

СВЕТОИНДУЦИРОВАННОЕ ИСПАРЕНИЕ И КОНДЕНСАЦИОННЫЙ РОСТ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

В. Г. Черняк, О. В. Клименик

*Уральский государственный университет им. А. М. Горького
620083, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 22 июля 1997 г.

Анализируется возможность испарения и конденсационного роста аэрозольных частиц, взвешенных в парогазовой смеси, под воздействием резонансного оптического излучения. Молекулы пара поглощают излучение селективно по скоростям. Рассматривается кнудсеновский режим, когда радиус частицы много меньше средней длины свободного пробега молекул.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования явлений, связанных с воздействием оптического излучения на субмикронные частицы, имеют фундаментальное значение в астрофизике, они представляют интерес в связи с проблемой лазерного мониторинга атмосферы. В частности, испарение аэрозолей в поле оптического излучения — один из основных процессов, определяющих время просветления аэродисперсной системы.

Пусть мелкая макроскопическая частица взвешена в смеси ее собственного пара и неконденсирующегося газа. Условием фазового равновесия системы является, как известно, равенство химических потенциалов, температур и давлений компонент газовой фазы и частицы.

Под воздействием оптического излучения поглощающая частица нагревается, нарушая фазовое равновесие, и начинает испаряться. С точки зрения феноменологической термодинамики нарушение фазового равновесия системы в поле оптического излучения возможно лишь в случае различного поглощения света частицей и парогазовой средой. Возможно ли испарение или тем более конденсационный рост частицы в том случае, если система не поглощает излучение или поглощение является не определяющим, а сопутствующим фактором?

Микроскопический анализ позволяет указать, по крайней мере, три причины, по которым может быть дан утвердительный ответ на поставленный вопрос.

Пусть излучение представляет собой бегущую световую волну, частота которой близка к частоте электронного или колебательно-вращательного перехода молекул пара. Вследствие эффекта Доплера излучение поглощается селективно по молекулярным скоростям. Эффективный интервал Δv резонансных скоростей определяется условием $k\Delta v \sim \Gamma$, где k — волновой вектор, Γ — однородная полуширина линии поглощения. Поглотившие излучение молекулы переходят в возбужденное состояние. В результате распределение молекул пара по скоростям на интервале Δv имеет провал Беннета, а соответствующая доля молекул находится в возбужденном состоянии, образуя пик

Беннета [1]. Положения пика и провала Беннета определяются знаком и величиной отстройки Ω частоты излучения от центра линии поглощения.

Если возбужденные и невозбужденные молекулы пара по разному взаимодействуют с молекулами буферного (непоглощающего и неконденсирующегося) газа, то скорости разрушения пика и сглаживания провала Беннета будут различными. В результате полная функция распределения молекул пара по скоростям будет отличаться от максвелловской. Известными следствиями этого при $\Omega \neq 0$ являются светоиндуцированный дрейф пара [2] и аэрозольной частицы [3]. Еще одно следствие, имеющее прямое отношение к обсуждаемому вопросу, состоит в изменении температуры пара при неизменной температуре парогазовой смеси [4]. В зависимости от величины отстройки Ω температура пара может быть выше или ниже равновесной температуры системы. В первом случае аэрозольная частица должна испаряться, а во втором, в результате конденсации охлажденного пара, — расти.

Другая возможная причина нарушения фазового равновесия состоит непосредственно в зависимости частоты столкновений от квантового состояния молекул. Рассмотрим конкретно случай, когда сечение столкновений поглотивших излучение молекул увеличивается. При этом возрастает число молекул пара, которые стартовали с поверхности частицы, но в результате первых столкновений в кнудсеновском слое изменили свои скорости и вновь вернулись на межфазную границу. Другими словами, происходит частичное внутреннее экранирование пристеночного слоя и, как следствие, возрастает число молекул пара, сталкивающихся с поверхностью частицы за единицу времени и имеющих определенную вероятность конденсации. Количество молекул, испаряющихся за единицу времени, зависит только от рода вещества, температуры и кривизны поверхности. В результате динамическое равновесие между процессами испарения и конденсации нарушается в пользу последнего, т. е. аэрозольная частица растет. С другой стороны, увеличение транспортного сечения молекул при поглощении излучения уменьшает вероятность попадания их из объема газа на поверхность частицы. Это приводит к нарушению динамического равновесия с преимущественным испарением. Таким образом, изменение частоты столкновений возбужденных молекул одновременно порождает два конкурирующих фактора, один из которых стимулирует конденсационный рост аэрозольной частицы, а другой — ее испарение. Предсказать априори результирующее направление процесса, по-видимому, невозможно. Выявление условий, при которых происходит испарение или рост частицы, составляет задачу теории.

Причиной нарушения фазового равновесия может быть и зависимость характера взаимодействия молекул пара с поверхностью частицы от их квантового состояния. Если коэффициент конденсации поглотивших излучение молекул увеличивается, то процессы конденсации становятся преобладающими и частица растет. В противном случае, когда вероятность конденсации возбужденных молекул меньше, чем невозбужденных, частица испаряется.

Кинетическая теория радиационного испарения аэрозольной частицы, поглощающей излучение, развита в [5]. В данной работе представлена теоретическая модель процессов испарения и конденсационного роста одиночной непоглощающей частицы, взвешенной в парогазовой смеси, в которой молекулы пара возбуждаются селективно по скоростям резонансным оптическим излучением. Рассматривается кнудсеновский режим, когда средняя длина свободного пробега молекул значительно превышает размер частицы.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим сферическую аэрозольную частицу, взвешенную в смеси ее собственного пара и неконденсирующегося газа. Радиус r_0 частицы много больше радиуса критического зародыша. 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 пара 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. $|\Omega| \ll \omega, \omega_{mn}$. Поглотившие излучение молекулы пара возбуждаются. При этом изменяются их транспортные характеристики и вероятность захвата межфазной поверхностью. Таким образом, газовую фазу можно рассматривать как трехкомпонентную смесь, состоящую из возбужденного и невозбужденного компонентов пара, а также буферного (неконденсирующегося и непоглощающего) газа. Компоненты пара состоят из молекул, имеющих одинаковые массы m_1 и различные эффективные диаметры $d_n \neq d_m$. В результате индуцированных переходов и радиационного распада возбужденного уровня происходит непрерывный обмен молекулами между этими компонентами.

Резонансное взаимодействие света с паром нарушает состояние фазового равновесия, начинается испарение или конденсационный рост аэрозоля. Очевидно, что уменьшение (увеличение) массы частицы за единицу времени, т. е. темп испарения (конденсации), определяется массовым потоком пара на ее поверхности:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho \right) = -\langle J \rangle, \quad (1)$$

где ρ — плотность вещества частицы, J — радиальная составляющая вектора массового потока пара на поверхности частицы, угловые скобки $\langle \dots \rangle$ здесь и в дальнейшем обозначают интегрирование по поверхности S частицы (рис. 1):

$$\langle J \rangle = \int_{(S)} J dS = 2\pi r_0^2 \int_0^\pi J(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (2)$$

Если функции распределения по скоростям возбужденных f_m и невозбужденных f_n молекул пара известны, то поток J может быть вычислен по формуле

$$J = m_1 \int v_r (f_m + f_n) dv. \quad (3)$$

Известно [1, 4], что в случае двухуровневого приближения для поглощающих молекул функции распределения по скоростям молекул пара f_m , f_n и буферного газа f_2 удовлетворяют системе кинетических уравнений следующего вида:

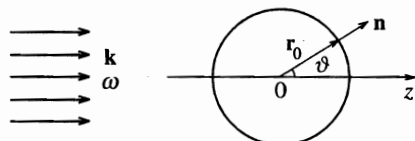


Рис. 1. Постановка задачи

$$\frac{\partial f_m}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla f_m = \frac{1}{2}\chi(\mathbf{v})\Gamma_m(f_n - f_m) - \Gamma_m f_m + S_m, \quad (4)$$

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla f_n = -\frac{1}{2}\chi(\mathbf{v})\Gamma_m(f_n - f_m) + \Gamma_m f_m + S_n, \quad (5)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla f_2 = S_2. \quad (6)$$

Здесь

$$S_i = S_{im} + S_{in} + S_{i2}, \quad i = m, n, 2, \quad (7)$$

$$\chi(\mathbf{v}) = \frac{4|G_{mn}|^2\Gamma}{\Gamma_m[\Gamma^2 + (\Omega - \mathbf{k}\mathbf{v})^2]}, \quad G_{mn} = \frac{E_0 d_{mn}}{2\hbar},$$

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 $m \rightarrow n$, E_0 — амплитуда электрического поля световой волны; S_{ij} — больцмановские интегралы столкновений, \hbar — постоянная Планка.

В качестве граничных условий к уравнениям (4)–(6) 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 T_s поверхности отлична от равновесной температуры T_0 . Это может быть связано как с поглощением света частицей, так и с уносом теплоты фазового перехода при испарении [5]. Предположим, что доля α_i молекул пара в i -м состоянии испаряется с максвелловским распределением f_i^s , соответствующим температуре поверхности T_s и плотности n_{is} , а доля $(1 - \alpha_i)$ — упруго отражается, не испытывая конденсации, в состоянии i с функцией распределения f_i^r . Предположим также, что отраженные в i -м состоянии молекулы пара испытывают полную энергетическую аккомодацию при столкновении с межфазной поверхностью и распределены по закону Максвелла f_i^r , соответствующему температуре T_s и некоторой числовой плотности n_{ir} . Пренебрегая неупругими столкновениями с поверхностью, для молекул пара имеем

$$f_i^+(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}) = \alpha_i f_i^s(\mathbf{v}) + (1 - \alpha_i) f_i^r(\mathbf{v}), \quad i = m, n, \quad (\mathbf{v}\mathbf{n}) > 0, \quad (8)$$

$$f_i^{s,r} = n_{is,r} \left(\frac{m_1}{2\pi k_b T_s} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_1 v^2}{2k_b T_s} \right),$$

где m_1 — масса молекулы пара, k_b — постоянная Больцмана.

Пусть молекулы буферного газа рассеиваются поверхностью диффузно при полной аккомодации энергии и имеют максвелловское распределение по скоростям:

$$f_2^+(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}) = n_{2r} \left(\frac{m_2}{2\pi k_b T_s} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_2 v^2}{2k_b T_s} \right), \quad (\mathbf{v}\mathbf{n}) > 0, \quad (9)$$

где n_{2r} — числовая плотность молекул буферного газа, рассеянных поверхностью, m_2 — масса молекулы буферного газа, $\mathbf{n} = \mathbf{r}_0/r_0$ — внешняя нормаль к поверхности частицы (рис. 1).

Предположим, что излучение поглощается только молекулами пара, имеющими скорости в интервале $k\Delta v \sim \Gamma$, и не взаимодействует с молекулами конденсированной фазы. В этом случае испаряются только невозбужденные молекулы. Тогда в граничном условии (8) $n_{m,s} = 0$, а величина $n_{n,s}$ есть равновесная плотность насыщенного пара n_s , соответствующая температуре поверхности T_s . С учетом кривизны поверхности частицы согласно формуле Томсона [6] имеем

$$n_s = n_{s0} \exp\left(\frac{2m_1\sigma}{\rho k_b T_s r_0}\right), \quad (10)$$

где n_{s0} — плотность насыщенного пара при температуре T_s над плоской поверхностью, σ — коэффициент поверхностного натяжения.

Входящие в выражение (8) неизвестные плотности $n_{i,r}$ возбужденных ($i = m$) и невозбужденных ($i = n$) молекул пара, отраженных от поверхности аэрозольной частицы, определяются из условий баланса массовых потоков пара на межфазной границе:

$$N_i^+ = (1 - \alpha_i)|N_i^-| + \alpha_i N_i^s, \quad i = m, n. \quad (11)$$

Здесь N_i^+ , N_i^- , N_i^s — число молекул пара в i -м квантовом состоянии соответственно испущенных, налетающих и испаренных с единицы поверхности за единицу времени:

$$N_i^{+,s} = \int_{(nv)>0} v_r f_i^{+,s}(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}) d\mathbf{v}, \quad (12)$$

$$|N_i^-| = \int_{(nv)<0} |v_r| f_i^-(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}) d\mathbf{v}, \quad N_m^s = 0.$$

Функции распределения испущенных f_i^+ и испаренных f_i^s молекул пара даны выражениями (8), а налетающих f_i^- должны быть определены из решения кинетических уравнений (4), (5).

В граничном условии (9) неизвестная числовая плотность $n_{2,r}$ отраженных молекул буферного газа определится из условия непротекания

$$N_2^+ = |N_2^-|. \quad (13)$$

Массовый поток пара на поверхности частицы равен

$$J = m_1 \sum_{i=m,n} (N_i^+ - |N_i^-|) \quad (14)$$

или с учетом выражений (11), (12)

$$J = m_1 \sum_{i=m,n} \alpha_i (N_i^s - |N_i^-|) = \alpha_n m_1 N_n^s - m_1 \sum_{i=m,n} \alpha_i |N_i^-|. \quad (15)$$

Рассмотрим квазистационарный процесс испарения (роста), при котором скорость изменения радиуса частицы \dot{r}_0 мала по сравнению со скоростью движения пара U_1 . Из уравнений (1), (2) и (15) следует, что $\dot{r}_0/U_1 \sim \rho_1/\rho$, где ρ_1 и ρ — массовые плотности

пара и частицы. Таким образом, вдали от критической точки квазистационарное приближение выполняется. При этом в кинетических уравнениях (4)–(6) можно пренебречь производными по времени от функций распределения.

Ограничимся анализом свободномолекулярного режима испарения (роста), 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. Если принять, что интенсивность излучения не зависит от координат, а поперечный размер светового луча много больше средней длины свободного пробега молекул, то функции распределения, формирующиеся за счет межмолекулярных столкновений, т. е. вдали от частицы, также пространственно-однородны. Тогда в уравнениях (4)–(6), которым удовлетворяют функции распределения f_i^- налетающих на частицу молекул, можно пренебречь производными по координатам.

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

$$f_i(\mathbf{v}) = f_{i0} [1 + h_i(\mathbf{v})], \quad f_{i0} = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi k_b T_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_i v^2}{2k_b T_0} \right), \quad (16)$$

где n_i — числовая плотность молекул i -го сорта; T_0 — равновесная температура парогазовой смеси.

Температуры компонентов мало отличаются от равновесной температуры T_0 :

$$T_i = T_0(1 + \tau_i), \quad i = m, n, 2. \quad (17)$$

Здесь τ_i — неизвестное возмущение температуры i -го компонента.

С учетом сделанных предположений линеаризованные уравнения (4)–(6) принимают следующий вид:

$$\frac{1}{2} \Gamma_m \chi(\mathbf{v}) \left(\frac{n_n}{n_m} - 1 \right) - \Gamma_m (1 + h_m) + L_{mm} + L_{mn} + L_{m2} = 0, \quad (18)$$

$$-\frac{1}{2} \Gamma_m \chi(\mathbf{v}) \left(1 - \frac{n_m}{n_n} \right) + \frac{n_m}{n_n} \Gamma_m (1 + h_m) + L_{nm} + L_{nn} + L_{n2} = 0, \quad (19)$$

$$L_{2m} + L_{2n} + L_{22} = 0. \quad (20)$$

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} [7]. В линейном по $\chi(\mathbf{v})$ приближении, очевидно, $n_m \ll n_n$. Тогда решение уравнений (18)–(20) будет иметь следующий вид:

$$h_m = \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m + \gamma_m} \left(\frac{1}{2} \frac{n_n}{n_m} \chi(\mathbf{v}) - 1 + \frac{A_m}{\Gamma_m} \right), \quad (21)$$

$$h_n = \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m + \gamma_m} \frac{\gamma_m}{\gamma_n} \left(-\frac{1}{2} \chi(\mathbf{v}) + \frac{n_m}{n_n} \right) + \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m + \gamma_m} \frac{n_m}{n_n} \frac{A_m}{\gamma_n} + \frac{A_n}{\gamma_n}, \tag{22}$$

$$h_2 = \frac{A_2}{\gamma_2}. \tag{23}$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$A_i = \sum_{j=m,n,2} A_{ij}, \quad \mathbf{c}_i = \frac{\mathbf{v}}{v_i}, \quad \bar{v}_i = \left(\frac{2k_b T_0}{m_i} \right)^{1/2}, \quad m_{ij} = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j},$$

$$A_{ij} = (c_i^2 - 3/2) \left[\gamma_{ij} \tau_i^\infty - 2(m_{ij}/m_j)(\tau_i^\infty - \tau_j^\infty) \nu_{ij}^{(1)} \right], \tag{24}$$

$$\gamma_i = \gamma_{im} + \gamma_{in} + \gamma_{i2}, \quad i = m, n, 2.$$

Выражение для частоты $\nu_{ij}^{(1)}$ приведено в Приложении А.

Числовая плотность и возмущение температуры i -го компонента определяются следующим образом:

$$n_i = \int f_i d\mathbf{v}, \quad \tau_i^\infty = \frac{T_i - T_0}{T_0} = \pi^{-3/2} \int \left(\frac{2}{3} c_i^2 - 1 \right) h_i \exp(-c_i^2) dc_i. \tag{25}$$

Заметим, что в общем случае выражение (24) для A_{ij} включает слагаемые, содержащие макроскопические скорости пара и буферного газа, парциальные потоки тепла и компоненты тензора напряжений. Эти слагаемые дают вклад только в локальный поток пара $J(\theta)$, но не изменяют усредненную по поверхности частицы величину $\langle J \rangle$. Дело в том, что направленные вдоль оси z (рис. 1) светоиндуцированные потоки вещества и энергии дают вклад в $J(\theta)$, пропорциональный $\cos \theta$, а компоненты тензора напряжений — пропорциональный $(3 \cos^2 \theta - 1)$. Интегралы по поверхности (2) от этих членов равны нулю. Такая ситуация вообще характерна для осесимметричных задач газокинетики, решаемых в линейном по числу Маха приближении. Интенсивность испарения частицы, обтекаемой медленным потоком парогазовой смеси, будет той же, что и в покоящейся среде. В данном случае это означает, что темп испарения или конденсационного роста частицы можно рассматривать независимо от явлений светоиндуцированного дрейфа [2] и фотофореза [3].

3. РАДИАЛЬНЫЙ ПОТОК ПАРА $\langle J \rangle$

В линейном по $\chi(\mathbf{v})$ приближении имеем $n_m \ll n_n$, т.е. $n_n \approx n_1$. Тогда из выражений (16), (21) и (25) получаем

$$n_m = \frac{n_1}{2\pi^{3/2}} \chi_0, \quad \chi_0 = \int \chi(\mathbf{v}) \exp(-c_1^2) dc_1, \tag{26}$$

$$\tau_m^\infty = \frac{1}{3\pi^{3/2}} \frac{n_1}{n_m} \frac{\Gamma_m \chi_2}{\Gamma_m + \nu_{mn}^{(1)} + 2\nu_{m2}^{(1)} m_{12}/m_2}, \quad \chi_2 = \int (c_1^2 - 3/2) \chi(\mathbf{v}) \exp(-c_1^2) dc_1.$$

Величины χ_0 и χ_2 , зависящие от параметров $x = \Omega/k\bar{v}_1$ и $y = \Gamma/k\bar{v}_1$, 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).

Относительное светоиндуцированное охлаждение (разогрев) пара и разогрев (охлаждение) буферного газа соответственно равны

$$\tau_1^\infty = \frac{n_m \tau_m^\infty + n_n \tau_n^\infty}{n_1} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \frac{n_m}{n_1} \tau_m^\infty \left(1 - \frac{\Omega_{2m}^{(1,1)}}{\Omega_{2n}^{(1,1)}} \right), \quad n_2 \tau_2^\infty = -n_1 \tau_1^\infty. \quad (27)$$

Здесь $\Omega_{ij}^{(l,r)}$ — интегралы Чепмена-Каулинга [8], зависящие от модели потенциала парного взаимодействия. Выражение для молекул — твердых сфер приведено в Приложении А.

Среднемассовый поток пара на поверхности частицы определяется следующим выражением:

$$\langle J \rangle = \frac{\rho_1 \bar{v}_1}{2\pi^{1/2}} \left(G_s \Delta\alpha + G_c \frac{\Delta\gamma}{\gamma_n} + \frac{\alpha_n}{2} \tau_1^\infty \right). \quad (28)$$

Здесь

$$G_s = \frac{\gamma_m}{\Gamma_m + \gamma_m} \frac{\chi_0}{2\pi^{3/2}} + \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m + \gamma_m} \left(\frac{\chi_1^-}{\pi} + \frac{1}{2} \frac{n_m}{n_1} \frac{\nu_{m2}^{(1)}}{\Gamma_m} \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \tau_m^\infty \right), \quad (29)$$

$$G_c = \frac{\alpha_n \Gamma_m}{\Gamma_m + \gamma_m} \left(\frac{\chi_0}{2\pi^{3/2}} - \frac{\chi_1^-}{\pi} - \frac{\chi_2}{6\pi^{3/2}} \right), \quad (30)$$

$$\chi_1^- = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_{c_{1r} < 0} |c_{1r}| \chi(\mathbf{v}) \exp(-c_1^2) dc_1, \quad \Delta\alpha = \alpha_n - \alpha_m, \quad \Delta\gamma = \gamma_n - \gamma_m. \quad (31)$$

Расчет величины $\chi_1^-(x, y)$ приведен в Приложении Б.

В выражении (28) кинетический коэффициент G_s характеризует поверхностный механизм испарения (роста) частицы, связанный с различием коэффициентов испарения-конденсации для возбужденных и невозбужденных молекул пара. Кинетический коэффициент G_c характеризует вклад, обусловленный различием частот столкновений возбужденных и невозбужденных молекул пара. Третье слагаемое в выражении (28) описывает скорость конденсационного роста (испарения) аэрозольной частицы за счет светоиндуцированного охлаждения (разогрева) пара.

Если эффективные частоты столкновений типа $i-j$ выбрать в виде $\gamma_{ij} = \nu_{ij}^{(1)}$, приняв, что молекулы взаимодействуют между собой как твердые упругие шары, и предположить, что эффективные радиусы взаимодействия возбужденных и невозбужденных молекул пара с молекулами буферного газа близки по величине, т. е. $(d_{n2} - d_{m2})/d_{n2} \ll \ll 1$, то выражение (28) для среднемассового потока пара преобразовывается к следующему виду:

$$\langle J \rangle = \frac{\rho_1 \bar{v}_1}{2\pi^{1/2}} \left(G_s \Delta\alpha + G_d \frac{\Delta d}{d_{n2}} \right), \quad \Delta d = d_{n2} - d_{m2}. \quad (32)$$

Здесь

$$G_d = \alpha_n \frac{n_m}{n_1} \frac{n_2}{n_1 + n_2} \tau_m^\infty + 2BG_c, \quad B = \frac{(m_1/2)^{1/2} n_1 d_n d_{n2} + m_{12}^{1/2} n_2 d_{n2}^2}{(m_1/2)^{1/2} n_1 d_n^2 + m_{12}^{1/2} n_2 d_{n2}^2}. \quad (33)$$

Второе слагаемое в скобках выражения (32) характеризует объемный механизм испарения (роста) частицы, связанный с различием транспортных свойств возбужденных и невозбужденных молекул пара.

Выражения для кинетических коэффициентов G_s и G_d существенно упрощаются в случаях неоднородного и однородного уширения спектральной линии.

1. **Неоднородное уширение** ($y \ll 1$), характерное для разреженных газов. При $x < 1$, т. е. $\Omega < k\bar{v}_1$, получаем

$$G_s = \frac{2\pi^{1/2} G_{mn}^2}{3\Gamma_m k\bar{v}_1} \left(\frac{2\Gamma_m + 3\gamma_m}{\Gamma_m + \gamma_m} + \frac{4\Gamma_m}{\Gamma_m + \gamma_m} \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} \frac{\nu_{m2}^{(1)}}{\Gamma_m + \nu_{mn}^{(1)} + 2\nu_{m2}^{(1)} m_{12}/m_2} \right), \quad (34)$$

$$G_d = \frac{2\pi^{1/2} \alpha_n G_{mn}^2}{\Gamma_m k\bar{v}_1} \left(2B \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m + \gamma_m} + \frac{1}{3} \frac{n_2}{n_1 + n_2} \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m + \nu_{mn}^{(1)} + 2\nu_{m2}^{(1)} m_{12}/m_2} \right). \quad (35)$$

2. **Однородное уширение** ($y \gg 1$). С точностью до членов $\sim y^{-1}$ получаем

$$G_s = \frac{2G_{mn}^2}{\Gamma_m \Gamma}, \quad G_d = 0. \quad (36)$$

Таким образом, в случае однородного уширения вкладом объемного механизма испарения (роста) можно пренебречь.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические коэффициенты G_s и G_d , характеризующие соответственно поверхностный и объемный механизмы испарения (конденсационного роста) аэрозольной частицы, пропорциональны интенсивности излучения, зависят от соотношения между частотами радиационного распада возбужденного уровня Γ_m и межмолекулярных столкновений γ_m . Значение параметра Γ_m/γ_m , зависящее от давления газа, в большей степени влияет на объемную составляющую радиального потока пара.

Величина отстройки Ω частоты излучения от центра линии поглощения определяет светоиндуцированное охлаждение или разогрев пара, т. е. знак относительного изменения температуры τ_1^∞ . Из выражения (27) следует, что знак τ_1^∞ определяется знаками Δd и χ_2 . Пусть эффективный диаметр поглотивших излучение молекул увеличивается ($\Delta d < 0$). Тогда, как видно из рис. 4б, при малых значениях Ω пар нагревается, а при больших — охлаждается. Таким образом, существует инверсное значение отстройки Ω_{inv} , зависящее от параметра $y = \Gamma/k\bar{v}_1$. В случае неоднородного уширения ($y \ll 1$) $\Omega_{inv} \approx 7.5\Gamma$, а при $y = 2$ имеем $\Omega_{inv} \approx 0.75\Gamma$. При $\Delta d < 0$ третье слагаемое в круглых скобках выражения (28) для радиального потока пара описывает испарение частицы, если $\Omega < \Omega_{inv}$, и конденсационный рост, если $\Omega > \Omega_{inv}$.

Скорость испарения или роста частицы существенно зависит от величины отстройки Ω . В отличие от явления светоиндуцированного дрейфа [2] направление радиального потока пара не зависит от знака отстройки, т. е. кинетические коэффициенты G_s и G_d

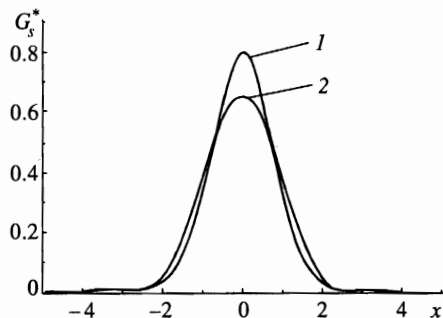


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость кинетического коэффициента G_s от параметра отстройки x ; $y = 0.1$, $m_1 \approx m_2$; кривая 1 — $\gamma_m \gg \Gamma_m$, кривая 2 — $\gamma_m \ll \Gamma_m$.

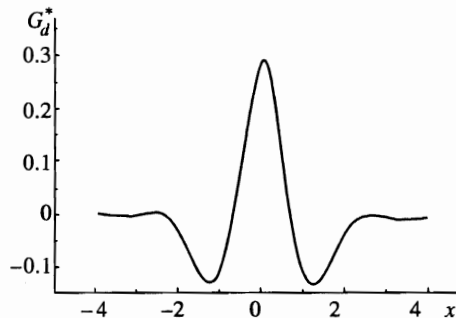


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость кинетического коэффициента G_d от параметра отстройки x ; $y = 0.1$, $m_1 \approx m_2$, $n_1 \ll n_2$.

являются четными функциями Ω . При этом скорость испарения (роста) максимальна при точном резонансе, $\Omega = 0$. На рис. 2, 3 показана зависимость величин

$$G_s^* = G_s \left(\frac{4|G_{mn}|^2}{\Gamma_m k \bar{v}_1} \right)^{-1}, \quad G_d^* = G_d \left(\alpha_n \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m + \gamma_m} \frac{4|G_{mn}|^2}{\Gamma_m k \bar{v}_1} \right)^{-1}$$

от параметра отстройки x для случая неоднородного уширения ($y = 0.1$) при $m_1 \approx m_2$. При других значениях параметров изменяются величины G_s^* и G_d^* , но качественные зависимости от x остаются такими же. Кривая $G_s(x)$ (рис. 2) имеет лоренцеву форму, а кинетический коэффициент G_s всегда положителен. Зависимость $G_d(x)$ показана на рис. 3. При $\Omega = \Omega_{inv}$ коэффициент G_d изменяет знак. Инверсное значение отстройки, Ω_{inv} , зависящее от параметра уширения y , то же, какое определяет знак относительного изменения температуры пара τ_1^∞ .

В области $\Omega < \Omega_{inv}$ кинетические коэффициенты G_s и G_d положительны. Поэтому при $\Delta\alpha > 0$ и $\Delta d > 0$ частица испаряется, а при $\Delta\alpha < 0$ и $\Delta d < 0$ растет. Если $\Delta\alpha$ и Δd имеют разные знаки, поверхностная и объемная составляющие потока пара (J) конкурируют между собой и результирующее направление процесса фазового перехода в общем случае предсказать невозможно. Для этого необходимы численные оценки коэффициентов G_s и G_d для конкретных систем и конкретных физических условий. В области $\Omega > \Omega_{inv}$ при $\Delta\alpha < 0$ и $\Delta d > 0$ частица растет, а при $\Delta\alpha > 0$ и $\Delta d < 0$ испаряется.

Сделаем численные оценки для конкретной системы при типичных экспериментальных условиях. Рассмотрим частицу натрия радиусом $r_0 = 1$ мкм, взвешенную в смеси паров натрия и инертного газа аргона при температуре $T_0 = 371$ К. Давление насыщенного пара составляет $1.5 \cdot 10^{-5}$ Па. Влиянием кривизны поверхности можно пренебречь. Молекулярные характеристики: $m_1 = 3.82 \cdot 10^{-26}$ кг, $m_2 = 6.64 \cdot 10^{-26}$ кг, $d_1 = 3.0$ Å, $d_2 = 3.4$ Å. При давлении буферного газа (аргона) ~ 1300 Па число Кнудсена равно $Kn \approx 10$, что соответствует свободномолекулярному режиму.

Источником излучения является лазер на красителе с перестраиваемой частотой в окрестности D_1 - и D_2 -линий натрия. Длина волны $\lambda \sim 600$ нм. Пусть мощность излучения ~ 10 мВт, диаметр луча ~ 1 мм. Для такой интенсивности частота Раби равна $G_{mn} \sim 10^8$ Гц. Частота радиационного распада $\Gamma_m = 6 \cdot 10^7$ Гц [9]. Параметр $\Gamma/k\bar{v}_1 \approx 0.01$ соответствует неоднородному уширению спектральной линии.

Численные оценки кинетических коэффициентов дают

$$G_s \approx 1.10, \quad G_d \approx 1.22.$$

Если принять, что $\Delta\alpha = 0.01$ и $\Delta d/d_{n2} = 0.01$, то частица каждую секунду теряет $\sim 5 \cdot 10^{-19}$ г.

В заключение отметим, что экспериментальные исследования при различных давлениях буферного газа и значениях отстройки Ω могли бы стать источником надежной информации о коэффициентах испарения-конденсации и транспортных характеристиках возбужденных молекул.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

В уравнении (24) выражение для частоты $\nu_{ij}^{(1)}$, заимствованное из работы [7], имеет следующий вид:

$$\nu_{ij}^{(1)} = \frac{16}{3} \frac{m_{ij}}{m_i} n_j \Omega_{ij}^{(1,1)}.$$

Здесь $\Omega_{ij}^{(l,r)}$ — интегралы Чепмена-Каулинга [8], зависящие от вида потенциала парного взаимодействия между молекулами i -го и j -го сортов. Для модели твердых сфер диаметром d_i имеем

$$\Omega_{ij}^{(l,r)} = \left(\frac{k_b T}{2\pi m_{ij}} \right)^{1/2} \frac{1}{2} (r+1)! \left(1 - \frac{1}{2} \frac{1+(-1)^l}{l+1} \right) \pi d_{ij}^2, \quad d_{ij} = \frac{1}{2}(d_i + d_j).$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Зависимость величин χ_0, χ_1^-, χ_2 от параметров отстройки x и уширения y . Выражения (26) и (31) удобно представить в следующем виде:

$$\chi_0 = \frac{4G_{mn}^2}{\Gamma_m k \bar{v}_1} I_1(x, y), \quad \chi_2 = \frac{4G_{mn}^2}{\Gamma_m k \bar{v}_1} I_2(x, y), \quad \chi_1^- = \frac{4G_{mn}^2}{\Gamma_m k \bar{v}_1} I_3(x, y),$$

где $x = \Omega/k\bar{v}_1, y = \Gamma/k\bar{v}_1$.

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

$$I_1(x, y) = \pi^2, \quad I_2(x, y) = -\frac{\pi^2}{2}, \quad I_3(x, y) = \frac{\pi^{3/2}}{3}.$$

В случае однородного уширения ($y \gg 1$) при $x < y$ с точностью до членов порядка y^{-1} имеем

$$I_1(x, y) = \frac{\pi^{3/2}}{y}, \quad I_2(x, y) = 0, \quad I_3(x, y) = \frac{\pi}{2y}.$$

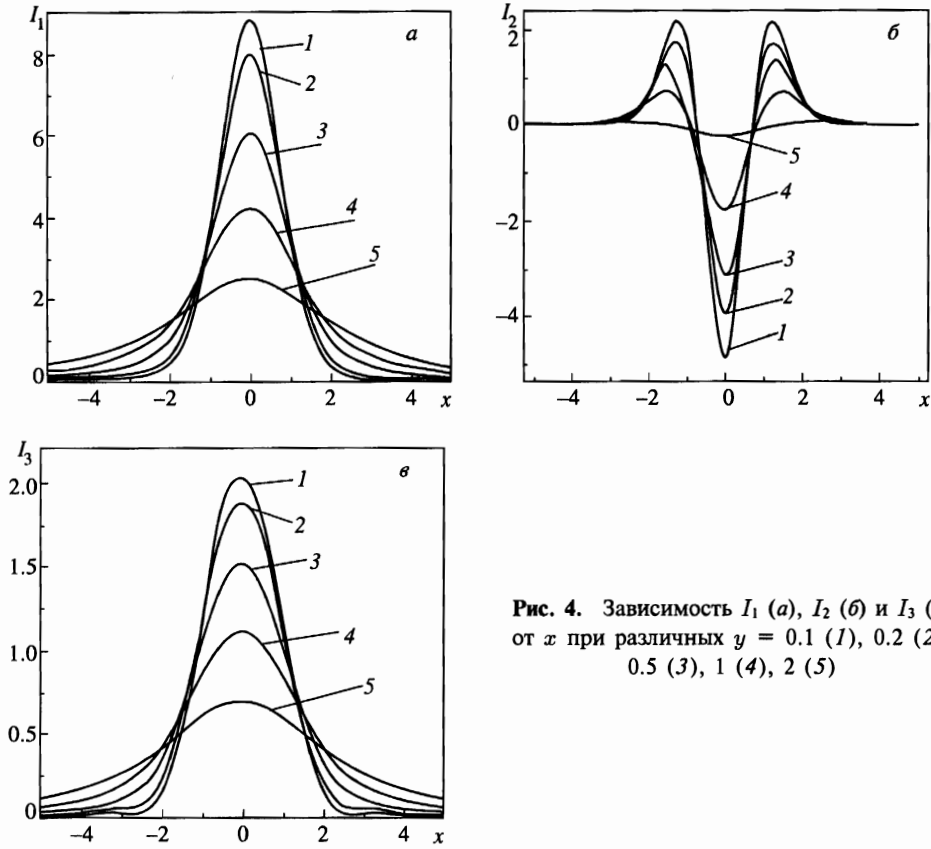


Рис. 4. Зависимость I_1 (а), I_2 (б) и I_3 (в) от x при различных $y = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 1 (4), 2 (5)

Результаты численных расчетов при различных значениях параметров x , y показаны на рис. 4.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 96-01-00756).

Литература

1. С. Г. Раутиан, Г. И. Смирнов, А. М. Шалагин, *Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул*, Наука, Новосибирск (1979).
2. Ф. Х. Гельмуханов, А. М. Шалагин, *Письма в ЖЭТФ* **29**, 773 (1979).
3. В. Г. Черняк, *ЖЭТФ* **96**, 878 (1989).
4. Ф. Х. Гельмуханов, Л. В. Ильичев, *Хим. физ.* **3**, 1544 (1984).
5. В. Г. Черняк, *Изв. АН. Физ. атмосфер. и океана* **31**, 800 (1995).
6. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1964).
7. F. J. McCormack, *Phys. of Fluids* **16**, 2095 (1973).
8. С. Чепмен, Т. Каулинг, *Математическая теория неоднородных газов*, Изд-во ИЛ, Москва (1960).
9. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Атомиздат, Москва (1980).