

дают сказанное выше. Таким образом, в пределе сильной нелинейности  $|y| \rightarrow \infty$  в переменных  $I_3, I_4$  несмотря на существование многозначных решений, бистабильность отсутствует. Появления бистабильных решений можно ожидать при умеренных значениях  $|y| \gtrsim \pi$ , когда, например, в области малых значений  $I_4$  наряду с ветвями 1 (рисунок, а) или 3 (рисунок, б, в) становятся устойчивыми также нижние части ветвей 3 (рисунок, а) или 2 (рисунок, б, в).

#### Л и т е р а т у р а

- [1] K w o n g S.K., Y a r i v A. // Opt. Lett. 1986. V. 11. P. 377.
- [2] С и л и н В.П., Т и х о н ч у к В.Т., Ч е г о т о в М.В. // Физика плазмы. 1986. Т. 12. С. 350.
- [3] G a u t h i e r D.J., N a r u m P., B o y d R.W. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1640.
- [4] О д у л о в С.Г., С т у р м а н Б.И. // ЖЭТФ, 1987. Т. 92. С. 2016.
- [5] S h a w K.D., C r o n i n - G o l o m b M. // Opt. Commun. 1988. V. 65. P. 301.

Физический институт  
им. П.Н. Лебедева АН СССР,  
Москва

Поступило в Редакцию  
18 сентября 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 3

12 февраля 1989 г.

01; 03

#### НОВЫЙ МЕХАНИЗМ МАССОПЕРЕНОСА В СИСТЕМЕ ГАЗ-АДСОРБАТ-ТВЕРДОЕ ТЕЛО

А.В. П р о с я н о в, В.Д. Б о р м а н,  
С.Ю. К р ы л о в, Б.И. Н и к о л а е в

Хотя неравновесные явления в газах, в частности, течение газов в каналах, считаются в принципе понятными, в литературе имеется целый ряд экспериментальных данных, необъяснимых с микроскопической точки зрения. В частности, для физически адсорбирующихся газов, когда при течении в мелкопористых фильтрах восстанавливаемые из эксперимента [1] значения активационного барьера поверхностной диффузии ( $\mathcal{E}$ ) оказывались неразумно большими (порядка энергии активации десорбции), что противоречит результатам прямых исследований [2] поверхностного переноса. К тому же, значения  $\mathcal{E}$  получались разными для фильтров из одинакового материала, но с разным средним диаметром пор. Как было недавно

обнаружено [3], аналогичные особенности оказываются характерными и для течения газов в полимерных ядерных фильтрах с почти идеальными цилиндрическими каналами. В совокупности все эти противоречия указывают на возможное проявление неизвестной ранее фундаментальной особенности системы газ-адсорбат-твердое тело.

Обратим внимание на то, что под адсорбцией всегда понимается захват частиц в потенциальную яму на поверхности (см. рис. 1), а частицы „над ямой“, находящиеся в несвязанных состояниях в области действия поверхностных сил, игнорируются.

Действительно, если глубина потенциальной ямы  $V_m > T$ , число таких частиц мало ( $\sim \exp[-V_m/T]$ )

по сравнению с адсорбированными и к заметным микроскопическим следствиям они приводить не должны. Ниже мы покажем, что несвязанные молекулы в определенных условиях могут принципиальным образом влиять на процессы переноса. В частности, возникает связанный с ними новый вклад в поток частиц вдоль поверхности, сильно меняющий его зависимость от температуры, геометрии системы и снимающий упомянутые выше противоречия.

Введем кинетическое уравнение для функции распределения ( $\rho$ ) всех частиц в области действия поверхностных сил. Опуская процедуру его обоснования до подробной публикации [4], отметим, что оно получается при усреднении по нормальной координате  $z$  в области  $0 < z < L$  (см. рис. 1) точного уравнения для одночастичной функции распределения и имеет вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho}{\partial y} = -(\rho - \rho_0) z^{-1} + \theta(E_z) \frac{\xi}{L} (f^{\pm} - \rho). \quad (1)$$

Здесь  $\rho = \rho(x, y, v_x, v_y, E_z)$ ,  $\vec{v}$  - скорость частицы,  $E_z = \frac{mv_z^2}{2} + V_z$  - усредненный по тепловым колебаниям атомов потенциал взаимодействия молекулы с твердым телом, поверхность которого при  $T = 0$  предполагается гладкой,  $\xi^2 = \frac{2E_z}{m}$ ,  $\rho_0$  - равновесное распределение,  $f^{\pm} = f|_{z=L}$ ,  $v_z \geq 0$ ,  $f$  - функция распределения газа ( $z \geq L$ ),

$\theta(\alpha) = 1$  ( $\alpha \geq 0$ ),  $0$  ( $\alpha < 0$ ). Второй член в правой части (1) описывает приход и уход частиц с  $E_z > 0$  из поверхностной фазы в газ; частота ухода  $\xi/L$  определяется просто временем свободного

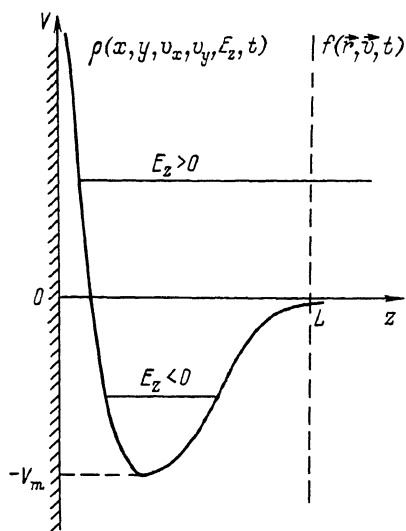


Рис. 1.

пролета частицей области взаимодействия. Отметим, что корректный учет „взаимодействия“ между ансамблем поверхностных частиц ( $z < L$ ) и газом ( $z \geq L$ ), которое описывается вторым членом в (1), принципиально отличает полученное уравнение от кинетических уравнений, использовавшихся ранее при анализе различных неравновесных явлений в адсорбате. Первый член в правой части (1) – интеграл „столкновений“ молекул с фононами, учитывающий переходы молекул между уровнями  $E_z \geq 0$  и записанный здесь в простейшем приближении времени релаксации ( $\tau$ ). Столкновениями частиц в поверхностной области  $0 < z < L$  пренебрегаем, считая давление газа достаточно низким или температуру достаточно высокой. Уравнение (1) должно решаться совместно с граничным условием

$$f^+ = \theta(E_z) \rho \quad (2)$$

и уравнением Больцмана для  $f^+$ , которое получается стандартным методом для области  $z \geq L$ . Для определения процессов переноса в газовой фазе ( $z \geq L$ ) достаточно [4] решения уравнения Больцмана с граничным условием, связывающим  $f^+$  с  $f^-$  и получающемся после подстановки в (2) стационарного решения уравнения (1). В рамках такого подхода удается [4] дать новую интерпретацию хорошо известных явлений, например аккомодации газа на поверхности, и описать ряд недавно обнаруженных явлений, например неравновесное распределение десорбирующихся молекул.

Рассмотрим перенос молекул (газа и адсорбата) вдоль поверхности, связанный с наличием тангенциального градиента плотности числа частиц. Поверхностный ансамбль характеризуется при этом градиентом ( $\nabla n_s$ ) поверхностной плотности молекул ( $n_s$  – полное число частиц в области  $0 < z < L$  на единицу площади поверхности). Для частиц, адсорбированных в традиционном понимании ( $-V_m < E_z < 0$ ), второй член в правой части уравнения (1) равен 0, поэтому их неравновесное состояние однозначно определяется значением  $\nabla n_s$ . Однако распределение частиц с  $E_z > 0$  зависит не только от неравновесного состояния самого ансамбля поверхностных молекул, но и от неравновесного состояния газа ( $z > L$ ), характеризующегося значением градиента объемной плотности ( $\nabla n_v$ ). Поэтому, если ролью частиц „над ямой“ в процессе переноса заранее не пренебрегать, надо решать уравнение Больцмана, (1) и (2) как систему. Вычисляя таким образом поток ( $J$ ) для стационарного свободномолекулярного течения газа в длинном канале диаметром  $d$ , получим (без краевых эффектов на концах канала):

$$J = J_v + J_s + J^*, \quad J_v = \frac{\sqrt{\pi}}{6} \bar{v} d^3 \nabla n_v, \quad (3)$$

$$J_s = \frac{\pi}{4} \bar{v}^2 \tau d \nabla n_s, \quad J^* = \frac{\pi}{4} \bar{v}^2 \tau d^2 \nabla n_v,$$

$\bar{v} = \left(\frac{2T}{m}\right)^{1/2}$ . Здесь  $J_v$  – обычный объемный поток газа (коэффициент, определяемый аккомодацией импульса на поверхности и всегда близ-

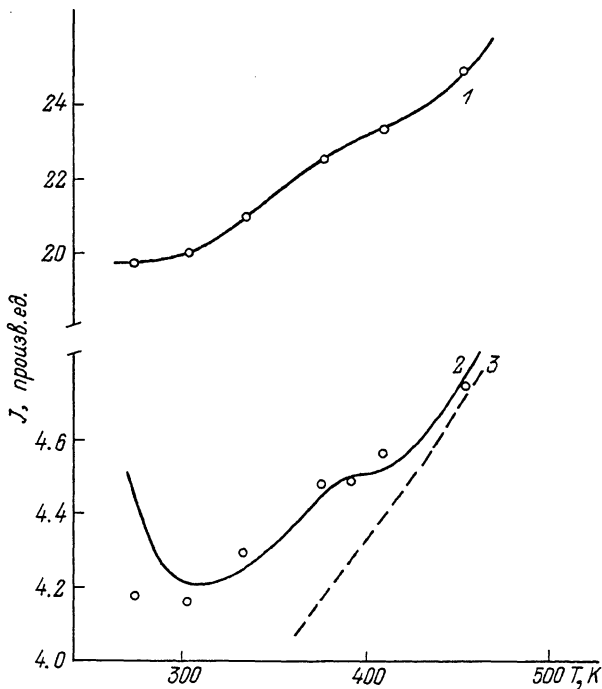


Рис. 2.

кий к 1, опущен);  $J_S$  – поток адсорбата, имеющий в данном случае гладкой поверхности и малого заполнения вид потока двумерного газа, в котором роль длины свободного пробега (по отношению к столкновениям с фононами) играет величина  $\bar{v} \tau$ . Принципиально новый член в (3) –  $J^*$  – является следствием существенно нелокального кинетического эффекта. Он обязан своим существованием зацеплению в уравнениях (1), (2) функций  $f$  и  $\rho$ , определенных на разных областях координатного пространства. Формально выражение для  $J^*$  в (3) складывается из двух частей. Первая – вклад в поверхностный поток частиц, пропорциональный  $\nabla n_V$  и связанный с молекулами (над ямой,  $E_Z > 0$ ), которые сохраняют принесенный ими из газа избыточный тангенциальный импульс в течение времени релаксации  $\tau$ . Вторая часть  $J^*$  – вклад в объемный поток газа, пропорциональный  $\nabla n_S$  и связанный с переносом импульса частицами (с  $E_Z > 0$ ), вылетающими в газ. Эти перекрестные вклады в объемный и поверхностный потоки оказываются равными в силу выполнения принципа Онзагера и соотношения  $\nabla n_V / n_V = \nabla n_S / n_S$ , имеющего место при малом заполнении поверхности. Таким образом,  $J^*$  можно интерпретировать как взаимное увлечение объемного и поверхностного потоков, но (в отличие от тривиального увлечения) в отсутствие столкновений между газовыми и адсорбированными частицами.

Как следует из (3), поток  $J^*$  сравним с  $J_V$ , когда  $d \sim \bar{v}\tau$ , и  $J^*$  сравним с  $J_S$ , когда  $d \sim n_S/n_V$ . Объемная и поверхностная плотности частиц связаны соотношением  $n_S t_a^{-1} = \frac{1}{4} n_V \bar{v}$ , где  $t_a = t_0 \exp\left(\frac{V_m}{T}\right)$ ,  $t_0 \sim 10^{-13}$  с. Как нетрудно оценить, в тонких каналах с  $d \lesssim 100 \text{ \AA}$  все три вклада в поток (3) могут быть сравнимы. Поток  $J^* \sim T\tau(T)d^2$  и зависит от  $T$  и  $d$  существенно иначе, чем  $J_V (\sim \sqrt{T}d^3)$  и  $J_S (\sim T\tau(T)\exp\left(\frac{V_m}{T}\right)d)$  при заданном  $p n_V$ . Отметим, что в хорошо изученном случае течения в „толстых” каналах ( $d \geq 100-1000 \text{ \AA}$ ) поток  $J^*$  оказывается пренебрежимым, выражение (3) сводится к традиционному (поток газа плюс поток адсорбата).

Формула (3) уже без учета  $J^*$  качественно объясняется наблюдаемое в экспериментах с тонкими каналами падение  $J$  с ростом температуры при малых  $T$  (когда  $J \approx J_S$  и сказывается уменьшение  $n_S$ ) и рост  $J$  при больших  $T$  ( $J \approx J_V \sim \bar{v}$ ). Однако учет  $J^*$  сильно меняет детальный вид зависимости  $J(T, d)$  и позволяет впервые непротиворечиво описать наблюдаемые зависимости потока газа в мелкопористых и ядерных фильтрах от  $T$  и среднего диаметра каналов  $\bar{d}$ . Рассмотрим здесь данные (см. рис. 2) работы [1], где кроме измерения  $J(T, d)$  устанавливалось значение  $V_m$  (по изотермам адсорбции). Предполагая, что формула (3) применима к пористому телу с точностью до множителя, связанного с „извилистостью” каналов [1], определим параметр  $\tau$  в (3) как функцию температуры из условия совпадения  $J(T)$  с экспериментом при  $\bar{d} = 49 \text{ \AA}$  (кривая 1 на рис. 2, при этом  $\bar{v}\tau \sim 10 \text{ \AA}$ ). Вычисление потока  $J(T)$  для фильтра с  $\bar{d} = 34 \text{ \AA}$  с использованием полученной зависимости  $\tau(T)$  ведет к результату (кривая 2), согласующемуся с экспериментом. Следует отметить, что при  $\bar{d} = 34 \text{ \AA}$  в теоретической зависимости  $J(T)$ , как и в экспериментальной, проявляется минимум, отсутствовавший при  $\bar{d} = 49 \text{ \AA}$ . Такая же замкнутая процедура сравнения с экспериментом без учета  $J^*$  в (3) к согласию не ведет (кривая 3).

Отметим, что в соответствии с (3) зависимость  $J(T)$  должна отличаться от  $J_V \sim \sqrt{T}$  даже в условиях, когда поверхностный поток  $J_S$  пренебрежим. Это позволяет объяснить наблюдаемую (см., например, [5]) „аномальную” зависимость  $J(T)$  для неадсорбирующегося (при  $T \sim 300 \text{ K}$ ) газа  $He_2$ .

Авторы выражают признательность Л.А. Максимова за обсуждение работы.

## Л и т е р а т у р а

- [1] V a r r e r R.M., G a b o r T. // Proc. Roy. Soc. A. 1960. V. 256. P. 267-290.  
 [2] Surface Mobilities on Solid Materials, ed. Vu T.B., Plenum Press, N.Y., 1983.

- [3] Овчинников В.В., Кузнецов В.И., Породин Б.Т., Селезнев В.Д., Ханякин А.С. Исследование вклада поверхностной диффузии при измерениях эффективного диаметра пор ядерных ультрафильтрационных мембран газодинамическим способом. Препринт ОИЯИ. № 18-85-801, Дубна, 1985. 10 с.
- [4] Борман В.Д., Крылов С.Ю., Просянов А.В. // ЖЭТФ. 1988. Т. 95. № 10. Р. 271.
- [5] Hwang S.-T., Kammermeyer K. // Separation Science. 1967. V. 2. P. 555-557.

Московский инженерно-физический институт

Поступило в Редакцию  
28 марта 1988 г.  
В окончательной редакции  
20 ноября 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 3

12 февраля 1989 г.

07; 12

## О РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КОМПЬЮТЕРНОГО ФАЗОВОГО МИКРОСКОПА

В.П. Тычинский, К.Б. Самсонов,  
И.Н. Мазалов

Компьютерный фазовый микроскоп по оптической схеме интерферометра Линника обеспечивает разрешение в плоскости  $d \approx 0.2$  мкм и по высоте  $\Delta Z \approx 1$  нм. Инвариантом является „неразрешаемый” объем  $V = \Delta Z \cdot d^2 = \frac{\lambda^3}{2\pi^3} \left(\frac{\alpha}{F}\right)^{-2} \left(\frac{S}{N}\right)^{-1}$ .

Экспериментально получено значение  $V < 10^{-4}$  мкм<sup>3</sup>.

1. В последние годы в связи с проблемами микроэлектроники, оптической и магнитной записи информации, интегральной оптики и других областей техники ведутся интенсивные исследования новых методов измерения параметров поверхности, обеспечивающих разрешение по высоте порядка единиц ангстрем.

Для этой цели используются растровые электронные микроскопы, туннельные микроскопы, а также различные типы оптических интерферометров с модуляцией фазы опорной волны. В таких устройствах решающее значение имеет использование ЭВМ с соответствующим программным обеспечением.

В дальнейшем для работ этого направления мы будем использовать термин „компьютерная оптика” (КО).

Сущность фазовых методов компьютерной оптики (ФКО) состоит в цифровом восстановлении функции высоты рельефа  $Z(x, y)$  по