

В.Г. Черняк, О.В. Клитеник

Фотофорез в селективно-возбужденном газе*Уральский государственный университет, г. Екатеринбург*

Поступила в редакцию 27.11.2001 г.

Рассматривается движение аэрозольной частицы, обусловленное резонансным оптическим излучением. Свет поглощается молекулами одного из компонентов газовой смеси селективно по скоростям. Получены выражения для силы и скорости фотофореза в кнудсеновском режиме. Анализируется зависимость этих величин от расстройки частоты излучения относительно центра линии поглощения, аккомодационных и транспортных характеристик возбужденных и невозбужденных молекул поглощающего газа.

Радиометрический фотофорез [1] обусловлен неоднородным нагревом поглощающей свет аэрозольной частицы, т.е. 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 приводят к появлению резонансной фотофоретической силы, действующей на частицу [3, 4].

В работах [3, 4] рассматривается фотофорез частицы в однокомпонентном газе. 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] 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 некомпенсированным еще и вследствие различия масс молекул газовой смеси, в которой макроскопические потоки поглощающего и буферного газов противоположны

[2]. Очевидно также, что величина фотофоретической силы будет зависеть от концентрации компонентов газовой смеси.

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

1. 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).

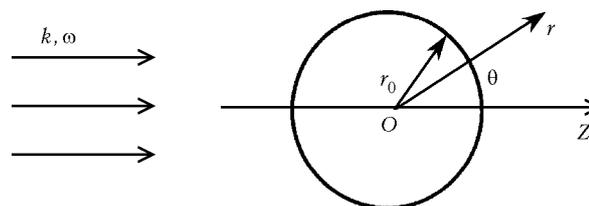


Рис. 1. Геометрия задачи

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

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

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]. Положение пика и провала Беннета определяется 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]. В газовой смеси возникают коллинеарные волновому вектору \mathbf{k} макроскопические потоки возбужденных и невозбужденных молекул поглощающего газа в целом и буферного газа. Эти 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 некомпенсированный импульс, т.е. на частицу действует параллельная оси Z сила.

Индексами 1 и 2 будем обозначать величины, относящиеся к поглощающему и буферному газам 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

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

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:

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

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla f_n = -\frac{1}{2}\chi(\mathbf{v})\Gamma_m(f_n - f_m) + \Gamma_m f_m + S_n, \quad (3)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla f_2 = S_2, \quad (4)$$

где

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

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

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 газовой смеси.

Пусть доля ε_i молекул i -го сорта отражается поверхностью частицы диффузно с максвелловским распределением f_i^s , соответствующим температуре T_0 и плотности n_{is} , а доля $(1 - \varepsilon_i)$ – отражается зеркально. Тогда, пренебрегая тушением или возбуждением молекул при столкновении с поверхностью, для молекул i -го сорта имеем:

$$f_i^+(\mathbf{r}_0, v) = \varepsilon_i f_i^s + (1 - \varepsilon_i) f_i^-[\mathbf{v} - 2(\mathbf{v}\mathbf{n})],$$

$$i = m, n, 2; \quad (\mathbf{v}\mathbf{n}) > 0, \quad (6)$$

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

где $\mathbf{n} = \mathbf{r}_0 / r_0$ – внешняя нормаль к поверхности частицы; $f_i^-(\mathbf{v})$ – функция распределения налетающих 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.

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) пропадают производные 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.

С учетом сделанных предположений уравнения (2)–(4) и граничные условия (6) линеаризуются.

Далее рассмотрим молекулы как твердые упругие сферы с эффективными диаметрами d_i ($i = m, n, 2$) и воспользуемся аппроксимирующими интегралами столкновений [8]. Кроме того, учтем экспериментально установленный факт малого различия между поперечниками возбужденных и невозбужденных молекул, т.е. $|d_n - d_m|/d_n \ll 1$.

Таким образом, уравнения (2)–(6) полностью определяют функции распределения налетающих на частицу и отраженных молекул.

2. Сила и скорость фотофореза

Используя найденные функции распределения и уравнение (1), для фотофоретической силы получаем следующее выражение:

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

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_n - \varepsilon_m, \quad \Delta d = d_n - d_m. \quad (7)$$

Здесь $p_1 = n_1 k_b T_0$ – парциальное давление поглощающего газа.

Кинетический коэффициент G_ε характеризует поверхностный механизм фотофореза, обусловленный различием коэффициентов зеркально-диффузного отражения возбужденных и невозбужденных молекул. Коэффициент G_d характеризует объемный механизм фотофореза, связанный с различием транспортных свойств возбужденных и невозбужденных молекул.

В общем случае полученные выражения для кинетических коэффициентов G_ε и G_d имеют громоздкий вид. Если ограничиться типичным для разреженных газов неоднородным уширением спектральной линии ($\Gamma \ll k \bar{v}_1$), то эти выражения существенно упрощаются:

$$G_\varepsilon = -\frac{2\pi G^2}{3(\Gamma_m + \gamma_m)k\bar{v}_1} x \exp(-x^2), \quad (8)$$

$$G_d = -\frac{2\pi^{1/2} G^2}{(\Gamma_m + \gamma_m)k\bar{v}_1} \times$$

$$\times \left[A \frac{2\pi}{15} (13 + 8x^2) - B \frac{2n_2 d_n / d_{n2}}{n_2 + (m_1 / m_2)^{3/2} n_1} \right] x \exp(-x^2),$$

где

$$A = \frac{\sqrt{m_1/2} n_1 d_n^2 + \sqrt{m_{12}} n_2 d_n d_{n2}}{\sqrt{m_1/2} n_1 d_n^2 + \sqrt{m_{12}} n_2 d_{n2}^2}, \quad d_{n2} = \frac{1}{2}(d_n + d_2),$$

$$m_{12} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2};$$

$$B = -\frac{1}{6\pi^{1/2}} \left\{ 20 \left[\left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{1/2} - 1 \right] + \pi \left[\left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{1/2} \pi \varepsilon_2 - 1 \right] \right\};$$

$$x = \frac{\Omega}{k\bar{v}_1};$$

γ_m – эффективная частота столкновений возбужденных молекул.

Под действием фотосилы F_R частица ускоряется 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.

Сила сопротивления в свободномолекулярном режиме с учетом малой концентрации возбужденных молекул, $n_m \ll n_n$, определяется следующим выражением [9]:

$$F_c = -\frac{8\pi^{1/2}}{3} r_0^2 m_1 n_1 \bar{v}_1 \alpha U_f,$$

$$\alpha = 1 + \varepsilon_n \frac{\pi}{8} + \frac{n_2}{n_1} \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{1/2} \left(1 + \varepsilon_2 \frac{\pi}{8} \right) \quad (9)$$

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

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

$$\mu_\varepsilon = \frac{3\pi^{1/2}}{4\alpha} G_\varepsilon, \quad \mu_d = \frac{3\pi^{1/2}}{4\alpha} G_d, \quad (10)$$

где μ_ε , μ_d – кинетические коэффициенты, характеризующие соответственно поверхностный и объемный механизмы скорости фотофореза.

3. Обсуждение результатов

Кинетические коэффициенты G_ε и G_d 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:

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

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

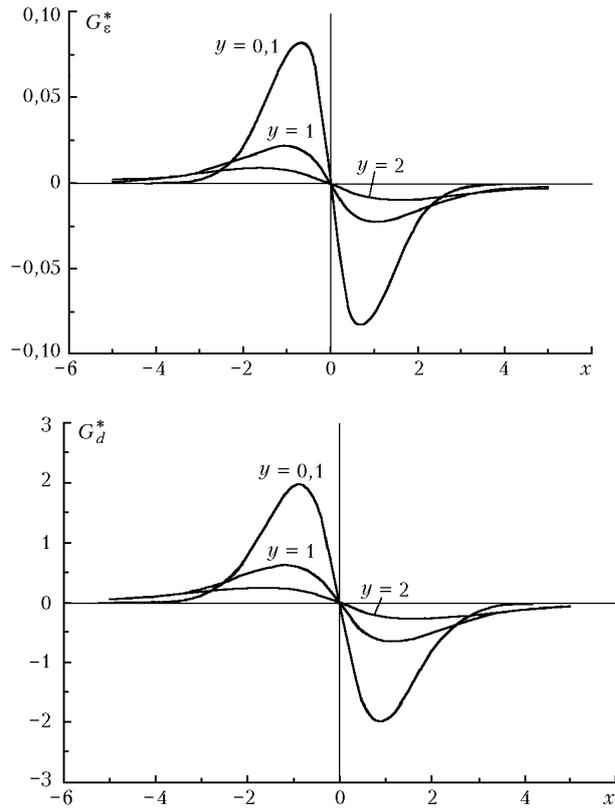


Рис. 2. Зависимость кинетических коэффициентов $G_\varepsilon^*(x, y)$ и $G_d^*(x, y)$ от параметра отстройки x и уширения y

Направление силы и скорости фотофореза зависит от знака отстройки Ω , так как кинетические коэффициенты G_ε и G_d , а следовательно μ_ε и μ_d , являются нечетными функциями Ω (рис. 2). Скорость фотофореза максимальна при $\Omega \approx k\bar{v}_1$. При $|\Omega| > 3k\bar{v}_1$ эффект пренебрежимо мал, так как нарушается условие резонанса и лишь малая доля молекул возбуждается, поглощая свет.

Направление поверхностной составляющей силы и скорости фотофореза определяется знаками разности коэффициентов зеркально-диффузного отражения невозбужденных и возбужденных молекул $\Delta\varepsilon$ и отстройки Ω . Если $\Delta\varepsilon > 0$, то направление поверхностной составляющей при $\Omega < 0$ совпадает с направлением распространения излучения, а при $\Omega > 0$ — противоположно ему.

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

Сделаем численные оценки для типичных экспериментальных условий. Рассмотрим случаи, когда частица алюминия радиусом $r_0 = 1$ мкм находится только в парах натрия и в эквимольной смеси паров натрия с аргоном при температуре $T_0 = 700$ К. Давление насыщенного пара составляет 306 Па [10].

Молекулярные характеристики Na и Ar:

$$m_1 = 3,82 \cdot 10^{-26} \text{ кг}, \quad m_2 = 6,64 \cdot 10^{-26} \text{ кг},$$

$$d_1 = 3 \text{ \AA}, \quad d_2 = 3,4 \text{ \AA}; \quad \bar{v}_1 \approx 711 \text{ м/с}.$$

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 [11], 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). Тогда частота Раби равна $G \approx 10^8$ Гц. Частота радиационного распада $\Gamma_m = 6 \cdot 10^7$ Гц [12]. 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, $\text{Kn} \approx 100$, что соответствует свободно-молекулярному режиму.

Пусть $x = \Omega/k\bar{v}_1 = 0,8$, $\Delta\varepsilon = \Delta d/d_n = -0,1$. Эти параметры, полученные из экспериментальных исследований светоиндуцированного дрейфа газов в капиллярах, имеют значения в диапазоне 0,01 – 0,1 [13, 14]. Тогда для силы фотофореза получаем: $F_R \approx 9,3 \cdot 10^{-11}$ Н. Заметим, что сила тяжести, действующая на частицу, $Mg \approx 1,1 \cdot 10^{-14}$ Н, составляет около 0,01% от силы фотофореза.

Оценим теперь скорость, которую приобретает частица. Пусть $\varepsilon_n = 1$, 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 дает $U_f \approx 7$ м/с.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 99-01-00143) и Американским фондом гражданских исследований и развития (CRDF), грант № REC-005.

1. *Chernyak V.G., Beresnev S.A.* Photophoresis of Aerosol Particles // *J. Aerosol Sci.* 1993. V. 24. № 7. P. 857–866.
2. *Гельмуханов Ф.Х., Шалагин А.М.* Светоиндуцированная диффузия газов // *Письма в ЖЭТФ.* 1979. Т. 29. № 12. С. 773–776.
3. *Derjaguin B.V., Roldughin V.I.* Photophoresis of Small-Size Particles in a Gas Excited by Resonance Radiation // *J. Colloid and Interface Sci.* 1988. V. 122. № 2. P. 537–543.
4. *Черняк В.Г.* Фотофорез в селективно-возбужденном газе // *Ж. эксперим. и теор. физ.* 1989. Т. 96. Вып. 3. С. 878–884.
5. *Grad H.* On the kinetic theory of rarefied gas // *Commun. Pure and Appl. Math.* 1949. V. 2. № 4. P. 331–407.
6. *Раутиан С.Г., Смирнов Г.И., Шалагин А.М.* Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул. Новосибирск: Наука, 1979. 310 с.
7. *Гельмуханов Ф.Х., Ильичев Л.В.* Явления переноса в газе, взаимодействующем со светом // *Хим. физ.* 1984. Т. 3. № 11. С. 1544–1550.
8. *McCormack F.J.* Construction of linearized kinetic models for gaseous mixtures and molecular gases // *Phys. Fluids.* 1973. V. 16. № 12. P. 2095–2115.
9. *Waldmann L.* Über die Kraft eines homogenen Gases auf kleine suspendierte Kugeln // *Z. Naturforschg.* 1959. V. 14a. № 7. P. 589–599.
10. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
11. *Туров Е.А.* Материальные уравнения электродинамики. М.: Наука, 1983. 158 с.
12. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
13. *Антутов С.Н., Ермолаев И.М., Шалагин А.М.* Исследование светоиндуцированного дрейфа паров натрия // *Ж. эксперим. и теор. физ.* 1987. Т. 92. Вып. 4. С. 1215–1227.
14. *Hoogeveen R.W.M., Spreeuw R.J.C., and Hermans L.J.F.* Observation of surface light-induced drift // *Phys. Rev. Letters.* 1987. V. 59. № 4. P. 447–449.

V.G. Chernyak, O.V. Klitenik. **Photophoresis in selectively excited gas.**

The motion of an aerosol particle due to resonant optical radiation is studied. Light is absorbed velocity-selectively by molecules of one gaseous mixture component. The expressions for photophoresis force and velocity are obtained for free-molecule regime. The dependence of these values on detuning of a radiation frequency from the center of an absorption line, accommodation and transport characteristics of excited and unexcited molecules are analyzed.