

01:07

©1993 г.

К ТЕРМОДИНАМИКЕ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ИЗЛУЧЕНИЕ

Н. Д. Гудков

Показано, что термодинамика допускает существование систем (содержащих вещество и поле излучения), производство энтропии вещества в которых $d_i S_m/dt$ — величина отрицательная. Свойства таких систем проиллюстрированы двумя примерами: энергетический выход люминесценции и преобразования лучистой энергии в работу превышают единицу, когда для люминофора (соответственно преобразователя) выполняется неравенство $d_i S_m/dt < 0$, т.е. когда (выражаясь на языке принятой терминологии) имеет место не “производство”, а, если угодно, “потребление” энтропии (вещества) в системе. Вкратце обсуждается вопрос о возможности реализации указанного неравенства с помощью конкретных физических схем.

1. Одна из формулировок второго начала термодинамики сводится, как известно [1], к утверждению, что всегда и для любой системы изменения энтропии S последней ограничены условием

$$dS/dt - \Sigma \geq 0, \quad (1)$$

где Σ — поток энтропии, получаемый системой через ее поверхность.

Комбинацию в левой части (1) принято называть скоростью “возникновения” (“производством”) энтропии (в системе) и, обозначая эту скорость одним символом, записывать неравенство (1) в виде

$$d_i S/dt \geq 0. \quad (1')$$

Применительно к системе, включающей вещество и поле излучения, неравенство (1') означает неотрицательность суммы

$$d_i S_m/dt + d_i S_r/dt \geq 0, \quad (2)$$

слагаемые которой относятся к вещественной и полевой “компонентам” с энтропиями S_m и S_r соответственно. Неравенство (1') не распространяется при этом на вещественную и полевою составляющие полной энтропии системы в отдельности, т.е. каждое из слагаемых суммы (2) может принимать, вообще говоря, любой знак. Цель настоящей заметки как раз и заключается в том, чтобы продемонстрировать на конкретных примерах

справедливость соотношений $d_i S_r/dt \leq 0$ и указать, кроме того, на любопытные свойства тех систем, где (при $d_i S_r/dt > 0$) производство энтропии вещества $d_i S_m/dt$ может быть величиной отрицательной.

2. В соответствии с определением

$$d_i S_r/dt = dS_r/dt - \Sigma_r. \quad (3)$$

Здесь Σ_r — полный (net) поток энтропии излучения через поверхность системы внутрь ее

$$\Sigma_r = - \int \mathbf{L} n d\sigma, \quad (4)$$

где \mathbf{n} — внешняя нормаль к элементу поверхности $d\sigma$; вектор \mathbf{L} потока энтропии в точке \mathbf{r} поверхности получается интегрированием по частотам ν и телесным углам $\omega d\Omega_\omega$ удельной интенсивности энтропии излучения; $L_\nu(\mathbf{r}, \omega)$, которая (если ограничиться случаем неполяризованного излучения) однозначно определяется спектральной яркостью излучения $K_\nu(\mathbf{r}, \omega)$ в точке \mathbf{r} и в направлении единичного вектора ω [2]

$$L_\nu = L_\nu(K_\nu) = \frac{2k\nu^2}{c^2} [(1 + n_\nu) \ln(1 + n_\nu) - n_\nu \ln n_\nu],$$

$$n_\nu = c^2 K_\nu / 2h\nu^3. \quad (5)$$

3. Применив формулы (4), (5) к случаю нелюминесцирующего тела, облучаемого квазимонохроматическим диффузным светом частоты ν , найдем

$$\Sigma_r^{abs} \sim L_\nu(K_\nu) - L_\nu((1 - A)K_\nu) > 0 \quad (6)$$

при любом (отличном от нуля) значении коэффициента поглощения тела A .

Вообще нетрудно убедиться в том, что $\Sigma_r > 0$ для оптически толстой системы, а также и в случае, когда поглощается только часть падающего на систему излучения, но геометрия “вторичного” (покидающего поверхность системы) излучения не отличается от геометрии падающего и, кроме того, отсутствует преобразование частот (скажем, в результате люминесценции). Если хотя бы одно из указанных условий не выполняется, то поток Σ_r может быть отрицательным.

Пусть, например, плоскопараллельный слой нелюминесцирующего вещества облучается (квазимонохроматическим) направленным пучком, а вторичное излучение изотропно. Формулы (4), (5) дают для этого случая

$$\Sigma_r^{scat} \sim L_\nu(K_\nu) \sin^2 \theta - 2L_\nu \left(\frac{1 - A}{2} K_\nu \sin^2 \theta \right) < 0, \quad (7)$$

если достаточно мала любая из величин — A и/или раствор θ конуса, внутри которого распространяется падающий на систему пучок.

Пример другого рода (геометрия излучения не меняется, преобразуются частоты) дает тело, испускающее изотропное люминесцентное свечение, возбуждаемое квазимонохроматическим (с шириной линии $\Delta\nu$ в

окрестности некоторой частотой ($\bar{\nu}$) диффузным же светом. В предположении, что возбуждающее излучение полностью поглощается и, следовательно,

$$K_\nu|_{\omega_n \geq 0} = K_\nu^{lum},$$

получим из (4), (5)

$$\Sigma_r^{lum} \sim L_{\bar{\nu}}(K_{\bar{\nu}})\Delta\nu - \int d\nu L_\nu(K_\nu^{lum}). \quad (8)$$

В линейной области поток люминесцентного излучения пропорционален мощности возбуждающего света; при одинаковой геометрии того и другого отсюда следует, что яркость люминесценции

$$K_\nu^{lum} = K_{\bar{\nu}}\Delta\nu\varepsilon_\nu(\bar{\nu}), \quad (9)$$

где $\varepsilon_\nu(\bar{\nu})$ — спектральная плотность энергетического выхода рассматриваемого процесса.

Пусть теперь $\Delta\nu \rightarrow 0$, а $K_{\bar{\nu}}$ увеличивается таким образом, чтобы $K_{\bar{\nu}}\Delta\nu = \text{const}$. В этих условиях и при выполнении соотношения (9), второе слагаемое в правой части (8) не меняется, тогда как $L_{\bar{\nu}}(K_{\bar{\nu}})\Delta\nu \rightarrow 0$, следовательно, Σ_r^{lum} принимает отрицательные значения, если фотолюминесценция возбуждается достаточно узкой и яркой линией.

4. В стационарном случае $dS_r/dt = 0$ и равенство (3) принимает вид

$$d_i S_r/dt = -\Sigma_r. \quad (10)$$

Результаты предыдущего раздела означают тогда, что заведомо можно указать условия, когда $d_i S_r/dt \leq 0$. Если производство энтропии излучения отрицательно, то выполнение неравенства (2) обеспечивается, очевидно, положительным значением величины $d_i S_m/dt$. В системах же с $d_i S_r/dt > 0$ термодинамически допустима реализация неравенства

$$d_i S_m/dt \leq 0. \quad (11)$$

5. Рассмотрим теперь подробнее два важных примера систем, содержащих излучение: люминесцирующее тело и преобразователь лучистой энергии в работу.

Обозначим через E_L (E_C) внутреннюю энергию системы люминофор (соответственно преобразователь) + поле излучения в его объеме, пусть энтропия вещественной части системы равна S_m . Для стационарного состояния люминесцирующего тела (соответственно при стационарном или периодическом режиме функционирования преобразователя) имеем тогда

$$\frac{dE_L}{dt} = \Pi_r^{ex} + N^{\downarrow} + q - \Pi_r^{lum} = 0, \quad (12)$$

$$\frac{dS_m}{dt} = \frac{d_i S_m}{dt} + \frac{q}{T} = 0, \quad (13)$$

$$\frac{dE_C}{dt} = \Pi_r + q - N^{\downarrow} = 0. \quad (14)$$

В этих уравнениях баланса (энергии и энтропии) поток q характеризует обмен энергией между системой и окружающей средой путем непосредственной теплопередачи; T — температура окружающей среды; Π_r — полный поток лучистой энергии через поверхность системы внутрь ее; Π_r^{lum} — мощность люминесцентного свечения; $\Pi_r^{ex} = \Pi_r + \Pi_r^{lum}$ и может быть названа “мощностью поглощенной части возбуждающего излучения”; N^{\downarrow} — мощность, развиваемая преобразователем, и N^{\uparrow} — работа, совершаемая (за единицу времени) над люминесцирующим телом (как, например, в случае электролюминесценции).

Исключая q из (12), (13), найдем, что энергетический выход люминесценции ε^{lum} (определяемый отношением $\Pi_r^{lum}/(\Pi_r^{ex} + N^{\downarrow})$) равен

$$\varepsilon^{lum} = 1 - T \frac{d_i S_m / dt}{\Pi_r^{ex} + N^{\downarrow}}. \quad (15)$$

Выражение для энергетического выхода (КПД) преобразователя ε^{con} ($= N^{\uparrow}/\Pi_r$) получается аналогичным образом из равенств (13) и (14)

$$\varepsilon^{con} = 1 - T \frac{d_i S_m / dt}{\Pi_r}. \quad (16)$$

Обращаясь к результату (11), заключаем из (15), (16), что термодинамика допускает существование люминофоров и преобразователей лучистой энергии в работу, энергетический выход которых ε превышает единицу.¹ Из соотношений (15), (16) вытекает, кроме того, необходимое и достаточное условие реализации такой возможности: ε превышает единицу в том и только в том случае, когда в системе люминофор (преобразователь) + поле излучения в его объеме величина $d_i S_m / dt < 0$, т.е. когда (выражаясь на языке принятой терминологии) имеет место не “производство”, а, если угодно, “потребление” энтропии (вещества) в указанной системе.

6. Во избежание недоразумений отметим в заключение, что на термодинамическую допустимость неравенства $\varepsilon^{lum} > 1$ в случае фотолюминесценции ($N^{\downarrow} = 0$) было указано еще в 1946 г. [3], а позже в работах [4] были детально проанализированы необходимые условия осуществления такой возможности. Оценки (всегда превышающих единицу!) термодинамически максимальных значений энергетического выхода электролюминесценции были получены авторами [5,6]. Наконец, необходимое условие ($\Sigma_r < 0$) допустимости неравенства $\varepsilon^{con} > 1$ было указано в [7].² Все названные работы выполнены по единой в сущности схеме: требование (1') второго начала трансформируется в неравенство вида $\varepsilon \geq f(\varepsilon)$, которое, как выясняется, может иметь решения в области $\varepsilon > 1$. Соотношения (15), (16) в цитированных работах не фигурируют, и потому достаточное

¹ Физический смысл превышения ε^{lum} и ε^{con} над единицей никакой загадки, очевидно, не представляет: и люминофор, и преобразователь в режиме $\varepsilon > 1$ функционируют в качестве “фотохолодильников”, отбирая какое-то количество тепла от окружающих тел и превращая его в лучистую энергию или соответственно в работу.

² Уместно отметить, что произведение $\varepsilon^{con} \Pi_r$ (т.е. величина N^{\uparrow}) в любом случае не может превышать мощности излучения, падающего на преобразователь от внешнего источника [7].

(в термодинамическом отношении) условие (11) превышения ϵ над единицей в этих работах не сформулировано.

Отметим еще, что при определенных соотношениях между вероятностями переходов трехуровневых частиц с одного энергетического уровня на другой для фотолюминесценции системы (газа) таких частиц расчеты дают $\epsilon^{lum} > 1$ [8,9]. Однако экспериментально системы с $\epsilon > 1$, насколько нам известно, до сих пор не найдены, и в этом смысле вопрос о возможности реализации $\epsilon > 1$ с помощью конкретных физических схем остается открытым. Оптимизм в поиске таких схем основан, кроме всего прочего, на вере в справедливость принципа (сформулированного, кажется, Гелл-Манном), по которому "все, что не запрещено, может быть".

Список литературы

- [1] Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974.
- [2] Планк М. Теория теплового излучения. М.; Л., 1935.
- [3] Landau L. // J. Phys. USSR. 1946. Vol. 10. P. 503-506.
- [4] Чукова Ю.П. // Письма в ЖЭТФ. 1969. Т. 10. С. 458-460. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35. С. 1477-1480. ЖЭТФ. 1975. Т. 68. С. 1234-1240.
- [5] Weinstein M.A. // J. Opt. Soc. Amer. 1960. Vol. 50. P. 597-602.
- [6] Landsberg P.T., Evans D.A. // Phys. Rev. 1968. Vol. 166. P. 242-245.
- [7] Гудков Н.Д. // ЖТФ. 1981. Т. 51. С. 1306-1308.
- [8] Антонов-Романовский В.В., Степанов Б.И., Фок М.В., Хапалюк А.П. ДАН СССР. 1955. Т. 105. С. 50-53.
- [9] Степанов Б.И. Введение в современную оптику: поглощение и испускание света квантовыми системами. Минск: Наука и техника, 1991.

Институт почвоведения и фотосинтеза
Пушино
Московская область

Поступило в Редакцию
5 января 1993 г.