формулу (3.4) значения v_{ap} из (1.12) и λ из (1.26)

$$\eta = \frac{\sqrt{mkT}}{\pi^{1,5} d_M^2 (1 + C/T)}. \quad (3.6)$$

Температурная зависимость коэффициента динамической вязкости определяется множителем T^x . При $T \gg C$ (высокие температуры) $T^x \approx T^{0,5}$, а при $T \ll C$ (малые температуры) $T^x \approx T^{1,5}$. Во всех случаях коэффициент вязкости увеличивается с ростом температуры газа.

Градиент скорости $\frac{dv_n}{dx}$ в уравнении (3.3) зависит от средней длины свободного пробега и приближенно рассчитывается по формуле

$$\frac{dv_n}{dx} = \frac{v_n}{d + 2\lambda}, \quad (3.7)$$

где d - расстояние между поверхностями переноса.

В области **низкого** вакуума, когда $d \gg 2\lambda$, распределение скорости между поверхностями переноса линейное, а $\frac{dv_n}{dx} = const$ сила трения не зависит от давления (произведение $\lambda \cdot \rho$ в (3.4) от давления не зависит).

В области **среднего** вакуума ($d \approx 2\lambda$) градиент скорости уменьшается за счет проскальзывания. Сила трения уменьшается по мере снижения давления.

В **высоком** вакууме в уравнение (3.7) величиной d по сравнению с 2λ можно пренебречь ($d \ll 2\lambda$), и уравнение (3.3) это примет вид

$$F = -0,25 (n v_{ap} m v_n) A. \quad (3.8)$$

Таким образом, сила трения в области высокого вакуума пропорциональна молекулярной концентрации или давлению газа.

Это объясняется тем, что молекулы газа двигаются между поверхностями без соударений, и весь эффект зависит от количества молекул-переносчиков.

3.2. Диффузия в газах

Диффузия в газах - это проникновения газа в окружающее пространство при наличии градиента (перепада) концентрации. Уравнение стационарной диффузии по первому закону Фика имеет вид

$$P_{II} = -D \frac{dn}{dx}, \quad (3.9)$$

где D - коэффициент диффузии; $\frac{dn}{dx}$ - градиент концентрации; P_{II} – плотность потока частиц в направлении, противоположном градиенту концентрации.

Рассмотрим однородный газ, состоящий из молекул одного типа.

В условиях низкого вакуума через плоскость перпендикулярную направлению потока частиц с обеих сторон из слоёв, удаленных на расстояние, равное средней длине свободного пути λ , будут проходить два встречных потока, разность которых и определяет скорость диффузии

$$P_{II} = \frac{v_{ap}}{4} \cdot (n' - n'') = -\frac{v_{ap}}{4} \cdot 2 \cdot \lambda \cdot \frac{dn}{dx}, \quad (3.10)$$

где n' и n'' – концентрация газа в слоях, удаленных от плоскости на λ . Сравнивая (3.9) и (3.10), получим коэффициент самодиффузии в **низком** вакууме

$$D_C = \lambda \cdot v_{ap} / 2. \quad (3.11)$$

С учетом формул (1.12), (1.26) можно получить

$$D_C = B \cdot \frac{T^{5/2}}{P \cdot (T + C)}, \quad \text{где} \quad B = \frac{k^{3/2}}{\pi^{3/2} \cdot m^{1/2} \cdot d_M^2}. \quad (3.12)$$

Из (3.12) видно, что коэффициент самодиффузии в области низкого вакуума обратно пропорционален давлению. Коэффициент самодиффузии увеличивается с ростом температуры газа.

В области **высокого** вакуума расстояние между поверхностями переноса всегда меньше, чем средняя длина свободного пути ($d_{эфф} \ll \lambda$) молекул газа и таким образом, молекулы, вылетевшие с одной из поверхностей, достигают другую без соударений. В этом случае в формуле (3.11) для расчета коэффици-

ента самодиффузии вместо 2λ необходимо подставить эффективный размер вакуумной камеры $d_{эф}$. Тогда

$$D_C = \frac{d_{эф} v_{ар}}{4} = d_{эф} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}. \quad (3.13)$$

Коэффициент самодиффузии в высоком вакууме не зависит от давления, прямо пропорционален \sqrt{T} и обратно пропорционален \sqrt{m} .

3.3. Температурное равновесие давлений

В соединённых между собой сосудах, имеющих различную температуру, в зависимости от степени вакуума будет устанавливаться различное соотношение давлений и молекулярных концентраций. При **низком** вакууме условием отсутствия газовых потоков в двух соединённых между собой объемах, имеющих различную температуру, является равенство давлений в этих объемах ($P_1 = P_2$). При этом согласно уравнению газового состояния соотношение концентраций

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.14)$$

В **высоком** вакууме может устанавливаться только динамическое равновесие, при котором потоки газа, переходящие из одного сосуда в другой, будут равны. Для сосудов, соединённых отверстием, согласно (1.12) и (1.19) можно записать условие равновесия в виде

$$\frac{n_1}{4} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T_1}{\pi \cdot m}} = \frac{n_2}{4} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T_2}{\pi \cdot m}}, \quad (3.15)$$

откуда следует, что

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{\sqrt{T_1}}{\sqrt{T_2}} \text{ и } \frac{n_1}{n_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}. \quad (3.16)$$

Это справедливо и для сосудов, соединённых трубопроводами.

В области **среднего** вакуума для определения соотношения между давлениями можно пользоваться приближенной формулой

$$\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{2 \cdot (1+d/\lambda)} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right), \quad (3.17)$$

где d - эффективный размер соединительного отверстия или трубопровода; λ - средняя длина свободного пути молекул при среднем давлении.

Формула (3.17) дает значение $P_1 = P_2$ в области низкого вакуума, когда $\lambda \rightarrow 0$. Для среднего вакуума ошибка может составлять до 10%.

Эти соотношения очень важны при измерениях давления в вакуумных камерах, имеющих неравномерную температуру газа.

Без учета поправок на температурное равновесие погрешность измерения давления на высоком вакууме может увеличиться до двух раз.

3.4. Сорбция. Сорбционные явления

Сорбция - это процесс поглощения газов или паров твердыми или жидкими телами. По мере снижения рабочего давления роль сорбционных процессов в вакуумной технике все более возрастает. Природа сорбционных сил такая же,

как и сил межмолекулярного взаимодействия. Различают физическое и химическое взаимодействие.

Физическое взаимодействие определяется следующими эффектами.

1. Притяжение между молекулой с постоянным диполем и молекулой с индуцируемым диполем (индукционный эффект).
2. Притяжение между молекулами с постоянными диполями (ориентационный эффект).
3. Отталкивание между ядрами сближающихся молекул.
4. Притяжением между молекулами с флуктуирующим и индуцированным диполем (дисперсионный эффект).

Для полярных молекул H_2O и HNO_3 существенную часть всей энергии взаимодействия составляет ориентационный эффект. неполярные молекулы взаимодействуют только за счет дисперсионного эффекта (индукционный эффект мал для всех молекул).

Поглощение газов на поверхности твердых тел за счет процессов физического взаимодействия называется **физической адсорбцией**.

Адсорбция - поглощение газов в объеме твердых или жидких тел, **адсорбция** - поглощение газов на поверхности твердых тел. **Хемосорбция** - поверхностное поглощение газов за счет химического взаимодействия.

Вещество, поглощающее газ, называется **сорбентом** (**адсорбентом**, **абсорбентом**). Поглощаемое вещество - **сорбат** (**адсорбат**, **абсорбат**).

Сорбция - процесс экзотермический (с выделением тепла). При физической адсорбции теплота адсорбции обычно не превышает 80 кДж/моль, а при хемосорбции лежит в пределах от 80 до 400 кДж/моль.

При хемосорбции молекулы газа диссоциируют на атомы, вступающие в химическую связь с атомами адсорбента.

Следующим этапом процесса поглощения является абсорбция, которая характеризуется переходом сорбционных (на поверхности) молекул газа в кристаллическую решетку твердого тела.

Равновесное состояние процесса абсорбции определяется растворимостью газов в твердых телах. Сам процесс растворения газов осуществляется за счет диффузии, с которой связаны процессы газовой выделенности и газопроницаемости.

Конденсацию газа можно рассматривать как частный случай адсорбции вещества на самом себе.

3.4.1. Время адсорбции

Ударяясь о поверхность твердого тела, молекулы могут оседать на нее (адсорбируются). Время адсорбции (пребывания молекул в адсорбированном состоянии) зависит от теплоты адсорбции и описывается уравнением Френкеля

$$\tau_a = \tau_0 e^{Q_a / RT}, \quad (3.18)$$

где Q_a - теплота адсорбции, рассчитанная на 1 моль газа; τ_0 - минимальное время взаимодействия молекул при столкновении ($\tau_0 \approx 10^{-13}$ с).

Справочно: Основные составляющие воздуха N_2 , O_2 , CO , Ar имеют теплоты адсорбции на различных поверхностях в пределах от 12 до 20 кДж/моль. Время их адсорбции при комнатной температуре составляет 10^{-10} с, а при

температуре жидкого азота - 1 с (см. рис. 3.1).

Для паров воды и масел теплоты физической адсорбции 80 кДж/моль, что соответствует времени адсорбции 10^2 с при 293 К и 10^{43} с при 77 К. Гелий имеет теплоту адсорбции 0,1 кДж/моль, а время его адсорбции даже при 77 К

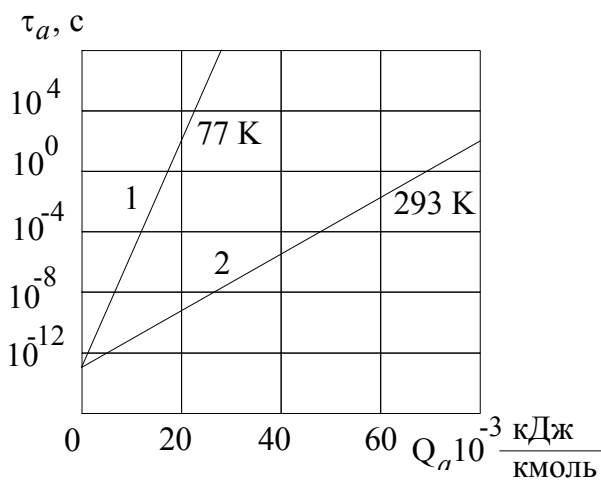


Рис. 3.1 Время адсорбции

близко к минимальному 10^{-13} с. Поглощение не на гладких поверхностях становится заметным при $T \approx 4$ К.

При теплоте адсорбции более 80 кДж/моль время адсорбции настолько велико, что адсорбционные процессы становятся необратимыми, а для осуществления десорбции молекул, надо значительно нагреть поверхность.

3.4.2. Степень покрытия гладкой поверхности молекулами газа

Для определения степени покрытия

гладкой поверхности молекулами газа предположим:

1. теплота адсорбции постоянна и не зависит от количества поглощенного газа;
2. все ударяющиеся о поверхность твердого тела молекулы адсорбируются с вероятностью, не зависящей от количества поглощенного газа.

Эти допущения справедливы при степенях покрытия значительно меньших единицы. Тогда условие адсорбционного равновесия на поверхности (равенство скоростей испарения и конденсации молекул газа) имеет вид

$$a_m \frac{d\theta}{dt} = \mu - \nu \cdot \theta = 0, \quad (3.19)$$

где $\nu = a_m/\tau_a$ - скорость испарения газа с поверхности, покрытой мономолекулярным слоем; a_m - количество молекул, необходимое для образования монослоя на поверхности твердого тела; $\mu = f N_{уд}$ - скорость конденсации газа; θ - степень покрытия поверхности молекулами газа; f - вероятность поглощения молекулы газа на свободной поверхности (для приближенных расчетов $f = 1$).

Воспользовавшись выражениями для $N_{уд}$ и τ_a , а также уравнением газового состояния, из соотношения (3.19) получим

$$Q = \frac{f \tau_0 \exp \frac{Q_a}{RT}}{a_m \sqrt{2\pi m k T}} \cdot P. \quad (3.20)$$

Справочно: Из формулы (3.20) для атмосферного азота при $T = 298$ К дает значение покрытия $\theta = 9 \cdot 10^{-3}$, т.е. азот в таких условиях покрывает менее 0,01 свободной поверхности ($f = 1$; $\tau_0 = 10^{-13}$ с; $Q_a = 14,7$ кДж/моль; $R = 8,31$ кДж·кмоль·К; $a_m = 9,6 \cdot 10^{-18}$ м⁻²; $m = 4,65 \cdot 10^{-26}$ кг; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Парциальное давление CO_2 в воздухе при 298 К составляет 31 Па. Расчет степени покрытия поверхности при $f = 1$, $\tau_0 = 10^{-13}$ с, $a_m = 4,8 \cdot 10^{-18}$ м⁻², $m = 7,3 \cdot 10^{-26}$ кг, $Q_a = 25$ кДж/моль дает $\theta = 4 \cdot 10^{-4}$, т.е. содержание CO_2 на поверхности при обычных условиях тоже невелико. При понижении температу-

ры степень покрытия поверхности тела возрастает.

Особенно велико значение θ для паров воды, масла и ряда других веществ с большой теплотой адсорбции. При этом $\theta > 1$ и $\theta \gg 1$, а значит в таком случае выражение (3.20) не применимо из-за сделанных допущений.

3.4.3. Применение адсорбентов в вакуумной технике

В вакуумной технике для откачки, осушки и поглощения паров рабочих жидкостей масляных насосов применяют адсорбенты с большой площадью внутренней поверхности: активные угли, цеолиты, силикагели, алюмогели.

Активные угли - пористые углеродные адсорбенты, получаемые из природного органического вещества (опилки, торф, каменный уголь) путем термической обработки без доступа воздуха для удаления воды и смол с последующей активацией окислением при $T = 900^\circ\text{C}$ в присутствии H_2O и CO_2 . Так как поверхность углерода электронейтральна, то адсорбция на углях определяется дисперсионными силами взаимодействия. При насыпной плотности $0,5 \text{ г/см}^3$, площадь поверхности может достигать до $2000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Цеолиты - алюмосиликаты, содержащие SiO_2 , Al_2O_3 , оксиды щелочноземельных металлов и кристаллическую воду. При $400\text{-}500^\circ\text{C}$ кристаллическая вода удаляется и в цеолитах появляется регулярная структура пор размером $3 - 9 \text{ \AA}$ для различных типов цеолитов. Поверхность цеолитов полярна и адсорбция во многом зависит от ориентационного эффекта взаимодействия. Величина активной поверхности достигает $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ при насыпной плотности $0,7 \text{ г/см}^4$.

Силикагель - аморфная форма гидратированного кремнезема ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$), получаемого при взаимодействии силикатов щелочных металлов и минеральных кислот. При высушивании гидрогеля кремниевой кислоты образуется структурная сетка из сферических частиц с размерами пор $10 - 70 \text{ \AA}$. Активная поверхность достигает до $500 \text{ м}^2/\text{г}$ при насыпной плотности $0,7 \text{ г/см}^4$.

3.4.4. Растворимость газов в твердых телах

Концентрация газов, растворенных в твердом теле, зависит от его температуры, давления и кристаллической решетки. В металлах, для которых характерна гомополярная металлическая связь между электроположительными атомами, зависимость растворимости от давления имеет вид

$$S = S_0 \cdot P^{1/N_0} \cdot e^{\pm Q_s / (N_0 \cdot R \cdot T)}, \quad (3.21)$$

где N_0 - число атомов в молекуле газа; S - концентрация газов, растворенных в металле; Q_s - энергия активации при растворении Дж/моль; S_0 - постоянный коэффициент $[(\text{м}^3 \text{ Па}) (\text{Па}^{1/n} \text{ кг})^{-1}]$.

Знак плюс в формуле характерен для газов, образующих с данным металлом химические соединения, а знак минус - для газов, образующих истинные растворы. Растворимость газов, образующих истинные растворы, с повышением температуры возрастает (водород в меди, железе и никеле), а образующих химические соединения - уменьшается (водород в титане, цирконии, в сплавах кобальта с редкоземельными элементами). Растворимость, графики которой показаны на рис. 3.2, рассчитывается как отношение числа атомов водорода к

числу атомов металла. Для титана и сплавов кобальта с редкоземельными элементами эта величина при комнатной температуре превышает единицу, т.е.

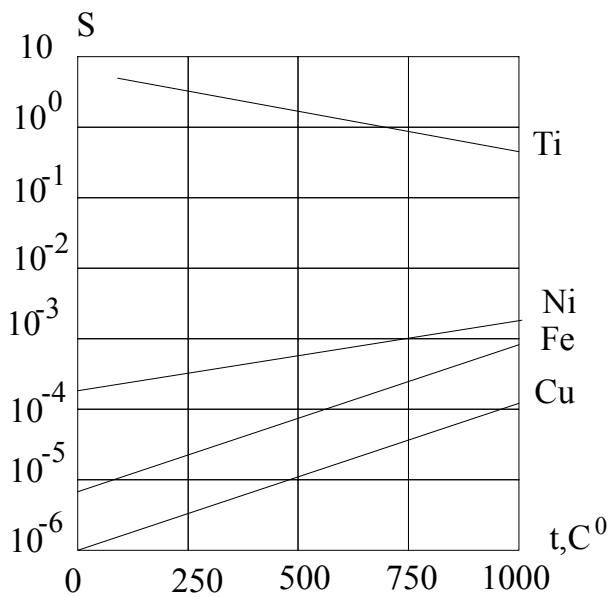


Рис. 3.2. Растворимость водорода в металлах при 1 атм. при разных температурах

значительно больше, чем в других металлах. Титан, содержащий водород, становится хрупким, а изделия из сплавов кобальта или никеля с редкоземельными элементами рассыпаются.

Практически не растворяется водород в алюминии, а азот в меди и серебре.

В неметаллах, где атомы кристаллической решетки связаны между собой ионной или ковалентной связью, растворение газов происходит в молекулярном состоянии. Образуются истинные растворы, а зависимость растворимости газов от температуры и давления имеет вид

$$S = S_0 \cdot P \cdot e^{-Q_s/RT} \quad (3.22)$$

3.4.5. Диффузия газов в твердых телах

Абсорбционный процесс растворения газов в твердых телах осуществляется за счет диффузии молекул газа в кристаллическую решетку или по границам зерен. Диффузионный поток q пропорционален градиенту концентрации. При толщине стенки $2h$ стационарный газовый поток

$$q = -D \frac{ds}{dx} = -D \frac{S_1 - S_2}{2 \cdot h}, \quad (3.23)$$

где q - число молекул, проходящих в единицу площади в направлении оси x ; D - коэффициент диффузии; ds/dx - градиент концентрации; S_1 и S_2 - концентрация газа на границах стенки, толщиной $2h$.

Коэффициент диффузии возрастает при повышении температуры

$$D = D_0 \cdot e^{-Q_D/(N_0 \cdot R \cdot T)} \quad (3.24)$$

Здесь Q_D - энергия активации при диффузии; D_0 - коэффициент пропорциональности, не зависящий от температуры; N_0 - число атомов в молекуле газа для металлов, для неметаллов $N_0 = 1$.

Подставляя в (3.23) D из (3.24) и S из (3.21), получим выражение для газопроницаемости металлов

$$q = K_0 \cdot \frac{P_2^{1/n} - P_1^{1/n}}{2 \cdot h} \cdot \exp\left(-\frac{Q_D \mp Q_s}{N_0 R \cdot T}\right), \quad (3.25)$$

где $K_0 = D_0 S_0$ - константа проницаемости.

Знание свойств конструкционных материалов позволяет правильно проектировать и создавать вакуумные устройства и системы.

3.5.1. Перенос тепла в чистых газах

Теплопередача в газах может происходить за счет трех процессов: конвекции, теплопроводности и излучения.

Конвективный теплообмен может быть либо естественным из-за силового воздействия гравитационного поля на газ, имеющий различную плотность вследствие температурных градиентов, либо вынужденным при наличии газовых потоков во время откачки вакуумных камер.

В области среднего или высокого вакуума роль конвективного теплообмена в общем балансе передачи тепла мала.

Перенос тепла от нагретой стенки к холодной может осуществляться за счет движения молекул. Молекула, ушедшая с горячей стенки, имеет более высокую энергию (и скорость). При столкновениях избыточная энергия передается другим молекулам. По мере удаления от горячей стенки или нити избыток энергии у молекулы уменьшается, но при этом повышается энергия у молекул, не попавших на горячую стенку. Конвективный перенос в поле сил тяжести в низком вакууме играет основную роль при переносе тепла от нагретой нити с температурой T_n к стенкам камеры с температурой T , описывается уравнением Ньютона-Рихмана

$$Q_K = \alpha(T_H - T)A, \quad (3.26)$$

где α - коэффициент теплообмена (зависит от материала и формы поверхности), определяемый экспериментально; A - площадь поверхности нити; Q_K - энергия конвективного переноса.

Теплопередача за счет теплопроводности может рассматриваться как явление переноса, аналогичное вязкости. Этот процесс характеризуется количеством тепла, отнесенной к одной молекуле газа

$$Q = C_V mT, \quad (3.27)$$

где C_V - удельная теплоемкость газа при постоянном объеме,

$$C_V = \frac{k}{(\gamma - 1)m}, \quad (3.28)$$

а $\gamma = C_p / C_V$ (показать адиабаты) - отношение теплоемкости газа при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме.

Справочно: $\gamma = 1,4$ - для воздуха и двухатомных газов (например - N_2 , O_2); $\gamma = 1,66$ - для одноатомных газов (Ar); $\gamma = 1,3$ - для трехатомных газов (CO_2).

Если концентрация газа n постоянна, то по аналогии с (3.3) уравнение для теплового потока имеет вид

$$Q_T = -\frac{1}{2} nm \lambda C_V v_{ap} \frac{dT}{dx} \cdot A, \quad (3.29)$$

которое можно записать в виде

$$Q_T = -\chi \frac{dT}{dx} \cdot A \quad \text{- уравнение Фурье,} \quad (3.30)$$

где $\chi = n \cdot m \cdot v_{ap} \cdot \lambda \cdot C_V / 2 = \eta C_V$ - коэффициент теплопроводности.

Более точное значение χ определяется из молекулярно-кинетической теории с использованием функции распределения молекул по скоростям

$$\chi = (9\gamma - 5) \cdot \eta C_V / 4. \quad (3.31)$$

Для случая параллельных стенок используется формула

$$Q = \chi \cdot \frac{T_1 - T_2}{d} \cdot A, \quad (3.32)$$

где d - расстояние между поверхностями, χ - коэффициент теплопроводности.

$$\chi = 0.499 \cdot \varepsilon \cdot \rho \cdot \lambda \cdot \nu_{ap} \cdot C_V \quad \left[\frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{град}} \right], \quad (3.33)$$

где ρ - плотность газа ($\rho = \frac{N \cdot m}{V} = n \cdot m$); ε - поправочный множитель.

Справочно: $\varepsilon = 2,25$ - для одноатомных; $\varepsilon = 1,9$ - для двухатомных; $\varepsilon = 1,75$ - для трехатомных газов.

Так как $\lambda \rho = const$, то теплопроводность при низком вакууме не зависит от давления и обратно пропорциональна \sqrt{M} (M - молекулярный вес).

При среднем вакууме теплопроводность начинает зависеть от давления, так как число переносчиков энергии является недостаточным для теплопередачи по слоям. Вследствие большого значения $\lambda \approx d$ часть молекул попадает на холодную стенку без предварительных соударений и передает ей всю запасённую энергию, а часть молекул, участвует в столкновениях, теряет свою энергию. Общее количество переносимой энергии уменьшается из-за убыли числа переносчиков. Конвективный перенос тепла в этом случае практически отсутствует.

При глубоком вакууме наблюдается почти линейная зависимость отвода тепла, так как она пропорциональна количеству переносчиков тепла. Возрастает доля энергии, отводимой за счет излучения. Теплопередачу в вакууме излучением Q_u можно определить в Вт/м² из закона Стефана-Больцмана ($E = Q_e T^4$)

$$Q_u = 5.7 \cdot Q_e \cdot \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right] \cdot Q_\Gamma, \quad (3.34)$$

где T_1 и T_2 - температуры на внешней и внутренней поверхностях переноса; Q_Γ - геометрический фактор (для параллельных плоскостей и концентрических цилиндрических оболочек $Q_\Gamma=1$);

$Q_e = \frac{1}{(1/e_2) + (A_2/A_1) \cdot [(1/e_1) - 1]}$ - приведенная степень черноты; A_1 и A_2 - площади внешней и внутренней поверхностей переноса; e_1 и e_2 - коэффициенты излучения внешней и внутренней поверхностей

В высоком вакууме излучение является практически единственным способом передачи тепла, теплопередача не зависит от давления газа.

Приведенные закономерности теплопередачи в газах при низких давлениях широко используются в вакуумной технике для работы нагревательных и охлаждающих устройств, а также для косвенных измерений давления в области среднего и высокого вакуума. Сосуды с малой теплопроводностью (Дюар, термос) используют малую теплопередачу в вакууме.

3.5.2. Теплопередача через запыленный газ

Дисперсные частицы, находящиеся во взвешенном состоянии могут по-

глощать или рассеивать оптическое излучение. Какой из этих процессов преобладает, определяется величиной комплексного показателя преломления материала дисперсных частиц $m = n - i\chi$. Вероятность взаимодействия оптического излучения с дисперсной частицей описывается фактором эффективности рассеяния (σ). Эффективное сечение взаимодействия ($S_{\text{эф}}$) с оптическим излучением равно произведению геометрического сечения (S) частицы на фактор эффективности рассеяния (σ) $S_{\text{эф}} = S \times \sigma$. Величина σ для разных значений $m = n - i\chi$ и диаметров частиц находится в диапазоне 0-4. Для крупных (диаметром 10-500 мкм) сферических не поглощающих частиц $\sigma \rightarrow 2$.

При увеличении значения χ относительная доля поглощенного излучения возрастает (поглощающий аэрозоль). Поглощающий аэрозоль может перекрыть прохождение теплового (ИК) излучения, что может вызвать увеличение конвективного потока из области выделения тепла.

При малых значениях χ материала аэрозольных частиц (рассеивающий аэрозоль) оптическое излучение в основном рассеивается. При этом направление рассеяния определяется индикатрисой рассеяния, зависящей от параметра рассеяния (отношения периметра внешнего контура частицы к длине волны излучения $\rho = \pi d / \lambda$). При $\rho \approx 1$ (см. рис. 3.3) индикатриса рассеяния симметрична относительно направления вперед-назад. При возрастании значения график ρ (индикатриса) вытягивается вперед.

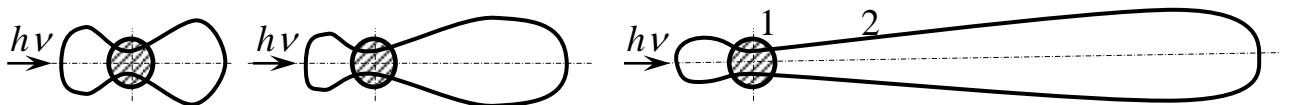


Рис. 3.3. форма индикатрисы рассеяния при различных значения параметра рассеяния: а - $\rho \approx 1$; б - $\rho \approx 3-5$; в - $\rho > 10$. 1 - аэрозольная частица, 2 - индикатриса рассеяния.

Поэтому можно считать, что: рассеивающие аэрозольные частицы меньше длины волны и поглощающие аэрозольные частицы могут оказывать значительное экранирующее действие распространению теплового излучения. Крупные слабо поглощающие частицы слабо влияют на теплопередачу через аэрозоль с помощью излучения.

3.6. Фазовые переходы (газ и пар)

Критерием для определения, является то или иное газообразное вещество газом или паром, может служить его критическая температура. Критической температурой данного вещества называется такая его температура, при которой жидкость и пар имеют одинаковую плотность, а выше этой температуры вещество может находиться только в газообразном состоянии при любом большом давлении. Никаким сжатием сконденсировать его невозможно.

Газообразное вещество называется газом, если его температура выше критической, паром - если его температура ниже критической (см. рис.3.3).

Справочно: Критические температуры: He - -267.8°C , O_2 - -118°C , воздух - 140°C , H_2O - 365°C , Fe - 3700°C .

Основные составляющие воздуха при нормальных условиях являются га-

зами. В виде пара присутствуют лишь H_2O , CO_2 . При температуре 77К, которую имеют поверхности вакуумных ловушек, охлаждаемых жидким азотом, большинство составляющих воздуха переходят в парообразное состояние и лишь H_2 , Ne и He остаются газами.

Отличие пара от газа в том, что пар не подчиняется газовым законам (при температуре ниже критической - пар, выше – газ). Например, не выполняется закон Бойля-Мариотта. При сжатии насыщенного пара давление остается неизменным, если температура постоянна, т.к. происходит конденсация пара с сохранением давления насыщенного пара при данной температуре.

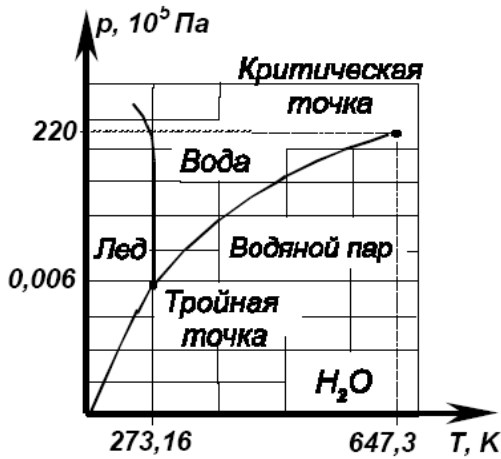


Рис. 3.3. Фазовая диаграмма для воды

В отличие от газа, давление насыщенного пара можно изменить только путем изменения температуры. С повышением температуры пара и его источника давление будет расти быстрее, чем это следует по закону Гей-Люссака. Часто давление находится в степенной зависимости от температуры. И только когда конденсированная фаза полностью испарится, то начинает соблюдаться закон Гей-Люссака. И чем меньше давление по сравнению с насыщающим, тем надежнее применимость законов идеального газа к парам.

3.7. Процесс испарения и поток пара

При низком вакууме часть испарившихся молекул после столкновений возвращается на поверхность. Скорость испарения тем меньше, чем меньше величина λ . В случае высокого вакуума скорость испарения достигает для данной температуры максимума, т.к. возврат испарившихся молекул отсутствует.

3.7.1. Явления испарения и конденсации в аэрозолях

Кульер в 1875 г. и Айткен в 1880 г. обнаружили интересное явление: для образования облака путем адиабатического расширения влажного воздуха (т.е. когда между влажным воздухом и камерой, где он находится, отсутствует теплопередача) необходимо наличие маленьких частиц пыли. Если же воздух пыли не содержит, то облако не образуется. В этом случае образование облака начинается только при очень сильном расширении. Вильсон продолжил исследования, определив условия образования облака в отсутствие частиц пыли: образование капель при пресыщении в присутствии ионов либо спонтанное образование капель, но при более высоком пресыщении. Эти исследования впоследствии привели к созданию камеры Вильсона (используется для непосредственного наблюдения ионных треков).

3.7.2. Типы нуклеации

Установлено, что для образования аэрозолей прежде всего требуется поверхность для конденсации. Такую поверхность образуют кластеры молекул

пара, ионы, ионные кластеры и небольшие частицы различных веществ, называемые ядрами конденсации. Если конденсация пара происходит исключительно на кластерах, образованных молекулами этого же пара, процесс называется спонтанной (или гомогенной) нуклеацией. Если пар конденсируется на ядре из другого вещества, то процесс называется гетерогенной нуклеацией.

При гомогенной нуклеации жидкость, из которой состоит капля, обычно переохлаждается до температуры ниже точки ее замерзания, так как в жидкости отсутствуют инородные тела. Водяные капли можно переохладить до температуры ниже -40°C . Даже если капля содержит одно ядро конденсации, она легко переносит переохлаждение. Это говорит о том, что любая частица (твердая или жидкая), образовавшаяся в результате конденсации, проходит через жидкую фазу, хотя время ее нахождения в этой фазе может быть очень малым. Следовательно, теорию, описывающую процессы испарения и конденсации жидких аэрозолей, можно также использовать при описании образования твердых аэрозолей в газофазных реакциях.

Гомогенная нуклеация проходит в три стадии:

- 1) пар при расширении должен стать настолько пересыщенным, чтобы происходила его конденсация;
- 2) должны образоваться малые молекулярные кластеры, или зародыши;
- 3) пар конденсируется на зародышах, при росте которых образуются капли.

3.7.3. Степень пресыщения пара в газе

Степень пресыщения пара в газе можно представить в виде

$$s = P/P_{\infty}(T), \quad (3.35)$$

где P - парциальное давление пара в газе, $P_{\infty}(T)$ - давление насыщенного пара над поверхностью жидкости при температуре T .

Известно, что при $s > 1$ газ вместе с паром является пересыщенным. Когда $s = 1$, газ насыщенный, а при $s < 1$ газ с паром будет ненасыщенным. При адиабатическом расширении парогазовой системы, используя первый закон термодинамики, степень пресыщения газа, являющегося насыщенным до расширения, можно представить в виде

$$s = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-K} \exp\left(\frac{B}{T_1}\left[\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{K-1} - 1\right]\right), \quad (3.36)$$

где V_1 и V_2 - объемы газа соответственно до и после расширения, T_1 - абсолютная температура газа до расширения, K - отношение удельных теплоемкостей газа при постоянных давлении и температуре, B - коэффициент из интегрального члена уравнения Клаузиуса-Клапейрона.

Маленькие капли будут испаряться, даже если они находятся в насыщенном паром газе. Для поддержания же капли в равновесии необходимо пресыщение газа, так как вероятность потери молекулы выпуклой поверхностью больше, чем плоской. Молекуле, покидающей маленькую сферическую каплю, гораздо труднее вернуться на нее, чем молекуле, покидающей плоскую бесконечную поверхность. Т.о., высокие степени пресыщения, необходимые при об-

разовании капли путем спонтанной конденсации, связаны с размерами капли.

3.7.4. Гомогенная нуклеация - уравнение Кельвина

Рассмотрим энергетический баланс конденсирующейся капли. По мере образования капли (или зародыша) ее поверхностная свободная энергия изменяется от 0 до $\pi d^2 \gamma$, где d - диаметр капли, γ - коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Если свободная энергия одной молекулы равна ϕ_a в паровой фазе и ϕ_b в жидкой фазе, а n - общее число молекул, находящихся в капле диаметром d , то полное изменение свободной энергии капли ΔG равно

$$\Delta G = (\phi_b - \phi_a)n + \pi d^2 \gamma. \quad (3.37)$$

Допустим теперь, что парциальное давление пара около капли изменилось на малую величину dP (при этом температура осталась прежней). Это приведет к соответствующему изменению свободной энергии молекулы пара $d\phi_a$ и свободной энергии молекулы капли $d\phi_b$.

Если V_a и V_b - объемы, занимаемые молекулой в паровой и жидкой фазе соответственно, то $d\phi_a = V_a dP$ и $d\phi_b = V_b dP$. Так как $V_a \gg V_b$, имеем

$$d\phi_b - d\phi_a = V_a dp = d(\phi_b - \phi_a) \approx \frac{kT}{P} dP. \quad (3.38)$$

Здесь k - постоянная Больцмана.

Если давление меняется от $P_\infty(T)$ до P , интегрирование (3.38) дает

$$\phi_b - \phi_a = kT \ln \left[\frac{P}{P_\infty(T)} \right] = kT \ln S. \quad (3.39)$$

Масса сферической капли равна $\frac{\pi}{6} d^3 \rho$. Поэтому число молекул в капле N

$$N = \frac{N_A}{M} \frac{\pi}{6} d^3 \rho. \quad (3.40)$$

Здесь N_A - число Авогадро, M - молекулярный вес жидкости, из которой состоит капля. Подставляя (3.39) и (3.40) в (3.37), получим

$$\Delta G = \pi d^2 \gamma - [kT \ln S] \left[\frac{N_A}{M} \left(\frac{\pi}{6} d^3 \rho \right) \right]. \quad (3.41)$$

Полное изменение свободной энергии капли зависит как от размера капли, так и от степени пресыщения.

Из уравнения (3.41), график которого приведен на рис. 3.4, следует существование энергетического барьера, препятствующего росту капель с размером, меньшим критического (капли испаряются). Капли с размерами больше критического растут, поскольку увеличение размера сопровождается уменьшением свободной энергии системы (выделяется энергия). Продифференцировав ΔG из (3.41) по d , после преобразования получим уравнение Кельвина, график которого приведен на рис. 3.5.

$$\ln s = \frac{4\gamma M}{\rho R T d^*}. \quad (3.42)$$

График на рис. 3.5 является равновесной кривой. Если для капли диаметром d связанная с ним величина s лежит слева от линии, то капля испаряется.

Если точка, соответствующая s , расположена справа от равновесной кривой, капля растет. Согласно уравнению Кельвина, при $s < 1$ капля всегда испаряется. Капля меньше критического испаряется даже при пересыщении. Поэтому маленькие капли чистых жидкостей при нормальных условиях имеют небольшое время жизни. Однако в монодисперсном облаке, состоящем из множества маленьких капель, время жизни некоторых капель может увеличиться, поскольку испарение отдельных капель ведет к возрастанию пересыщения, которое способствует росту капель.

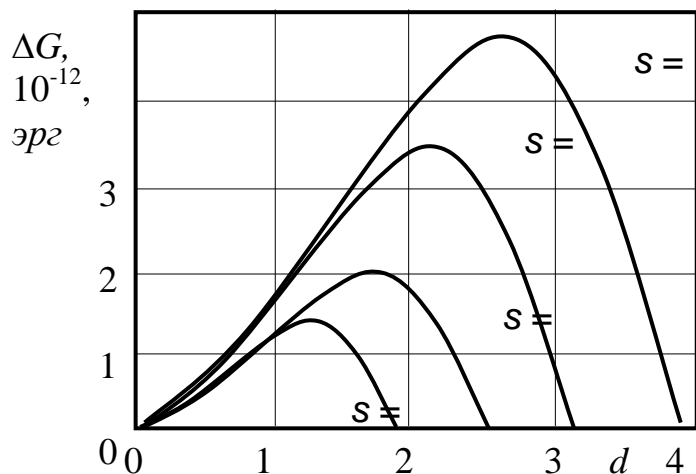


Рис. 3.4. Зависимость изменения свободной энергии от диаметра капли для различных степеней пересыщения

имеющего комнатную температуру, происходит, если пересыщение влажного обеспыленного воздуха составит 600%. При такой степени пересыщения критический диаметр капли равен приблизительно 0,001 мкм, что соответствует кластеру из 50 молекул.

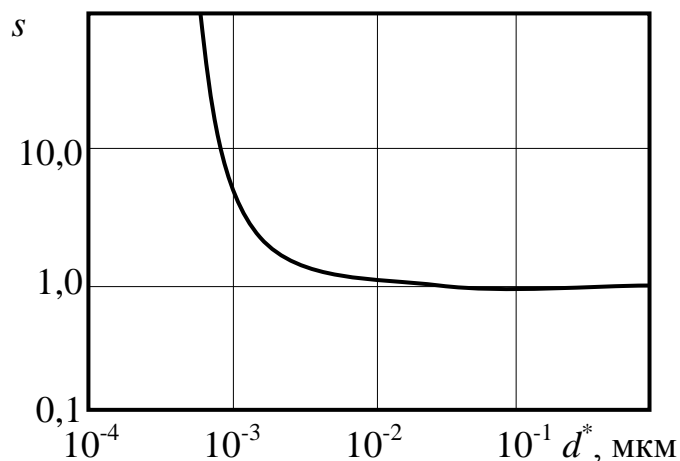


Рис. 3.5. График уравнения Кельвина. d^* — критический диаметр, s — степень пересыщения

количеству присутствующих молекул пара. При росте маленьких капель пар "истощается", что приводит к уменьшению пересыщения и прекращению нуклеации. Большинство моделей образования аэрозоля при расширении газа, содержащего конденсируемое вещество, построено с использованием упрощающих предположений. С помощью таких моделей можно предсказать число образу-

При определении свободной энергии капли предполагалось, что поверхностное натяжение одинаково для капель всех размеров.

3.7.5. Скорость образования критических ядер

Пока не достигнуто очень высокое пересыщение, спонтанная конденсация незначительна. Например, образование видимого тумана при адиабатическом расширении влажного воздуха, имеющего комнатную температуру, происходит, если пересыщение влажного обеспыленного воздуха составит 600%. При такой степени пересыщения критический диаметр капли равен приблизительно 0,001 мкм, что соответствует кластеру из 50 молекул.

При гомогенной нуклеации зародыши ядер конденсации представляют собой агрегаты молекул пара, которые непрерывно образуются и распадаются под действием случайных факторов. Если размер образующегося кластера превышает критический, кластер начинает расти; вероятность его образования зависит от степени пересыщения.

При формировании аэрозоля количество образовавшихся ядер и зародышей соответствует ко-

ющихся капель и их средний размер, но определить результирующее распределение по размерам не удастся. Эффектом коагуляции капель обычно пренебрегают, хотя не только конденсация, но и коагуляция приводит к различию в размерах образовавшихся частиц.

3.7.6. Ионы как ядра конденсации

Вильсон установил, что если в обеспыленном воздухе содержатся ионы, для конденсационного образования водяных капель необходима более низкая степень пресыщения, чем в отсутствие ионов. Если на частице находится заряд, свободная энергия ее поверхности возрастает на величину $(q^2/d)(1/\epsilon_0 - 1/\epsilon)$, где q - заряд капли или ионного кластера, ϵ_0 и ϵ - диэлектрические проницаемости газовой среды и жидкости соответственно, d - диаметр капли. Полное изменение свободной энергии в этом случае равно

$$\Delta G = \frac{\pi}{6} d^3 \rho \frac{RT}{M} \ln s + \pi d^2 \gamma + \frac{q^2}{d} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon} \right). \quad (3.43)$$

Приравняв производную (12.10 3.44) по d к нулю получим связь между степенью пресыщения и критическим диаметром капли

$$\ln s = \frac{M}{RT\rho} \left[\frac{4\gamma}{d} - \left(\frac{2q^2}{\pi d^4} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon} \right) \right]. \quad (3.44)$$

В отличие от случая, когда капли образованы чистыми жидкостями, капли, содержащие заряды, могут существовать, даже если степень пресыщения пара меньше единицы (относительная влажность меньше 100%). При этих условиях размер капли очень мал.

3.7.7. Ход процесса в зависимости от свойств ядер конденсации

Роль ядер в процессе конденсации зависит от их химического состава. Можно рассмотреть два общих класса ядер конденсации: растворимые и нерастворимые. Пар, конденсирующийся на растворимых ядрах, растворяет их, изменяя тем самым свойства капли-зародыша, поэтому свойства образующейся капли будут отличаться от свойств капли чистой жидкости. Для нерастворимых ядер большое значение имеют их поверхностные характеристики. Такое ядро покрытое жидким слоем ведет себя так же, как капля чистой жидкости.

Возможны два типа нерастворимых ядер конденсации: легко смачиваемые и несмачиваемые. Легко смачиваемые ядра быстро образуют капли. Для теоретического предсказания роста и испарения таких частиц ядро можно рассматривать как чистую каплю и непосредственно применять к нему уравнение Кельвина (но при меньшем предельном размере ядра).

Конденсация пара на частицах с несмачиваемой поверхностью затруднена. Конденсирующаяся жидкость на поверхности такой частицы стремится собраться в маленькие шарики, и жидкий слой образуется только тогда, когда поверхность покроется шариками целиком. Пока не достигается высокая степень пресыщения, конденсация на несмачиваемой частице не происходит.

Во многих случаях при конденсации на растворимых ядрах образуются

капли раствора. В качестве примера можно привести конденсацию воды на ядрах хлорида натрия. Вначале образуется насыщенный раствор NaCl. При дальнейшей конденсации раствор становится все более разбавленным, пока образовавшаяся капля не будет вести себя так же, как капля чистой жидкости. Обычно равновесное давление пара-растворителя над поверхностью раствора ниже, чем над поверхностью чистого растворителя на величину, зависящую от природы растворителя и от концентрации и природы растворенного вещества. Более низкое равновесное давление пара означает, что процесс конденсации

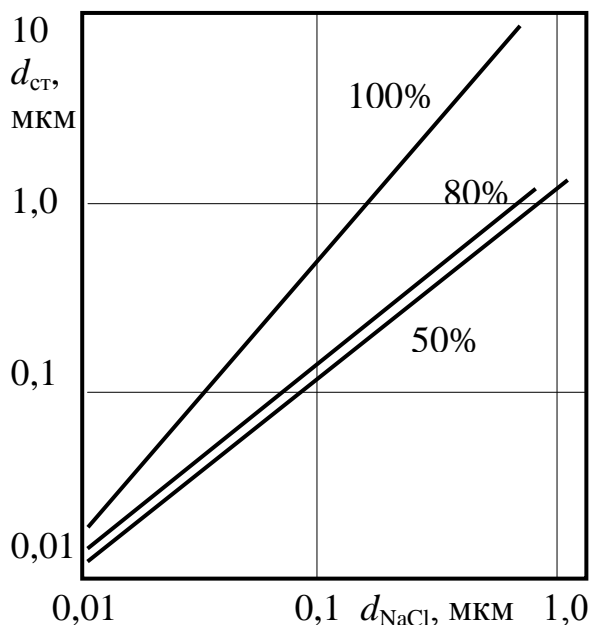


Рис. 3.6. Зависимость стабильного диаметра капли от диаметра сферических частиц NaCl при различных относительных влажностях

идет при меньших степенях пресыщения. В отличие от случая конденсации на каплю из чистого растворителя, присутствие растворенного вещества делает возможным конденсацию даже при относительной влажности меньше 100%. Влияние растворенного вещества можно рассматривать подобно влиянию иона при росте и испарении капли, если только основной размер ядра не слишком велик. Впрыскивание растворимых частиц во влажный воздух приведет к практически мгновенному образованию стабильных капель гораздо большего размера. Зависимости стабильного диаметра капли от размера сферических частиц NaCl при различных относительных влажностях приведены на рис. 3.6. Если относительная влажность воздуха составляет 100%, то диаметр частицы возрастает приблизительно в 5 раз по сравнению с исходной частицей NaCl, имеющей вес 10^{-16} г, и в 10 раз, если масса исходной частицы составляет 10^{-13} г.

3.7.8. Гистерезис при испарении и конденсации

Фазовый переход, происходящий при одном значении влажности в случае ее возрастания, при ее уменьшении происходит при другом значении. Вначале растворимая гигроскопичная частица в окружении паров растворителя в результате адсорбции покрывается оболочкой растворителя. При некотором минимуме относительной влажности количество осажденного растворителя станет таким, что частица растворится и образуется жидкая капля. Если для того, чтобы высушить каплю, влажность уменьшать, то оказывается, что капля остается, даже если относительная влажность меньше требуемой для первоначального растворения. Это означает, что раствор, из которого состоит капля, становится пересыщенным. При дальнейшем уменьшении относительной влажности растворенное в капле вещество внезапно кристаллизуется.

Уравнение, описывающее испарение капли в зависимости от времени, впервые было сформулировано **Максвеллом** в 1877 г. Хотя его формулировка содержит ряд упрощающих предположений, уравнение Максвелла дает приемлемые результаты для достаточно крупных капель чистого вещества. Допускается, что для данной температуры парциальное давление над поверхностью капли равно давлению насыщения, т.е. $P_{\text{пов}} = P_{\infty}$. Иначе говоря, концентрация пара над поверхностью равна концентрации насыщенного пара. Данное предположение справедливо, если размер капли сравним со средней длиной свободного пробега молекул пара. Считая, что молекулы могут покинуть поверхность капли путем диффузии, имеем $J = -D \partial c / \partial R_r$, где J - масса пара-растворителя, проходящего через единичную площадь за единицу времени, R_r - расстояние, отсчитываемое от центра капли, c - концентрация пара-растворителя ($\text{г}/\text{см}^3$). Количество пара I , уходящего или входящего через сферическую поверхность радиусом R_r за 1 с

$$I = 4\pi R^2 D \partial c / \partial R_r . \quad (3.45)$$

Интегрирование уравнения (3.45) дает

$$c = I / (4\pi R_r D) + c_0, \quad (3.46)$$

где c_0 - концентрация пара на большем удалении от капли.

Предполагая равенство концентрации пара над поверхностью капли ($R_r = d/2$) и концентрации насыщения c_{∞} , получим

$$I = 2\pi d D (c_{\infty} - c_0). \quad (3.47)$$

Уравнение (3.47) называют уравнением Максвелла. Скорость испарения I зависит от диаметра капли d , коэффициента диффузии пара-растворителя D и разности между давлением пара-растворителя и парциальным давлением окружающего пара. Связь между давлением и концентрацией пара можно найти, рассматривая пар как идеальный газ

$$c = PM/(RT), \quad (3.48)$$

где $R = 62,360 \text{ см}^2 \cdot (\text{мм рт.ст.}) : \text{К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$, если давление пара выражено в мм рт.ст., молекулярный вес M в грамм-молях, а температура в Кельвинах.

Уравнение Максвелла можно представить теперь в виде

$$I = \frac{2\pi D M d}{RT} (P_{\infty} - P_0). \quad (3.49)$$

Уравнение Максвелла применимо только при испарении и конденсации в воздухе без учета изменения температуры капли. Если капля испаряется в вакууме, скорость ее испарения зависит от квадрата диаметра. При больших числах Кнудсена уравнение (3.47) не справедливо без поправки на свободный пробег молекул в газовой среде.

3.7.9. Рост или время жизни капель - уравнение Ленгмюра

При испарении диаметр капли уменьшается. Для грубой оценки времени высыхания, или "времени жизни", капли можно принять квазистационарное условие. Тогда

$$I = dm / dt. \quad (3.50)$$

Так как $dm = (\pi / 2) d^2 \rho dd$ (3.51)

$$\text{и} \quad \frac{dm}{dt} = \frac{2\pi DMd}{RT} (P_\infty - P_o) \quad (3.52)$$

$$\text{имеем} \quad \frac{dd}{dt} = \frac{4DM}{d\rho RT} (P_\infty - P_o). \quad (3.53)$$

Из (3.53) определим время испарения капли диаметром d до диаметра d_o при парциальном давлении в окружающей среде P_o

$$t = \frac{\rho RT (d^2 - d_o^2)}{8DM(P_\infty - P_o)} = \frac{\rho RT (d^2 - d_o^2)}{8DMp_\infty(1 - S_o)}, \quad (3.54)$$

где s - степень пресыщения. 3.54 иногда называют уравнением Ленгмюра.

Если рассматривать полидисперсный набор ядер конденсации (частицы диаметром больше 0,1 мкм), то, как следует из (3.54), скорость роста маленьких капель будет выше, чем больших. Таким образом, распределение капель, на которых происходит конденсация, по размерам стремится стать более монодисперсным, если только для конденсации достаточно пара. При высыхании полидисперсного облака капель степень полидисперности возрастает как из-за различия в скоростях высыхания для капель различных размеров, так и из-за возрастающего влияния коагуляции.

3.7.10. Время испарения в насыщенной среде

Из уравнения Ленгмюра следует, что при $s = P/P_\infty = 1$ капля не будет испаряться. В соответствии с уравнением Кельвина, мелкая капля испаряется даже при $s > 1$, и причина этого - влияние кривизны. Один способ разрешить данное противоречие состоит в замене члена $P_\infty - P_o$ в уравнении (3.53) эквивалентным членом из уравнения Кельвина, учитывающим кривизну

$$\frac{P}{P_\infty} = \exp\left(\frac{\gamma M}{\rho RT d}\right) \quad (3.55)$$

В случае полного испарения $P = 0$, и с учетом (3.53) проинтегрировав полученное выражение, находим выражение для полного времени жизни капель в среде, близкой к насыщению

$$t = \frac{d^3}{12 D \gamma P_\infty} \left[\frac{\rho RT}{M} \right], \quad (3.56)$$

где D – коэффициент диффузии молекул пара.

3.7.11. Рост и испарение движущихся капель

При движении капли в среде скорость ее испарения может изменяться, поскольку молекулы пара, находящиеся около поверхности капли, уносятся средой. Теоретически установлено, что в стоксовой области ($Re \geq 1$) возрастание интенсивности испарения на передней поверхности частицы компенсируется его уменьшением на задней поверхности частицы. Таким образом, полная скорость испарения не меняется.

При очень высоких числах Рейнольдса ($Re \gg 1$) вылетающие из частицы молекулы уносятся от нее так быстро, что процесс напоминает испарение паров в вакууме.

Процесс движения несуществен для частиц диаметром меньше 40 мкм (движением частиц можно пренебречь), так как их движение относительно среды происходит при малых числах Re или они быстро замедляются до малых чисел Re . Следовательно, при оценках скорости испарения и конденсации движением капли (диаметром меньше 40 мкм) можно пренебречь.

Глава 4. ЭЛЕКТРОН В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

4.1. Физика химических реакций

В основе физики химических реакций лежат четыре динамики:

- молекулярная динамика и молекулярная организация;
- энергетическая динамика (энергетическая динамика в газах, миграция энергии в кластерах, трансформация энергии в жидкостях, энергетическая релаксация в твердых телах);
- химическая динамика (поверхности потенциальной энергии, энергетика в химической динамике, теория химических реакций);
- динамика углового момента и спиновая динамика.

Физика химических реакций - экспериментально-теоретическая наука. На острие этой науки находится химическая динамика и ее главная часть - теория химических реакций.

Если химическая кинетика измеряет число химических событий, т.е. время между ними, то химическая динамика измеряет время самого события - движения реагентов по поверхности потенциальной энергии.

Теория химических реакций призвана решать две задачи: построение поверхностей потенциальной энергии и расчет движения ядер реагентов в рассчитанных потенциальных полях (собственно динамика химического акта).

Из кулоновского взаимодействия рождается богатство химических связей (ионных, ковалентных, донорно-акцепторных, дативных, водородных, ван-дер-ваальсовых), химических частиц (атомы, карбены, ионы, молекулы, эксиплексы, ридберги, эксимеры, ван-дер-ваальсовы молекулы, комплексы, радикалы), состояний (основных, возбужденных, зарядовых, спиновых, орбитальных, различных по симметрии), механизмов химических превращений и управляющих факторов (энергия, спин, фаза, орбитальная симметрия).

Квантово-механический закон установления связи между атомами в молекулах (или между молекулами) имеет жесткую формулировку: физическая, химическая и любая другая связь между атомами (или атомными ансамблями) наступает тогда, и только тогда, когда перекрываются орбитали этих атомов и это пространство заселено одним единственным электроном. Ни в каких других случаях связь не образуется.

Заполнение молекулярных орбиталей лимитируемая принципом Паули, правилами Гунда, законами сохранения заряда, спина и энергии.

4.2. Спин микрочастицы

Элементарные частицы несут элементарный заряд. Но кроме этого, каждая из них обладает магнитным моментом. Собственный момент количества движения микрочастицы, не связанный с ее перемещением как целого, называется

спином S . Спин описывается спиновым квантовым числом s . Абсолютное значение момента количества движения составляет величину $|S| = \hbar[s(s+1)]^{1/2}$.

Спин относится не к заряду, а к частице. Спин – такое же свойство микро-частицы, как и заряд, и не является следствием движения заряда.

Электрон, протон, нейтрон, имеют спиновое квантовое число $s = 1/2$. Ядра и другие микрообъекты, состоящие из нескольких элементарных частиц, характеризуются целым или полуцелым спиновым квантовым числом - 0, 1/2, 1, 3/2. Заряженные микрочастицы (электрон, протон) имеют также магнитный момент $\mu = -g\beta[s(s+1)]^{1/2}$, где g - гиромагнитное отношение, $\beta = \frac{e\hbar}{2m}$ - магнетон Бора.

Таким образом, электроны, ядра, атомы и молекулы, имеющие не равный нулю спин, представляют собой микроскопические магниты.

Проекция спинового момента количества движения S_z на любую выбранную ось z в пространстве квантована. Частица, имеющая спиновое квантовое число s , может находиться в одном из $(2s+1)$ состояний, в которых $S_z = \hbar m_s$, где m_s принимает от s до $-s$. Проекция магнитного момента на ось z составляет $\mu_z = -g\beta m_s$. Квантовые состояния с различными величинами проекции момента количества движения и магнитного момента на ось z являются вырожденными по энергии (т.е. их энергия равна). Вырождение снимается при наложении на систему магнитного поля за счет взаимодействия магнитного поля микрообъекта с внешним магнитным полем (эффект Зеемана).

Рассмотрим поведение частицы со спиновым квантовым числом $s = 1/2$ во внешнем магнитном поле H . На рис. 1 видно, что в магнитном поле такая частица находится в одном из двух зеемановских состояний. В каждом из этих состояний внешнее магнитное поле, взаимодействуя с собственным магнитным моментом частицы, вызывает силу, действующую на спин. В результате этого спин прецессирует вокруг направления внешнего магнитного поля. В одном состоянии проекция магнитного момента спина направлена по направлению внешнего поля, в другом состоянии - против направления внешнего поля. Энергия этих состояний отличается на величину $\Delta E = g\beta H$.

где β -магнетон Бора, равный $9,2732 \cdot 10^{-21} \frac{\text{эрг}}{\text{Гаусс мТл}}$, H -напряженность внешнего

магнитного поля, g ("g-фактор") - фактор спектроскопического расщепления, определяющий, по существу, величину эффективного магнитного момента частиц. Для свободного электрона, т.е. для электрона не обладающего орбитальным движением $g=2,002319$.

Рассмотрим наиболее простой и в то же время наиболее распространенный случай – $S=1/2$ (один неспаренный электрон). В магнитном поле H магнитный момент электрона ориентируется либо по полю, либо против поля. Другими словами, возникнут два Зеемановских уровня с магнитными квантовыми числами $S=\pm 1/2$ и с расщеплением $g\beta H$ между ними.

При подаче на парамагнитный образец, помещенный в постоянное магнитное поле H , высокочастотного магнитного поля с перпендикулярной к ориентацией магнитного вектора с частотой

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{g\beta H}{h} \quad (1)$$

под действием излучения происходят равновероятно переходы неспаренных электронов с более низкого на более высокий энергетический уровень, которые сопровождаются поглощением энергии и индуцированная эмиссия - процесс, прямо противоположный процессу поглощения. Очевидно, что если заселённость нижнего уровня больше, то происходит поглощение энергии.

Отношение заселенностей, возникающих в магнитном поле уровней N_1 и N_2 , в соответствии с законом Больцмана, равны

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(-\frac{g\beta H}{kT}\right). \quad (2)$$

При полях около 3 000 эрстед, когда разность энергий уровней $g\beta H = 4 \cdot 10^{-5}$ эВ, отношение заселённостей уровней в равновесии будет отличаться примерно на 0,2%. Равновесие же устанавливается благодаря переходам между уровнями с $S=+1/2$ и $S=-1/2$ из-за взаимодействия спинов с фононами решетки.

Если спиновое квантовое число системы превышает $1/2$, то число возможных состояний больше. Для частицы с $s=3/2$ возможны четыре спиновых состояния энергии от напряженности магнитного поля (см. рис. 2).

Расщепление энергетического уровня системы во внешнем магнитном поле позволяет определить спиновое квантовое число системы.

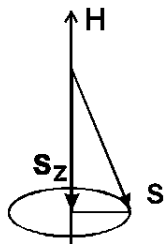
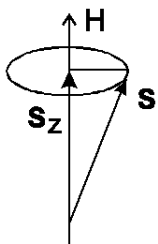


рис. 1.

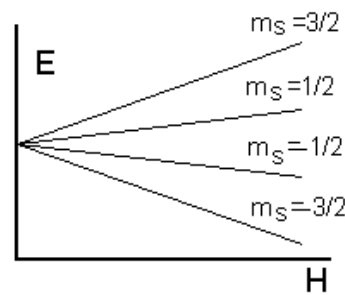


рис. 2.

4.3. Спиновая химия и химическая радиофизика

Спиновая химия основана на фундаментальном законе: спин электронов и ядер в адиабатических химических реакциях строго сохраняется. Разрешены только те реакции, которые не требуют изменения спина. Все химические реакции являются спин-селективными - они разрешены только для таких спиновых состояний реагентов, у которых полный спин одинаков со спином продуктов, и полностью запрещены, если спин реагентов не равен спину продуктов.

Химией управляют два фундаментальных фактора - энергия и спин.

В отличие от запрета по энергии (он появляется, когда энергия реагентов меньше энергетического барьера реакции), который реакция умеет преодолеть через туннелирование под барьером, запрет по спину непреодолим.

Изменить спин могут нехимические магнитные взаимодействия; только они способны преобразовать спин-запрещенные (нереакционноспособные) состояния реагентов (например, радикальных пар) в состояния спин-разрешенные (реакционноспособные). Будучи ничтожно малыми по энергии, магнитные взаимодействия переключают каналы реакции: открывают закрытые каналы и, напротив, закрывают открытые (разрешенные) - в зависимости от стартового

состояния реагентов. Они пишут магнитный сценарий химической реакции.

Будучи селективными по электронному спину, химические реакции между спиновыми носителями (радикалами, парамагнитными ионами и молекулами) селективны также и по ядерному спину. Если обе спиновые подсистемы - электронная и ядерная - связаны фермиевским сверхтонким взаимодействием (СТВ), тогда ядерная подсистема влияет на поведение электронной подсистемы через СТВ и, следовательно, модифицирует химическую реакционную способность спиновых носителей. Ядерно-спиновая селективность обеспечивает различие в скоростях спин-селективных реакций радикалов (или других спиновых носителей) с магнитными и немагнитными ядрами. Это новое явление - магнитный изотопный эффект (МИЭ), принципиально отличающийся от классического изотопного эффекта (КИЭ), который является следствием ядерно-массовой селективности реакций. Оба эффекта сортируют изотопные ядра: КИЭ отбирает ядра по их массам, МИЭ - по их спину и магнитному моменту.

Открытие магнитного изотопного эффекта - одно из крупнейших событий. По значимости оно равно открытию классического изотопного эффекта, а по масштабу - значительно его превосходит.

В отличие от КИЭ, величина МИЭ зависит от магнитного поля, температуры, молекулярной и химической динамики, а также спинового состояния реагентов. Магнитный изотопный эффект приводит к фракционированию магнитных и немагнитных изотопов в химических, биохимических, геохимических и космических процессах.

4.4. Электронно-возбужденные состояния молекулы

Поглощение энергии (например, фотонов видимого света и УФ-излучения) веществом связано с переходом молекул в возбужденные электронные состояния, т.е. с образованием **электронно-возбужденных молекул**.

В них электрон находится на одном из электронных уровней (орбиталей), лежащих выше основного состояния, оставаясь связанным с остальной частью молекулы. В электронно-возбужденных состояниях происходит изменение физических и химических свойств молекул по сравнению с основным состоянием. Меняются дипольный момент, геометрия, распределение электронной плотности, кислотно-основные свойства. Молекулы в возбужденном состоянии обладают иной реакционной способностью, что проявляется не столько в изменении скорости реакции, сколько в их ином, по сравнению с основным состоянием, направлении. Следует отметить, что фотохимические превращения связаны с такими физическими процессами, протекающими в возбужденных молекулах как излучательная дезактивация (флуоресценция, фосфоресценция), внутренняя конверсия, интеркомбинационная конверсия.

Электронные **спиновые** волновые функции молекул представляются в виде произведения спиновых волновых функций неспаренных электронов. Ядерными спинами, как правило, пренебрегают. У молекул с четным числом электронов суммарный спин S должен быть равен целому числу ($S = 0, 1, 2 \dots$). Величину $(2S + 1)$ называют **мультиплетностью** и при обозначении состояний обычно указывают верхним индексом слева. Состояния, имеющие суммарный

электронный спин, равный нулю, называют **синглетными** (S -состояния), равный единице – **триплетными** (T -состояния), двум – **квинтетными** (рис. 3).

В основном состоянии у большинства молекул с четным числом электронов все электроны спарены и суммарный спин равен нулю. В одноэлектронных возбужденных состояниях молекул с четным числом электронов, по крайней мере, два электрона занимают различные орбитали и могут иметь как одинаковые, так и разные спины. Поэтому такие молекулы имеют два набора электронных состояний: синглетные и триплетные.

Для изображения различных электронных состояний молекулы часто используются диаграммы энергетических уровней этих состояний (см. рис. 4). На ней синглетные (S_0, S_1, S_2, \dots) и триплетные (T_1, T_2, T_3, \dots) уровни расположены в порядке возрастания энергии (S_0 – основное синглетное состояние). Обычно состояние T_1 занимает промежуточное положение между S_0 и S_1 (расширение правила Хунда для атомов на молекулярные системы).

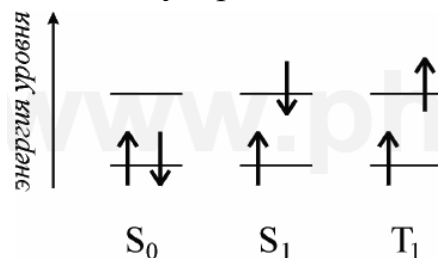


Рис. 3. Возможные ориентации спинов электронов в молекуле

4.5. Кинетика процессов с участием электронно-возбужденных состояний

Полное описание образования и распада возбужденных состояний молекулы включает в себя процессы, в которых происходит превращение первичной молекулы (диссоциация, изомеризация), а также процессы, инициируемые ее взаимодействием с окружающим веществом (широкое разнообразие би- и три-молекулярных элементарных реакций).

Образование и распад возбужденных состояний происходит вследствие безызлучательных и излучательных переходов и наглядно изображается на диаграмме энергетических уровней (см. рис. 5).

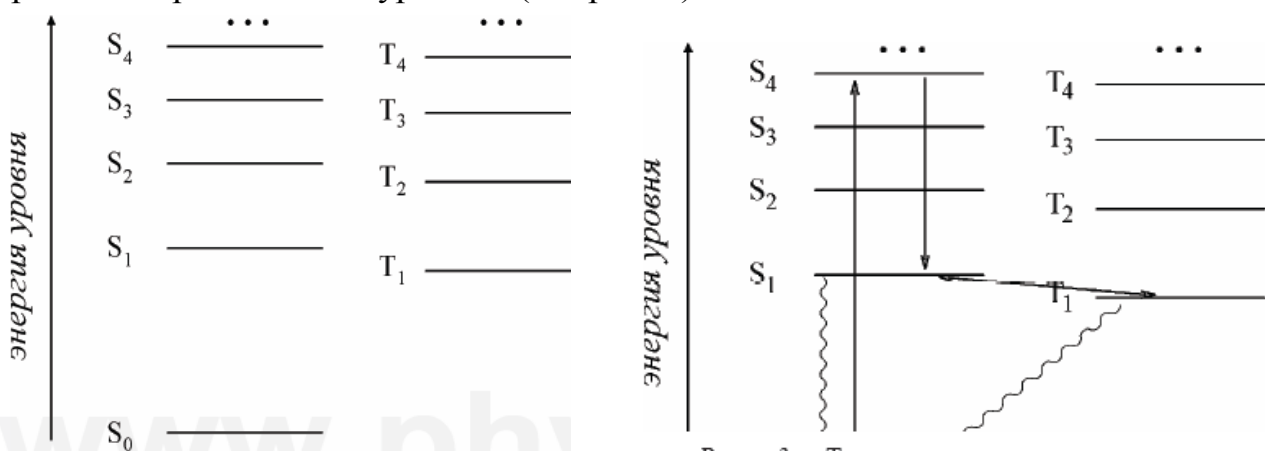


Рис. 4. Диаграмма энергетических уровней

Рис. 5. Типы переходов в электронно-возбужденной молекуле

Вероятности как излучательных, так и безызлучательных переходов можно

качественно оценить без точного расчета, основываясь на симметрии электронных, колебательных и спиновых волновых функций состояний, участвующих в переходе. Для этого используются так называемые **правила отбора**, определяющие условия, когда вероятность перехода отлична от нуля (переход «не запрещен»). Для целей этой работы важно, прежде всего, **спиновое правило отбора**, требующее сохранения при переходе мультиплетности состояния.

Фотовозбуждение. Из-за спинового правила отбора при поглощении фотона заселяются, главным образом, состояния **той же мультиплетности**, что и исходное, поскольку вероятности излучательных переходов в состояния иной мультиплетности на несколько порядков ниже. На рис. 5 фотовозбуждению соответствует переход $S_0 \rightarrow S_4$.

Безызлучательные переходы. Важной особенностью сложных молекул является существование быстрых безызлучательных переходов между возбужденными состояниями одинаковой мультиплетности – **внутренней конверсии**. При этом молекулы, оказавшиеся в результате поглощения фотона в более высоких возбужденных состояниях, весьма быстро (10^{-12} – 10^{-10} с) переходят в нижнее возбужденное состояние (см. рис. 5, переход $S_4 \rightarrow S_1$). Внутренняя конверсия из нижнего возбужденного состояния S_1 в основное S_0 происходит существенно медленно. Это приводит к тому, что значительная часть более медленных процессов протекает из нижнего возбужденного состояния (правило Каши) независимо от того, какое возбужденное состояние получается первоначально в результате поглощения фотона.

Состояния с иной мультиплетностью, чем исходное, заселяются, как правило, в результате безызлучательных переходов, сопровождающихся изменением спина, – **интеркомбинационной конверсии** (переход $S_1 \rightarrow T_1$). Такие переходы связаны со спин-орбитальным взаимодействием. Их вероятность сильно зависит от особенностей строения молекул (симметрии и типов возбужденных состояний) и увеличивается при наличии в молекуле тяжелых атомов.

4.6. Излучательные переходы

Для возбужденных частиц характерны также процессы с испусканием света, т. е. **люминесценция**. Она бывает двух типов: **флуоресценция** и **фосфоресценция**. Первый процесс разрешенный. На рис. 3 ему соответствует переход $S_1 \rightarrow S_0$, обозначенный волнистой линией. Флуоресценция – быстрый процесс с характерным временем 10^{-9} – 10^{-7} с. Фосфоресценция – запрещенный процесс, протекающий с невысокой вероятностью, может длиться значительно дольше (до 10^{-2} – 10^2 с). На рис. 3 это переход $T_1 \rightarrow T_0$. Важно, что для наблюдения фосфоресценции на практике необходимо подавить конкурирующие процессы, которые могут привести к безызлучательному гашению возбужденного состояния (тушению). Задача непростая, так как, обладая значительным излучательным временем жизни, триплетные состояния активно теряют свою энергию в различных столкновительных процессах. В растворах эти состояния дезактивируются растворенными молекулами с неспаренными электронами (например, кислородом) даже при очень низких концентрациях примесей. Поэтому фосфоресценцию конденсированных сред обычно изучают в твердой фазе.

4.7. Законы фотохимии

В фотохимии один моль квантов ($6,023 \times 10^{23}$) обозначают как 1 эйнштейн.

Количественной оценкой эффективности использования световой энергии в фотохимии является квантовый выход. Квантовый выход образования продукта фотохимической реакции определяется отношением количества образовавшегося продукта ΔN к количеству света, поглощенного исходным веществом ΔI_a

$$\Phi = \Delta N / \Delta I_a \quad (3)$$

Для жидких растворов ΔN измеряется, как правило, в молях (М), а интенсивность поглощенного света в эйнштейнах (Е).

Следует отметить, что величина квантового выхода в общем случае зависит от времени, в течение которого проводится измерение. В связи с этим более строгим является определение квантового выхода продукта фотохимической реакции как отношения скорости его образования W_R к скорости поглощения света $W_a = I_a$ в единицу времени

$$\Phi = W_R / W_a \quad (4)$$

Величина Φ называется дифференциальным квантовым выходом продукта фотореакции. Связь этой величины с интегральным квантовым выходом Φ_R

$$\Phi_R = \frac{1}{t} \int_0^t \Phi dt \quad (5)$$

Химическим выходом называется отношение количества образовавшегося продукта к количеству прореагировавшего исходного соединения. Следовательно, химический выход тем выше, чем выше селективность фотохимической реакции (квантовый выход при этом может быть невысоким).

Основополагающие для фотохимии принципы и закономерности сформулированы в виде ее основных законов:

1. Закон Гротгуса-Дрепера: Химические изменения в системе может вызывать только поглощаемый ею свет. Этот закон определяет необходимое, но не достаточное для протекания фотохимической реакции условие.
2. Закон Вант-Гоффа: Количество превратившегося в фотохимической реакции вещества пропорционально количеству поглощенной энергии света.
3. Закон Штарка-Эйнштейна (закон фотохимической эквивалентности) (1912): Каждый поглощенный квант света в первичном акте вызывает активацию только одной молекулы.

4.8. Принцип Франка-Кондона

Принцип Франка-Кондона состоит в том, что электронные переходы являются настолько быстрыми (10^{-14} - 10^{-15} с) по сравнению с движением ядер в молекуле (10^{-12} - 10^{-13} с), что за время электронного перехода относительное расположение ядер и их кинетическая энергия практически не изменяются. Отсюда следует, что переход можно представить вертикальной линией, соединяющей различные поверхности потенциальной энергии, причем наиболее вероятным окажется переход на тот колебательный уровень, который имеет тоже значение межъядерного расстояния в точке поворота колебаний. Только в том случае,

если равновесные межъядерные состояния в основном и возбужденном состояниях равны, то наиболее интенсивным является 0-0 переход.

В конденсированной фазе релаксация электронной и колебательной энергий возбужденных состояний является быстрым по сравнению с излучением процессом. Поэтому излучательный переход осуществляется с нулевого колебательного уровня самых нижних возбужденных состояний. На рис. 6 проиллюстрированы приведенные выше рассуждения и показано, что наиболее вероятными переходами являются 0-0 и 0-2 (поглощение) и 0→2 (испускание). Иные переходы менее вероятны, поскольку в них молекула должна мгновенно приобрести избыток кинетической энергии.

Общая форма полосы поглощения определяется принципом Франка-Кондона, а ее огибающая называется огибающей Франка-Кондона.

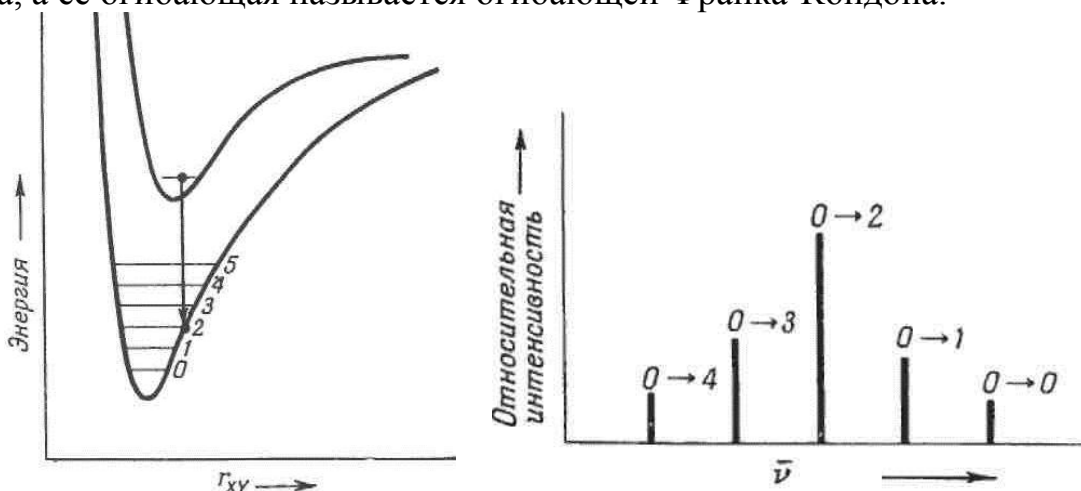


Рис. 6. Потенциальные кривые основного и возбужденного состояний двухатомной молекулы и распределение интенсивностей в спектре испускания

4.9. Реакции диссоциации молекулы

Рассмотрим реакцию диссоциации молекулы по одной из ее связей. В ходе диссоциации двухатомной молекулы можно ожидать образования либо двух незаряженных атомов либо двух ионов - катиона и аниона

Если потенциальная энергия двух разделенных ионов меньше, чем потенциальная энергия двух разделенных атомов, наблюдается гетеролитическая диссоциация. В противоположном случае происходит гомолитический разрыв связи. Гетеролитическая диссоциация не представляет интереса с точки зрения спиновой динамики, поскольку такая реакция связана с перемещением пары электронов, суммарный спин которой равен нулю. В случае гомолитической диссоциации происходит разделение пары электронов, которые составляли химическую связь, и образование двух атомов или радикалов. Для двухатомной молекулы этот процесс можно проиллюстрировать диаграммой (рис. 7).

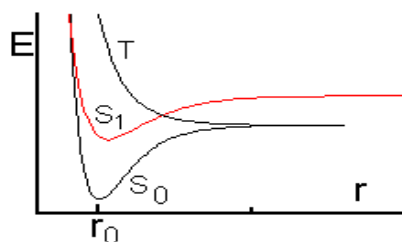


Рис. 7. Процесс гомолитической диссоциации для двухатомной молекулы.

На рисунке нижний по энергии терм соответствует паре электронов, находящихся на связывающей молекулярной орбитали и имеющих антипараллельные спины, т.е. суммарный спин системы в этом состоянии равен нулю (синглетное состояние). Диссоциативный терм представляет собой потенциальную энергию системы, в которой два электрона имеют параллельные спины. Суммарный спин системы равен 1 (триплетное состояние). В соответствии с запретом Паули, эти электроны находятся на различных молекулярных орбиталях.

Диссоциация из электронно-возбужденного состояния. Электронно-возбужденные состояния молекулы обычно лежат достаточно высоко по энергии. Поэтому термическое возбуждение молекул в электронно-возбужденные состояния может происходить только при высоких температурах. Обычно электронно-возбужденные состояния получают, используя нетермические источники энергии, чаще всего *свет*. Заселение возбужденных состояний молекулы при поглощении фотона с последующей реакцией диссоциации называют реакцией **фотодиссоциации**. Поверхности потенциальной энергии молекулы в возбужденных электронных состояниях значительно отличаются по топологии от поверхности потенциальной энергии основного состояния. Это различие является причиной неожиданных химических превращений, которые изучает фотохимия. Для нас сейчас важно, что энергия активации реакции диссоциации в возбужденном синглетном состоянии может оказаться достаточно малой. В ходе такой реакции также образуется радикальная пара в синглетном спиновом состоянии. Молекула в возбужденном синглетном состоянии может претерпеть внутреннюю спиновую конверсию с переходом в триплетное состояние. Вероятность такого перехода зависит от разности энергий этих состояний, перекрытия их волновых функций, а также от величины спин-орбитального взаимодействия. В некоторых молекулах заселение триплетного возбужденного состояния происходит с большой вероятностью, а в некоторых молекулах такой процесс практически запрещен. Триплетные возбужденные состояния также могут иметь небольшую энергию активации диссоциации. В случае реакции диссоциации из триплетного электронного состояния образуется пара радикалов с параллельными спинами, т.е. радикальная пара в триплетном состоянии.

В ходе реакции диссоциации, в зависимости от ее механизма, образуется пара радикалов или атомов либо в синглетном, либо в триплетном состоянии.

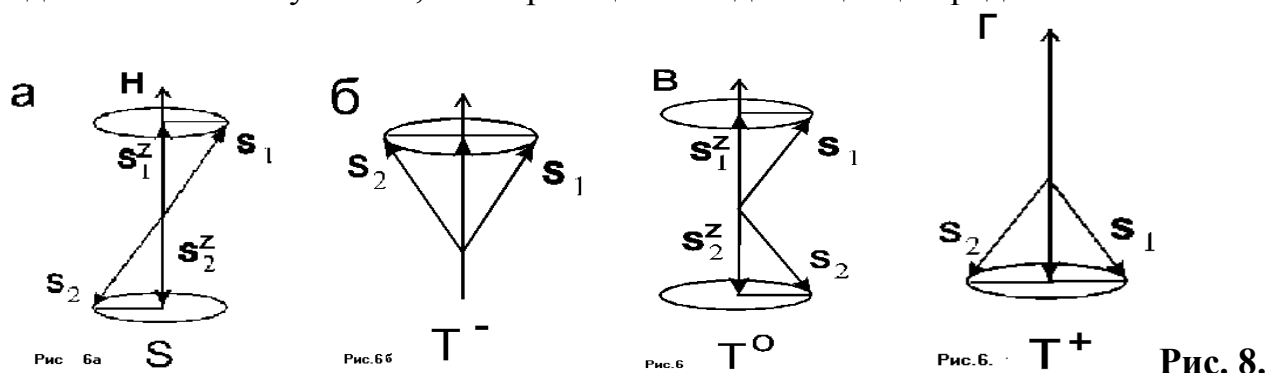
4.10. Рекомбинация двух радикалов

Если в такой реакции сталкивающиеся радикалы имеют антипараллельные спины (радикальная пара находится в синглетном суммарном состоянии), возможно образование химической связи. Такая реакция, как правило, протекает безактивационно, т.е. энергия активации реакции близка к нулю. Образующаяся молекула находится в основном электронном состоянии. Реакция протекает быстро и эффективно, если молекула имеет возможность отдать энергию, выделяющуюся при образовании связи, другим частицам или перераспределить ее между многими колебательными модами. Если сталкивающиеся радикалы

имеют параллельные спины (триплетное состояние радикальной пары), то молекула может образоваться только в триплетном, возбужденном состоянии. Поскольку такие состояния обычно лежат высоко по энергии, в подавляющем большинстве случаев реакция рекомбинации в триплетной паре невозможна.

Приведем реакцию рекомбинации радикалов, которые зарождаются по отдельности вдали друг от друга и реагируют при случайных столкновениях. В этом случае спиновое состояние пары сталкивающихся радикалов случайно. Радикальные пары, образующиеся в ходе случайных встреч, называются диффузионными радикальными парами. Часть таких пар находится в синглетном, а часть - в триплетном состоянии. Пусть рекомбинация радикалов происходит при наложенном на систему внешнем магнитном поле.

На рис. 8, а приведены схемы взаимодействия радикалов, проекции магнитного момента которых оказались при встрече направленными в различные стороны, причем прецессия этих радикалов происходит в противофазе. В этом случае как суммарный спин системы двух радикалов, так и суммарная проекция их магнитных моментов оказывается равной нулю (радикальная пара находится в синглетном состоянии, в котором возможна реакция рекомбинации). На рис. 8, б, в, г суммарный спин пары равен единице. На рис. 8, в проекции магнитных моментов радикалов направлены в различные стороны и суммарная проекция равна нулю. Однако прецессия спинов происходит синфазно, и, таким образом, суммарный спин системы равен 1. На рис. 8, б, проекции магнитных моментов обоих радикалов направлены по направлению внешнего магнитного поля, а на рис. 8, г - против внешнего поля. Таким образом, при случайной встрече радикалов реализуется один из четырех вариантов спинового состояния пары - синглетное состояние S ($s=0, m_s=0$) и три триплетных состояния T_+, T_0, T_- ($s=1, m_s = -1, 0, 1$). В результате только $1/4$ числа столкновений может привести к протеканию реакции рекомбинации, а $3/4$ числа столкновений могут привести только к протеканию других конкурирующих реакций - реакциям с растворителем, с радикальными ловушками, изомеризации или диссоциации радикала.



4.11. Молекулярная и спиновая динамика радикальных пар

Скорость изменения спинового состояния молекул и атомов принято характеризовать величинами τ_1 (время продольной релаксации или спин-решеточной релаксации) и τ_2 (время поперечной релаксации или спин-спиновой релаксации). Пусть в образце содержится ансамбль частиц со спином $1/2$. Два состояния, в которых может находиться каждая из этих частиц, показаны на рис. 3. В магнитном поле энергия этих состояний различна. Спины в образце

заселяют эти два состояния в соответствии с равновесным распределением. При этом разность равновесных заселенностей двух состояний характеризует намагниченность образца, вызванную внешним магнитным полем. С помощью внешнего воздействия переведем часть спинов в другое состояние и, таким образом, изменим намагниченность образца. Например, спины с проекцией магнитного момента, расположенной по направлению внешнего поля превратим в спины с проекцией магнитного момента, направленной против направления магнитного поля. Нарушенное распределение начнет релаксировать к равновесию. Такая релаксация называется продольной, поскольку она приводит в равновесие наведенную намагниченность образца вдоль направления внешнего поля. Этот процесс происходит путем переворота спинов. Избыточная энергия передается молекулам среды, окружающей спин.

Теперь представим себе, что весь ансамбль спинов, прецессирующих в одной и той же фазе. Такой образец выведен из равновесия, причем он имеет макроскопическую осциллирующую поперечную намагниченность. В ходе релаксации к равновесию спины, составляющие ансамбль, должны приобрести различную фазу прецессии, так чтобы суммарная поперечная намагниченность стала равной нулю. Это - процесс поперечной (спин-спиновой) релаксации. Времена магнитной релаксации τ_1 и τ_2 органических и значительной части неорганических радикалов лежат в интервале 10^{-5} - 10^{-8} с. Время столкновения двух молекул в газе не превышает времени одного колебания (менее 10^{-13} с). Таким образом, за время столкновения молекул в газе спиновое состояние пары реагентов измениться не успевает. В связи с этим рассмотрение спиновых явлений в газофазных реакциях ограничивается вычислением вероятности столкновения в нужном спиновом состоянии.

Для конденсированной (жидкой и твердой) фазы характерен так называемый клеточный эффект (рис. 9). Это явление заключается в том, что сталкивающаяся пара молекул реагентов находится в клетке молекул растворителя, которые удерживают эту пару вместе значительное время.

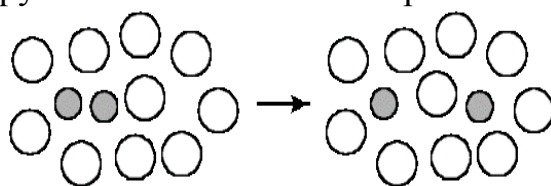


Рис. 9. Клеточный эффект.

В рамках теории Френкеля молекулы жидкости почти все время находятся вблизи узлов квазикристаллической решетки, совершая колебания с частотой $\sim 10^{13}$ с⁻¹. Иногда молекула жидкости перескакивает в соседний узел. В жидкости с вязкостью ~ 1 сП время оседлой жизни молекулы составляет 10^{-11} с. Это - оценка снизу времени жизни радикальной пары относительно выхода радикалов из клетки растворителя. Действительно, в результате такого скачка пара радикалов оказывается разделенной одним слоем молекул растворителя, т.е. радикалы находятся во второй координационной сфере друг друга. При случайных скачках молекула из второй координационной сферы с достаточно большой вероятностью снова придет в соприкосновение со своим партнером. Таким образом, действительное время жизни радикальной пары несколько больше,

чем время оседлой жизни молекулы растворителя. Еще больше это время становится, если учесть, что размеры реагирующих частиц обычно больше, чем размеры молекул растворителя, а частота скачков соответственно меньше. Введем обобщенное понятие клетки растворителя, как области пространства, внутри которого вероятность столкнуться для пары радикалов больше, чем вероятность их реакции с посторонними молекулами. Размер такой клетки для нейтральных радикалов оказывается порядка 1 нм (10 Е), а время жизни в такой клетке порядка 10^{-9} с. Очевидно, что время жизни пары относительно выхода из клетки растет, если увеличивается вязкость среды, достигая очень больших величин для радикальных пар в твердой матрице. Время жизни пары растет также в случае нахождения в клетке противоположно заряженных частиц, например, пары ион-радикалов, которые удерживаются в клетке кулоновским взаимодействием. Таким образом, в жидком растворителе у радикальной пары есть время для спиновой эволюции, т.е. для перехода из одного спинового состояния в другое. В обычных условиях это время невелико, однако изменяя условия эксперимента (вязкость и температуру), его можно сделать сколь угодно большим.

4.12. Скорость спиновой эволюции радикальных пар

Рассмотрим триплетную радикальную пару. Она может находиться в одном из трех своих спиновых состояний T^- , T^0 и T^+ . Как видно из рис. 10, для перехода из T^- и T^+ состояний в синглетное состояние необходимо, чтобы один из радикалов изменил направление проекции магнитного момента на противоположное, т.е. перевернулся. Этот процесс аналогичен процессам, отвечающим за спин-решеточную релаксацию. Для перехода из T_0 в синглетное состояние необходимо, чтобы синфазно прецессирующие спины превратились в прецессирующие в противофазе. Этот процесс, связанный с изменением фазы прецессирующего спина, аналогичен процессу спин-спиновой релаксации. Вообще говоря, для определения скорости триплет-синглетной эволюции необходимо учитывать вероятность всех трех переходов: $T^- \rightarrow S$, $T_0 \rightarrow S$ и $T^+ \rightarrow S$. Однако, наибольший вклад будет давать переход, при котором энергия системы изменяется меньше всего. В магнитном поле энергия T^- и T^+ состояний пропорциональна напряженности магнитного поля, а энергия состояний S и T_0 не зависит от напряженности поля. Качественно энергетическое расположение уровней в сильном магнитном поле показано на рис 10.

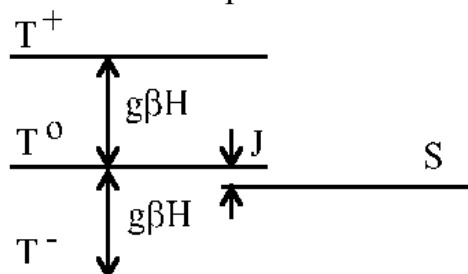


Рис. 10.

Наибольший вклад в процесс триплет-синглетной эволюции вносит процесс перехода из T_0 состояния, энергия которого отличается от энергии синглетного состояния на величину энергии обменного взаимодействия.

Из рис.11 видно, что для осуществления $T \rightarrow S$ перехода разность фаз между прецессирующими спинами должна достигнуть величины 180° . Такая раз-

ность фаз может накопиться, только если два спина будут прецессировать с различными частотами. Частота прецессии каждого спина соответствует частоте соответствующего ЭПР перехода

$$\omega_1 = \hbar^{-1} g_1 \beta H, \quad \omega_2 = \hbar^{-1} g_2 \beta H, \quad (6)$$

где ω_1 и ω_2 - частоты прецессии первого и второго спинов, β - магнетон Бора, g_1 и g_2 - g-факторы двух радикалов.

Отсюда время триплет-синглетной эволюции составляет

$$\tau_{TS} = \frac{\pi}{\omega_1 - \omega_2} = \frac{\hbar\pi}{(g_1 - g_2)\beta H}. \quad (7)$$

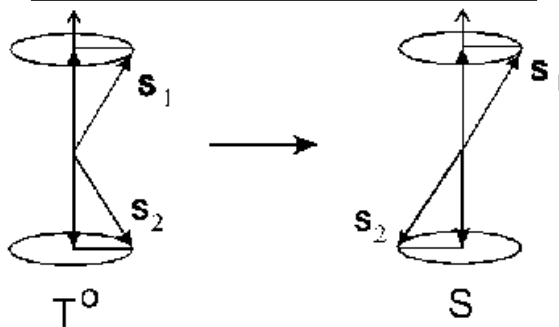


Рис. 11.

Таким образом, скорость триплетного перехода тем больше, чем больше разность g-факторов радикалов в радикальной паре. Такой механизм спиновой эволюции называется g-механизмом. Из приведенной формулы также видно, что скорость спиновой эволюции зависит от напряженности магнитного поля. С учетом возможности спиновой конверсии всех трех триплетных спиновых состояний эта зависимость имеет более сложный характер, чем это предполагает формула (7). Однако, можно сказать, что магнитное поле способно изменить направление химических превращений, которые определяются спиновым состоянием реагентов. Это качественное рассмотрение объясняет, каким образом магнитные воздействия, энергия которых много меньше энергии теплового движения и, тем более, меньше энергетических характеристик химических связей, тем не менее способно влиять на химические реакции.

Кроме Δg -механизма известен еще один не менее важный механизм, приводящий к изменению скорости прецессии спинов. Это механизм сверхтонкого взаимодействия (СТВ-механизм). Этот механизм может играть роль, если радикалы в радикальной паре имеют в своей структуре магнитные ядра. Действительно, магнитное ядро создает дополнительное магнитное поле на неспаренном электроны. Энергия электронного спина или, что то же, частота его прецессии меняется вследствие наложения этого дополнительного поля. Пусть один из радикалов пары имеет в своей структуре протон - магнитное ядро с ядерным спином 1/2. При обычных температурах у половины таких радикалов проекция магнитного момента ядра направлена по направлению внешнего магнитного поля, а у половины радикалов - против этого направления. Частота прецессии для этих радикалов будет составлять:

$$\omega_1' = \hbar^{-1} (g_1 \beta H + 0,5a), \quad \omega_1'' = \hbar^{-1} (g_1 \beta H - 0,5a) \quad (8)$$

где a - энергия сверхтонкого взаимодействия.

Разность частот прецессии, приводящая к спиновой конверсии составит:

$$\omega_1 - \omega_2 = \hbar^{-1}(g_1\beta H - g_2\beta H \pm 0,5a) = \hbar^{-1}(\Delta g\beta H \pm 0,5a). \quad (9)$$

Таким образом, в такой радикальной паре скорость спиновой конверсии определяется одновременно g- и СТВ- механизмами. Видно, что она зависит от направления ядерного спина в магнитном поле (знаки “+” и “-“ в формуле 9). Из формулы (9) следуют два наиболее ярких спиновых эффекта в химии - *магнитный изотопный эффект* и *эффект спиновой поляризации ядер*.