Теория Онзагера для однокомпонентного газа в поле лазерного излучения при наличии градиентов давления и температуры

И.В. Чермянинов, В.Г. Черняк

Уральский Федеральный университет, г. Екатеринбург,

Россия, e-mail: vladimir.chernyak@usu.ru

Рассматривается тепломассоперенос в однокомпонентном газа через капилляр в поле резонансного лазерного излучения при наличии градиентов давления и температуры. На основе кинетических уравнений больцмановского типа в линейном приближении получено выражение для производства энтропии. Показано, что кинетические коэффициенты, определяющие тепломассоперенос, удовлетворяют соотношениям взаимности Онзагера при любых числах Кнудсена и при любом характере взаимодействия атомов газа с поверхностью капилляра.

Введение

Явление светоиндуцированного дрейфа (СИД) и теплопереноса (СИТ) возникают в газе при поглощении оптического излучения молекулами селективно по их скоростям [1]. Особенность лазерной газокинетики состоит в том, что градиенты термодинамических параметров не задаются, а возникают в результате светоиндуцированных явлений переноса. В дальнейшем эти градиенты стимулируют обычный тепломассоперенос в газе.

Проблема состоит в том, что СИД и СИТ не могут быть измерены непосредственно. СИД исследуют экспериментально, измеряя градиент давления, который устанавливается в закрытом капилляре [2]. Вероятно, СИТ можно было бы исследовать экспериментально, измеряя градиент температуры, который устанавливается в теплоизолированной системе. В этой связи представляется актуальным построение теории, устанавливающей связь между характеристиками резонансного лазерного излучения с одной стороны и градиентами давления и температуры с другой.

В работе [3] рассматриваются явления переноса в смеси оптически активного и буферного газов в канале в поле лазерного излучения. В качестве источников неравновесности добавлены градиенты давления, температуры и концентрации. На основе фундаментальных свойств кинетических уравнений и закона взаимодействия газ-поверхность, доказаны соотношения взаимности Онзагера для кинетических коэффициентов, характеризующих процессы тепломассопереноса в газе через канал. Однако доказательство основывается на недостаточно обоснованных предположениях, в частности, допускается возможность радиационного распада основного состояния в атомах. Предположения, касающиеся релаксации заселенности основного и возбужденного уровней, привели в результате к выводу о независимости кинетических коэффициентов от частоты радиационного распада возбужденного уровня. Это противоречит результату [4], полученному на основе прямого численного решения кинетических уравнений.

Цель данной работы состоит в анализе процессов тепломассопереноса в газе через капилляр при воздействии резонансного лазерного резонансного излучения, градиентов давления и температуры, а также в получении выражений для производства энтропии и кинетических коэффициентов, удовлетворяющих соотношениям взаимности Онзагера для любых чисел Кнудсена (Kn) и любом характере взаимодействия газ-поверхность.

Постановка задачи

Рассмотрим процессы тепло- и массопереноса в однокомпонентном газе, который находится в длинном капилляре радиуса r_0, при воздействии резонансного лазерного излучения, градиентов давления и температуры, направленных вдоль оси капилляра z. Воспользуемся двухуровневым приближением, согласно которому атомы могут находиться либо в основном состоянии n, либо в возбужденном состоянии m. Вследствие эффекта Доплера с излучением взаимодействуют не все атомы, а лишь те, у которых продольные составляющие вектора скорости близки к резонансному значению $kv_z = \Omega = \omega - \omega_{mn}$, где $\Omega-$ отстройка частоты излучения ω от частоты перехода ω_{mn} в атомах. Это приводит к возникновению светоиндуцированных потоков массы и тепла возбужденных и невозбужденных частиц в канале и при определенных условиях к дрейфу газа как целого (СИД) и потоку тепла (СИТ) [5]. Эти светоиндуцированные потоки накладываются на потоки, обусловленными градиентами давления и температуры, что приводит к появлению новых перекрестных явлений.

Состояние газа описывается функциями распределения для возбужденных f_m и невозбужденных f_n атомов, которые удовлетворяют кинетическим уравнениям Больцмана [6]:

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} + \mathbf{v}_\perp \frac{\partial f_n}{\partial \mathbf{r}} + v_z \frac{\partial f_n}{\partial z} = \frac{\Gamma_m \chi(\mathbf{v})}{2}\left(f_m - f_n\right) + \Gamma_m f_m + S_n, \tag{1}$$

$$\frac{\partial f_m}{\partial t} + \mathbf{v}_\perp \frac{\partial f_m}{\partial \mathbf{r}} + v_z \frac{\partial f_m}{\partial z} = \frac{\Gamma_m \chi(\mathbf{v})}{2}\left(f_n - f_m\right) - \Gamma_m f_m + S_m,$$

$$\chi(\mathbf{v}) = \frac{4\left|G_{mn}\right|^2 \Gamma}{\Gamma_m\left[\Gamma^2 + \left(\Omega - \mathbf{kv}\right)^2\right]}, \qquad G_{mn} = \frac{Ed_{mn}}{2\hbar},$$

$$S_n = S_{nn} + S_{nm}, S_m = S_{mn} + S_{mm},$$

где $\mathbf{v}_\perp$ − составляющая вектора скорости молекул в поперечном сечении капилляра, Γ_m − постоянная радиационного распада, Γ − однородная полуширина линии поглощения, G_{mn} − частота Раби. Параметр насыщения $\chi(\mathbf{v})$ характеризует вероятность вынужденных переходов и пропорционален интенсивности излучения, S_{ij} − интегралы столкновений между атомами *i* и *j*-сортов.

Граничные условия для функций распределения f_i с произвольным ядром рассеяния *R* имеют вид [7]:

$$|\mathbf{vn}|f_i^+(\mathbf{v}) = \int\limits_{(\mathbf{v}'\mathbf{n})<0} R(\mathbf{v}' \to \mathbf{v}) f_i^-(\mathbf{v}')|\mathbf{v}'\mathbf{n}|d\mathbf{v}'\,; \quad i = m, n\,; \ (\mathbf{vn}) > 0\,, \tag{2}$$

где f_i^+, f_i^- − функции распределения отраженных и налетающих на поверхность атомов соответственно, $R(\mathbf{v}' \to \mathbf{v})$ – функция рассеяния.

В приближении слабого поля ($\chi(\mathbf{v}) << 1$) и малых градиентов термодинамических параметров функции распределения возбужденных и невозбужденных атомов незначительно отличаюся от равновесных распределений Макслелла-Больцмана:

$$f_i = f_{i0}\left[1 + h_i(\mathbf{r}, \mathbf{v})\right], \qquad \|h_i\| << 1$$

$$f_{i0} = n_i(z)\left(\frac{m}{2\pi k_Б T(z)}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_Б T(z)}\right), \qquad i = n, m \tag{3}$$

$$n_i(z) = n(z)\frac{\exp(-\varepsilon_i)}{\sum\limits_i \exp(-\varepsilon_i)}, \qquad \varepsilon_i = \frac{E_i}{kT(z)}.$$

Здесь $n(z)$, $T(z)$ − локальные значения полной числовой плотности и температуры газа.

С учетом принятых предположений кинетические уравнения (1), линеаризованные относительно функций возмущения h_i после обезразмеривания принимают следующий вид:

$$\frac{r_0}{\overline{v}}\frac{\partial h_i}{\partial t} + \mathbf{v}_\perp \frac{\partial h_i}{\partial \mathbf{R}} = \frac{r_0}{\overline{v}}\sum_{j=m,n} L_{ij}(h_i) + \frac{r_0}{\overline{v}} T_i h_m + g_i\,, \tag{4}$$

$$g_i = -c_z \nu - c_z\left(c^2 - \frac{5}{2} + \varepsilon_i - \overline{\varepsilon}\right)\tau + \frac{\Gamma_m \chi(v_z) r_0}{2\overline{v}}\left(\frac{n_{j0}}{n_{i0}} - 1\right), \qquad i, j = n, m\,;\ i \neq j$$

$$\nu = \frac{r_0}{p}\frac{\partial p}{\partial z}, \qquad \tau = \frac{r_0}{T}\frac{\partial T}{\partial z}, \qquad c_i = \frac{v_i}{\overline{v}}, \qquad \mathbf{R} = \frac{\mathbf{r}}{r_0}, \qquad c^2 = c_z^2 + c_\perp^2,$$

$$\overline{\varepsilon} = \frac{\sum\limits_{i=n,m} \varepsilon_i \exp(-\varepsilon_i)}{\sum \exp(-\varepsilon_i)}, \qquad T_i = \begin{cases} \Gamma_m\left(\dfrac{n_{m0}}{n_{n0}}\right), i = n \\ -\Gamma_m, i = m \end{cases}$$

$\sum\limits_{j=m,n} L_{ij}(h_i)$ – линеаризованный интеграл столкновений.

Производство энтропии

Энтропия газовой смеси в объеме, за который принимается объем единицы длины капилляра, определяется как

$$S = -k_Б \sum_{i=m,n} \int_V d\mathbf{r} \int f_i \ln f_i d\mathbf{v} . \tag{5}$$

С учетом линеаризации (3) производство энтропии σ равно

$$\sigma = \frac{\partial S}{\partial t} = -k_Б \sum_i \int_V d\mathbf{r} \int f_{i0} h_i \frac{\partial h_i}{\partial t} d\mathbf{v} . \tag{6}$$

Подставляя в (6) выражение $\partial h_i / \partial t$ из уравнения (4) получим, что производство энтропии определяется тремя процессами:

– за счет межмолекулярных столкновений $\sigma_{cm} \geq 0$ [8]

$$\sigma_{cm} = -k_Б \sum_i \int_V d\mathbf{r} \int f_{i0} h_i \left(\sum_{k=m,n} L_{ik}(h_i) \right) d\mathbf{v} \ ; \tag{7}$$

– за счет спонтанного распада возбужденного уровня σ_R

$$\sigma_R = -k_Б \sum_i \int_V d\mathbf{r} \int f_{i0} h_i h_m T_i d\mathbf{v} = k_Б \Gamma_m \int_V d\mathbf{r} \int f_{m0} \left(h_m^2 - h_n h_m \right) d\mathbf{v} \ ; \tag{8}$$

– за счет потока энергии в газ, обусловленного взаимодействием атомов с поверхностью капилляра σ_Σ. Используя теорему Гаусса можно записать:

$$\sigma_\Sigma = k_Б \int_V d\mathbf{r} \sum_i \int f_{i0} h_i \mathbf{v}_\perp (\nabla h_i) d\mathbf{v} = k_Б \int_\Sigma d\Sigma \sum_i \int (\mathbf{vn}) f_{i0} \frac{h_i^2}{2} d\mathbf{v} , \tag{10}$$

где Σ – площадь поперечного сечения капилляра.

Можно показать, что $\sigma_R > 0,\ \sigma_\Sigma > 0$ и, следовательно, $\sigma \geq 0$.

Кинетические коэффициенты Онзагера

Рассмотрим стационарные и слабонеравновесные состояния газа, поддерживаемые малыми постоянными градиентами. Исходя из вида выражения для производства энтропии, выберем термодинамические силы следующим образом:

$$X_p = -k_Б \nu \ , \quad X_T = -\frac{\tau}{T_0} , \quad X_S = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(c_z) e^{-c_z^2} dc_z \ . \tag{10}$$

Первые две силы для неизотермического движения газа в канале были использованы в [9], а сила X_S связана с резонансным оптическим излучением.

Тогда производство энтропии выражается через сумму:

$$\sigma = k_Б \sum_i \int_\Sigma dS \int f_{i0} h_i\, g_i\, d\mathbf{v} = \sum_k J_k X_k\ , \quad k = p, T, S\ , \tag{11}$$

$$J_p = (\varphi_p, h_i), \qquad J_T = k_Б T_0 (\varphi_T, h_i), \quad J_S = k_Б (\varphi_S, h_i),$$

$$(\varphi_l, h_i) = \sum_i \int_\Sigma dS \int \varphi_l f_{i0} h_i\, d\mathbf{v}\,, \qquad l = p, T, S\ , \tag{12}$$

$$\varphi_p = \frac{c_z \overline{v}}{r_0}, \quad \varphi_T = \frac{c_z \overline{v}}{r_0}\left(c^2 - \frac{5}{2}\right), \quad \varphi_S = \frac{\Gamma_m \chi(c_z)}{2\chi_0}\left(\frac{n_{j0}}{n_{i0}} - 1\right), \qquad i, j = n, m\,;\ i \neq j\ .$$

В линейном приближении функции возмущения можно представить в виде

$$h_i = h_i^p \nu + h_i^T \tau + h_i^S X_S\ . \tag{13}$$

Подставляя (13) в выражение (12), для потоков получим

$$J_l = \sum_k \Lambda_{lk} X_k\ ,\ k, l = p, T, S\ , \tag{14}$$

$$\Lambda_{pp} = -\frac{1}{k_Б}\left(\varphi_p, h_i^p\right), \qquad \Lambda_{pT} = -T_0\left(\varphi_p, h_i^T\right), \qquad \Lambda_{pS} = \left(\varphi_p, h_i^S\right)$$

$$\Lambda_{Tp} = -T_0\left(\varphi_T, h_i^p\right), \qquad \Lambda_{TT} = -k_Б T_0^2\left(\varphi_T, h_i^T\right), \qquad \Lambda_{TS} = k_Б T_0\left(\varphi_T, h_i^S\right)$$

$$\Lambda_{Sp} = -\left(\varphi_S, h_i^p\right), \qquad \Lambda_{ST} = -k_Б T_0\left(\varphi_S, h_i^T\right), \qquad \Lambda_{SS} = k_Б\left(\varphi_S, h_i^S\right).$$

Здесь Λ_{lk} − кинетические коэффициенты Онзагера, которые определяют вклад различных термодинамических сил в потоки. Согласно (14) в прямых процессах термодинамическая сила X_k вызывает сопряженный ей поток J_k. Так, градиент давления вызывает поток Пуазейля (Λ_{pp}), градиент температуры − поток тепла (Λ_{TT}), сила X_S вызывает поток энтропии вдоль капилляра за счет переноса энергии излучения (Λ_{SS}). Однако термодинамические силы X_k могут вызывать перекрестные потоки J_i ($i \neq k$), которые характеризуются кинетическими коэффициентами Λ_{lk} при $i \neq k$. Так, градиент температуры может стимулировать поток газа (тепловой крип Λ_{pT}) и поток энтропии (термоэнтропийный эффект Λ_{ST}), а градиент давления вызывает поток тепла (механокалорический эффект Λ_{Tp}) и поток энтропии (бароэнтропийный эффект Λ_{Sp}). В тоже время воздействие лазерного излучения на атомы приводит к дрейфу газа СИД (Λ_{pS}) и потоку тепла СИТ (Λ_{TS}), которые являются перекрестными по отношению к баро- и термоэнтропийному эффектам соответственно.

Согласно термодинамике неравновесных процессов в прерывных системах для перекрестных коэффициентов постулируются соотношения взаимности Онзагера:

$$\Lambda_{lk} = \Lambda_{kl}\ . \tag{15}$$

Симметрия матрицы Онзагера (15) доказывается очевидным образом. Подставляя (13) в уравнения (4) и отбирая члены при одинаковых обобщенных силах, получим систему кинетических уравнений, из которых следуют соотношения:

$$h_i^p\left(c^2-\frac{5}{2}\right)=h_i^T\,,\quad h_i^p\varphi_S=-\varphi_p h_i^S\,,\quad h_i^T\varphi_S=-\varphi_T h_i^S\,. \tag{16}$$

С учетом (16) выражения (14) для перекрестных кинетических коэффициентов Λ_{lk} удовлетворяют соотношениям взаимности Онзагера (15). Заметим, что этот результат справедлив при любых числах *Kn* и любом характере взаимодействия атомов газа с поверхностью капилляра.

Литература

1. Гельмуханов Ф.Х., Шалагин А.М. Светоиндуцированная диффузия. Автометрия. 1980. № 3. С. 103-107.
2. Van der Meer C.J., Hoogeveen R.W.H., Hermans L.J.F., Chapovsky P.L. Light-induced drift of CH_3F in noble gases. Phys. Rev. A. 1989. № 10. pp. 5237-5242.
3. Sharipov F. Onsager-Casimir reciprocity relations for a mixture of rarefied gases interacting with a laser radiation. J. Statistical Physics. 1995. №1. pp. 413-430
4. Chernyak V.G., Polikarpov A.P. Light induced drift and heat transfer of one-component gas in a capillary. J. Statistical Physics. 2010, vol. 140. pp. 504-517.
5. Чермянинов И.В., Черняк В.Г., Вилисова Е.А. Светоиндуцированние процесса тепломассопереноса однокомпонентного газа в капилляре. Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2007. Т. 132, вып. 3(9). С. 579-588.
6. Гельмуханов Ф.Х., Ильичев Л.В. Явления переноса в газе, взаимодействующем со светом. Химическая физика. 1984. № 11. С. 1544-1554.
7. Черчиньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана. М.: Мир, 1978 – 455с.
8. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979 – 525с.
9. Loyarka K. Kinetic theory of thermal transpiration and mechanocaloric effect. J. Chem. Phys. 1971, №9. pp. 4497-4503.