

УДК 533.6.011.8:536.75

© 1991 г.

Ф. М. ШАРИПОВ

СООТНОШЕНИЕ ОНЗАГЕРА ПРИ ДВИЖЕНИИ РАЗРЕЖЕННОГО ГАЗА В ПОЛЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

На основе фундаментальных свойств кинетических уравнений, описывающих движение разреженного газа в поле лазерного излучения, в общем виде установлены соотношения Онзагера. Получены выражения для кинетического коэффициента, соответствующего явлению светоиндуцированного дрейфа, и перекрестного ему. Найдена связь между ними.

В [1, 2] описано явление светоиндуцированного дрейфа, которое состоит в том, что молекулы газа, поглощающие лазерное излучение и находящиеся в смеси с буферным газом, приобретают направленное движение. Дрейф может происходить как в направлении излучения, так и против него, в зависимости от отстройки частоты лазерного излучения и частоты перехода молекулы газа с одного квантового уровня на другой. Это говорит о том, что светоиндуцированный дрейф обусловлен не давлением света, а различием сечений взаимодействия возбужденных и невозбужденных молекул с буферным газом. В [3] показано, что это явление возможно и в чистом газе, если роль буферного газа играет поверхность твердого тела, по-разному отражающая возбужденные и невозбужденные частицы.

Рассмотрим светоиндуцированный дрейф молекул с точки зрения термодинамики необратимых процессов, одним из замечательных результатов которой являются соотношения взаимности Онзагера [4].

В [5, 6] получены выражения для кинетических коэффициентов, удовлетворяющих соотношениям взаимности в случае движения смеси разреженных газов при произвольном числе Кнудсена. В данной работе эти результаты обобщены на случай движения газов в поле лазерного излучения.

Пусть $f(t, \mathbf{r}, \Gamma)$ — функция распределения молекул многоатомного газа, где \mathbf{r} — координата центра тяжести, Γ — совокупность величин, описывающих состояние молекулы. Движение газа предполагается стационарным, слабонеравновесным, что позволяет функцию распределения представить в виде

$$f(\mathbf{r}, \Gamma) = f^{\circ}(1 + h(\mathbf{r}, \Gamma)), \quad |h| \ll 1$$
$$f^{\circ} = n_0 \left[\int \exp\left(-\frac{\varepsilon(\Gamma)}{kT_0}\right) d\Gamma \right]^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon(\Gamma)}{kT_0}\right)$$

где f° — равновесная функция распределения, n_0 , T_0 — равновесные значения плотности и температуры соответственно, $\varepsilon(\Gamma)$ — полная энергия молекулы. Здесь и далее для дискретных величин вместо интегрирования будет подразумеваться суммирование.

Линеаризованное кинетическое уравнение запишем в виде

$$Lh(\mathbf{r}, \Gamma) = g(\mathbf{r}, \Gamma) \quad (1)$$

где $g(\mathbf{r}, \Gamma)$ — функция, описывающая источники неравновесности, L — интегродифференциальный оператор, учитывающий изменения функции распределения в результате межмолекулярных взаимодействий, взаимодействий газа с поверхностью, с излучением и т. п. Не конкретизируя вид

этого оператора, будем полагать, что он обладает свойством

$$(TL\varphi, \psi) = (TL\psi, \varphi) \quad (2)$$

где T — оператор обращения во времени состояния молекулы, а скалярное произведение определено следующим образом:

$$(\varphi, \psi) = \int d\mathbf{r} \int d\Gamma f^0 \varphi(\mathbf{r}, \Gamma) \psi(\mathbf{r}, \Gamma)$$

Производство энтропии в системе выражается через оператор L или с учетом (1) — через функцию $g(\mathbf{r}, \Gamma)$

$$\sigma = (Lh, h) = (g, h) \quad (3)$$

Пусть в системе действует несколько источников неравновесности, тогда функцию g можно разложить на составляющие

$$g(\mathbf{r}, \Gamma) = \sum_k X_k \varphi_k(\mathbf{r}, \Gamma) \quad (4)$$

где X_k — некоторые константы. В силу линейности уравнения (1) его решение также раскладывается на составляющие

$$h(\mathbf{r}, \Gamma) = \sum_k X_k \psi_k(\mathbf{r}, \Gamma) \quad (5)$$

где ψ_k соответствует решению (1) при источнике неравновесности φ_k . Подставив (4) и (5) в (3), получим

$$\sigma = \sum_k (\varphi_k, h) X_k = \sum_{kn} L_{kn} X_k X_n \quad (6)$$

Если X_k принять за термодинамические силы, то, сравнивая (6) с известными в неравновесной термодинамике равенствами [4]

$$\sigma = \sum_k J_k X_k = \sum_{kn} L_{kn} X_n X_k$$

для термодинамических потоков J_k и кинетических коэффициентов L_{kn} получим выражения

$$J_k = (\varphi_k, h), \quad L_{kn} = (\varphi_k, \psi_n) \quad (7)$$

Покажем, что кинетические коэффициенты L_{kn} удовлетворяют соотношениям взаимности Онзагера. Рассмотрим два кинетических уравнения

$$L\psi_h = \varphi_h, \quad L\psi_n = \varphi_n$$

Используя (2), найдем связь между их решениями

$$(T\varphi_h, \psi_n) = (TL\psi_h, \psi_n) = (TL\psi_n, \psi_h) = (T\varphi_n, \psi_h) \quad (8)$$

Из (8) следует, что $L_{kn} = \pm L_{nk}$ (знак плюс, если φ_k и φ_n обе меняют или обе не меняют знак при обращении времени, знак минус, если только одна из функций φ_k, φ_n меняет знак при обращении времени). В некоторых случаях функция источника неравновесности не является ни четной ни нечетной по отношению к обращению времени. Поэтому соотношения Онзагера предлагается записывать в более общем виде

$$L_{kn}^T = L_{nk}^T \quad (9)$$

где индекс T означает, что коэффициенты вычисляются при обращенном во времени источнике неравновесности.

Все сказанное выше без труда обобщается на смеси многоатомных газов. В этом случае мы имеем набор функций распределения $f_i(\mathbf{r}, \Gamma)$ и систему линеаризованных кинетических уравнений

$$\sum_j L_{ij} h_j = g_i(\mathbf{r}, \Gamma)$$

В скалярном произведении добавляется сумма по всем компонентам, а все остальные формальности остаются без изменения.

Найдем кинетические коэффициенты в случае движения газа в поле лазерного излучения. На первом этапе будем рассматривать однокомпонентный газ. Для упрощения выкладок ограничимся движением газа в бесконечно длинном капилляре произвольного поперечного сечения.

Пусть в системе действуют два источника неравновесности. Первый — лазерное излучение с частотой ω , близкой к частоте квантового перехода ω_{12} молекулы газа. При этом направленное движение газа вызывается различными законами отражения возбужденных и невозбужденных молекул от стенок капилляра. Вторым источником — градиент плотности газа вдоль капилляра. Введем обозначения: $f_1(\mathbf{r}, \Gamma)$ и $f_2(\mathbf{r}, \Gamma)$ — функции распределения молекул, находящихся в основном и возбужденном состояниях соответственно. Кинетические уравнения для f_1 и f_2 будут иметь вид уравнений Больцмана [7] с членами, учитывающими взаимодействие газа с излучением. Используя приближение вращающейся волны [8], получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{v} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} + (R_1 f_1 - R_2 f_2) &= Q_1 + w(f_2 - f_1) \\ \mathbf{v} \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{r}} + (R_2 f_2 - R_1 f_1) &= Q_2 + W(f_1 - f_2) \end{aligned} \quad (10)$$

$$W = \left(\frac{\mu_{12} E_0}{2\hbar} \right)^2 \frac{R_{\perp}}{R_{\perp}^2 + (\omega - \omega_{12} - \mathbf{k}\mathbf{v})^2}$$

$$R_i = R_2 \exp(-\omega_{12} \hbar / kT_0) \quad (11)$$

Здесь R_1 и R_2 — коэффициенты, описывающие релаксацию молекул к равновесному распределению заселенностей квантовых уровней при отсутствии столкновений, R_{\perp} — скорость релаксации поляризации, μ_{12} — матричный элемент оператора дипольного момента перехода, E_0 — амплитуда электрического поля, \mathbf{k} — волновой вектор световой волны. Интеграл парных столкновений запишем в общем виде, учитывая неупругие столкновения

$$Q_i = \sum_{i, i', i''} \int w_{i' i''; i i'}(\Gamma', \Gamma_1'; \Gamma, \Gamma_1) [f_{i'}(\Gamma') f_{i''}(\Gamma_1') - f_i(\Gamma) f_{i'}(\Gamma_1)] d\Gamma_1 d\Gamma_1' \quad (12)$$

где $w_{i' i''; i i'}$ — матрица функций, обладающая свойством

$$w_{i' i''; i i'}(\Gamma', \Gamma_1'; \Gamma, \Gamma_1) = w_{i i'; i' i''}(\Gamma^T, \Gamma_1^T; \Gamma'^T, \Gamma_1'^T) \quad (13)$$

Это условие обеспечивает выполнение принципа детального баланса в состоянии статистического равновесия. Индекс T означает обращенные во времени состояния молекулы. Граничные условия запишем по аналогии

с одноатомным газом [9]

$$v_n f_i(\Gamma) = \sum_{i'=1}^2 \int_{v_n' \leq 0} |v_n'| R_{i'i}(\Gamma' \rightarrow \Gamma) f_{i'}(\Gamma') d\Gamma' \quad (14)$$

Ядро рассеяния удовлетворяет условиям

$$\sum_{i=1}^2 \int_{v_n > 0} R_{i'i}(\Gamma' \rightarrow \Gamma) d\Gamma = 1$$

$$v_n' |f_{i'}(\Gamma') R_{i'i}(\Gamma' \rightarrow \Gamma) = |v_n| f_i(\Gamma) R_{ii'}(\Gamma \rightarrow \Gamma') \quad (15)$$

Первое условие означает, что все молекулы, падающие на стенку канала, отражаются, а второе условие обеспечивает выполнение принципа детального баланса на границе газа с твердым телом.

После линеаризации матрица L имеет вид

$$L = D + R - I \quad (16)$$

$$D = \begin{pmatrix} v \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} & 0 \\ 0 & v \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \end{pmatrix}, \quad R = \begin{pmatrix} R_1 & -R_1 \\ -R_2 & R_2 \end{pmatrix}$$

$$I_{ii} = \sum_{i'i'} \int w_{i'i';ii}(\Gamma', \Gamma_i'; \Gamma, \Gamma_i) f_{i'}(\Gamma_i') [h_{i'}(\Gamma') + h_{i'}(\Gamma_i') - h_i(\Gamma_i) - h_i(\Gamma)] d\Gamma' d\Gamma_i' d\Gamma_i$$

Функции источников записываются в виде

$$g_1(\Gamma) = W \left[\exp\left(-\frac{\omega_{12}\hbar}{kT_0}\right) - 1 \right] + v_x \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial x}$$

$$g_2(\Gamma) = W \left[\exp\left(\frac{\omega_{12}\hbar}{kT_0}\right) - 1 \right] + v_x \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial x}$$

Здесь предполагается, что ось x направлена вдоль канала. Операторы D , R и I каждый в отдельности обладает свойством (2). Опуская громоздкие доказательства, ограничимся лишь указанием, что для оператора D это следует из взаимности ядра рассеяния (15) (подробные выкладки приведены в [6]), для оператора I — из (13) (подробные выкладки приведены в [7, § 9]), для оператора R — из (14) и формулы $f_2^\circ = f_1^\circ \exp(-\omega_{12}\hbar/kT_0)$. Таким образом, оператор L , определенный равенством (16), удовлетворяет свойству (2).

Введем термодинамические силы, соответствующие двум источникам неравновесности, следующим образом:

$$X_s = \left(\frac{\mu_{12} E_0}{2\hbar} \right)^2, \quad X_p = \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial x}$$

Тогда функции φ_i примут вид

$$\varphi_{1s} = \frac{R_\perp [\exp(-\omega_{12}\hbar/kT_0) - 1]}{R_\perp^2 + (\omega - \omega_{12} - kv_x)^2}, \quad \varphi_{1p} = v_x$$

$$\varphi_{2s} = \frac{R_\perp [\exp(\omega_{12}\hbar/kT_0) - 1]}{R_\perp^2 + (\omega - \omega_{12} - kv_x)^2}, \quad \varphi_{2p} = v_x$$

По формуле (7) найдем недиагональные кинетические коэффициенты

$$L_{ps} = \int d\mathbf{r}_\perp \int v_x (f_1^\circ \psi_{1s} + f_2^\circ \psi_{2s}) d\Gamma \quad (17)$$

$$L_{sp} = \int d\mathbf{r}_\perp \int \frac{R_\perp (f_2^\circ - f_1^\circ) (\psi_{1p} - \psi_{2p})}{R_\perp^2 + (\omega - \omega_{12} - kv_x)^2} d\Gamma$$

Заметим, что в скалярном произведении, а значит, и в выражениях (17) интегрирование ведется не по всему физическому пространству, а только по поперечному сечению капилляра, так как рассматриваемая задача двумерна. Из (17) видно, что коэффициент L_{ps} равен потоку газа через поперечное сечение канала при действии лазерного излучения, т. е. отвечает за светоиндуцированный дрейф молекул. Коэффициент L_{sp} является некоторой интегральной величиной, характеризующей отклонение от равновесного распределения населенности уровней при движении газа под действием градиента плотности и при отсутствии лазерного излучения. Равенство между коэффициентами L_{ps} и L_{sp} будет выполняться, если в обоих выражениях (17) изменить знак скорости v_x на противоположный.

Если рассматривать движение газа в смеси с буферным, то к системе уравнений (10) добавится еще одно уравнение Больцмана. Дальнейшие выкладки при этом станут более громоздкими, но без принципиальных отличий от предыдущих. Окончательно получатся такие же выражения, как (17), если при наличии градиента плотности поглощающего газа плотность буферного будет полагаться постоянной вдоль канала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельмуханов Ф. Х., Шалагин А. М. Светоиндуцированная диффузия газов // Письма ЖЭТФ. 1979. Т. 29. Вып. 12. С. 773–776.
2. Коган М. Н. Газодинамика селективно возбужденного газа // Изв. АН СССР. МЖГ. 1988. № 5. С. 151–158.
3. Чермянинов И. В., Черняк В. Г. Скольжение газа в поле оптического излучения // Инж.-физ. журн. 1988. Т. 55. № 6. С. 906–909.
4. Гроот С. Р., де, Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
5. Шарипов Ф. М., Акинъшин В. Д., Селезнев В. Д. Соотношения взаимности Онзагера в задачах кинетической теории газов // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 3. С. 558–562.
6. Шарипов Ф. М., Акинъшин В. Д. Симметрия кинетических коэффициентов в линейных задачах динамики разреженного газа. Минск, 1988. 44 с. – Деш. в ВИНТИ 18.03.88, № 2123–В88.
7. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 527 с.
8. Акулин В. М., Карлов Н. В. Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике. М.: Наука, 1987. 311 с.
9. Черчнъяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана. М.: Мир, 1978. 495 с.

Свердловск

Поступила в редакцию
14.IX.1989