

Počet atomů a molekul v monomolekulární vrstvě

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

ϑ je stupeň pokrytí

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

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

γ 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) $Jmol^{-1}$

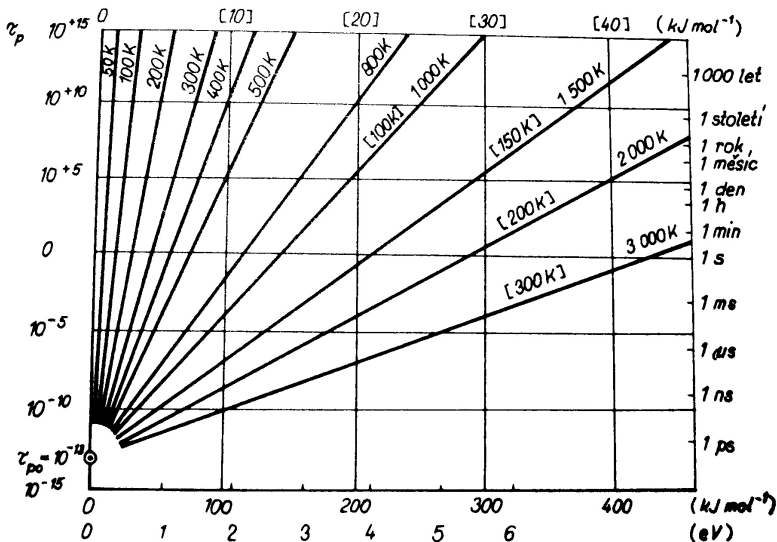
$R = 8314 Jmol^{-1}K^{-1}$

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 $10^{-13} - 10^{-4}s$

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

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



Zavislost doby pobytu na teplotě povrchu

Souvislost doby pobytu molekul na povrchu s tlakem

Dva mezní případy:

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

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 molekul plynu

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

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 $V = R \frac{T}{P}$

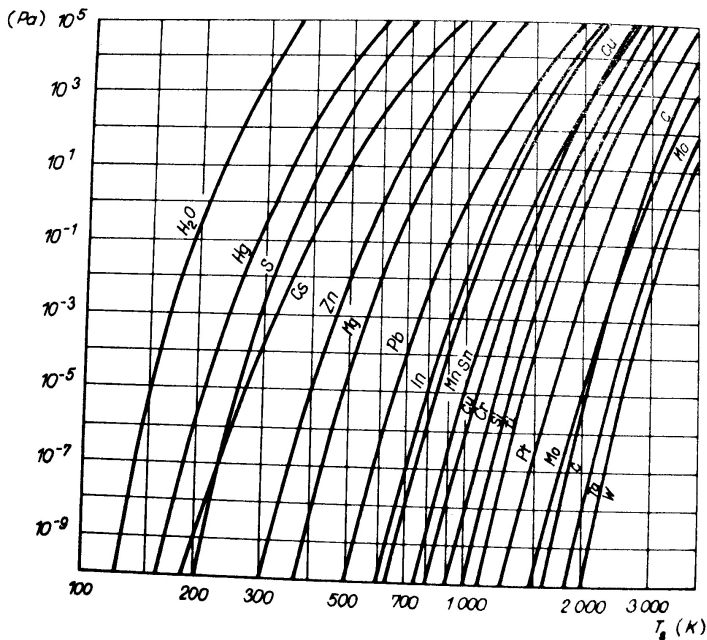
$$W_{\text{vyp}} = R \frac{T^2}{P} \frac{dP}{dT} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{W_{\text{vyp}}}{RT^2} dT$$

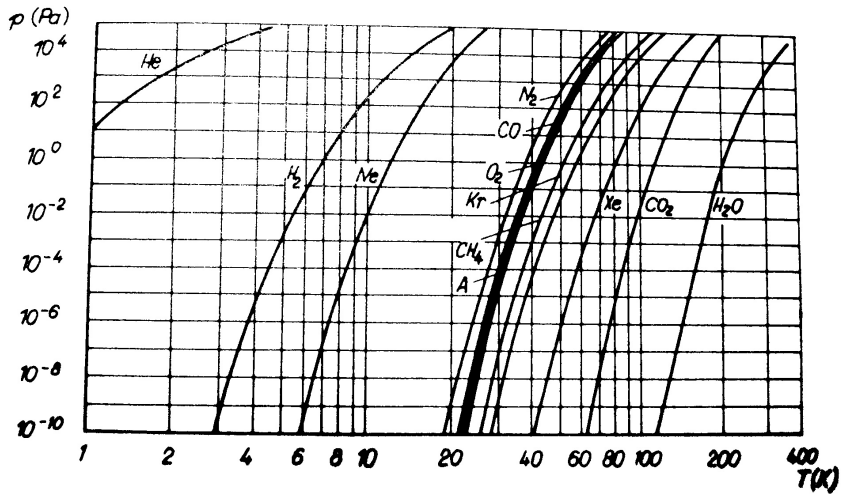
$$\ln P = -\frac{W_{\text{vyp}}}{R} \frac{1}{T} + \text{konst}$$

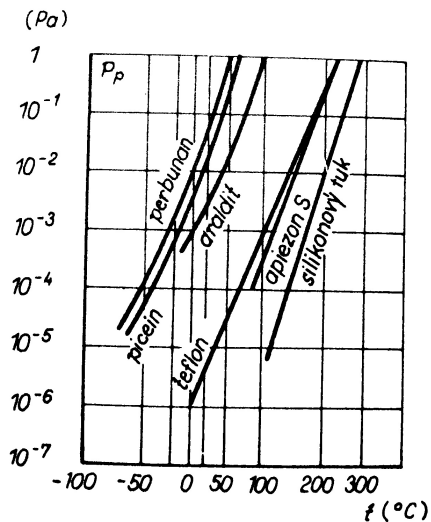
$$\ln P = A - \frac{B}{T_s}$$

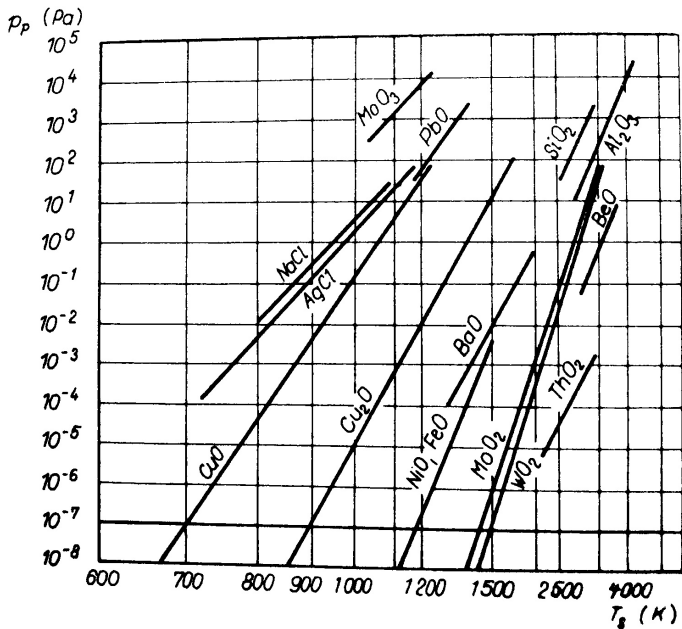
$$P = P_0 \exp\left(-\frac{W_{\text{vyp}}}{RT}\right)$$

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









Tenze vodní páry a Hg:

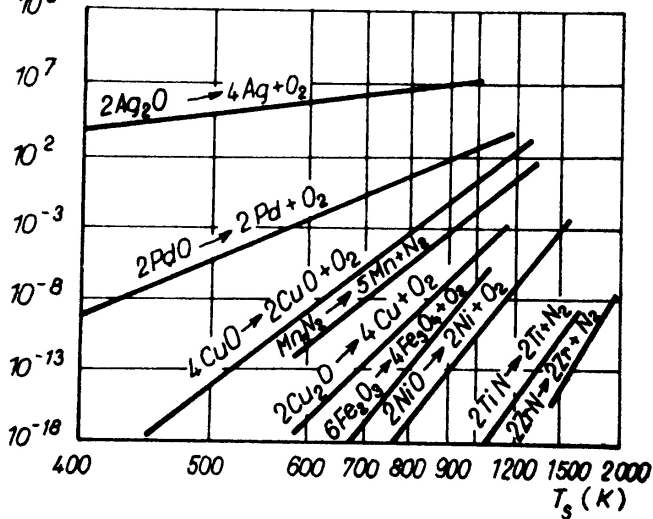
T[K]	P_{H_2O} [Pa]	P_{Hg} [Pa]
90	10^{-20}	10^{-25}
120	1×10^{-12}	4×10^{-16}
173	1.3×10^{-3}	3.2×10^{-9}
233	13.3	2.7×10^{-4}
273	613	2.7×10^{-2}
303	4266	4×10^{-1}

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 co nejnižší možné hodnotě.

$p_{\text{dis } O_2, N_2} \text{ (Pa)}$
 10^9



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

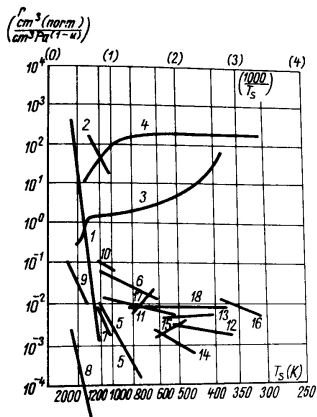
$$n_r = r_1 P$$

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 Unterwolda, 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)