

Specifické povrchové jevy

Popíšeme zde dva zajímavé a důležité povrchové jevy, které se uplatňují ve vakuových systémech - migraci molekul a kapilární kondenzaci.

1. Migrace molekul

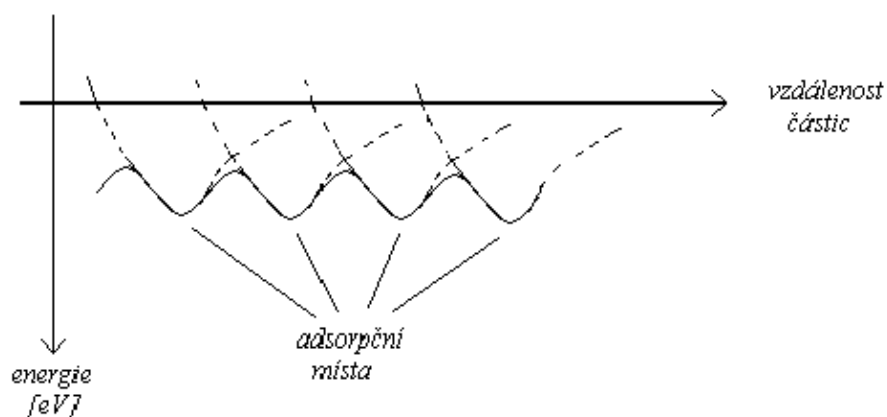
Víme, že polohu vázané částice určuje minimum křivky její potenciální energie. Při adsorpci molekuly na povrchu je pak molekula vázána k určité částici povrchu a příslušné minimum potenciální energie se označuje jako tzv. **adsorpční místo**.

Povrch pevné látky ovšem tvoří velké množství částic, každá z nich může vázat nějakou molekulu plynu a má tedy svoji příslušnou křivku potenciální energie výsledný celkový průběh potenciální energie na povrchu je pak dán součtem také velkého množství těchto jednotlivých křivek (viz obr.)

Jak vidíme, na povrchu tak vzniká velký počet adsorpčních míst oddělených potenciálními barierami, které jsou **výrazně menší** než hloubka potenciálové jámy, tj. než vazební energie daného adsorpčního místa :

$$\Delta\varepsilon < \varepsilon_0$$

Právě tato místa jsou při adsorpci obsazována molekulami plynu, při neúplné monomolekulární vrstvě zůstává samozřejmě část adsorpčních míst neobsazená .



Stejně jako částice povrchu, i adsorbované molekuly kmitají (konají tepelné kmity) a to všemi možnými směry. Podle své aktuální kinetické energie může tedy konkrétní molekula jak opustit povrch (desorbovat), tak i překonat potenciální bariéru a **přejít na vedlejší adsorpční místo** (je-li volné). K tomuto přechodu potřebuje ovšem energii větší než výška potenciálové bariéry $\Delta\varepsilon$ (osa y je rovnoběžná s povrchem) :

$$\frac{1}{2}mv_y^2 \geq \Delta\varepsilon$$

Pak lze provést formálně stejné výpočty jako při stanovení desorpčního toku a integrací Maxwell-Boltzmannova rozdělení pro všechny y-ové složky rychlosti od příslušné v_{y0} do ∞ stanovit počet částic, které přejdou na jiné adsorpční místo a analogicky k době pobytu molekuly na stěně τ , můžeme vyjádřit dobu pobytu τ_m molekuly na jednom adsorpčním místě :

$$\tau_m = \tau_o \cdot e^{-\frac{\Delta Q}{RT}}$$

dobu pobytu molekuly na adsorpčním místě

Z důvodu exponenciální funkce je zřejmě τ_m mnohonásobně menší než τ , samozřejmě v závislosti na teplotě T :

$$\tau_m \ll \tau$$

Můžeme proto usoudit, že nežli molekula opustí povrch (desorbuje), tak vykoná velmi mnoho přeskoků na vedlejší volná adsorpční místa.

Pohyb molekul na povrchu je přitom neuspořádaný, stejně jako pohyb molekul v plynu a protože molekuly adsorbované na povrchu jsou vlastně příměsí k částicím povrchu, můžeme tento pohyb (v nerovnovážném stavu) označit jako difúzi ve dvojrozměrném prostoru - tzv. *migrace molekul*.

Pro migrační tok platí analogická rovnice jako pro difúzní tok – děje se vždy proti gradientu (povrchové) koncentrace :

$$\vec{j}_{dif} = -D \cdot grad n_s$$

hustota migračního proudu

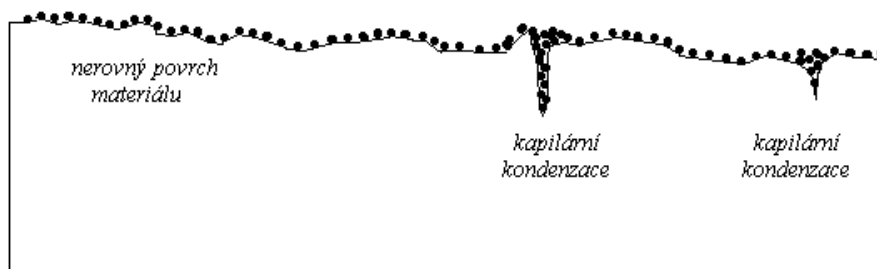
Nežádoucí důsledek migrace molekul ve vakuových systémech :

Olejoyé páry z difúzní vývěvy migrují po stěnách potrubí do čerpaného systému. Chlazením stěny je možné zvýšit dobu pobytu molekul na adsorpčních místech a tak zpomalit jejich pohyb po stěně potrubí - tedy jejich migraci.

U rtuti (dřívější náplň difúzních vývěv) to bylo účinné, dnes se většinou používá olejů - a snížení teploty stěny je málo účinné (olej má velké a dlouhé molekuly).

2. Kapilární kondenzace

Tento jev nastává při vyšším tlaku na nerovném povrchu pevné látky, s mnoha póry a trhlkami, které se při vyšším tlaku celé zaplňují kondenzátem – přitom se uplatňuje povrchové napětí a vytváří se meniskus jako v kapiláře (viz obr.).



Povrchové napětí zvyšuje přitažlivé síly v pórech a trhlinách a zvětšuje tím vazební energii a adsorpční teplo - dochází tedy k vyšší adsorpci molekul, než by tomu bylo na rovném povrchu.

Praktické důsledky tohoto jevu jsou pozitivní i negativní:

1) Negativní důsledky kapilární kondenzace :

Kapilární kondenzace ztěžuje odplyňování – tj. desorpci povrchů ve vakuových systémech, neboť na povrchu pevné látky jsou vždy nějaké nerovnosti a trhlinky, vzniklé při opracování. Proto se stěny ultravakuových aparatur v konečné fázi často otryskávají kuličkami pro zarovnání a udusání povrchu (pro nerezové povrchy jsou vhodné sklenění kuličky průměru 0,1 mm).

Pozn. : Při provozu vakuových depozičních aparatur se stěny komor pokrývají deponovanými látkami, důsledkem pravidelného zavzdušňování při otevírání aparatur a střídání deponovaných látek, vznikají často porézní struktury prosycené plyny a velmi se tím zhoršuje odplyňování aparatury a zvyšuje se mezní tlak.

Je proto nutné pravidelné čištění depozičních aparatur, případně používání vnitřních krycích plechů, či alespoň provizorního zakrývání exponovaných částí (například alobalem).

2) Praktické využití kapilární kondenzace :

Kapilární kondenzace zvyšuje adsorpční schopnost pevných porézních látek - **technických adsorbentů**, které v různých technologických procesech slouží k separaci složek z kapalných nebo plynných směsí. Adsorbenty se obvykle vyrábějí ve formě kuliček, tyčinek, nebo úlomků s velikostí 0,5 až 10 mm. Nejčastěji používané adsorbenty jsou :

- **aktivní uhlí** (výroba z uhlí, dřeva, kokosových skořápek, má pórovitou strukturu s velikostí pórů až minimálně 1 nm (hranice pro tzv. mikropóry), 1g aktivního uhlí má adsorpční povrch 800 až 2 000 m² !!)
- **syntetické zeolity** (syntetické aluminosilikáty, tzv. **molekulová síta** - mají kanály a komůrky přesných tvarů, průměr kanálků zeolitových struktur má velikost od 2 do 9 Å (pod 1 nm), 1g má adsorpční povrch asi 400 až 700 m²)
- **silikagel** (pórovitá forma SiO₂, póry od 2 nm výše, až 800 m² /g, používá se k pohlcování vlhkosti, regeneruje se ohřevem na 150°C (lze až 400°C), je netoxický a nehořlavý)

Ve vakuové technice se technické adsorbenty používají jako pracovní náplň :

- *kryosorpčních vývěv*
- *lapačů par*

Lapače par jsou pomocné prostředky při čerpání vakuových systémů, zachytávají nežádoucí částice (páry vody, oleje a jiných kapalin, korozivní částice, apod.).

Lapače par se umisťují na :

- vstupu vývěv (jako ochrana vývěvy proti nepříznivým účinkům těchto látek - například koroze povrchů vývěvy, také proti kondenzaci kapaliny uvnitř vývěvy, případně se využijí na ochranu vakuového systému před parami pracovní kapaliny vývěvy)
- nebo i na výstupu vývěvy do atmosféry (ochrana životního prostředí).