

СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ДРЕЙФ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

В. Г. Черняк, О. В. Клименик*

*Уральский государственный университет
620083, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 13 апреля 1999 г.

Рассматривается движение аэрозольной частицы в газовой смеси, в которой молекулы одного из компонентов возбуждаются селективно по их скоростям резонансным оптическим излучением. Получены выражения для силы, действующей на частицу со стороны газа, и скорости ее движения в кнудсеновском режиме. Исследуется зависимость величины силы и скорости фотофореза от расстройки частоты излучения относительно центра линии поглощения, отношения концентраций и масс молекул поглощающего и буферного газов.

PACS: 51.10.+y

1. ВВЕДЕНИЕ

Явления, связанные с воздействием оптического излучения на субмикронные частицы, имеют фундаментальное значение в астрофизике, физике атмосферы, представляют интерес в связи с проблемой анализа и очистки газопылевых потоков.

В теории радиометрического фотофореза [1], который связан с неоднородным нагревом поглощающей свет аэрозольной частицы, спектральный состав световой волны представляет интерес постольку, поскольку с ним связана поглощающая способность частицы и, соответственно, поле температур на ее поверхности. Излучение взаимодействует с частицей и не взаимодействует с газом.

Представляет интерес изучение движения аэрозольных частиц в поле оптического излучения, частота которого близка к частотам квантовых переходов молекул газа. В этом случае свет поглощается газом.

Вследствие эффекта Доплера излучение поглощается селективно по молекулярным скоростям. При этом в газе возникают светоиндуцированные потоки вещества и энергии [2]. Различное рассеяние возбужденных и невозбужденных молекул поверхностью частицы, различие их транспортных сечений взаимодействия приводит к появлению резонансной фотофоретической силы, действующей на частицу [3, 4].

В [3] и [4] рассматривается фотофорез частицы в однокомпонентном газе, излучение представляет собой бегущую световую волну, частота которой близка к частоте электронного или колебательно-вращательного перехода молекул окружающего газа. При этом возникает дрейф аэрозольной частицы вследствие различного рассеяния возбужденных и невозбужденных молекул на ее поверхности. Для получения функций

*E-mail: vladimir.chernyak@usu.ru

распределения скоростей возбужденных и невозбужденных молекул в [3] используется 13-моментное приближение Греда [5], когда функция распределения аппроксимируется через конечное число ее моментов. Таким образом, функции распределения возбужденных и невозбужденных молекул зависят от усредненных по пространству скоростей величин и не учитывают существенных особенностей в узком интервале скоростей, который определяется условием селективности поглощения света [2]. В [4] используется предположение о пространственной однородности газа вдали от частицы. Рассмотрен лишь аккомодационный механизм фотофореза, который возникает за счет различных коэффициентов аккомодации импульса у возбужденных и невозбужденных молекул газа. Объемный механизм, обусловленный различием транспортных характеристик молекул в основном и в возбужденном состояниях, в [4] не рассматривался.

Если аэрозольная частица взвешена в смеси поглощающего свет и буферного газов, то можно прогнозировать дополнительный фактор, определяющий величину фотофореза. Передаваемый аэрозольной частице суммарный импульс оказывается нескомпенсированным еще и вследствие различия масс молекул газовой смеси, в которой макроскопические потоки поглощающего и буферного газов противонаправлены [2]. Очевидно также, что величина фотофоретической силы будет зависеть от концентрации компонентов газовой смеси.

В данной работе изучается фотофоретическое движение непоглощающей (или поглощающей однородно) свет частицы, взвешенной в двухкомпонентной газовой смеси, в которой молекулы поглощающего газа возбуждаются селективно по скоростям резонансным оптическим излучением. Рассматривается кнудсенский режим, когда средняя длина свободного пробега молекул значительно превышает размер частицы.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим сферическую аэрозольную частицу радиуса r_0 , взвешенную в двухкомпонентной газовой смеси. Система находится в состоянии термодинамического равновесия при температуре T_0 .

Воздействуем на систему монохроматическим излучением, которое представляет собой бегущую световую волну, направленную вдоль оси z (рис. 1).

Пусть излучение поглощается молекулами одного компонента на электронном или колебательно-вращательном переходе из основного состояния n в первое возбужденное m . При этом частота излучения ω слабо отстроена от центра линии поглощения ω_{mn} :

$$\Omega = \omega - \omega_{mn} \quad (|\Omega| \ll \omega, \omega_{mn}).$$

Вследствие эффекта Доплера излучение поглощается селективно по молекулярным скоростям теми молекулами, которые имеют проекцию скорости v_z на направление излучения вблизи резонансного значения $v_{res} = \Omega/k$, где k — величина волнового вектора

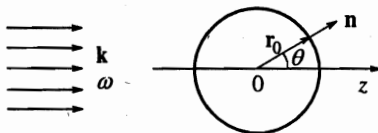


Рис. 1. Геометрия задачи

к. Эффективный интервал Δv резонансных скоростей определяется условием $k\Delta v \sim \Gamma$, где Γ — однородная полуширина линии поглощения. Поглотившие излучение молекулы возбуждаются. В результате распределение невозбужденных молекул поглощающего газа по скоростям на интервале Δv имеет провал Беннета, а соответствующая доля молекул находится в возбужденном состоянии, образуя пик Беннета [6]. Положения пика и провала Беннета определяются знаком и величиной отстройки Ω частоты излучения от центра линии поглощения.

Если возбужденные и невозбужденные молекулы по-разному взаимодействуют с поверхностью аэрозольной частицы и молекулами буферного газа, то скорости разрушения пика и сглаживания провала Беннета будут различными. В результате полная функция распределения молекул активного газа по скоростям будет отличаться от максвелловской. Известным следствием этого при $\Omega \neq 0$ является светоиндуцированный дрейф поглощающего газа [2].

Резонансное взаимодействие света с поглощающим газом нарушает состояние равновесия. Если возбужденные и невозбужденные молекулы имеют различные транспортные характеристики, то в газовой смеси возникают коллинеарные волновому вектору k макроскопические потоки возбужденных и невозбужденных молекул поглощающего газа в целом и буферного газа. Эти макроскопические потоки испытывают различные сопротивления при обтекании частицы, вследствие того что возбужденные и невозбужденные молекулы поглощающего газа, а также молекулы буферного газа по-разному взаимодействуют с ее поверхностью, имеют различные транспортные характеристики и массы. Таким образом, газ передает частице нескомпенсированный импульс, т. е. на частицу действует сила (фотофоретическая сила). Из симметрии задачи следует, что эта сила направлена параллельно оси z (см. рис. 1).

Индексами 1 и 2 будем обозначать величины, относящиеся к поглощающему и буферному газу соответственно, а индексами m и n — величины, относящиеся к возбужденным и невозбужденным молекулам. Поглощающий газ состоит из молекул, имеющих одинаковые массы m_1 и различные эффективные диаметры $d_n \neq d_m$.

Если функции распределения по скоростям возбужденных f_m , невозбужденных f_n и молекул буферного газа f_2 известны, то сила фотофореза может быть вычислена по формуле

$$F_R = 2\pi r_0^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \sum_{i=m,n,2} m_i \int v_r v_z f_i dv. \quad (1)$$

Известно [6, 7], что в случае двухуровневого приближения для поглощающих молекул функции распределения по скоростям f_n , f_m и f_2 удовлетворяют системе следующих кинетических уравнений:

$$\frac{\partial f_m}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla f_m = \frac{1}{2}\chi(\mathbf{v})\Gamma_m(f_n - f_m) - \Gamma_m f_m + S_m, \quad (2)$$

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla f_n = -\frac{1}{2}\chi(\mathbf{v})\Gamma_m(f_n - f_m) + \Gamma_m f_m + S_n, \quad (2)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla f_2 = S_2, \quad (3)$$

где $S_i = S_{im} + S_{in} + S_{i2}$ ($i = m, n, 2$),

$$\chi(\mathbf{v}) = \frac{4}{\Gamma_m} G^2 \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\Omega - \mathbf{k}\mathbf{v})^2}, \quad G = \left| \frac{d_{mn} E_0}{2\hbar} \right|, \quad (5)$$

Γ — однородная полуширина линии поглощения, Γ_m — частота радиационного распада возбужденного уровня, величина $\chi(\mathbf{v})$ определяет вероятность поглощения в единицу времени для молекул с заданной скоростью \mathbf{v} , d_{mn} — матричный элемент дипольного момента перехода m - n , E_0 — амплитуда электрического поля световой волны, S_{ij} — Больцмановские интегралы столкновений между молекулами i -го и j -го сортов, \hbar — постоянная Планка.

В качестве граничных условий к уравнениям (2)–(4) необходимо задать функции распределения $f_i^+(\mathbf{r}_0, \mathbf{v})$ ($i = m, n, 2$) для молекул, испущенных с поверхности частицы. В общем случае температура поверхности отлична от равновесной температуры T_0 . Это может быть связано с поглощением света частицей. Будем предполагать, что частица либо не поглощает свет, либо поглощает, но температура ее однородна. В этом случае радиометрический фотофорез не возникает. Поэтому в дальнейшем будем полагать, что температура частицы равна температуре T_0 газовой смеси.

Пусть доля ε_i молекул i -го сорта отражается поверхностью частицы диффузно с максвелловским распределением f_i^s , соответствующем температуре T_0 и плотности n_{is} , а доля $(1 - \varepsilon_i)$ отражается зеркально. Тогда, пренебрегая неупругими столкновениями с поверхностью, для молекул i -го сорта имеем

$$f_i^+(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}) = \varepsilon_i f_i^s + (1 - \varepsilon_i) f_i^-(\mathbf{v} - 2(\mathbf{v}\mathbf{n})\mathbf{n}), \quad i = m, n, 2, \quad (\mathbf{v}\mathbf{n}) > 0, \quad (6)$$

$$f_i^s = n_{is} \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{v^2}{\bar{v}_i^2}\right), \quad \bar{v}_i = \left(\frac{2k_B T_0}{m_i} \right)^{1/2},$$

где $\mathbf{n} = \mathbf{r}_0/r_0$ — внешняя нормаль к поверхности частицы (рис. 1), $f_i^-(\mathbf{v})$ — функция распределения падающих на поверхность молекул, m_i — масса молекулы i -го сорта, k_B — постоянная Больцмана.

Входящие в выражение (6) неизвестные плотности n_{is} молекул, отраженных от поверхности аэрозольной частицы, определяются из условий непротекания:

$$N_i^+ = |N_i^-|, \quad i = m, n, 2. \quad (7)$$

Здесь N_i^+ , $|N_i^-|$ — число молекул i -го сорта, соответственно, налетающих и отраженных за единицу времени с единицы поверхности:

$$N_i^+ = \int_{(\mathbf{v}\mathbf{n}) > 0} v_r f_i^+(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}) d\mathbf{v}, \quad N_i^- = \int_{(\mathbf{v}\mathbf{n}) < 0} |v_r| f_i^-(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}) d\mathbf{v}. \quad (8)$$

Функции распределения f_i^- налетающих на частицу молекул должны быть определены из решения кинетических уравнений (2)–(4).

Ограничимся анализом кнудсеновского режима, когда средняя длина свободного пробега молекул много больше радиуса частицы. В этом случае возмущением функций распределения налетающих на частицу молекул за счет столкновений с испущенными можно пренебречь.

Предположим, что поперечный размер светового луча много больше радиуса частицы и средней длины свободного пробега молекул. Тогда можно принять, что интенсивность излучения не зависит от координат, так что функции распределения, формирующиеся за счет межмолекулярных столкновений, т.е. вдали от частицы, будут пространственно однородны. В этом случае в уравнениях (2)–(4), которым удовлетворяют функции распределения f_i^- налетающих на частицу молекул, можно пренебречь производными по координатам.

Пусть излучение непрерывно, а состояние газа стационарно. Тогда в кинетических уравнениях (2)–(4) можно пренебречь производными по времени.

Рассмотрим случай малых в среднем значений величины $\chi(\mathbf{v})$, что обычно выполняется для колебательно-вращательных переходов. Для электронных переходов это реализуется лишь при небольших интенсивностях излучения.

Существенно то, что при $\chi(\mathbf{v}) \ll 1$ состояние системы близко к равновесному и, следовательно, функции распределения молекулярных скоростей могут быть записаны в виде возмущенных максвеллианов:

$$f_i(\mathbf{v}) = f_{i0} [1 + h_i(\mathbf{v})], \quad f_{i0} = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{v^2}{\bar{v}_i^2} \right), \quad (9)$$

где n_i — числовая плотность молекул i -го сорта.

С учетом сделанных предположений линеаризованные уравнения (2)–(4) принимают следующий вид:

$$\frac{1}{2} \Gamma_m \chi(\mathbf{v}) \left(\frac{n_n}{n_m} - 1 \right) - \Gamma_m (1 + h_m) + L_{mm} + L_{mn} + L_{m2} = 0, \quad (10)$$

$$-\frac{1}{2} \Gamma_m \chi(\mathbf{v}) \left(1 - \frac{n_m}{n_n} \right) + \frac{n_m}{n_n} \Gamma_m (1 + h_m) + L_{nm} + L_{nn} + L_{n2} = 0, \quad (11)$$

$$L_{2m} + L_{2n} + L_{22} = 0, \quad (12)$$

где L_{ij} — линеаризованные интегралы столкновений.

3. ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПО СКОРОСТЯМ

Будем рассматривать только упругие столкновения между молекулами и для линеаризованных интегралов столкновений L_{ij} примем аппроксимирующие выражения, обеспечивающие точные значения первых тринадцати моментов от L_{ij} [8]:

$$L_{ij} = -\gamma_{ij} h_i + A_{ij}, \quad (13)$$

где γ_{ij} — эффективная частота столкновений между молекулами i -го и j -го сортов, не зависящая от молекулярных скоростей, A_{ij} — аппроксимирующий интеграл обратных столкновений.

Запишем выражение для A_{ij} с учетом того, что средняя длина свободного пробега молекул много больше радиуса частицы. Поэтому кинетические уравнения (10)–(12) описывают функции распределения, формирующиеся только за счет взаимодействия молекул с излучением и между собой. Тогда вдали от частицы векторы потоков вещества и энергии, входящие в аппроксимирующий интеграл обратных столкновений

A_{ij} [8], коллинеарны оси z . Учтем также, что вдали от частицы касательные напряжения в газе отсутствуют, но имеет место светоиндуцированная анизотропия парциальных давлений [7], т. е. $p_{xx}^i = p_{yy}^i \neq p_{zz}^i$. Однако член полного выражения A_{ij} [8], содержащий тензор напряжений, пропорционален $(3 \cos^2 \theta - 1)$ и после интегрирования по углу θ в выражении (1) не дает вклада в силу F_R . Поэтому член в A_{ij} , содержащий тензор напряжений, можно не учитывать.

Вследствие селективного охлаждения и нагрева компонентов газовой смеси [7] их температуры различны, но пространственно однородны [9]. Поэтому члены, учитывающие различие температур компонентов газа, не дают вклада в величину фотофоретической силы и в выражении для A_{ij} могут быть опущены.

Учитывая изложенное выше, выражение для A_{ij} [8] можно упростить и представить в следующем виде:

$$A_{ij} = 2c_{iz} \left[\gamma_{ij} u_i - \left(u_i - \sqrt{m_i/m_j} u_j \right) \nu_{ij}^{(1)} - \left(H_i - (m_j/m_i)^{3/2} H_j \right) \nu_{ij}^{(2)} \right] + \frac{8}{5} c_{iz} \left(c_i^2 - \frac{5}{2} \right) \left[(\gamma_{ij} - \nu_{ij}^{(5)}) H_i + \nu_{ij}^{(6)} H_j - \frac{5}{8} \left(u_i - \sqrt{m_i/m_j} u_j \right) \nu_{ij}^{(2)} \right], \quad (14)$$

где

$$u_i = \frac{U_i}{\bar{v}_i} = \pi^{-3/2} \int c_{iz} h_i \exp(-c_i^2) dc_i, \quad i, j = m, n, 2, \quad \mathbf{c}_i = \mathbf{v}/\bar{v}_i, \quad (15)$$

$$H_i = (2\bar{v}_i p_0^i)^{-1} \left(q_i - \frac{5}{2} \frac{k_B T_0}{m_i} j_i \right) = (2\pi^{3/2})^{-1} \int c_{iz} \left(c_i^2 - \frac{5}{2} \right) h_i \exp(-c_i^2) dc_i. \quad (16)$$

Здесь U_i — скорость движения i -го компонента газовой смеси, q_i и j_i — тепловой и диффузионный потоки i -го компонента соответственно, p_0^i — равновесное парциальное давление i -го компонента, выражения для частот $\nu_{ij}^{(k)}$ приведены в Приложении А.

Решение уравнений (10)–(12) с учетом выражений (13), (14) будет иметь следующий вид:

$$h_m = \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m + \gamma_m} \left(\frac{1}{2} \frac{n_n}{n_m} \chi(\mathbf{v}) - 1 + \frac{A_m}{\Gamma_m} \right), \quad (17)$$

$$h_n = \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m + \gamma_m} \frac{\gamma_m}{\gamma_n} \left(-\frac{1}{2} \chi(\mathbf{v}) + \frac{n_m}{n_n} \right) + \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m + \gamma_m} \frac{n_m}{n_n} \frac{A_m}{\gamma_n} + \frac{A_n}{\gamma_n}, \quad (18)$$

$$h_2 = \frac{A_2}{\gamma_2}. \quad (19)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$A_i = \sum_{j=m,n,2} A_{ij}, \quad \gamma_i = \gamma_{im} + \gamma_{in} + \gamma_{i2}, \quad (20)$$

γ_i — эффективная частота столкновений молекул i -го сорта в газовой смеси.

Неизвестные макроскопические величины u_i , H_i , содержащиеся в уравнениях (17)–(19), могут быть вычислены из выражений (15), (16). При этом будем учитывать, что в линейном по $\chi(\mathbf{v})$ приближении концентрация возбужденных молекул мала, т. е. $n_m \ll n_n$ и $n_n \approx n_1$. Кроме того, в выражении (14) можно пренебречь членами второго

порядка малости, пропорциональными частоте $\nu_{ij}^{(2)}$ и определяющими термодиффузию и диффузионный теплоперенос (эффект Дюфура) в том случае, если газовая смесь неоднородна по температуре и концентрации.

При таких условиях получаем

$$u_m = \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m + \nu_{mn}^{(1)} + \nu_{m2}^{(1)}} \frac{n_1}{n_m} \frac{\Psi_0}{\pi^{3/2}}, \quad \Psi_0 = \int c_{1z} \chi(\mathbf{v}) \exp(-c_1^2) d\mathbf{c}_1, \quad (21)$$

$$H_m = \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m + \nu_{mn}^{(5)} + \nu_{m2}^{(5)}} \frac{n_1}{n_m} \frac{\Psi_1}{4\pi^{3/2}}, \quad \Psi_1 = \int c_{1z} \left(c_1^2 - \frac{5}{2} \right) \chi(\mathbf{v}) \exp(-c_1^2) d\mathbf{c}_1. \quad (22)$$

Величины Ψ_0 и Ψ_1 , зависящие от параметров расстройки $x = \Omega/k\bar{v}_1$ и уширения $y = \Gamma/k\bar{v}_1$, имеют простой вид в случаях неоднородного ($y \ll 1$) и однородного ($y \gg 1$) уширения спектральной линии. При промежуточных значениях y проведен численный расчет (см. Приложение Б).

Безразмерная скорость дрейфа поглощающего газа вдали от частицы равна

$$u_1 = \frac{1}{n_1} (n_n u_n + n_m u_m) = \frac{n_m u_m}{n_1} \frac{n_2}{n_2 + (m_1/m_2)^{3/2} n_1} \frac{\nu_{n2}^{(1)} - \nu_{m2}^{(1)}}{\nu_{n2}^{(1)}}. \quad (23)$$

В соответствии с законом сохранения импульса газовой смеси в целом для безразмерной скорости движения буферного газа имеем

$$u_2 = - \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{1/2} \frac{n_1}{n_2} u_1. \quad (24)$$

Для величин H_i получаем

$$H_1 = \frac{\lambda_2}{\lambda_n \lambda_2 - \nu_{n2}^{(6)} \nu_{2n}^{(6)}} \frac{n_m H_m}{n_1} \left(\Delta\nu - \frac{\nu_{2n}^{(6)}}{\lambda_2} \left(\nu_{n2}^{(6)} - \nu_{m2}^{(6)} \right) \right), \quad (25)$$

$$H_2 = \frac{\nu_{2n}^{(6)}}{\lambda_2} \left(H_1 - \frac{n_m H_m}{n_1} \frac{\nu_{n2}^{(6)} - \nu_{m2}^{(6)}}{\nu_{n2}^{(6)}} \right). \quad (26)$$

Здесь

$$\lambda_n = \nu_{2n}^{(5)} + \nu_{nn}^{(5)} - \nu_{nn}^{(6)}, \quad \lambda_2 = \nu_{2n}^{(5)} + \nu_{22}^{(5)} - \nu_{22}^{(6)},$$

$$\Delta\nu = \left(\nu_{n2}^{(5)} - \nu_{m2}^{(5)} \right) + \left(\nu_{nn}^{(5)} - \nu_{mn}^{(5)} \right) + \left(\nu_{mn}^{(6)} - \nu_{nn}^{(6)} \right).$$

Для газовой смеси в целом имеем

$$H = \frac{n_1 H_1 + n_2 H_2}{n}, \quad n = n_1 + n_2. \quad (27)$$

Таким образом, выражения (9) и (17)–(26) полностью определяют функции распределения скоростей налетающих на аэрозольную частицу молекул.

4. СИЛА И СКОРОСТЬ ФОТОФОРЕЗА

Используя найденные функции возмущения $h(\mathbf{v})$ (17)–(19) и принятые граничные условия (6), для фотофоретической силы (1) получаем следующее выражение:

$$F_R = 4\pi r_0^2 p_1 \left(G_\varepsilon \Delta\varepsilon + G_\gamma \frac{\Delta\gamma}{\gamma_n} + G_u u_1 + G_H H \right). \quad (28)$$

Здесь

$$G_\varepsilon = -\frac{\pi^{1/2}}{6} \frac{n_m}{n_1} u_m, \quad G_\gamma = -\frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m + \gamma_m} \left(\frac{10\pi^{1/2}}{3} \Psi_0 + \frac{16}{15} \pi^{1/2} \Psi_1 + \frac{\bar{\Psi}_2}{\pi^{1/2}} \right), \quad (29)$$

$$G_u = -\frac{1}{6\pi^{1/2}} \left[20 \left(\left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{1/2} - 1 \right) + \pi \left(\left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{1/2} \pi \varepsilon_2 - 1 \right) \right], \quad G_H = \frac{8}{15\pi^{1/2}} \frac{n}{n_1},$$

$$\bar{\Psi}_2 = \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_{c_{1r} < 0} c_{1r} c_{1z} \chi(\mathbf{v}) \exp(-c_1^2) dc_1, \quad (30)$$

$$\Delta\gamma = \gamma_n - \gamma_m, \quad \Delta\varepsilon = \varepsilon_n - \varepsilon_m,$$

$p_1 = n_1 k_B T_0$ — парциальное давление поглощающего газа.

Расчет величины $\bar{\Psi}_2$ в зависимости от параметров $x = \Omega/k\bar{v}_1$ и $y = \Gamma/k\bar{v}_1$ приведен в Приложении Б.

В выражении (28) кинетический коэффициент G_ε характеризует поверхностный механизм фотофореза, связанный с различием коэффициентов аккомодации возбужденных и невозбужденных молекул поглощающего газа. Различное рассеяние возбужденных и невозбужденных молекул поверхностью приводит к появлению нескомпенсированного импульса, передаваемого частице.

Кинетический коэффициент G_γ характеризует вклад, обусловленный различием частот столкновений возбужденных и невозбужденных молекул. Изменение частоты столкновений связано с изменением эффективных диаметров молекул при оптическом возбуждении. Соответственно изменяется и длина свободного пробега. Различие длин свободного пробега у молекул в основном и в возбужденном состояниях приводит к тому, что противоположно направленные потоки возбужденных и невозбужденных молекул испытывают различное сопротивление со стороны обтекаемой частицы. В результате возникает частотная составляющая фотофоретической силы.

Третье и четвертое слагаемые в выражении (28) для силы фотофореза, пропорциональные скорости светоиндуцированного дрейфа и величине H , также обязаны своим существованием различию частот столкновений молекул поглощающего газа в основном и возбужденном состояниях. Однако численные оценки показывают, что вклад четвертого слагаемого в выражении (28) не превышает 3% в любом случае, а при малой концентрации буферного газа, т. е. при $n_2 \ll n_1$, составляет менее 1%.

Под действием силы фотофореза F_R первоначально неподвижная частица начинает ускоряться до тех пор, пока сила сопротивления газовой смеси F_c по модулю не будет равна F_R . Из условия $|F_c| = F_R$ может быть найдена установившаяся скорость U_f аэрозольной частицы.

Согласно [10], сила сопротивления в свободномолекулярном режиме с учетом малой концентрации возбужденных молекул, $n_m \ll n_n$, определяется следующим выражением:

$$F_c = -\frac{8\pi^{1/2}}{3} r_0^2 m_1 n_1 \bar{v}_1 \alpha U_f, \quad \alpha = 1 + \varepsilon_n \frac{\pi}{8} + \frac{n_2}{n_1} \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{1/2} \left(1 + \varepsilon_2 \frac{\pi}{8}\right). \quad (31)$$

Таким образом, установившаяся скорость U_f движения частицы относительно центра масс газовой смеси будет равна:

$$U_f = \frac{3\pi^{1/2}}{4\alpha} \bar{v}_1 \left(G_\varepsilon \Delta\varepsilon + G_\gamma \frac{\Delta\gamma}{\gamma_n} + G_u u_1 + G_H H \right). \quad (32)$$

Если эффективные частоты столкновений типа $i-j$ выбрать в виде $\gamma_{ij} = \nu_{ij}^{(1)}$ и принять, что молекулы взаимодействуют между собой как твердые упругие сферы, то выражения для безразмерной скорости светоиндуцированного дрейфа u_1 и кинетического коэффициента G_ε преобразуются к следующему виду:

$$u_1 = \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m + \gamma_m} \frac{n_2}{n_2 + (m_1/m_2)^{3/2} n_1} \frac{\Psi_0}{\pi^{3/2}} \frac{\gamma_{n2} - \gamma_{m2}}{\gamma_{n2}}, \quad G_\varepsilon = -\frac{\Gamma_m}{\Gamma_m + \gamma_m} \frac{\Psi_0}{6\pi}. \quad (33)$$

Предполагая, что эффективные диаметры возбужденных и невозбужденных молекул поглощающего газа близки по величине, т.е. $|d_n - d_m|/d_n \ll 1$, имеем

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma_n} = A \frac{\Delta d}{d_n}, \quad \frac{\gamma_{n2} - \gamma_{m2}}{\gamma_{n2}} = \frac{\Delta d}{d_{n2}}, \quad \Delta d = d_n - d_m, \quad d_{ij} = \frac{1}{2}(d_i + d_j), \quad (34)$$

где

$$A = \frac{\sqrt{m_1/2} n_1 d_n^2 + \sqrt{m_{12}} n_2 d_n d_{n2}}{\sqrt{m_1/2} n_1 d_n^2 + \sqrt{m_{12}} n_2 d_n^2}, \quad m_{12} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (35)$$

Тогда выражение (29) для силы фотофореза можно записать в виде

$$F_R = 4\pi r_0^2 p_1 \left(G_\varepsilon \Delta\varepsilon + G_d \frac{\Delta d}{d_n} \right), \quad (36)$$

где

$$G_d = A G_\gamma + G_u \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m + \gamma_m} \frac{n_2 d_n / d_{n2}}{n_2 + (m_1/m_2)^{3/2} n_1} \frac{\Psi_0}{\pi^{3/2}}. \quad (37)$$

Второе слагаемое в скобках выражения (36) характеризует объемный механизм фотофореза, связанный с различием транспортных свойств возбужденных и невозбужденных молекул поглощающего газа.

Скорость движения частицы определится следующим выражением:

$$U_f = \bar{v}_1 \left(\mu_\varepsilon \Delta\varepsilon + \mu_d \frac{\Delta d}{d_n} \right), \quad (38)$$

где μ_ε , μ_d — кинетические коэффициенты, характеризующие соответственно поверхностный и объемный механизмы скорости фотофореза:

$$\mu_\varepsilon = \frac{3\pi^{1/2}}{4\alpha} G_\varepsilon, \quad \mu_d = \frac{3\pi^{1/2}}{4\alpha} G_d. \quad (39)$$

Выражения для кинетических коэффициентов G_ϵ и G_d существенно упрощаются в случаях однородного и неоднородного уширений спектральной линии.

1. *Неоднородное уширение* ($y \ll 1$) характерно для разреженных газов. В этом случае получаем

$$G_\epsilon = -\frac{2\pi G^2}{3(\Gamma_m + \gamma_m)k\bar{v}_1} x \exp(-x^2), \quad (40)$$

$$G_\gamma = -\frac{2G^2}{(\Gamma_m + \gamma_m)k\bar{v}_1} \left(\frac{2}{3} \left(\frac{13}{5} \pi^{3/2} - 1 \right) x - \frac{2\pi^{3/2} - 1}{3} x^3 + \dots \right). \quad (41)$$

В выражении (29) для G_γ слагаемое, содержащее $\bar{\Psi}_2$, дает вклад, не превышающий 5%. Пренебрегая им, вместо выражения (41) получаем

$$G_\gamma = -\frac{4\pi^{3/2}G^2}{15(\Gamma_m + \gamma_m)k\bar{v}_1} (13 + 8x^2)x \exp(-x^2). \quad (42)$$

Тогда коэффициент G_d определяется следующим выражением:

$$G_d = -\frac{2\pi^{1/2}G^2}{(\Gamma_m + \gamma_m)k\bar{v}_1} \left[A \frac{2\pi}{15} (13 + 8x^2) - G_u \frac{2n_2 d_n / d_{n2}}{n_2 + (m_1/m_2)^{3/2} n_1} \right] x \exp(-x^2). \quad (43)$$

2. *Однородное уширение* ($y \gg 1$). В этом случае при $|x| \ll y$ получаем

$$G_\epsilon = -\frac{2\pi^{1/2}G^2}{3(\Gamma_m + \gamma_m)\Gamma} \frac{x}{y^2}, \quad G_\gamma = -\frac{2G^2}{3\pi^{1/2}(\Gamma_m + \gamma_m)\Gamma} (10\pi^{3/2} - 4) \frac{x}{y^2}, \quad (44)$$

$$G_d = -\frac{2G^2}{(\Gamma_m + \gamma_m)\Gamma} \left[A \frac{10\pi^{3/2} - 4}{3\pi^{1/2}} - G_u \frac{2n_2 d_n / d_{n2}}{n_2 + (m_1/m_2)^{3/2} n_1} \right] \frac{x}{y^2}.$$

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические коэффициенты G_ϵ и G_d , характеризующие, соответственно, поверхностный (аккомодационный) и объемный механизмы фотофореза аэрозольной частицы, пропорциональны интенсивности излучения и зависят от соотношения между частотами радиационного распада возбужденного уровня Γ_m и межмолекулярных столкновений γ_m , отстройки Ω частоты излучения от центра линии поглощения, концентраций компонентов и соотношения масс молекул.

На рис. 2 показана зависимость от параметров расстройки $x = \Omega/k\bar{v}_1$ и уширения $y = \Gamma/k\bar{v}_1$ модифицированных кинетических коэффициентов

$$G_\epsilon^* = \left(\frac{8G^2}{k\bar{v}_1(\Gamma_m + \gamma_m)} \right)^{-1} G_\epsilon, \quad G_d^* = \left(\frac{4G^2}{k\bar{v}_1(\Gamma_m + \gamma_m)} \right)^{-1} G_d.$$

Аналогично явлению светоиндуцированного дрейфа [2], направление силы и скорости фотофореза зависит от знака отстройки Ω , т. е. кинетические коэффициенты G_ϵ и G_d и, следовательно, μ_ϵ и μ_d , являются нечетными функциями Ω (рис. 2). При этом в случае неоднородного уширения скорость фотофореза максимальна при $\Omega \approx k\bar{v}_1$. При

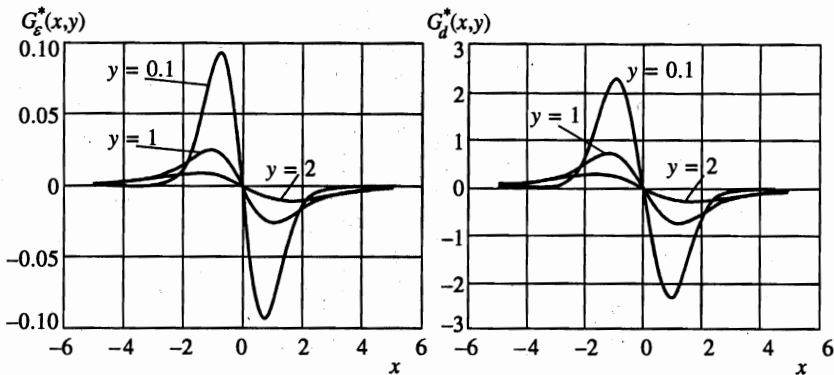


Рис. 2. Зависимость модифицированных кинетических коэффициентов G_ϵ^* (а) и G_d^* (б) от параметров расстройки x и уширения y при $n_1 \approx n_2$, $m_1 \approx m_2$, $d_n \approx d_2$

$|\Omega| > 3k\bar{v}_1$ эффект пренебрежимо мал, так как нарушается условие резонанса и лишь малая доля молекул возбуждается, поглощая свет.

Кинетические коэффициенты G_ϵ и G_d положительны, если параметр отстройки $x = \Omega/k\bar{v}_1$ отрицателен. В противном случае (при $x > 0$) $G_\epsilon, G_d < 0$.

Таким образом, направления поверхностной составляющей силы и скорости фотофореза определяются знаками разности коэффициентов аккомодации невозбужденных и возбужденных молекул $\Delta\epsilon = \epsilon_n - \epsilon_m$ и отстройки Ω . Если $\Delta\epsilon > 0$, то направление поверхностной составляющей при $\Omega < 0$ совпадает с направлением распространения излучения, а при $\Omega > 0$ — противоположно ему.

Чтобы объяснить этот результат, рассмотрим конкретный случай, когда коэффициент аккомодации поглотивших излучение молекул уменьшается, $\Delta\epsilon > 0$, а отстройка положительна, $\Omega > 0$. При этом в газе возникают противоположно направленные потоки возбужденных и невозбужденных молекул. Первый сонаправлен волновому вектору ($u_m > 0$), а второй направлен противоположно ($u_n < 0$). Вследствие того что $\epsilon_n > \epsilon_m$, поток невозбужденных молекул при обтекании аэрозольной частицы будет испытывать большее сопротивление своему движению. Тогда результирующая сила, действующая на частицу, будет направлена в ту же сторону, что и поток невозбужденных молекул, т. е. против направления излучения.

Направление объемной составляющей силы и скорости фотофореза определяется знаками разности эффективных диаметров невозбужденных и возбужденных молекул, $\Delta d = d_n - d_m$, и отстройки Ω . Если $\Delta d > 0$, то направление объемной составляющей при $\Omega < 0$ совпадает с направлением распространения излучения, при $\Omega > 0$ оно противоположно ему.

Это объясняется следующим. Пусть $\Omega > 0$, а сечение молекулярных столкновений в результате оптического возбуждения увеличивается. При этом уменьшается длина свободного пробега поглощающих свет молекул. Тогда поток возбужденных молекул, сонаправленный волновому вектору, испытывает при обтекании частицы большее сопротивление, чем поток молекул в основном состоянии, увлекая аэрозольную частицу в направлении распространения излучения.

Рассмотрим зависимость силы F_R и скорости U_f движения частицы от соотношения числовых плотностей $z = n_2/n_1$ и масс $b = m_1/m_2$ молекул поглощающего и

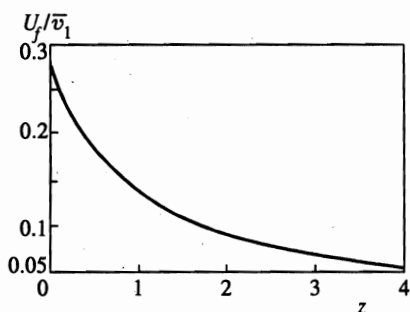


Рис. 3

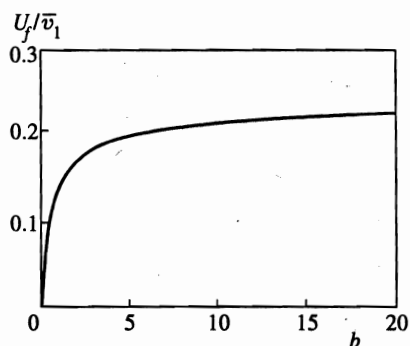


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости фотофореза от отношения концентраций буферного и поглощающего газов при $x = 0.75$, $m_1 \approx m_2$, $\gamma_m \ll \Gamma_m$, $d_n \approx d_2$, $\varepsilon_n = \varepsilon_2 = 1$, $\Delta\varepsilon = \Delta d/d_n = -0.1$

Рис. 4. Зависимость скорости фотофореза от отношения масс молекул поглощающего и буферного газов при $x = 0.75$, $z = 1$, $\gamma_m \ll \Gamma_m$, $d_n \approx d_2$, $\varepsilon_n = \varepsilon_2 = 1$, $\Delta\varepsilon = \Delta d/d_n = -0.1$

буферного газов. На рис. 3 показаны результаты численного расчета зависимости U_f от z . Видно, что с увеличением концентрации буферного газа при фиксированной числовой плотности смеси ($n = n_1 + n_2 = \text{const}$) величина скорости аэрозольной частицы уменьшается.

Из выражений (38), (39) для скорости фотофореза при фиксированном давлении газовой смеси приближенно имеем

$$U_f(z) \approx \frac{U_f(z=0)}{1 + b^{-1/2}z}, \quad (45)$$

где $U_f(z=0)$ — фотофоретическая скорость при отсутствии буферного газа. Заметим, что формула (45) удовлетворительно аппроксимирует результаты численного расчета.

Зависимость скорости фотофореза от отношения масс молекул поглощающего и буферного газов, $b = m_1/m_2$, показана на рис. 4. Видно, что величина скорости частицы монотонно возрастает с увеличением параметра b при $b \leq 20$. В случае легкого поглощающего и тяжелого буферного газов ($m_1 \ll m_2$) скорость фотофореза пропорциональна $\sqrt{m_1/m_2}$. В обратном случае тяжелого поглощающего и легкого буферного газов величина скорости фотофореза не зависит от параметра b и равна скорости частицы в чистом поглощающем газе.

Сделаем численные оценки для конкретной системы при типичных экспериментальных условиях. Рассмотрим случаи, когда частица алюминия радиусом $r_0 = 1$ мкм взвешена только в парах натрия и в эквимольной смеси паров натрия с аргоном при температуре $T_0 = 700$ К. Давление насыщенного пара составляет 306 Па [11].

Молекулярные характеристики Na и Ar:

$$m_1 = 3.82 \cdot 10^{-26} \text{ кг}, \quad m_2 = 6.64 \cdot 10^{-26} \text{ кг}, \quad d_1 = 3.0 \text{ \AA}, \quad d_2 = 3.4 \text{ \AA};$$

средняя скорость молекул натрия $\bar{v}_1 \approx 711$ м/с.

Источником излучения является лазер на красителе с перестраиваемой частотой в окрестности D_1 - и D_2 -линий натрия. Длина волны $\lambda = 600$ нм.

В этом случае частота падающего излучения оказывается много больше частоты электронных столкновений в металле и меньше плазменной частоты. Поэтому имеет место ленгмюровская экранировка [12], т. е. энергия излучения отражается частицей практически без поглощения. Следовательно, в данных условиях реализуется принятая в теории модель непоглощающей частицы.

Пусть мощность излучения 10 мВт, диаметр луча 1 мм (интенсивность излучения $I \approx 1$ Вт/см²). Для такой интенсивности частота Раби равна $G \approx 10^8$ Гц. Частота радиационного распада $\Gamma_m = 6 \cdot 10^7$ Гц [13]. Величина доплеровского уширения $k\bar{v}_1 \approx 7.3 \cdot 10^9$ Гц, что соответствует неоднородному уширению спектральной линии, $\Gamma/k\bar{v}_1 \approx 0.01$.

1. Чистый газ ($n_2 = 0$).

В этом случае частота столкновений возбужденных молекул и число Кнудсена составляют $\gamma_m \approx 7.1 \cdot 10^6$ Гц, $K\eta \approx 100$, что соответствует свободномолекулярному режиму.

Численные оценки кинетических коэффициентов дают

$$G_\epsilon = -0.042x \exp(-x^2), \quad G_d = -0.030(13 + 8x^2)x \exp(-x^2).$$

Пусть

$$x = \Omega/k\bar{v}_1 = 0.8, \quad \Delta\epsilon = \Delta d/d_n = -0.1.$$

Тогда

$$G_\epsilon \approx -0.016, \quad G_d \approx -0.228.$$

Для силы фотофореза получаем

$$F_R \approx 9.3 \cdot 10^{-11} \text{ Н.}$$

Заметим, что сила тяжести, действующая на рассматриваемую частицу, равна

$$Mg \approx 1.1 \cdot 10^{-14} \text{ Н,}$$

т. е. составляет около 0.01% от силы фотофореза.

Оценим теперь скорость, которую приобретает частица. Пусть $\epsilon_n = 1$, тогда $U_f \approx 0.03\bar{v}_1 \approx 20$ м/с, что составляет около 6% от скорости звука.

2. Эквимольная смесь Na + Ar ($n_1 = n_2$).

Численные значения определяющих параметров те же, что и в предыдущем случае. Тогда оценка величины скорости движения частицы по формуле (38) дает $U_f \approx 7$ м/с.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 99-01-00143).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Выражения для частот $\nu_{\alpha\beta}^{(k)}$, входящие в соотношение (14), имеют следующий вид [8]:

$$\nu_{\alpha\beta}^{(1)} = \frac{16}{3} \frac{m_{\alpha\beta}}{m_{\alpha}} n_{\beta} \Omega_{\alpha\beta}^{(1,1)}, \quad \nu_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{64}{15} \left(\frac{m_{\alpha\beta}}{m_{\alpha}} \right)^2 n_{\beta} \left(\Omega_{\alpha\beta}^{1,2} - \frac{5}{2} \Omega_{\alpha\beta}^{(1,1)} \right),$$

$$\nu_{\alpha\beta}^{(5)} = \frac{64}{15} \left(\frac{m_{\alpha\beta}}{m_{\alpha}} \right)^3 \frac{m_{\alpha}}{m_{\beta}} n_{\beta} \left[\Omega_{\alpha\beta}^{(2,2)} + \left(\frac{15}{4} \frac{m_{\alpha}}{m_{\beta}} + \frac{25}{8} \frac{m_{\beta}}{m_{\alpha}} \right) \Omega_{\alpha\beta}^{(1,1)} - \frac{1}{2} \frac{m_{\beta}}{m_{\alpha}} \left(5 \Omega_{\alpha\beta}^{(1,2)} - \Omega_{\alpha\beta}^{(1,3)} \right) \right],$$

$$\nu_{\alpha\beta}^{(6)} = \frac{64}{15} \left(\frac{m_{\alpha\beta}}{m_{\alpha}} \right)^3 \left(\frac{m_{\alpha}}{m_{\beta}} \right)^{3/2} n_{\beta} \left[-\Omega_{\alpha,\beta}^{(2,2)} + \frac{55}{8} \Omega_{\alpha\beta}^{(1,1)} - \frac{5}{2} \Omega_{\alpha\beta}^{(1,2)} + \frac{1}{2} \Omega_{\alpha\beta}^{(1,3)} \right].$$

Здесь $m_{\alpha\beta} = m_{\alpha} m_{\beta} / (m_{\alpha} + m_{\beta})$ — приведенная масса молекул сортов α и β ; $\Omega_{\alpha\beta}^{(l,r)}$ — интегралы Чепмена—Каулинга [14], зависящие от вида потенциала парного взаимодействия между молекулами сортов α и β . В частности, для молекулярной модели твердых сфер диаметром d_{α} имеем [14]:

$$\Omega_{\alpha\beta}^{(l,r)} = \left(\frac{k_B T}{2\pi m_{\alpha\beta}} \right)^{1/2} \frac{1}{2} (r+1)! \left[1 - \frac{1 + (-1)^l}{2(l+1)} \right] \pi d_{\alpha\beta}^2, \quad d_{\alpha\beta} = \frac{d_{\alpha} + d_{\beta}}{2}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Рассмотрим зависимость величин Ψ_0 , Ψ_1 , $\bar{\Psi}_2$, входящих в выражения (21), (22) и (30), от параметров отстройки $x = \Omega/k\bar{v}_1$ и уширения $y = \Gamma/k\bar{v}_1$.

Пусть

$$\Psi_0 = \frac{4G^2}{\Gamma_m k\bar{v}_1} I_0(x, y), \quad \Psi_1 = \frac{4G^2}{\Gamma_m k\bar{v}_1} I_1(x, y), \quad \bar{\Psi}_2 = \frac{4G^2}{\Gamma_m k\bar{v}_1} I_2(x, y).$$

В случае неоднородного уширения ($y \ll 1$) приближенно имеем

$$\chi(\mathbf{v}) = \frac{4G^2}{\Gamma_m} \pi \delta(\Omega - \mathbf{k}\mathbf{v}).$$

Тогда после несложных вычислений получаем

$$I_0(x, y) = \pi^2 x \exp(-x^2), \quad I_1(x, y) = \pi^2 x \left(x^2 - \frac{3}{2} \right) \exp(-x^2),$$

$$I_2 = \frac{\pi^{3/2}}{3} (-2x + x^3 + \dots).$$

В случае однородного уширения ($y \gg 1$) при $x/y \ll 1$ с точностью до членов, линейных по x/y , имеем

$$\chi(\mathbf{v}) = \frac{4G^2}{\Gamma_m \Gamma} \left[1 - \left(\frac{x - c_{1z}}{y} \right)^2 \right], \quad c_{1z} = \frac{v_z}{\bar{v}_1},$$

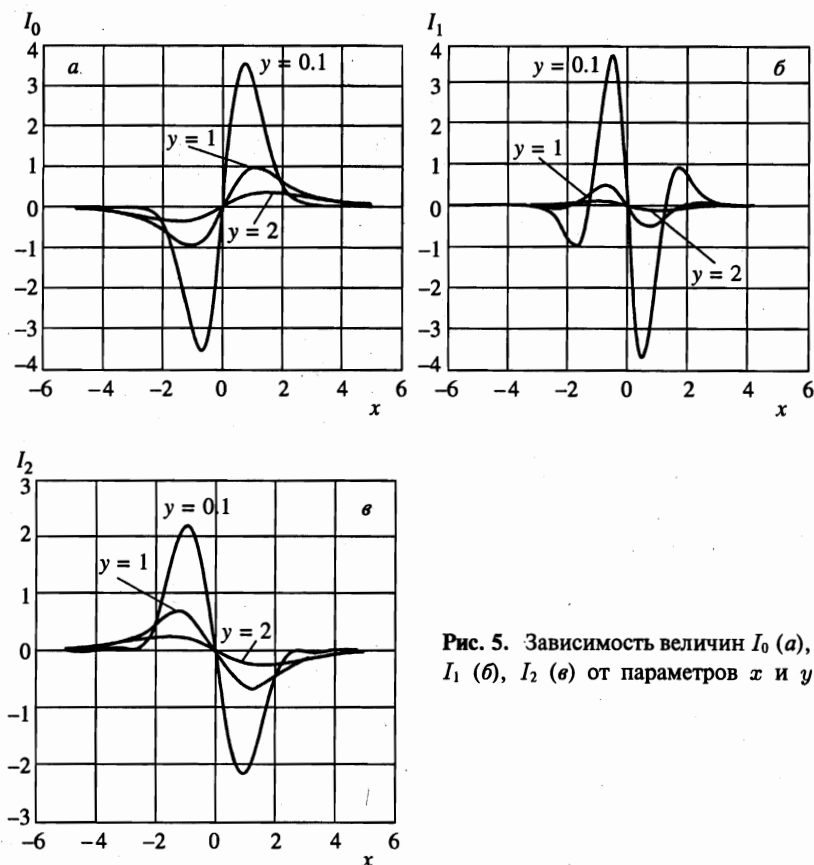


Рис. 5. Зависимость величин I_0 (а), I_1 (б), I_2 (в) от параметров x и y

$$I_0 = \pi^{3/2} \frac{x}{y^3}, \quad I_1 = 0, \quad I_2 = -\frac{4\pi}{3} \frac{x}{y^3}.$$

Результаты численных расчетов величин I_0 , I_1 , I_2 при различных значениях параметров x и y показаны на рис. 5.

Литература

1. V. Chernyak and S. Beresnev, *J. Aerosol Sci.* **24**, 857 (1993).
2. Ф. Х. Гельмуханов, А. М. Шалагин, *Письма в ЖЭТФ* **29**, 773 (1979).
3. B. V. Derjaguin and V. I. Roldughin, *J. Colloid Interface Sci.* **122**, 537 (1988).
4. В. Г. Черняк, *ЖЭТФ* **96**, 878 (1989).
5. H. Grad, *Comm. Pure and Appl. Math.* **2**, 331 (1949).
6. С. Г. Раутиан, Г. И. Смирнов, А. М. Шалагин, *Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул*, Наука, Новосибирск (1979).
7. Ф. Х. Гельмуханов, Л. В. Ильичев, *Хим. физ.* **3**, 1544 (1984).
8. F. J. McCormack, *Phys. Fluids* **16**, 2095 (1973).

9. В. Г. Черняк, О. В. Клитеник, ЖЭТФ 113, 1036 (1998).
10. L. Waldmann, Z. Naturforsch. 14a, 589 (1959).
11. Н. Б. Варгафтик, *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей*, Наука, Москва (1972).
12. Е. А. Туров, *Материальные уравнения электродинамики*, Наука, Москва (1983).
13. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Атомиздат, Москва (1980).
14. С. Чепмен, Т. Каулинг, *Математическая теория неоднородных газов*, Изд-во ИЛ, Москва (1960).