

УДК 533.6.011.8:535.21

© 1992 г. И. Н. БОБРОВ

СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНОМ ГАЗЕ ПРИ МАЛОМ ИЗМЕНЕНИИ СЕЧЕНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ

Кинетические явления в однокомпонентном, пространственно однородном газе при селективном по скоростям возбуждении молекул впервые рассматривались в [1]. Было показано, что при взаимодействии однокомпонентного газа с излучением нарушается изотропность тензора напряжений и возникает поток тепла в отсутствие каких-либо градиентов макроскопических величин, если возбуждение изменяет транспортное сечение молекулы. Полученные в [1] выражения для тензора напряжений и потока тепла справедливы при следующих предположениях: 1) частота столкновений в газе много меньше частоты вынужденных переходов, 2) частота тушения возбужденного состояния преобладает над частотой вынужденных переходов во всем диапазоне скоростей молекул, кроме малой области вблизи резонансной скорости.

В [2] рассматриваемые явления исследовались на основе модельных кинетических уравнений. Выражения для тензора напряжений и потока тепла, аналогичные полученным в [1], здесь были выведены в предположении малости диапазона скоростей, в котором вероятность возбуждения молекул отлична от нуля. Кроме того, предполагалось, что молекулы теряют возбужденное состояние при первом столкновении. Это условие препятствует распределению возбужденных молекул по всему пространству скоростей, так же как и предположение о большой частоте тушения возбужденного состояния в [1], и приводит к максимальному эффекту.

Таким образом, оба подхода приводят к качественно совпадающим результатам и в указанных выше предположениях дают оценку рассматриваемых кинетических эффектов. Однако оба подхода неприменимы, когда частота столкновений сравнима с частотой тушения возбужденного состояния, а также в случае слабой селективности, когда диапазон скоростей, в котором происходит возбуждение молекул, сравним со средней тепловой скоростью.

Как показывают экспериментальные данные, относительное изменение транспортных сечений для большинства переходов в колебательном спектре молекул мало и составляет несколько процентов (см. [3, 4]). В настоящей работе предлагаются линеаризованные кинетические уравнения, полученные разложением исходных кинетических уравнений по малому параметру $\delta\sigma/\sigma$ — относительному изменению сечения молекулы при возбуждении. Линейные уравнения решаются численно методом моментов.

1. Пусть монохроматическое излучение с волновым вектором k имеет частоту, близкую к частоте некоторого колебательно-вращательного перехода в микроволновом спектре газа. Однородное уширение линии перехода будем считать много меньшим или одного порядка с доплеровским уширением, что является условием селективного по скоростям возбуждения молекул. Для простоты будем рассматривать двухуровневую модель взаимодействия излучения с газом. Поскольку заселенностью всех колебательных уровней, не участвующих в возбуждаемом переходе, обычно можно пренебречь, такая модель реализуется в предельном случае, когда время установления равновесия между вращательными уровнями каждого колебательного состояния мало по сравнению с характерными временами других процессов в газе, и распределение молекул по вращательным уровням можно считать равновесным. В этом случае количество молекул, возбуждаемых в единицу времени, зависит от их скорости ξ следующим образом:

$$P(\xi)f_1(\xi) = 2|G|^2\Gamma[\Gamma^2 + (k\xi - \Omega_0)^2]^{-1}af_1(\xi)$$

где f_1^{ξ} — функция распределения невозбужденных молекул по скоростям, q — доля невозбужденных молекул, находящихся в соответствии с распределением Больцмана на возбуждаемом вращательном уровне основного колебательного состояния, Ω_0 — отстройка центра линии от частоты излучения, Γ — однородная полуширина линии, $G = Ed_{12}/2\hbar$, E — амплитуда напряженности электрического поля, d_{12} — дипольный момент возбуждаемого перехода, \hbar — постоянная Планка.

С целью последующей линеаризации кинетических уравнений введем также следующее предположение: потенциал взаимодействия молекул зависит от некоторого параметра K , который принимает значения K_{11} , K_{12} и K_{22} при взаимодействиях двух невозбужденных, возбужденной и невозбужденной и двух возбужденных молекул. Поскольку при возбуждении колебательно-вращательных переходов в микроволновой области спектра поглощением излучения на расстояниях порядка длины свободного пробега, как правило, можно пренебречь, то в стационарном и пространственно однородном случае кинетические уравнения имеют вид

$$J(f_1, f_1, K_{11}) + J(f_1, f_2, K_{12}) = p(\xi)(f_1 - f_2) - \Gamma_1 f_1 \quad (1.1)$$

$$J(f_2, f_1, K_{12}) + J(f_2, f_2, K_{22}) = -p(\xi)(f_1 - f_2) - \Gamma_2 f_2$$

где $f_2(\xi)$ — функция распределения возбужденных молекул, Γ_1 — частота тушения возбужденного состояния, $J(f_1, f_1, K_{ij})$ — интеграл столкновений с соответствующим потенциалом взаимодействия.

Следует, однако, заметить, что уравнения (1.1) справедливы лишь в случае, когда сечение резонансного обмена колебательным квантом между молекулами, т. е. сечение $V-V$ -обмена, мало по сравнению с сечением упругих столкновений и им можно пренебречь.

Рассмотрим интегралы столкновений, содержащиеся в первом из уравнений (1.1)

$$J(f_1, f_1, K_{11}) = \int [f_1(\xi^*)f_1(\xi_1^*) - f_1(\xi)f_1(\xi_1)] g d\sigma d\xi_1$$

$$J(f_1, f_2, K_{12}) = \int [f_1(\xi^*)f_2(\xi_1^*) - f_1(\xi)f_2(\xi_1)] g d\sigma d\xi_1$$

где $g = |\xi - \xi_1|$, σ — сечение столкновения, $\xi^* = \xi^*(K_{11})$ и $\xi_1^* = \xi_1^*(K_{11})$ — скорости после столкновения невозбужденных молекул, имевших до столкновения скорости ξ и ξ_1 , $\xi^* = \xi^*(K_{12})$ и $\xi_1^* = \xi_1^*(K_{12})$ — скорости после столкновения возбужденной и невозбужденной молекул.

Если K_{11} и K_{12} мало различаются, т. е. $K_{12} = K_{11} + \delta K$, где $\delta K \rightarrow 0$, то справедливо следующее разложение:

$$\xi^* = \xi^* + \frac{\partial \xi^*}{\partial K} \delta K + \dots, \quad \xi_1^* = \xi_1^* + \frac{\partial \xi_1^*}{\partial K} \delta K + \dots$$

$$J(f_1, f_2, K_{12}) = J(f_1, f_2, K_{11}) + \delta K \int \frac{\partial}{\partial K} [f_1(\xi^*)f_2(\xi_1^*)] g d\sigma d\xi_1 \quad (1.2)$$

$$J(f_1, f_2, K_{11}) + \delta K \frac{\partial}{\partial K} \int [f_1(\xi^*)f_2(\xi_1^*) - f_1(\xi)f_2(\xi_1)] g d\sigma d\xi_1$$

Для потенциалов взаимодействия с обрезанием по минимальному углу рассеяния или прицельному параметру, а также для «твердых сфер» при изменении параметра K в интеграле столкновений изменятся также пределы интегрирования, однако это даст в разложении (1.2) лишь члены порядка δK^2 , если подынтегральное выражение вблизи пределов интегрирования стремится к нулю.

Раскладывая аналогичным образом все интегралы столкновений, входящие в (1.1), получим следующие выражения:

$$\begin{aligned}
 J(f_1, f_2, K_{12}) &= J(f_1, f_2, K_{11}) + \delta K \frac{\partial}{\partial K} J(f_1, f_2, K_{11}) + O(\delta K^2) \\
 J(f_2, f_1, K_{12}) &= J(f_2, f_1, K_{11}) + \delta K \frac{\partial}{\partial K} J(f_2, f_1, K_{11}) + O(\delta K^2) \\
 J(f_2, f_2, K_{22}) &= J(f_2, f_2, K_{11}) + \omega \delta K \frac{\partial}{\partial K} J(f_2, f_2, K_{11}) + O(\delta K^2)
 \end{aligned}
 \tag{1.3}$$

где $K_{22} = K_{11} + \omega \delta K$, $\omega = O(1)$.

Будем искать функции f_1 и f_2 в следующем виде:

$$f_1 = f_1^{(0)} + \delta K f_1^{(1)} + \dots, \quad f_2 = f_2^{(0)} + \delta K f_2^{(1)} + \dots \tag{1.4}$$

Подставив разложения (1.3) и (1.4) в уравнения (1.1), для функций $f_1^{(0)}$ и $f_2^{(0)}$ получим

$$J(f_1^{(0)} + f_2^{(0)}, f_1^{(0)} + f_2^{(0)}) = 0$$

(здесь опущен параметр $K = K_{11}$). Таким образом, функция

$$f_1^{(0)} + f_2^{(0)} = f_M = nh^{3/2} \pi^{-3/2} \exp[-h(\xi - u)^2]$$

есть максвелловская функция распределения, в которой n , u , T — плотность, скорость и температура газа, $h = m/2k_B T$. Пользуясь этим, систему (1.1) можно привести к следующей линейной системе:

$$J(f_1^{(0)}, f_M) = [2p(\xi) + \Gamma, f_1^{(0)}] - [p(\xi) + \Gamma, f_M] \tag{1.5}$$

$$J(\Phi^{(1)}, f_M) + J(f_M, \Phi^{(1)}) = [J(f_1^{(0)}, f_1^{(0)}) + (1 - \omega)J(f_2^{(0)}, f_2^{(0)})] \tag{1.6}$$

где $\Phi^{(1)} = f_1^{(1)} + f_2^{(1)}$. При этом на функцию $\Phi^{(1)}$ накладываются следующие нормировочные условия:

$$\int \psi_i \Phi^{(1)} d\xi = 0, \quad \psi_i = 1, \xi, \xi^2; \quad i = 1, 2, 3 \tag{1.7}$$

Левая часть уравнения (1.6) является линейным оператором, действующим на функцию $\Phi^{(1)}$, его собственными решениями являются инварианты столкновений. Нетрудно убедиться, что правая часть (1.6) ортогональна этим собственным решениям, т. е.

$$\int \psi_i \frac{\partial}{\partial K} [J(f_1^{(0)}, f_1^{(0)}) + (1 - \omega)J(f_2^{(0)}, f_2^{(0)})] d\xi = 0$$

для любых функций $f_1^{(0)}$ и $f_2^{(0)}$.

Линейный оператор уравнения (1.5)

$$L(f_1^{(0)}) = J(f_1^{(0)}, f_M) - [2p(\xi) + \Gamma, f_1^{(0)}]$$

не имеет собственных решений, кроме $f_1^{(0)} \equiv 0$. Таким образом, уравнения (1.5) и (1.6) разрешимы и по определяемой ими функции $\Phi^{(1)}$ находятся поправка к изотропному тензору напряжений и поток тепла

$$\begin{aligned}
 p_{ij} &= \delta K m \int c_i c_j \Phi^{(1)} d\xi, \quad c = \xi - u \\
 q_i &= \delta K m \int \frac{1}{2} c^2 c_i \Phi^{(1)} d\xi
 \end{aligned}$$

В модели «твердых шаров» правую часть уравнения (1.6) можно упростить. Полагая, что при возбуждении молекулы изменяется диаметр представляющей ее сферы, определим параметр K следующим образом: $K = \sigma/\sigma_0$, где σ_0 — сечение взаимодействия невозбужденных молекул, при этом $\delta K = \delta\sigma/\sigma_0$, $\omega = 2$. Поскольку интеграл столкновений для «твердых сфер» пропорционален сечению, то уравнение (1.6) принимает вид

$$J(\Phi^{(1)}, f_M) + J(f_M, \Phi^{(1)}) = J(f_1^{(0)}, f_1^{(0)}) + (1 - \omega)J(f_2^{(0)}, f_2^{(0)}) \tag{1.8}$$

Аналогичным образом уравнение (1.6) упрощается в случае степенного потенциала взаимодействия.

2. Уравнения (1.5) — (1.6) решались численно методом моментов в модели «твердых сфер». При этом, как было показано, уравнение (1.6) принимает вид (1.8). Функции $f_1^{(0)}$ и $\Phi^{(1)}$ ищутся в виде

$$f_1^{(0)} = f_M \sum_{n=1}^{\infty} a_n H_n(\xi_x, \xi_1) \quad (2.1)$$

$$\Phi^{(1)} = f_M \sum_{n=1}^{\infty} b_n H_n(\xi_x, \xi_1) \quad (2.2)$$

где $\xi_1 = (\xi_x^2 + \xi_z^2)^{1/2}$, $H_n(\xi_x, \xi_1)$ — набор полиномов Эрмита, четных по ξ_1

$$H_1 = 1, H_2 = \xi_x, H_3 = \xi_x^2 - 1, H_4 = \xi_x^2 - 1$$

(здесь скорость ξ обезразмерена на $(k_B T/m)^{1/2}$).

Предполагая достаточно быструю сходимость рядов (2.1) — (2.2), ограничимся их первыми N членами. Подстановка ряда (2.1) в (1.5) и интегрирование по ξ с N линейно независимыми весовыми функциями приводят к системе N линейных алгебраических уравнений для коэффициентов a_n . Аналогичным образом получается система уравнений для b_n . Однако, так как функции H_1, H_2 и $H_3 + H_4$ являются собственными решениями линейного оператора уравнения (1.6), коэффициенты b_n не могут быть определены только из этого уравнения. В качестве первых трех уравнений для b_n следует использовать условия (1.7), а остальные $N-3$ уравнения получить интегрированием (1.6) с весовыми функциями.

В приведенных ниже результатах численного расчета $N=20$. Интегрирование членов, связанных со столкновениями, производилось методом Монте-Карло один раз, поскольку его результат не зависит от параметров излучения. Число случайных точек выборки $M=10^5$, таким образом следует ожидать статистическую ошибку $\sim 1\%$.

Фигуры 1 и 2 демонстрируют хорошее совпадение результатов численного расчета с результатами [1]. На них приведены зависимости $p_{xx}^* = p_{xx} [p\delta\sigma/\sigma]^{-1}$ и $q_x^* = q_x [(k_B T/m)^{1/2} p\delta\sigma/\sigma]^{-1}$ от безразмерной резонансной скорости $\xi_{x0}^* = \Omega_0/k(k_B T/m)^{1/2}$, где p_{xx}, q_x — поправка к изотропному тензору напряжений и поток тепла, $p = nk_B T$. Результаты получены при следующих значениях безразмерных параметров:

$$\frac{\Gamma^2 m}{k^2 k_B T} = 0,01, \quad \frac{2 |G|^2 \Gamma m}{k_B T k^2 \Gamma} q = 0,001$$

Частота столкновений предполагалась малой, т. е. при решении уравнения (1.5) не учитывался столкновительный член. Кривая на фиг. 1 и 2 соответствует следующим выражениям, полученным в [1]:

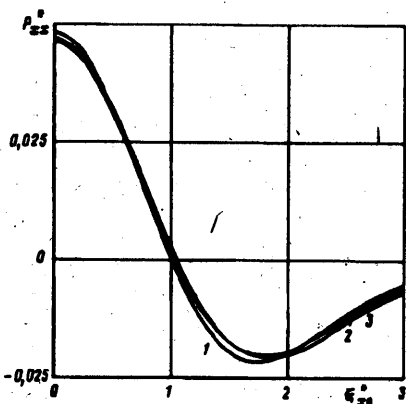
$$p_{xx}^* = \frac{2n_1}{3n} (1 - \xi_{x0}^{*2})$$

$$q_x^* = \frac{3n_1}{2n} \xi_{x0}^* \left(1 - \frac{1}{3} \xi_{x0}^{*2} \right) \quad (2.3)$$

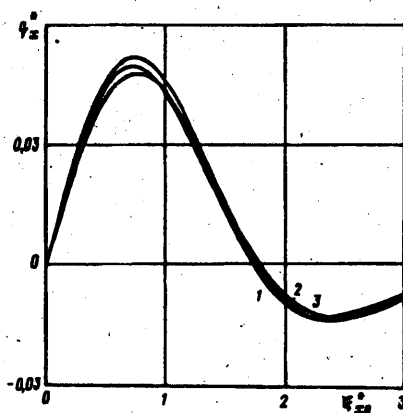
где n_1/n — относительная плотность возбужденных молекул. Кривые 2, 3 соответствуют двум численным расчетам с различным выбором весовых функций.

На фиг. 3 представлены зависимости q_x^* от ξ_{x0}^* для различных частот столкновений при тех же значениях параметров, что и на фиг. 1, 2. Кривая 1 соответствует $\nu/\Gamma \ll 1$, кривая 2 — $\nu/\Gamma = 0,1$, кривая 3 — $\nu/\Gamma = 0,5$, где $\nu = (4k_B T/m)^{1/2} n\sigma$. С ростом частоты столкновений наблюдается быстрое уменьшение эффекта. Отметим, что влияние столкновений не может быть оценено на основе моделей, предложенных в [1, 2].

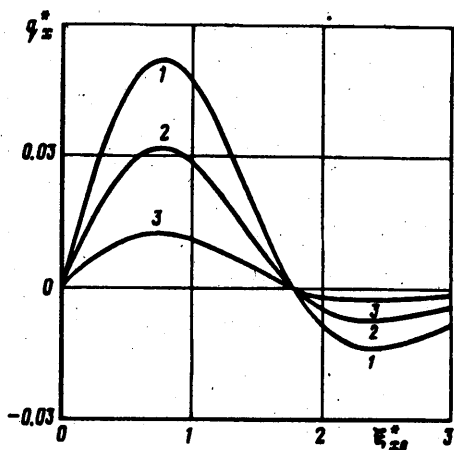
На фиг. 4 приведена зависимость q_x^* от безразмерного параметра $I = 2 |G|^2 \Gamma q [k^2 \Gamma k_B T/m]^{-1}$, пропорционального интенсивности излучения, полученная при малой частоте столкновений, $\xi_{x0}^* = 0,8, \Gamma/k = 0,1(kT/m)^{1/2}$. При больших значениях I светоиндуцированный поток тепла уменьшается,



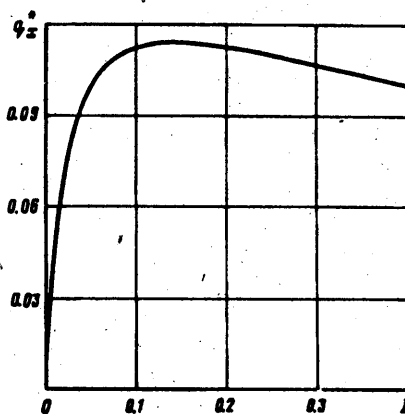
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

так как растет диапазон скоростей, в котором частота вынужденных переходов одного порядка или больше частоты тушения возбужденного состояния, вследствие чего теряется селективность возбуждения.

Таким образом, предложенный метод позволяет оценить светоиндуцированные кинетические эффекты в однокомпонентном газе при значительных частотах столкновений, а также в случае слабой селективности возбуждения молекул и при соблюдении необходимых условий приводит к результатам, совпадающим с результатами [1]. Однако применимость метода ограничена достаточно гладкими функциями распределения. При сильной селективности возбуждения ряд (2.1) недостаточно быстро сходится, что приводит к значительной ошибке численного решения. Сравнение с выражениями (2.3) показывает, что при $N = 20$ для достаточно быстрой сходимости ряда необходимо выполнение условия $\Delta \xi_x \geq 0,1(k_B T/m)^{1/2}$, где $\Delta \xi_x$ — диапазон скоростей молекул, имеющих вероятность возбуждения одного порядка или больше вероятности тушения возбужденного состояния.

Предложенный метод легко может быть распространен на случай смеси газов при малом изменении сечения возбужденных молекул одной из компонент.

Автор благодарит М. Н. Когана и Н. К. Макашева за интерес к работе и обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Folin A. K., Folin K. G., Ghiner A. V., Komarov K. P.* Light-induced changes of thermodynamic state of gas//Opt. Comm. 1981. V. 36. № 6. P. 462—466.
2. *Коган М. Н.* Газодинамика селективно возбужденного газа//Изв. АН СССР. МЖГ. 1988. № 5. С. 151—158.
3. *Chapovsky P. L., Shalagin A. M., Panfilov V. N., Strunin V. P.* Light-induced drift of CH_3F molecules//Opt. Comm. 1981. V. 40. № 2. P. 129—134.
4. *Булавин Н. А., Бухарин Е. В.* Влияние колебательного возбуждения молекулы CO на транспортное сечение столкновения с атомом He//Хим. физика. 1982. Т. 1. № 11. С. 1564—1565.

Москва

Поступила в редакцию
21.V.1990