

## Počet atomů a molekul v monomolekulární vrstvě

$$\vartheta = \frac{N_1}{N_{1p}} \Rightarrow N_1 = \vartheta N_{1p}$$

$\vartheta$  je stupeň pokrytí

$$\nu_1 = \frac{1}{4} n v_a$$

$$\nu_{1ef} = \gamma \nu_1 = \gamma \frac{1}{4} n v_a$$

$\gamma$  je koeficient ulpění

$$v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8kN_a}{\pi}} \sqrt{\frac{T}{M_0}}$$

$$\nu_{1ef} = \gamma \frac{1}{4} \frac{P}{kT} \sqrt{\frac{8kN_a}{\pi}} \sqrt{\frac{T}{M_0}} = \sqrt{\frac{N_a}{2k\pi}} \frac{P\gamma}{\sqrt{TM_0}}$$

$$\nu_{1ef} = \sqrt{\frac{N_a}{2k\pi}} \frac{P\gamma}{\sqrt{TM_0}}$$

počet molekul, které ulpí na jednotce povrchu za 1s

## Adsorpční proud a rychlost

$$I = kT\nu_1$$

adsorpční proud na plochu A:

$$I_{ad} = kT\nu_{1ef} = \sqrt{\frac{N_a k}{2\pi}} \sqrt{\frac{T}{M_0}} P \gamma A$$

adsorpční rychlost :

$$S = \frac{I_{ad}}{P} = \sqrt{\frac{N_a k}{2\pi}} \sqrt{\frac{T}{M_0}} \gamma A$$

## *Doba pobytu molekuly na povrchu*

$$t_p = t_{p0} \exp\left(\frac{W_{des}}{RT_s}\right)$$

$W_{des}$  - vazbová energie (desorpční energie)  $Jmol^{-1}$

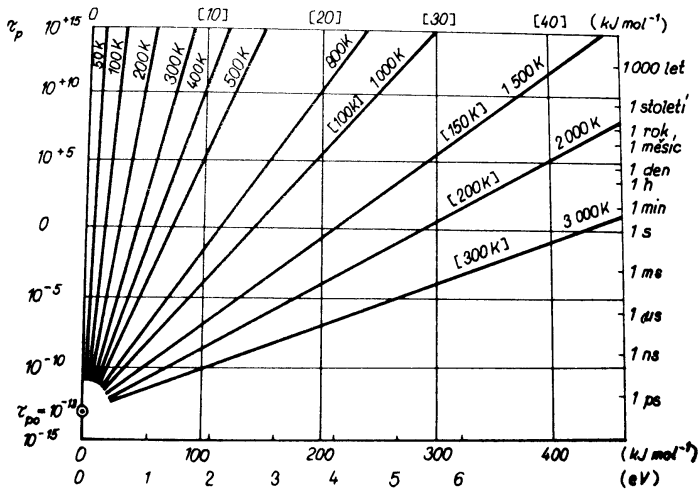
$R = 8314 Jmol^{-1}K^{-1}$

$T_s$  - teplota povrchu

$t_{p0}$  - nejmenší možná doba pobytu molekuly na povrchu, závisí na druhu molekul a vlastnostech povrchu i na teplotě povrchu, může mít hodnoty z intervalu  $10^{-12} - 10^{-4} s$

inertní plyny na grafitu  $\sim 8 \times 10^{-13} s$

inertní plyny na skle  $\sim 0.2 \times 10^{-13} s$



## *Souvislost doby pobytu molekul na povrchu s tlakem*

Dva mezní případy:

- $T_s = 0$  s,  $P = 0$  Pa, žádné volné molekuly, doba pobytu nekonečně velká
- $T_s$  velmi vysoká,  $P = nkT$ , žádné vázané molekuly  $t_p \rightarrow 0$  K

V reálném systému po určité době nastane rovnováha mezi plynem adsorbovaným na povrchu a plynem volným v objemu reaktoru.

## *Doba úplného pokrytí povrchu monomolekulární vrstvou*

$$\tau_p = \frac{N_{1p}}{\nu_{1ef}}$$

pro orientační výpočty  $N_{1p} = 0.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

$$\tau_p = N_{1p} \sqrt{\frac{2k\pi}{N_a}} \sqrt{TM_0} \frac{1}{P\gamma}$$

Pro  $M_0 = 30$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\gamma = 0.5$ ,  $P = 10^{-10} \text{ Pa}$  je doba pokrytí

$$\tau_p = 1.14 \times 10^8 \text{ s} \sim 3.6 \text{ let}$$

## *Povrch vakuově čistý*

Obvykle se považuje povrch za čistý, pokud je stupeň pokrytí menší než 0,1.

Pro fyzikální a technologické procesy a experimenty potřebujeme vyrobit a udržet po dostatečně dlouhou dobu čistý povrch.

Vytvoření čistého povrchu:

- zahřátí na vysokou teplotu
- rozštípnutí monokrystalu
- napaření vrstvy materiálu
- bombardování povrchu ionty, nebo elektrony



## *Desorpce plynu*

Intenzita tepelných kmitů částic pevné látky roste s teplotou. Molekuly plynu vázané na povrchu se proto mohou uvolňovat. Pro desorpci inertních plynů stačí nižší teplota. Desorpci chemicky aktivních plynů (vázaných chemisorpcí) je obtížná i při vysokých teplotách.

Pro vysoko-vakuovou techniku:

- odplyňování - vysoká teplota
- udržení nízkého tlaku - nízká teplota

## Počet desorbovaných molekúl plynu

$$\nu_{1des} = \frac{dN}{d\tau} = \frac{N}{\tau_p} = \frac{N_1}{\tau_{p0}} \exp\left(-\frac{H_{des}}{RT_s}\right)$$

$N_1$  - je celkový počet molekúl na povrchu

## *Rovnováha mezi adsorpcí a desorpcí*

$$\nu_{1ads} = \nu_{1des}$$

$$\sqrt{\frac{N_a}{2k\pi}} \frac{P\gamma}{\sqrt{TM_0}} = \frac{N_1}{\tau_{p0}} \exp\left(-\frac{H_{des}}{RT_s}\right)$$

$$N_1 = \sqrt{\frac{N_a}{2k\pi}} \tau_{p0} \frac{P\gamma}{\sqrt{TM_0}} \exp\left(\frac{H_{des}}{RT_s}\right)$$

## Vypařovací teplo

energie potřebná k přeměně jednotky hmotnosti látky při teplotě  $T$  na nasycenou páru stejné teploty.

Je-li v systému o objemu  $V$  (bez přítomnosti plynu) 1 g látky při teplotě  $T$ , vzroste tlak o  $dP$  při vzrůstu teploty o  $dT$

$$\frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} \Rightarrow P = T \frac{dP}{dT}$$

$$PV = VT \frac{dP}{dT} = W_{\text{vyp}}$$

## Tlak nasycených par

stavová rovnice pro plyn  $V = R \frac{T}{P}$

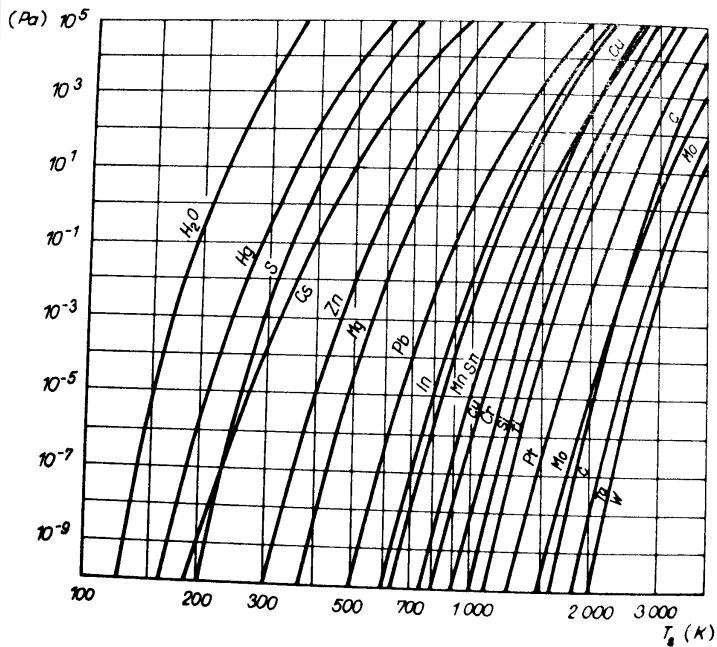
$$W_{\text{vyp}} = R \frac{T^2}{P} \frac{dP}{dT} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{W_{\text{vyp}}}{RT^2} dT$$

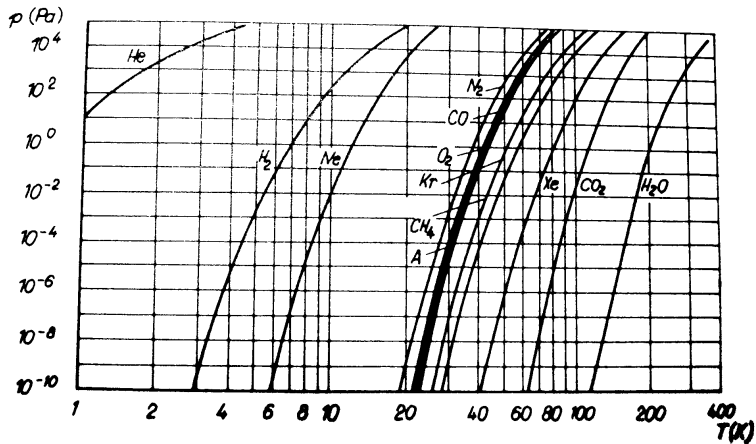
$$\ln P = -\frac{W_{\text{vyp}}}{R} \frac{1}{T} + \text{konst}$$

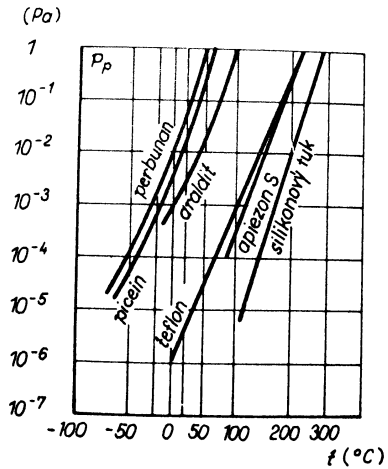
$$\ln P = A - \frac{B}{T_s}$$

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{W_{\text{vyp}}}{RT}\right)$$

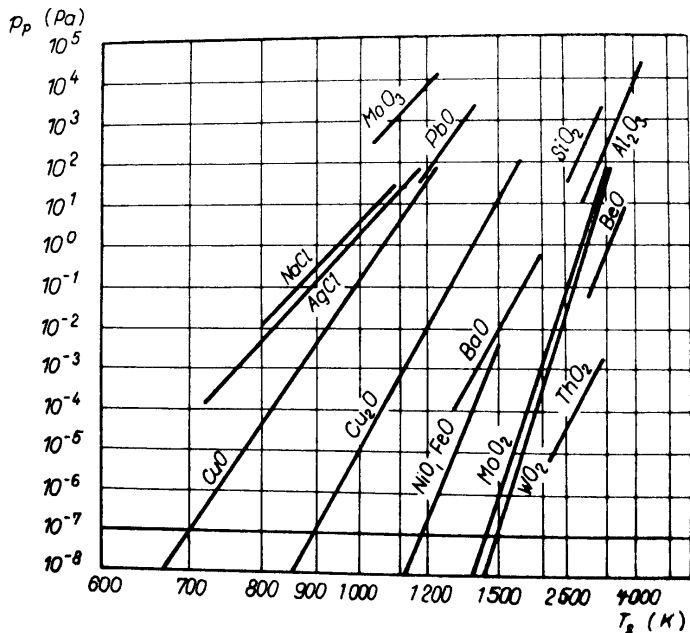
$P_0$  je tlak nasycené páry pro  $T \rightarrow \infty$











Tenze vodní páry a Hg:

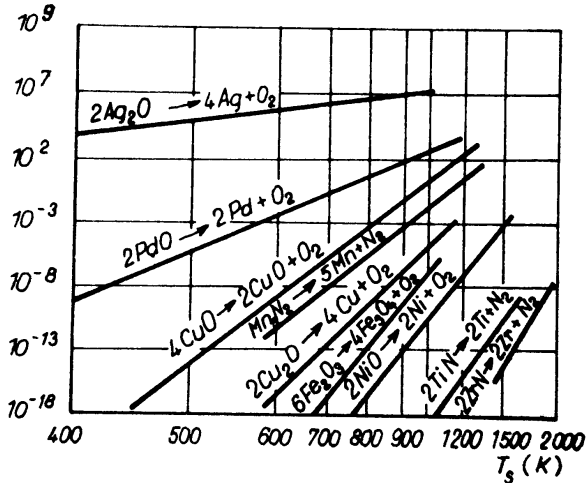
$T$ [K]	$P_{H_2O}$ [Pa]	$P_{Hg}$ [Pa]
90	$10^{-20}$	$10^{-25}$
120	$1 \times 10^{-12}$	$4 \times 10^{-16}$
173	$1.3 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-9}$
233	13.3	$2.7 \times 10^{-4}$
273	613	$2.7 \times 10^{-2}$
303	4266	$4 \times 10^{-1}$

## *Význam sorpce a desorpce pro vakuovou techniku*

Chceme-li, aby počet molekul na povrchu stěn vakuového systému zůstal co nejmenší, je nutné při dostatečně malém tlaku zajistit co možná největší teplotu desorbujícího povrchu a to tím vyšší čím vyšší je vazbová energie adsorbovaného plynu.

Chceme-li udržet vysoké vakuum v již odplyněné aparatuře, je nutné udržovat teplotu povrchu stěn na nejnižší možné hodnotě.

$P_{\text{dis } O_2, N_2}$  (Pa)



## *Plyny v pevných látkách*

- atomární stav ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  v kovech a polovodičích)
- molekulární stav ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  v sklech a polymerech)
- volný stav
- chemicky vázaný stav

I když jsou stěny bez pórů a štěrbin může nastat pronikání plynů přes stěnu. Týká se to především He, tento proces je velmi pomalý. Př. Vysílací elektronky - postupné zvyšování napětí a proudu a tím nastane pohlcení iontů do materiálu.

## *Rozpouštění plynů v pevných látkách*

koeficient rozpustnosti

Pro atomární plyny v kovech a molekulární plyny ve skle, když nenastává disociace molekul, platí Henryův zákon

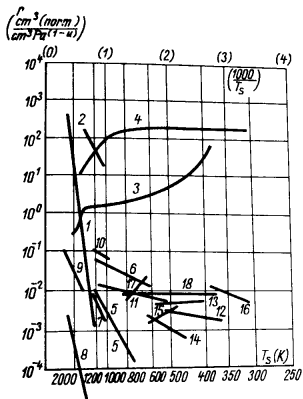
$$n_r = r_1 P$$

Pro dvouatomární molekulární plyny v kovech, když nastává disociace molekul, pak platí Sievertsův zákon

$$n_r = r_2 \sqrt{P}$$

v obecném případě

$$n_r = r P^u, u = 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \dots; r = r_0 \exp\left(-\frac{H_{ar}}{RT_s}\right)$$



Obr. 3.19. Závislost koeficientu rozpustnosti  $r$  na teplotě  $T$  (podle Waldschmidta, 1954; Dushmana a Laffertyho, 1962; Moorea a Unterwalda, 1964; Rogerse, 1954; Leibyho a Chena, 1960; Eschbacha, 1960; Barrera, 1961)

*Plyny v kovech*  $\left[ u = \frac{1}{2}, r = \left( \frac{\text{cm}^3 (\text{norm})}{\text{cm}^3 \text{Pa}^{\frac{1}{2}}} \right) \right]$ : 1 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{W}$ ; 2 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Mo}$ ; 3 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Pd}$ ;  
 4 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Ti}$ ; 5 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}$ ; 6 -  $\text{H}_2 \rightarrow$  nerezavějící ocel; 7 -  $\text{N}_2 \rightarrow \text{Fe}$ ; 8 -  $\text{N}_2 \rightarrow \text{W}$ ;  
 9 -  $\text{N}_2 \rightarrow \text{Mo}$

*Plyny ve sklech*  $\left[ u = 1, r = \left( \frac{\text{cm}^3 (\text{norm})}{\text{cm}^3 \text{Pa}^0} \right) \right]$ : 11 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ ; 12 -  $\text{H}_2 \rightarrow$  sklo 12;  
 13 -  $\text{H}_2 \rightarrow$  sklo 13; 14 -  $\text{H}_2 \rightarrow$  sklo 14; 15 -  $\text{H}_2 \rightarrow$  sklo 15; 16 -  $\text{He} \rightarrow$  sklo 16 (vycor);  
 17 -  $\text{H}_2 \rightarrow$  sklo 16 (vycor); 18 -  $\text{He} \rightarrow$  sklo 17 (pyrex 7740)