

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский университет «МЭИ»

На правах рукописи



Герасимов Денис Николаевич

**МЕХАНИКА ЖИДКОСТИ И ИЗЛУЧЕНИЕ ПЛАЗМЫ
В УЗКИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КАНАЛАХ**

1.3.17. – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук, профессор
Синкевич Олег Арсеньевич

Москва, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Течение жидкости в пористой среде как аномальная диффузия..	22
1.1. Самоподобие в физических задачах.....	22
1.2. Аномальная диффузия и ее теоретическое описание.....	25
1.3. Уравнение диффузии: вывод Эйнштейна.....	28
1.4. Обыкновенная диффузия как марковский процесс.....	30
1.5. Аномальная диффузия как немарковский процесс.....	30
1.6. Простейшее описание аномальной диффузии.....	31
1.7. Соотношение Нернста–Эйнштейна для аномальной диффузии.....	33
1.8. Численный метод для решения дробно-дифференциального уравнения аномальной диффузии.....	36
1.9. Аномальная фильтрация жидкости в пористой среде.....	38
1.10. Выводы.....	52
Глава 2. Свечение жидкости при течении в узком канале.....	54
2.1. Постановка задачи.....	54
2.2. Экспериментальная установка для исследования гидродинамической люминесценции воды.....	55
2.3. Экспериментальная установка для исследования гидродинамической люминесценции масла.....	58
2.4. Экспериментальная установка для исследования сонолюминесценции.....	59
2.5. Программное обеспечение для обработки спектров.....	60
2.6. Гидродинамическая люминесценция различных жидкостей.....	67
2.7. Сонолюминесценция при акустической кавитации.....	71
2.8. Регистрация ионизирующих излучений при течении жидкости.....	75
2.9. Отсутствие гамма-излучения при течении жидкости.....	77
2.10. Наблюдение рентгеновских спектров в экспериментах по исследованию течения жидкости.....	79

2.11. Выводы.....	83
Глава 3.Электризация жидкости и пузырьковая плазма.....	84
3.1. Плазма, возникающая при течении воды в узком канале.....	84
3.2. Плазма, возникающая при течении масла в узком канале.....	115
3.3. Электризация жидкости при акустической кавитации.....	139
3.4. Выводы.....	145
Глава 4. Нестационарные процессы на межфазной поверхности при интенсивном воздействии.....	149
4.1. Динамика пузырьков в жидкости.....	149
4.2. Аналитические решения для колеблющегося пузыря.....	150
4.3. Кинетика процессов на межфазной поверхности: постановка задачи.....	182
4.4. Аналитические решения для задачи испарения.....	185
4.5. Численное моделирование процесса испарения.....	208
4.6. Выводы.....	235
Заключение.....	237
Список литературы.....	242

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ГЛ – гидродинамическая люминесценция

ДУД – дробно-дифференциальное уравнение диффузии

ДЭС – двойной электрический слой

ИИ – ионизирующее излучение

СЛ – сонолюминесценция

УЗ – ультразвук, ультразвуковой

ФЛ – фотолюминесценция

ФРПЭ – функция распределения по потенциальной энергии

ФРС – функция распределения по скоростям

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Данная диссертационная работа посвящена исследованию течения жидкостей в узких каналах: экспериментальному исследованию физических процессов и их теоретическому описанию.

Само понятие «узкий канал» в различных работах наполняется различным смыслом. В двухфазных потоках существует естественный масштаб – размер пузырей, однако ниже рассматриваются течения, в которых парогазовая фаза либо полностью отсутствует, либо ее масштаб существенно меньше диаметра канала. Поэтому под узкими далее просто понимаются каналы, диаметр которых 1 мм или менее. Это определение, также встречающееся в литературе, выглядит не вполне строго, так как содержит в себе некую абсолютную величину, однако все же следует иметь в виду, что мы рассматриваем течение жидкостей с несильно отличающимися свойствами (вода, масло), так что и какие-либо безразмерные параметры в рассматриваемых задачах также оказались бы примерно одинаковы.

Разумеется, течение жидкости в таких условиях предлагает множество сложных задач, которые не могут быть решены в рамках одной диссертации. В качестве наиболее известного и старого примера можно привести трибоэлектрические эффекты: трибоэлектричество известно со времен Древней Греции, однако детали этого явления неясны до сих пор [1]. В данной работе мы также коснемся этой проблемы, но, конечно, окончательное ее решение еще далеко.

Проблема, рассматриваемая в первой главе диссертации, также является довольно старой, хотя и не настолько, как трибоэлектричество. Течение жидкости в пористой среде – задача, можно сказать, многократно решенная, однако решения эти многократно менялись: например, далее будет рассматриваться экспериментальная работа [2], интерпретация данных которой дважды претерпевала существенные вариации. Подчеркнем, что

речь идет не о теоретических моделях явления, а именно о трактовке результатов эксперимента.

Точные опытные данные, полученные к настоящему времени с помощью современных экспериментальных методик, показывают, что перемещение фронта смачиваемости в пористой среде выглядит как аномальная диффузия, т.е. как процесс, в котором квадрат смещения непропорционален времени. Иллюстрирует это утверждение рис. В.1, где приведен график из работы [3], показывающий зависимость влагосодержания в бетоне от времени. Как видно, зависимость эта в соответствующих координатах не ложится на прямую линию, как этого можно было бы ожидать в случае обычной диффузии.

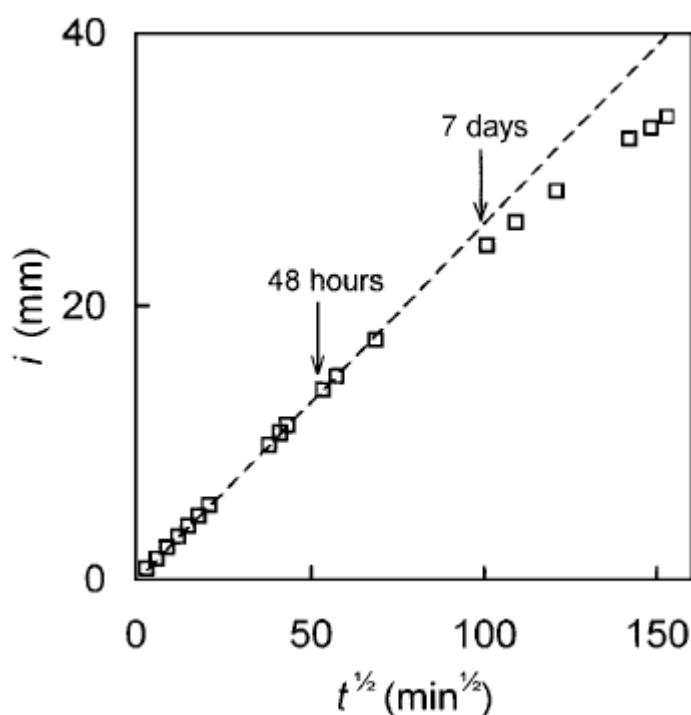


Рис. В.1. Продвижение фронта влагосодержания в бетоне зависимости от времени [3].

Следует, возможно, подчеркнуть, что работа [3] имеет сугубо прикладной характер и опубликована в соответствующем журнале. Ее целью вовсе не был поиск каких-либо физических аномалий, требующих теоретических

новшеств. И тем не менее, рис. В.1 свидетельствует именно о наблюдении аномальной диффузии.

Известно множество экспериментальных работ, в которых обнаружена аномальная смачиваемость какого-либо строительного материала (бетона, кирпичей и пр.: как и многие другие, данные работы вытекают из практических приложений). Суть «усредненного» эксперимента приведена на рис. В.2 и заимствована из статьи [4]; более подробные схемы, содержащие детальную информацию о технике эксперимента, можно найти в соответствующих работах (а иногда и нет, так как схема довольно проста). В ходе подобных экспериментов определяется влагосодержание в объеме исследуемого вещества в зависимости от координаты x в момент времени t (с помощью ЯМР-метода либо нейтронной радиографии). Аномальная диффузия приводит к тому, что измеренные профили оказываются неавтономными относительно переменной $xt^{-1/2}$.

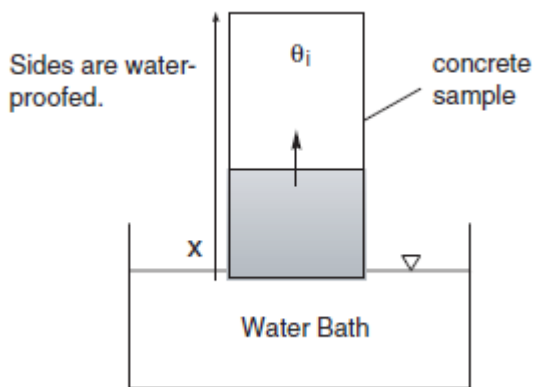


Рис. В.2. Схема экспериментального исследования сорбционных свойств строительных материалов [4].

Как показал анализ подобных экспериментов, проведенный в [5], указанные аномалии наблюдались неоднократно [6–9], хотя иногда сами экспериментаторы не обращали на них внимания [7].

Аномальная диффузия может быть описана совершенно разными методами. В главе 1 рассматриваются различные математические ухищрения, которые модифицируют уравнение диффузии таким образом, чтобы оно

удовлетворяло экспериментальным данным. При этом не следует забывать, что аномальная диффузия – гораздо более широкий класс явлений, нежели фильтрация жидкости; например, аномальной является диффузия нейтронов в ядерных реакторах [10,11].

На одном подходе хотелось бы остановиться подробнее. Дробные производные – производные нецелого порядка, т.е. операторы вида $\frac{\partial^\alpha y}{\partial x^\alpha}$ с произвольной, в том числе нецелой α , – давно известны в математике [12,13] и постепенно внедряются в физику. В частности, различными способами можно сформулировать и дробно-дифференциальное уравнение диффузии (ДУД). Например, можно использовать законы сохранения в универсальной форме [10,11] или, в частности, обобщить обычное уравнение диффузии [14,15], вывести ДУД непосредственно исходя из представлений о характере случайных блужданий [16] либо получить ДУД из уравнения Колмогорова (т.е., вообще говоря, из таких же соображений) [17], можно даже дополнительно ввести дробную производную по времени в уравнение диффузии, уже обобщенное на случай фрактальной геометрии системы [18].

В диссертационной работе используется несколько иной подход к получению ДУД, который приводит к уравнению конвекции-диффузии общего вида с дробной производной по времени; данное уравнение также обладает свойством автомодельности, если понимать под этим самоподобие профилей концентрации. Полученное таким образом ДУД можно обобщить на случай, когда порядок производной по времени зависит от искомой функции, т.е. профили концентрации оказываются уже не самоподобными.

Теоретическое описание аномальной диффузии, построенное таким образом, находится в хорошем соответствии с экспериментом [19] и на сегодняшний день является общеизвестным. В монографии [20], вышедшей в 2021 году, рассматриваются различные обобщения дробной производной (зависящие от самой функции, от времени, от координат, случайные и т.п.) и указывается, что экспериментальное подтверждение нашло пока только

обобщение, введенное нами в [19]. Также в [20] не совсем точно утверждается, что данное обобщение «интуитивно». На самом деле это не так, и в действительности порядок наших действий был несколько иным: сначала возникла идея подобного обобщения, а затем в течение нескольких лет искали экспериментальные данные, которые могли бы эту идею подтвердить.

Если теоретическое описание аномальной диффузии – вещь сравнительно новая, то тот факт, что течение жидкости в пористой среде сопровождается электрокинетическими эффектами, хорошо известен, хотя и не всегда хорошо объяснен. Вообще, электрокинетические эффекты – маломасштабные эффекты, возникающие при течении жидкости в электрическом поле, при различной их причинно-следственной связи – принято разделять на четыре вида [21,22]:

- 1) электрофорез – движение частиц коллоидной фазы внутри основной фазы под действием внешнего поля;
- 2) электроосмос – течение жидкости в капилляре или в пористой среде под действием внешнего электрического поля;
- 3) потенциал осаждения – возникает при осаждении заряженных коллоидных частиц;
- 4) потенциал потока – возникает при течении жидкости в канале за счет разделения зарядов на стенках.

Нас будет интересовать четвертый из перечисленных эффектов – фактически, трибоэлектричество, – причем в приложении к другой, довольно давно существующей проблеме: гидродинамической люминесценции, возникающей примерно в тех же условиях, что и потенциал потока.

Термин «гидролюминесценция» сравнительно нов, он был введен только в [23]. Ранее данное явление смешивали и терминологически, и фактически с сонолюминесценцией – свечением жидкости при интенсивном акустическом воздействии. Для обсуждения хотя бы названия исследуемого явления необходимо обратиться к настоящей, «классической» сонолюминесценции.

Экспериментальная установка, в которой можно наблюдать явление сонолюминесценции, показана на рис. В.3.

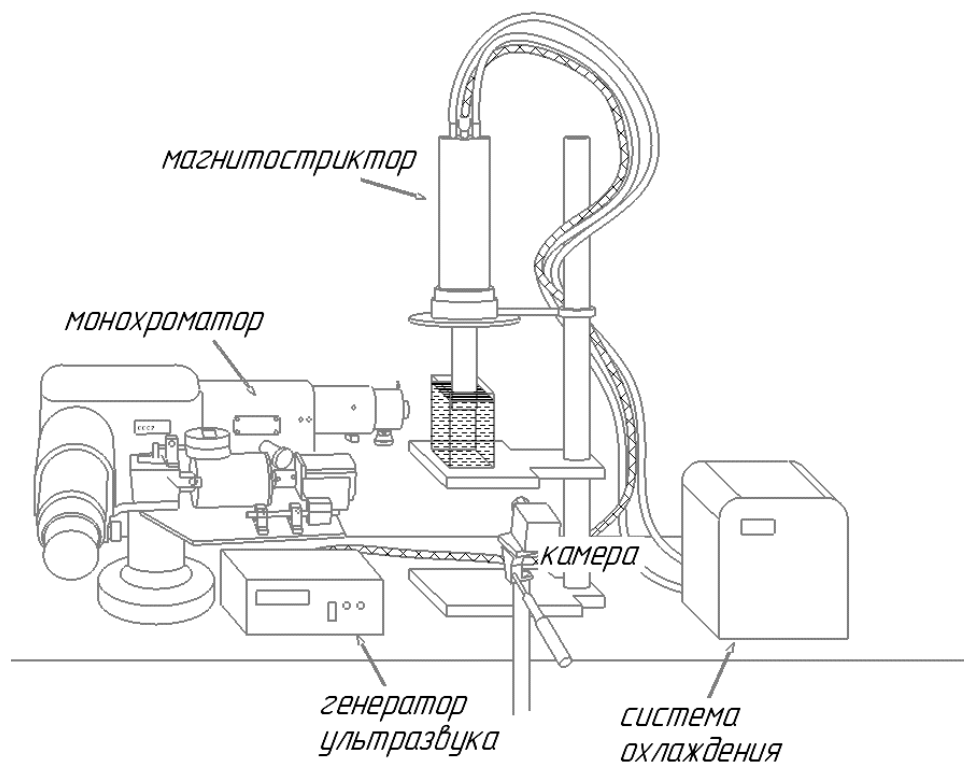


Рис. В.3. Установка для исследования сонолюминесценции.

В подобных установках погруженный в жидкость волновод, приводимый в движение магнитостриктором (также может использоваться пьезоэлемент), создает свечение (сонолюминесценцию, СЛ), один из возможных режимов которой показан на рис. В.4. Данное свечение, исследуемое с 1934 года [24], теперь называется многопузырьковой СЛ, так как в 1992 году было открыто родственное явление – однопузырьковая СЛ [25], и сейчас принято различать эти виды СЛ. Более того, регулярно муссируется идея о том, что на самом деле многопузырьковая СЛ и однопузырьковая СЛ имеют разную физическую природу [26].



Рис. В.4. Нитевидная сонолюминесценция на ультразвуковом волноводе.

Гидродинамическая люминесценция – свечение жидкости при ее течении в каналах – показана на рис. В.5: при протекании жидкости сквозь резкое сужение канала в этой области возникает интенсивное свечение. Ранее она называлась «сонолюминесценцией при гидродинамической кавитации» [27,28], однако позже возник более удачный термин – «гидродинамическая люминесценция» (ГЛ), так как в данном случае отсылка к «соно-» не имеет физического смысла.

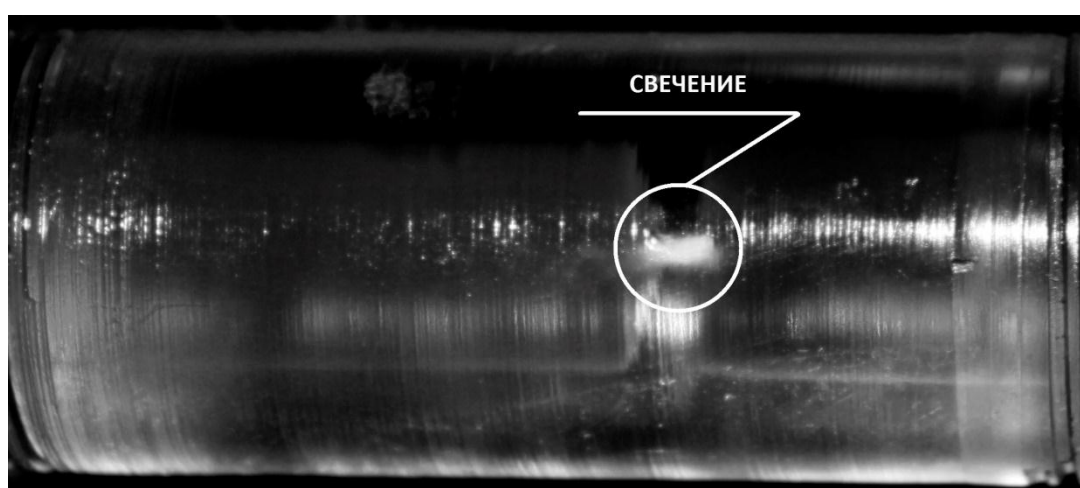


Рис. В.5. Гидродинамическая люминесценция в канале.

Вопрос о том, насколько близка природа ГЛ и СЛ, на сегодняшний день не закрыт – главным образом потому, что неясен механизм СЛ. Вообще, свечение можно вызвать в жидкости (или в подобных средах) различными способами – в частности, в [29] наблюдалось свечение в баллистическом геле после пролета пули, – поэтому считать природу свечения одинаковой при любом типе механического воздействия на среду было бы преждевременным и, возможно, ошибочным.

Сегодня доминирует так называемая тепловая гипотеза СЛ, согласно которой в схлопывающемся пузырье вследствие его сжатия достигается высокая температура [30,31]; нагретое вещество и является источником излучения. В этом случае почему-то ожидается буквально планковский спектр излучения, хотя для этого есть несколько возражений. Во-первых, непонятно, каким образом возникает равновесное излучение в, скорее всего, оптически тонком слое: это либо газовые пузырьки размером ~ 1 мм или меньше, либо горячие неравновесные участки жидкости рядом с пузырем; размер последних трудно оценить, но он, по-видимому, также должен быть весьма небольшим; во всяком случае, спектры излучения ударных волн (если предположить подобный механизм нагрева) выглядят иначе, чем планковская кривая [32]. Во-вторых, даже если допустить возможность существования равновесного излучения, следует все же учитывать, что высокая температура возникает во время вспышки, а не держится постоянной. Полагая для простоты, что температура растет линейно со временем и в каждый момент интенсивность подчиняется формуле Планка, получим средний накопленный спектр излучения в виде

$$I(\lambda) = \frac{2}{T_{\max} - T_{\min}} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \frac{c_1}{\lambda^5} \frac{dT}{\exp(c_2 / \lambda T) - 1}, \quad (\text{B.1})$$

где c_1 , c_2 – планковские коэффициенты, двойка записана просто для того, чтобы учесть нагрев и последующее охлаждение во время вспышки. Отличие спектра (B.1) от обычного планковского при максимальной температуре

показано на рис. В.6 для $T_{\min} = 300$ К, $T_{\max} = 5000$ К (спектры приведены к одинаковой интенсивности в максимуме). Как видно из рис. В.6, спектр вспышки заметно «перекошен» в сторону больших длин волн по сравнению со спектром стационарного излучения, вычисленным при максимальной температуре.

В эксперименте наблюдаются различные спектры; часть из них приведена в обзоре [26], в наиболее новой и самой детальной (из известных нам) работе [27] демонстрируется все же планковский спектр, что несколько удивительно. Впрочем, и работа [27] не удовлетворяет всем критическим замечаниям, высказанным в очень интересной и, к сожалению, малоизвестной и малоцитируемой работе [28].

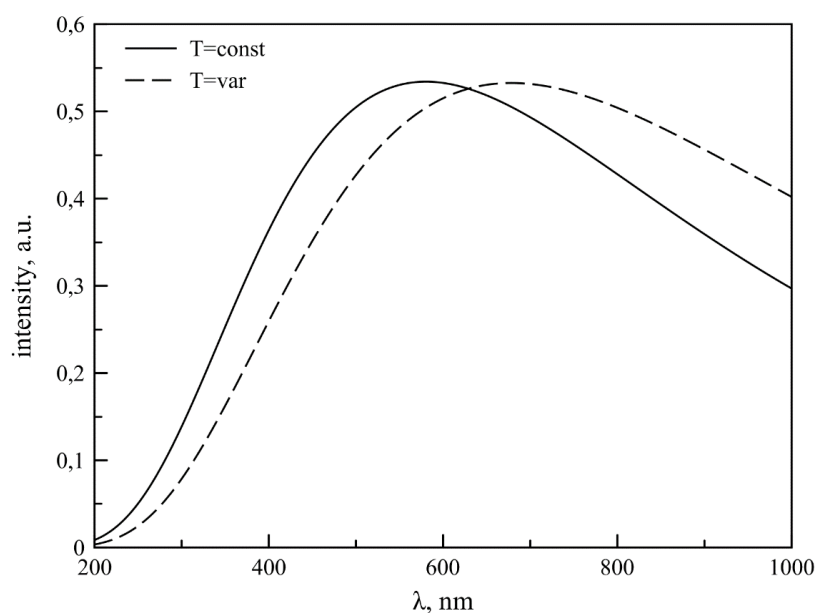


Рис. В.6. Спектры излучения при переменной и постоянной (максимальной) температуре.

Альтернативой тепловой гипотезе принято считать электрическую теорию СЛ, восходящую к работе Френкеля [35]. Согласно этой гипотезе, при образовании кавитационной полости на ее стенках оказываются электрические заряды, и СЛ вызвана электрическим пробоем в этой каверне.

Здесь имеет смысл упомянуть, что в работе [36], на которую иногда ссылаются как на подтверждение электрической гипотезы, на самом деле никаких измерений нет: автор описывал возникающее свечение как «электрические разряды», и не более того. Некоторые доказательства приводятся в работе [37], однако и они имеют косвенный характер; вероятно, отчасти работа [35] и сама опиралась на результаты [37]. Более современный вариант теории можно найти в [38], однако, как уже отмечалось выше, сейчас при объяснении СЛ основной считается тепловая гипотеза.

Совсем иная ситуация с объяснением гидродинамической люминесценции. Здесь электрические эффекты наблюдались непосредственно в нескольких работах [39–41], причем в [40] приводятся совместно осциллограммы свечения и измеряемых радиопомех; на наш взгляд, какие-либо корреляции в этих графиках обнаружить затруднительно (см. рис. В.7). В работе [42] излагается теория электризации жидкости при течении ее в канале; в качестве критики можно заметить, что наиболее сложный и спорный процесс – сам механизм разделения зарядов – остается за рамками этой теории.

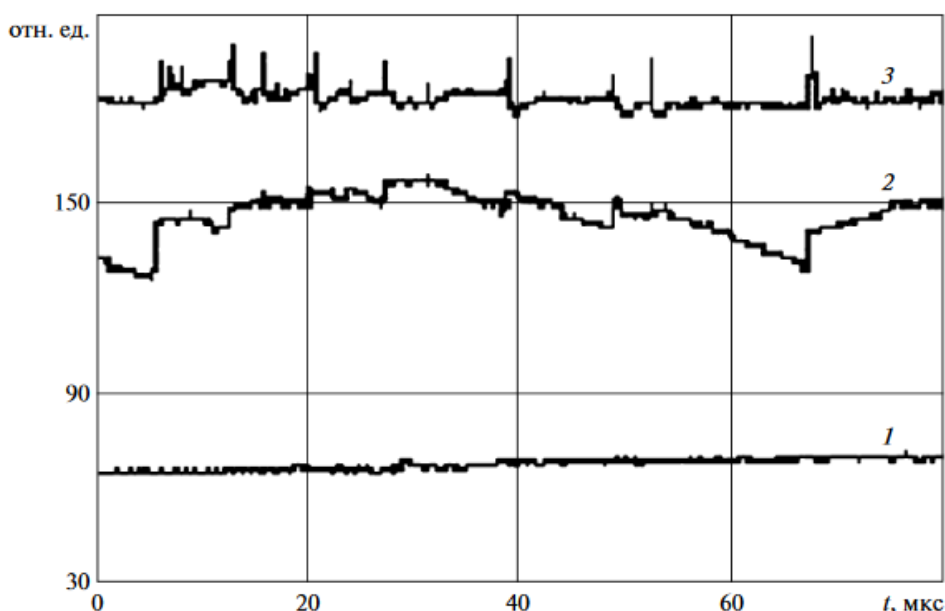


Рис. В.7. Данные работы [40]: кривая 2 – радиопомехи, кривая 3 – свечение (кривая 1 – давление) при гидролюминесценции.

Итак, в любом случае, наличие электрических эффектов в условиях ГЛ и ожидаемо (с точки зрения электрокинетического эффекта), и многократно зафиксировано. Между тем, ответ на главный вопрос все же остается неизвестным: в какой степени электризация является причиной гидролюминесценции, т.е. собственно свечения? Ведь, во-первых, одно может не мешать другому, и даже при наличии электризации, гипотетически, ГЛ представляет собой равновесное свечение разогретых пузырьков. Во-вторых, нагрев и электризация могут находиться в разной причинно-следственной связи: нагрев среды приводит к ионизации, а электрическое поле – к нагреву. В работе [40] делается вывод о том, что «подтверждена электрическая теория сонолюминесценции» (авторы [40] также смешивали СЛ и ГЛ), однако этот вывод представляется несколько преждевременным и, безусловно, относящимся к ГЛ, а не СЛ.

Таким образом, задача, решаемая в главах 2 и 3 данной диссертации – выяснение физических причин гидролюминесценции и анализ параметров излучающей среды.

Конкретнее, в главе 2 дается описание используемых экспериментальных установок и используемых методик измерений, а также излагается общее описание результатов экспериментов: описывается наблюдаемое свечение в различных энергетических диапазонах.

В главе 3 приводятся результаты спектроскопических измерений и определяются параметры пузырьковой плазмы. Оказывается, плазма в пузырьках существенно неравновесна; в ней температура электронов намного превышает колебательную температуру, а та, в свою очередь, – вращательную температуру. Таким образом, пузырьковая плазма имеет нетермическое происхождение, подобные параметры характерны для электрических разрядов в холодном газе.

Также в главе 3 сопоставляется свечение жидкости в узком канале с другими видами люминесценции: сонолюминесценцией, фотолюминесценцией и свечением слаботочного разряда в жидкости,

которое с определенными осторожными оговорками можно отнести к электролюминесценции. Малые токи в данном случае принципиальны, так как обычно исследование пробоя жидкости при больших токах [43,44] приводит к существенному изменению молекулярного состава: молекулы в таких условиях диссоциируют на атомы, и наблюдаются только атомарные спектры компонентов. В наших экспериментах, при малых токах, наблюдается свечение, аналогичное фото- и гидролюминесценции.

Наиболее интересным оказался отрицательный результат, а именно отсутствие сонолюминесценции в веществе (масло И-40А), которое испускает излучение при всех остальных способах возбуждения. Вообще говоря, отсюда может следовать тот факт, что возбуждение излучения ультразвуком имеет некий специфический характер по отношению к другим способам. С другой стороны, возможно, под действием УЗ «обычные» люминесцентные центры масла просто разрушаются.

Другой результат главы 3 – нетермический характер пузырьковой плазмы, получаемой в наших экспериментах, – тем не менее, оставляет возможность, во всяком случае, теоретического исследования процессов, происходящих в схлопывающемся пузырьке. Несложно показать по крайней мере осуществимость достижения повышенных температур в таких условиях; один из наиболее простых методов анализа приведен в главе 4: анализ динамики схлопывающегося адиабатного пузыря. Отсюда вытекает целый комплекс задач, связанных с кинетикой процессов на межфазной поверхности, а точнее – с испарением жидкости, в том числе при существенно различных температурах газовой и жидкой фазы. Только при учете такой кинетики возможно корректное описание динамики парового пузыря.

В главе 4 последовательно развивается теория испарения, основанная на представлениях на преодолении энергии связи вылетающими из жидкости частицами. В частности, получено распределение атомов по скоростям как

функция от энергии связи U ; в предельном случае весьма больших значений U отсюда следует простое выражение

$$f(v) = \frac{mv}{kT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right). \quad (\text{B.2})$$

Этим выражением, совпадающим с двумерным максвелловским распределением, иногда аппроксимируются результаты численных расчетов [45–48]; также оно получено из не вполне строгих соображений в [49].

Следует подчеркнуть, что (B.2) – всего лишь частный случай общего выражения, из которого, например, при $U = 0$ следует обычное (одномерное) максвелловское распределение. Сама по себе энергия связи в жидкости претерпевает нерегулярные изменения; соответствующее распределение этой физической величины также получено в главе 4.

Построенная теория проверяется численными расчетами, демонстрируя хорошее им соответствие. В конце главы 4 рассматривается более сложная задача: испарение жидкости, индуцированное потоком горячего пара. Показано, что конденсация пара с температурой более чем $\sim 10^3$ К вызывает дополнительное испарение жидкости, т.е. в ответ на одну конденсирующуюся частицу вылетает более одной испарившейся.

Таким образом, динамика парового пузыря, разогревающегося вследствие адиабатного сжатия, с необходимостью должна учитывать процессы испарения, не описываемые обычной формулой Герца–Кнудсена, как это часто делается [50–53]. В главе 4 получены результаты, позволяющие применить результаты исследования кинетики испарения для макроскопического описания динамики парового пузыря.

В итоге, в диссертационной работе теоретически и экспериментально рассмотрены физические процессы, происходящие при течении жидкости в узком канале. Научную новизну представляют следующие полученные в диссертации результаты:

- 1) Теория аномальной диффузии, основанная на дробно-дифференциальном уравнении конвекции-диффузии с переменным порядком дифференцирования.
- 2) Описание фильтрации жидкости в системе узких неупорядоченных каналов как аномальной диффузии с привлечением математического аппарата дробно-дифференциальных уравнений.
- 3) Выяснение физической природы гидродинамической люминесценции.
- 4) Обнаружение закономерностей электризации жидкости при акустической кавитации.
- 5) Установление физической природы плазмы, возникающей при течении жидкости в узких каналах в отсутствие внешнего электрического поля.
- 6) Теория испарения, позволяющая установить граничные условия на межфазной поверхности «жидкость–пар».

На защиту выносятся следующие положения:

- 1) Фильтрация жидкости в системе узких каналов является частным случаем аномальной диффузии. Данный процесс может быть описан с помощью представленного в работе дробно-дифференциального уравнения с производной по времени нецелого переменного порядка.
- 2) Производная по времени в дробно-дифференциальном уравнении диффузии в общем случае должна зависеть от концентрации диффундирующего вещества.
- 3) При течении двухфазной среды в узком канале в газовой фазе образуется неравновесная плазма с существенно различными температурами подсистем.
- 4) Гидродинамическая люминесценция жидкости обусловлена излучением образовавшейся в ее пузырьках неравновесной плазмы, а также, в случае течения люминофора, собственной люминесценцией жидкости.
- 5) Собственная люминесценция жидкости в узком канале идентична фотолюминесценции и излучению, возбуждаемому в электрических разрядах.

- 6) Функции распределения по энергии частиц вблизи поверхности жидкости могут быть описаны полученными в диссертации аналитическими выражениями. Данные соотношения коррелируют с результатами численного моделирования методом молекулярной динамики.
- 7) Кинетика процессов на межфазной поверхности может быть описана на основе полученных функций распределения по энергиям частиц.

Основные результаты диссертационной работы изложены в монографиях

1. Biryukov D.A, Gerasimov D.N., Yurin E.I. Cavitation and Associated Phenomena. CRC Press, 2022. 380 p.
2. Gerasimov D.N., Yurin E.I. Kinetics of Evaporation. Springer, 2018. 321 p.
3. Biryukov D.A., Gerasimov D.N. Triboluminescence of Liquid Dielectrics: on a Way to Discover the Nature of Sonoluminescence// book chapter in “Triboluminescence: Theory, Synthesis, and Application”, ed. D.O. Olawale, O.O.I. Okoli, R.S. Fontenot, W.A. Hollerman. Springer, 2016. 454 p.

в учебнике

1. Смирнов С.Н., Герасимов Д.Н. Радиационная экология. Физика ионизирующих излучений. М.: Издательский дом МЭИ, 2006. 326 с.

в статьях:

1. Biryukov D.A., Gerasimov D.N., Morgunova S.B., Yurin E.I. Characterization of the electroluminescence of oil produced by an electric discharge// Anal. Lett. V. 56 (2023). P. 1102–1114.
2. Бирюков Д.А., Герасимов Д.Н., Юрин Е.И. Спектр излучения баллистического геля после пролета пули// Письма в ЖТФ. Т. 48 (2022). С. 14–16.
3. Gerasimov D.N. The Nernst–Einstein equation for an anomalous diffusion at short spatial scales// Physica D. V. 419 (2021). 132851.

4. Biryukov D.A., Gerasimov D.N., Ha Thi Thu Hoang, Yurin E.I. Non-equilibrium conditions in a luminescent medium during hydrodynamic luminescence of water// J. Lumin. V. 237 (2021). 118164.
5. Biryukov D.A., Gerasimov D.N., Yurin E.I. The cavitation process in proximity to an ultrasonic waveguide// J. Phys.: Conf. Ser. V. 1683 (2020). 022016.
6. Biryukov D.A., Gerasimov D.N., Yurin E.I. Molecular dynamics simulation of the Leidenfrost effect// J. Phys.: Conf. Ser. V. 1683 (2020). 022007.
7. Bocharov G.S., Gerasimov D.N., Grigoriev I.S., Dedov A.V., Zverev A.V., Eletsii A.V. Thermal conductivity of phase changing materials doped with carbon nanotubes// J. Phys.: Conf. Ser. V. 1683 (2020). 032011.
8. Gerasimov D.N., Morgunova S.B. Fast decomposition on proper vectors in multidimensional space// J. Phys.: Conf. Ser. V. 1683 (2020). 022015.
9. Gerasimov D.N., Morgunova S.B. Detecting chaos in time series// J. Phys.: Conf. Ser. V. 1683 (2020). 022014.
10. Belyaev I.A., Biryukov D.A., Gerasimov D.N., Yurin E.I. On-off intermittency and hard turbulence in the flow of fluid in the magnetic field// Chaos. V. 29 (2019). 083119.
11. Biryukov D.A., Gerasimov D.N. Spectroscopic diagnostics of hydrodynamic luminescence// J. Mol. Liq. V. 266 (2018). P. 75–81.
12. Tikhbatullin A.A., Sharipov G.L., Gerasimov D.N. Luminescence of reaction products of mechanochemical decomposition for some gaseous hydrocarbons C_xH_y during tribodestruction of cerium and terbium salts// J. Lumin. V. 197 (2018). P. 335–338.
13. Беляев И.А., Бирюков Д.А., Герасимов Д.Н. Спектроскопия кавитирующей жидкости в оптическом и рентгеновском диапазоне// Оптика и спектроскопия. Т. 125 (2018). С. 39–45.
14. Бирюков Д.А., Вальяно Г.Е., Герасимов Д.Н. Повреждения поверхности ультразвукового волновода при кавитации, сопровождавшейся

- сонолюминесценцией// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. №2. С. 92–95.
15. Герасимов Д.Н., Юрин Е.И. Плотности потоков массы и энергии на поверхности испаряющейся жидкости// ТВТ. Т. 56 (2018). С. 372–380.
16. Gerasimov D.N., Yurin E.I. Potential energy distribution function and its application to the problem of evaporation// J. Phys.: Conf. Ser. V. 891 (2017). 012005.
17. Astafieva I.M., Gerasimov D.N., Makseev R.E. Density measurement by radiometric method with gamma irradiation from sources of low activity// J. Phys.: Conf. Ser. V. 891 (2017). 012322.
18. Бирюков Д.А., Герасимов Д.Н. Изменение температуры жидкости в процессе многопузырьковой сонолюминесценции// Тепловые процессы в технике. Т. 9 (2017). С. 113–117.
19. Бирюков Д.А., Герасимов Д.Н., Юрин Е.И. Вскипание жидкости при ее контакте с перегретой поверхностью// Тепловые процессы в технике. Т. 9 (2017). С. 397–404.
20. Бирюков Д.А., Герасимов Д.Н. Динамика интенсивности многопузырьковой сонолюминесценции// Письма в ЖТФ. Т. 43 (2017). С. 40–45.
21. Герасимов Д.Н., Юрин Е.И. Параметры, определяющие кинетические процессы на поверхности испарения// ТВТ. Т. 53 (2015). С. 530–537.
22. Бирюков Д.А., Герасимов Д.Н., Синкевич О.А. Электризация жидкости при сонолюминесценции// Письма в ЖТФ. Т. 40 (2014). С. 90–94.
23. Герасимов Д.Н., Юрин Е.И. Функция распределения атомов по скоростям при испарении жидкости// ТВТ. Т. 52 (2014). С. 377–384.
24. Бирюков Д.А., Власова М.И., Герасимов Д.Н., Синкевич О.А. Свечение жидкости в узком канале как триболюминесценция// Оптика и спектроскопия. Т. 114 (2013). С. 768–772.

- 25.Бирюков Д.А., Власова М.И., Герасимов Д.Н., Синкевич О.А. Электрическое поле внутри воздушного пузырька при гидродинамической люминесценции// ТВТ. Т. 51 (2013). С. 629–637.
- 26.Бирюков Д.А., Герасимов Д.Н., Синкевич О.А. Измерение и анализ спектра гидролюминесценции// Письма в ЖТФ. Т. 38 (2012). С. 53–57.
- 27.Gerasimov D.N., Kondratieva V.A., Sinkevich O.A.An anomalous non-self-similar infiltration and fractional diffusion equation// Physica D. V. 239 (2010). P. 1593–1597.
- 28.Герасимов Д.Н., Рудавина М.Н. Механизм вскипания жидкости в пузырьковой камере// ТВТ. Т. 46 (2008). С. 146–148.
- 29.Герасимов Д.Н., Синкевич О.А. Кипение: распределение пузырей по размерам, требуемое максимумом информации// ТВТ. Т. 42 (2004). С. 484–487.
- 30.Sinkevich O.A., Gerasimov D.N. Propagation of super-high-speed ionizing waves in long shielded tubes// J. Phys. D.: Appl. Phys. V. 33 (2000) P. 54–61.
- 31.Герасимов Д.Н., Синкевич О.А. Образование упорядоченных структур в термической пылевой плазме// ТВТ. Т. 37 (1999). С. 853–857.
- 32.Герасимов Д.Н., Синкевич О.А. Фазовые переходы и понижения порога электрического пробоя в газах с конденсированной дисперсной фазой// ТВТ. Т. 36 (1998). С. 357–361.

ГЛАВА 1. ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ КАК АНОМАЛЬНАЯ ДИФФУЗИЯ

1.1. Самоподобие в физических задачах

Идеи об автомодельности, масштабной инвариантности, фрактальности и прочих подобных особенностях сложных процессов, делающих возможным их обобщенное рассмотрение, давно уже вошли в различные науки, включая физику, где, однако, все это воспринимается иногда с долей скепсиса. Во многих случаях перечисленные в начале этого абзаца свойства динамических систем, в принципе, сводятся к одному и тому же.

Может оказаться так, что две исходные переменные в нашей задаче, например x и t , связаны друг с другом степенной зависимостью:

$$x \sim t^\gamma. \quad (1.1.1)$$

Отсюда, прежде всего, следует свойство автомодельности: получается, что задачу можно описать и с помощью одной переменной

$$\xi = \frac{x}{t^\gamma}. \quad (1.1.2)$$

Далее, можно заметить, что рассматриваемый процесс масштабно инвариантен: изменяя переменную x и согласованным образом – переменную t – в соответствии с (1.1.2), так чтобы оставалась $\xi = const$, мы будем наблюдать схожее состояние системы, соответствующее одному и тому же значению ξ . Иначе говоря, на разных масштабах по t процесс будет выглядеть одинаково для должным образом подобранных масштабов по x .

Сама по себе зависимость (1.1.1) дает фрактальный вид зависимости $x(t)$: в данном случае фрактальная размерность – размерность Минковского (емкость) – есть

$$D_M = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln x}{\ln t} = \gamma. \quad (1.1.3)$$

Можно замкнуть круг этого обсуждения, упомянув определение фрактала как множества, самоподобного на сколь угодно малых масштабах.

Степенные зависимости типа (1.1.1) обнаружены, вероятно, во всех областях физики, включая наиболее консервативную ее область – классическую термодинамику, где давно используются скейлинговые (масштабно-инвариантные) зависимости вблизи критической точки. Обнаружение функций подобного типа в различных системах помогает выявить нерегулярности в них (см. выявление хаотичности в [54]), определить тип этих нерегулярностей (например, переключающуюся перемежаемость, обнаруженную в [55] при течении жидкости в магнитном поле) и описать самоподобные характеристики.

В данном разделе речь идет об одной конкретной проблеме – о диффузии. Уравнение диффузии может быть получено просто из закона сохранения концентрации n – числа частиц в единице объема – в среде. Если нет источников, то в одномерном случае

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0. \quad (1.1.4)$$

Для плотности потока j , по еще недавно почти всеобщему убеждению, справедлив закон Фика:

$$j = -D(n) \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (1.1.5)$$

В общем случае коэффициент диффузии D может зависеть от концентрации, что активно используется в приложении (1.1.4) к практическим задачам, в том числе – к проблеме фильтрации, рассматриваемой ниже.

Получившееся таким образом уравнение диффузии

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(n) \frac{\partial n}{\partial x} \right) \quad (1.1.6)$$

можно переписать в единственной – автомодельной – переменной Больцмана

$$\xi = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (1.1.7)$$

в виде

$$\xi \frac{dn}{d\xi} = -2D \frac{d^2n}{d\xi^2}. \quad (1.1.8)$$

Следовательно, действительно уравнение диффузии допускает автомодельное решение; только следует уточнить, что для этого граничные и начальные условия также должны допускать автомодельную форму (1.1.7).

С другой стороны, уравнение диффузии – как и вообще все свойства процесса – можно получить, исходя из представлений о случайных блужданиях частицы. Таким образом тоже можно вывести (1.1.6), см. ниже способ Эйнштейна; коэффициент диффузии в этом случае имеет смысл отношения среднего квадрата смещения ко времени, за которое это смещение произошло.

В итоге, получается, мы изложили все необходимые нам в дальнейшем исходные компоненты представления об автомодельности процесса каких-либо случайных блужданий. Итак,

- 1) Процесс случайных блужданий «чего-либо» может быть описан уравнением диффузии этого «чего-либо».
- 2) Уравнение диффузии имеет автомодельное вид.
- 3) Следовательно, для «чего-либо» должна выполняться автомодельная зависимость: распределение «чего-либо» по времени и пространству может быть описано через автомодельную переменную Больцмана.

Собственно, похожей является и логика интерпретации – точнее, математической модели, – течения жидкости в пористой среде, т.е. в системе запутанных каналов. В ранних работах (описание их см. ниже) результаты, полученные в сложнейших экспериментах, – диагностика проводилась с помощью ЯМР-методов либо путем нейтронной радиографии – приводились именно к автомодельному через (1.1.7) без длительных обсуждений.

Действительно, течение «языков» жидкости в пористой среде – это процесс, весьма сильно напоминающий диффузию. «Язык» движется по сложному, извилистому пути, с тупиками и поворотами назад. Это полный

аналог диффузии, а следовательно, и в экспериментах можно ожидать самоподобные зависимости типа (1.1.7).

Однако обычная диффузия, описанная здесь, не является единственно возможным видом случайных блужданий.

1.2. Аномальная диффузия и ее теоретическое описание

Аномальная диффузия – процесс, при котором средний квадрат смещения частицы непропорционален времени. Если для обычной диффузии

$$\langle x^2 \rangle \sim t, \quad (1.2.1)$$

то для аномальной диффузии

$$\langle x^2 \rangle \sim t^\alpha. \quad (1.2.2)$$

Если $\alpha > 1$, то процесс называется супердиффузией, если $\alpha < 1$ – субдиффузией.

Аномальная диффузия обнаружена практически везде.

Например, в работе [56] сообщается об аномальной диффузии ионов CuSO_4 в воде; этот пример особенно важен для нас, так как окажется полезным при анализе электризации жидкости в главе 3. Аномальная диффузия обнаружена в плазме, находящейся в магнитном поле [57]. В работе [58] обсуждается аномальная диффузия в липидных мембранах.

Примеров аномальной диффузии столь много, что стоит, наверное, просто привести громкие названия работ, обобщающих физические принципы, стоящие за происхождением аномальной диффузии:

- 1) «Аномальная диффузия – закон для процесса, зависящего от концентрации» [59], работа 2004 года;
- 2) «Аномальная диффузия: основной механизм эволюции негомогенных систем» [60], работа 2019 года.

От себя добавим, что увеличение количества случаев наблюдения аномальной диффузии, по-видимому, определяется двумя факторами: развитием экспериментальной техники – с одной стороны, а также постепенной диффузией сложного математического аппарата в физику – с другой стороны. С формальной точки зрения, в описании обычной либо аномальной диффузии задействован несколько различных теоретический аппарат. Для обыкновенной диффузии теоретические представления уже устоялись (приведены выше), для более сложного – аномального – случая могут быть варианты. Математическое описание аномальной диффузии может быть весьма различным, причем последователи какого-либо одного подхода иногда бывают плохо осведомлены об альтернативных вариантах.

Прежде всего, выделим два основных способа теоретических исследований: микроскопический и макроскопический. Микроскопический подход, доминирующий сейчас, основан на математических моделях случайных блужданий [61–63]. Подобное описание скорее рассматривает элементарные процессы, происходящие в каких-либо сложных системах, и объясняет причины возникающей «аномальности» диффузии. Второй способ использует макроскопические уравнения, т.е. пытается, по сути, исправить-обобщить уравнение диффузии.

Остановимся подробнее на втором подходе, который в некотором смысле ближе к математическим методам, традиционно используемым в физике. Данное – макроскопическое – направление, в свою очередь, тоже реализуется в различных вариантах.

Пожалуй, наиболее спорный метод описания аномальной диффузии предложен в [4]. Здесь рассматривается коэффициент диффузии в законе Фика (1.1.5), явным образом зависящий от времени, т.е. $D(n,t)$. Без сомнения, таким образом можно описать интересующую задачу (авторы также описывали аномальную диффузию при течении жидкости в пористой среде), однако подобный подход крайне сомнителен с точки зрения физики.

Действуя таким способом, мы считаем, что коэффициент диффузии разный, условно говоря, в полночь и в полдень – вне зависимости более ни от чего.

В работе [5] предлагается заменить закон Фика на его «дробный аналог», т.е. сформулировать вместо (1.1.5)

$$j = -D(n) \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)^\alpha \quad (1.2.3)$$

с какой-то произвольной дробной степенью α . Как нам представляется, у формулы (1.2.3) больше недостатков, чем положительных сторон. Во-первых, совсем неясны какие-либо физические основания под (1.2.3). Во-вторых, непонятно, как обобщать (1.2.3) на многомерный случай. В-третьих, что должна дать формула (1.2.3) для отрицательного градиента концентрации и, допустим, $\alpha = 0.5$?

Более корректный способ предложен в [64], где вместо обычного пространственного оператора, фигурирующего в правой части (1.1.6), записывается некое его обобщение

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^{d-1} \frac{\partial n}{\partial r} \right). \quad (1.2.4)$$

Происхождение (1.2.4) очевидно: это распространение оператора второй производной в недекартовых (цилиндрических либо сферических) координатах на случай дробной размерности d . При условии, что можно каким-то образом выбрать d , зная геометрию среды, данный подход вполне состоятелен, хотя и несколько формален.

Излишним формализмом, на наш взгляд, страдает также подход, основанный на представлении о фрактальной энтропии и приводящий к правой части уравнения диффузии в виде $\frac{\partial^2 n^\gamma}{\partial x^2}$ [65].

В общем, можно заключить, что обсуждаемые подходы основываются на введении некоего нового показателя (степени) в различные места уравнения диффузии. Если смотреть на этот вопрос таким образом, то можно подумать, что все возможные места для внесения изменений в уравнение уже

разобраны (коэффициент диффузии и степень у градиента в законе Фика, размерность самого пространства и даже просто степень у концентрации в итоговом уравнении), и больше ничего придумать нельзя.

На самом деле, существует еще один подход: на наш взгляд, он гораздо более строг с математической точки зрения и более обоснован с точки зрения физической. Данный метод опирается на использование дробных производных – производных нецелого порядка, которые давно были известны в математике, но стали проникать в физические приложения лишь во второй половине XX века [12].

1.3. Уравнение диффузии: вывод Эйнштейна

Изложение этого достаточно специфического вопроса мы начнем с обсуждения происхождения обычной диффузии и соответствующего уравнения, наиболее удачный вывод которого, на наш взгляд, принадлежит Эйнштейну. Данный вывод мы проведем в общем виде, получив обыкновенную диффузию как частный случай.

Итак, нам нужно получить уравнение, определяющее число частиц в единице объема (концентрацию) n в момент времени $t+\tau$ в точке x . Допустим, что известна концентрация в некий предшествующий момент времени t , а также вероятность смещения частицы за время τ на расстояние Δ . Соответствующее уравнение сейчас называется уравнением Фоккера–Планка–Колмогорова и имеет вид

$$n(x, t + \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} w(\Delta, \tau) n(x + \Delta, t) d\Delta, \quad (1.3.1)$$

где $w(\Delta, \tau)$ – вероятность частицы изменить координату на $-\Delta$ за время τ .

Далее, предполагая малость смещения Δ и времени τ , концентрацию частиц будем разлагать в ряд по этим малым параметрам. Следует понимать, что в действительности (1.3.1) не является неким более «точным» уравнением диффузии, так как для его формулировки необходимо

представление о некоторой универсальной функции $w(\Delta, \tau)$, которая должна описывать смещение частицы за время τ , не интересуясь при этом смещениями других частиц. С точки зрения физики, можно надеяться, что подобная функция существует для каких-то весьма малых интервалов времени, за которые частицы смещается на весьма малое расстояние. Поэтому разложение в ряд функций, входящих в (1.3.1), представляется полностью оправданным.

Разложение искомой функции в ряды, однако, следует в общем случае осуществлять с помощью не обычных, а дробных производных [12, 13]

$$n(x, t + \tau) = n(x, t) + C_\alpha \tau^\alpha \frac{\partial^\alpha n}{\partial t^\alpha}, \quad (1.3.2)$$

$$n(x + \Delta, t) = n(x, t) + C_\alpha \Delta^\alpha \frac{\partial^\alpha n}{\partial x^\alpha} + \frac{\Delta^2}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad (1.3.3)$$

(где константа C_α зависит, вообще говоря, от вида используемой дробной производной) таким образом, чтобы коэффициент диффузии

$$D_\alpha = \frac{1}{2C_\alpha \tau^\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta^2 w(\Delta, \tau) d\tau = \frac{\langle \Delta^2 \rangle}{2C_\alpha \tau^\alpha}, \quad (1.3.4)$$

удовлетворял соотношению оставался конечным. Тогда искомое уравнение переноса есть

$$\frac{\partial^\alpha n}{\partial t^\alpha} = v^\alpha \frac{\partial^\alpha n}{\partial x^\alpha} + D_\alpha \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad (1.3.5)$$

где скорость частицы $v^\alpha = \langle \Delta^\alpha \rangle / \tau^\alpha$.

В итоге мы получили обобщенное дробно-дифференциальное уравнение конвекции-диффузии. Его частным случаем является обычное уравнение диффузии (при $v = 0$ и $\alpha = 1$), однако нас интересуют принципиально новые результаты, которые мы в итоге и получим.

1.4. Обыкновенная диффузия как марковский процесс

Обычное уравнение диффузии получается при допущении отсутствия конвективного переноса, т.е. при $v=0$, а также при использовании производной целого порядка: $\alpha=1$. Именно так Эйнштейн получил уравнение для обыкновенной диффузии

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad (1.4.1)$$

в котором предполагается, что квадрат смещения частицы линейно зависит от времени:

$$\langle \Delta^2 \rangle = 2D_1\tau. \quad (1.4.2)$$

Фактически, (1.4.2) определяет условие обычной диффузии. Несложно показать [66], что только при выполнении (1.4.2) справедливо представление о марковском процессе: процессе, при котором два последовательных смещения частицы независимы друг от друга.

Таким образом, обычную диффузию можно ожидать тогда и только тогда, когда смещения частицы независимы: частица в данной точке полностью забывает об истории своих перемещений, каждый раз начиная движение «с чистого листа».

1.5. Аномальная диффузия как немарковский процесс

В общем случае, если квадрат смещения частицы зависит от времени как

$$\langle \Delta^2 \rangle = 2D_\alpha \tau^\alpha, \quad (1.5.1)$$

среднее произведения двух последовательных смещений частицы Δ_1 и Δ_2 (за время τ каждое) есть

$$\delta_{12} = \langle \Delta_1 \Delta_2 \rangle = \frac{1}{4} D_\alpha \tau^\alpha (2^\alpha - 2). \quad (1.5.2)$$

Соответственно, при $\alpha > 1$ $\delta_{12} > 0$, и частица склонна продолжать смещение в том же направлении, в котором она двигалась первоначально; при $\alpha < 1$ $\delta_{12} < 0$: частица при каждом последующем смещении будет стремиться повернуть назад; при $\alpha = 0$ $\delta_{12} = 0$, и только в этом случае последовательные смещения частицы независимы.

Таким образом, если прошлое перемещение частицы или, что более ожидаемо с точки зрения физики, прошлое перемещение всей совокупности частиц влияет на характер следующего перемещения частицы, то в таком случае – для немарковского процесса – диффузия будет носить аномальный характер. Данное положение является ключевым для понимания и описания аномальной диффузии.

1.6. Простейшее описание аномальной диффузии

При условии отсутствия внешнего поля уравнение аномальной диффузии имеет вид

$$\frac{\partial^\alpha n}{\partial t^\alpha} = D_\alpha \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (1.6.1)$$

Как ни странно, сравнительно свободным параметром здесь является выбор типа дробной производной из целого их множества [12]. Обычно используется самая старая конструкция – производная Римана–Лиувилля, которую можно записать в следующем виде:

$$\mathcal{D}_{RL}^\alpha f = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{f(x) dx}{(t-x)^\alpha}. \quad (1.6.2)$$

Такой оператор, однако, не слишком удобен с точки зрения физики. Проблема в том, что производная (1.6.2) константы C дает $C \frac{t^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)}$ вместо нуля. Если с точки зрения математики данное обстоятельство – что-то вроде любопытного парадокса, то в физических приложениях это неприемлемо.

Уравнение (1.6.1) должно описывать эволюцию физической величины, которая останавливается, когда в системе достигается полное равновесие (отсутствие потоков и, вообще говоря, равенство температур). Таким образом, поле постоянной величины изменяться не должно, но производная (1.6.2) дает иной результат.

Поэтому вместо производной Римана–Лиувилля можно использовать другие варианты, например, производную Маршо

$$\mathcal{D}_M^\alpha f = \frac{1}{\Gamma(1-\{\alpha\})} \frac{\partial^{[\alpha]}}{\partial t^{[\alpha]}} \int_0^t \frac{f(t) - f(t-\xi)}{\xi^{1+\{\alpha\}}} d\xi, \quad (1.6.3)$$

где порядок дифференцирования представлен как сумма целой и дробной части $\alpha = [\alpha] + \{\alpha\}$.

Помимо указанных, можно применять производную Грюнвальда–Летникова, по своей структуре близкую к «обычному» определению производной как отношению конечных разностей для $\alpha < 1$:

$$\mathcal{D}_{GL}^\alpha f = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta^\alpha f(t)}{\tau^\alpha} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\sum_{k=0}^{\infty} A_k f(t-k\tau)}{\tau^\alpha}, \quad (1.6.4)$$

где коэффициенты Грюнвальда

$$A_k = (-1)^k \binom{\alpha}{k} = \frac{\Gamma(k-\alpha)}{\Gamma(-\alpha)\Gamma(k+1)}. \quad (1.6.5)$$

Производная Грюнвальда–Летникова удобна, прежде всего, в численном моделировании – при составлении разностных схем.

Наконец, в самом простом случае можно ограничиться приближением характерного масштаба релаксации L , т.е. заменить в уравнении диффузии $\partial^2 n / \partial x^2 \rightarrow -n / L^2$, ввести характерное время $\bar{t}^\alpha = L^2 / D_\alpha$, получив уравнение релаксации в виде

$$\frac{\partial^\alpha n}{\partial t^\alpha} = -\frac{n}{\bar{t}^\alpha}. \quad (1.6.6)$$

Данное уравнение имеет решение в виде функции Миттаг-Лефлера (точнее, обобщенной экспоненты) [67]:

$$n = n_0 E_\alpha \left(- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\alpha \right), \quad (1.6.7)$$

где функция определяется как

$$E_\alpha(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{(\alpha k + 1)}. \quad (1.6.8)$$

Решение уравнения (1.6.6) в виде (1.6.7) понадобится нам в главе 3, где мы будем рассматривать релаксацию зарядов в жидкости после ультразвуковой кавитации.

1.7. Соотношение Нернста–Эйнштейна для аномальной диффузии

Соотношение Нернста–Эйнштейна устанавливает связь между коэффициентом диффузии D и подвижностью частиц μ во внешнем электрическом поле E . Это соотношение можно получить, просто приравняв друг другу конвективный и диффузионный поток с учетом равновесного распределения частиц во внешнем поле.

Рассмотрим диффузионный поток заряженных частиц

$$j^{diff} = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (1.7.1)$$

и их конвективный поток

$$j^{conv} = nv = n\mu E = -n\mu \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad (1.7.2)$$

где ϕ – электростатический потенциал.

В случае равновесия концентрация заряженных частиц должна подчиняться бoльцмановскому распределению

$$n = n_0 \exp \left(- \frac{q\phi}{kT} \right). \quad (1.7.3)$$

Здесь q – заряд частиц, T – температура среды, k – постоянная Больцмана. Таким образом, при подстановке (1.7.3) в выражения для потоков (1.7.1) и (1.7.2) они должны оказаться равны:

$$j^{diff} = -j^{conv}, \quad (1.7.4)$$

чтобы суммарный поток оказался равным нулю.

Из условия (1.7.4) следует условие на коэффициенты подвижности и диффузии

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{q}. \quad (1.7.5)$$

Уравнение (1.7.5) получено для обычной диффузии. Для аномальной диффузии его нельзя применить непосредственно, путем простой замены $D \rightarrow D_\alpha$, хотя бы по соображениям размерности: коэффициент диффузии D_α имеет размерность $\text{м}^2/\text{с}^\alpha$.

Аналог соотношения Нернста–Эйнштейна может быть получен исходя из уравнения (1.3.5) с правильной дробной производной, которая дает для равновесия, т.е. для распределения частиц в однородном электрическом поле вида

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{qEx}{kT}\right) \quad (1.7.6)$$

«правильное» обсуждавшееся выше условие

$$\frac{\partial^\alpha n}{\partial t^\alpha} = 0, \quad (1.7.7)$$

которое означает

$$v^\alpha \frac{\partial^\alpha n}{\partial x^\alpha} = -D_\alpha \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (1.7.8)$$

Рассматривая малые пространственные масштабы x , можно представить n в виде ряда

$$n = n_0 - n_0 \frac{qEx}{kT} + n_0 \left(\frac{qE}{kT}\right)^2 \frac{x^2}{2} + \dots, \quad (1.7.9)$$

и тогда

$$\frac{\partial^\alpha n}{\partial x^\alpha} \approx -\frac{n_0 q E}{kT} A_\alpha x^{1-\alpha}, \quad (1.7.10)$$

так как вторым членом $\sim x^{2-\alpha}$ можно пренебречь для малых x . Здесь

$$A_\alpha = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)}, & 0 < \alpha \leq 1; \\ \frac{1-\{\alpha\}}{\Gamma(2-\{\alpha\})}, & 1 < \alpha < 2. \end{cases} \quad (1.7.11)$$

Взяв вторую производную от n и используя (1.7.9), получаем требуемое обобщение соотношения Нернста–Эйнштейна

$$\frac{D_\alpha}{\mu^\alpha} = \frac{kT}{q} E^{\alpha-1} A_\alpha x^{1-\alpha}. \quad (1.7.12)$$

Как видим, в данном случае связь между коэффициентом диффузии и подвижностью имеет гораздо более сложный характер, так как полученное выражение содержит также напряженность поля и пространственный масштаб.

Интересно, что похожее соотношение было получено ранее в работе [68] совсем из других соображений. В [68] были рассмотрены случайные блуждания частиц и получена связь между средним смещением частицы и средним квадратом ее смещения $\overline{x^2}$ в виде $\bar{x} = \overline{x^2} \frac{F}{2kT}$, где F – внешняя

сила. Отсюда с учетом соотношения $\overline{x^2} \sim D_\alpha \tau^\alpha$ для аномальной диффузии можно получить соотношение для подвижности частицы (в оригинальной работе [68] авторы действуют несколько иным способом, но мы хотим

показать сходство полученных результатов) $\mu \sim \frac{\bar{x}}{\tau F} \sim \frac{D_\alpha \tau^{\alpha-1}}{kT}$. Таким

образом, связывая среднее смещение частицы со скоростью и выражая для характерного времени $\tau = \frac{\bar{x}}{\mu F}$, окончательно находим

$$\frac{D_\alpha}{\mu^\alpha} \sim kTF^{\alpha-1}\bar{x}^{1-\alpha}, \quad (1.7.13)$$

то есть соотношение, аналогичное (1.7.12).

Таким образом, выражение (1.7.12), полученное нами, не является чем-то принципиально новым – хотя и в современных работах для аномальной диффузии иногда ошибочно используется обычное соотношение Нернста–Эйнштейна, например в [61,69,70], – но лишний раз подтверждает корректность описанного нами подхода, основанного на общем уравнении (1.3.5).

1.8. Численный метод для решения дробно-дифференциального уравнения аномальной диффузии

В общем случае, например, для переменных коэффициентов, уравнение (1.6.1) приходится интегрировать численно. Наиболее удобная численная схема получится, если использовать для дробной производной по времени производную Грюнвальда–Летникова (1.6.4). Записав вторую центральную производную для диффузионного слагаемого в (1.6.1) и выразив значение на текущем временном шаге в данной точке, мы получим следующие численные схемы:

1) для $\alpha < 1$:

$$n^{k,m} = \frac{D\tau^\alpha}{h^2} \left(n^{k-1,m+1} - 2n^{k-1,m} + n^{k-1,m-1} \right) - \sum_{j=1}^k A_j^\alpha n^{k-j,m}, \quad (1.8.1)$$

2) для $1 < \alpha < 2$:

$$n^{k,m} = \frac{D\tau^\alpha}{h^2} \left(n^{k-1,m+1} - 2n^{k-1,m} + n^{k-1,m-1} \right) - \sum_{j=1}^k \left(A_j^{\alpha-1} - A_{j-1}^{\alpha-1} \right) n^{k-j,m}. \quad (1.8.2)$$

Здесь k и m обозначают индекс по времени и по пространству соответственно; A_j^α – коэффициенты Грюнвальда.

Таким образом, представленные выше схемы – явные схемы, обобщающие известные явные схемы для уравнения диффузии. Для последних известно ограничение на шаг по времени τ в зависимости от шага по пространству h , которое необходимо обобщить на случай аномальной диффузии.

Будем действовать стандартным образом и введем параметр $\gamma = \frac{D\tau^\alpha}{h^2}$; мы интересуемся областью стабильности γ . Рассмотрим малые возмущения $u^{k,m}$ концентрации частиц $n^{k,m}$: $n^{k,m} = n_0^{k,m} + u^{k,m}$, причем $|u^{k,m}| \ll |n_0^{k,m}|$. Предполагая, как всегда это делается, гармонические возмущения $u^{k,m} = U^k \exp(im\theta)$ и принимая во внимание малость u , мы получаем для схемы (1.8.1):

$$U^k = -4\gamma U^{k-1} \sin^2 \frac{\theta}{2} - \sum_{j=1}^k A_j^\alpha U^{k-j}. \quad (1.8.3)$$

Обозначая $\delta = \frac{U^k}{U^{k-1}}$, для наиболее «опасных» возмущений при $\theta = \pi$, получаем

$$\delta = -4\gamma - \sum_{j=1}^k A_j^\alpha \delta^{1-j}. \quad (1.8.4)$$

Так как $\sum_{j=1}^k A_j^\alpha \delta^{1-j} \approx \delta \left(\sum_{j=0}^{\infty} A_j^\alpha \delta^{-j} - 1 \right) = \delta \left[\left(1 - \frac{1}{\delta} \right)^\alpha - 1 \right]$, и критическое значение γ соответствует $\delta = -1$, то область стабильности схемы (1.8.1) соответствует значениям параметра

$$\gamma < \gamma_{cr} = 2^{\alpha-2}. \quad (1.8.5)$$

Конечно, для $\alpha = 1$ получается обычное условие Куранта.

Действуя аналогичным образом, для схемы (1.8.2) получаем

$$\delta = -4\gamma - \delta \left[\left(1 - \frac{1}{\delta} \right)^\alpha - 1 \right] + \left(1 - \frac{1}{\delta} \right)^{\alpha-1}, \quad (1.8.6)$$

и снова для $\delta = -1$ оказывается справедливым условие (1.8.5).

Таким образом, неравенство (1.8.5) обобщает условие Куранта на случай дробно-дифференциального уравнения аномальной диффузии, когда явная схема получается при использовании производной Грюнвальда–Летникова.

Заметим, что в [71] использовалась иная, более сложная численная схема для решения нашего уравнения. Однако в данной диссертационной работе мы будем излагать только наши, оригинальные результаты.

1.9. Аномальная фильтрация жидкости в пористой среде

Выше было приведено общее рассмотрение теории аномальной диффузии. В данном разделе рассматривается частный случай этого глобального явления – проникновение жидкости в пористую среду. Самый простой, практически бытовой пример, также изучаемый и в научных лабораториях, – намокание кирпичей: кирпич погружается в воду одним концом, и далее через определенные промежутки времени анализируется влагосодержание внутри кирпича. Подобные эксперименты, однако, отнюдь не элементарны и используют сложную технику регистрации: ЯМР либо нейтронную радиографию.

В различных экспериментальных работах [2–9] получено, что перемещение фронта смачивания со временем меняется по закону

$$x \sim t^{\alpha/2}, \quad (1.9.1)$$

причем параметр α в показателе степени отличен от единицы. Таким образом (см. начало этой главы), данный процесс невозможно описать с помощью больцмановской переменной, и мы имеем дело с аномальной диффузией. В этом убедились, однако, не сразу: попытки теоретического осмысления выполнения (1.9.1) для задачи фильтрации были в свое время весьма тщательными, разнообразными, и в том числе привели к некоторым обсуждавшимся выше видам «исправленного» уравнения диффузии.

Показательный пример в этом отношении – работа [2]. Изначально полученные в [2] результаты для абсорбции воды кирпичами сами авторы попытались аппроксимировать зависимостью (1.9.1) с $\alpha=1$, т.е., иными словами, с их точки зрения экспериментальные данные должны были бы ложиться на универсальную зависимость от автомодельной (больцмановской) переменной $\xi = xt^{-1/2}$. Чуть позже Кунц и Лавалье в своей работе [5] провели повторный анализ и показали, что экспериментальные данные [2] гораздо лучше удовлетворяют автомодельной зависимости от переменной $\xi = xt^{-0.58}$; таким образом, в работе [5] был установлен факт аномальной диффузии при фильтрации жидкости.

Анализ экспериментальных данных [2] – зависимость безразмерного влагосодержания U от автомодельной переменной – показан на рис. 1.9.1 для трех попыток обработки: с помощью переменной $\xi = xt^{-0.5}$, $\xi = xt^{-0.55}$, $\xi = xt^{-0.6}$.

Как видно, обработка с помощью больцмановской переменной вообще не дает нормального результата: кривые расходятся явным, систематическим образом. Таким образом, в этой части выводы Кунца и Лавалье оправданы: фильтрация жидкости в пористой среде не соответствует обычной, марковской диффузии.

Более интересно, однако, другое. Как видно из рисунков 1.9.1б,в на самом деле при малых значениях U зависимости $U(\lambda)$ лучше описываются с помощью переменной $\xi = xt^{-0.55}$, а при больших U – переменной $\xi = xt^{-0.6}$. Таким образом, получается, что показатель степени зависит от U , то есть $\alpha = \alpha(U)$. Этот факт влечет за собой существенное изменение теоретического описания, однако мы пока продолжим рассматривать экспериментальные результаты.

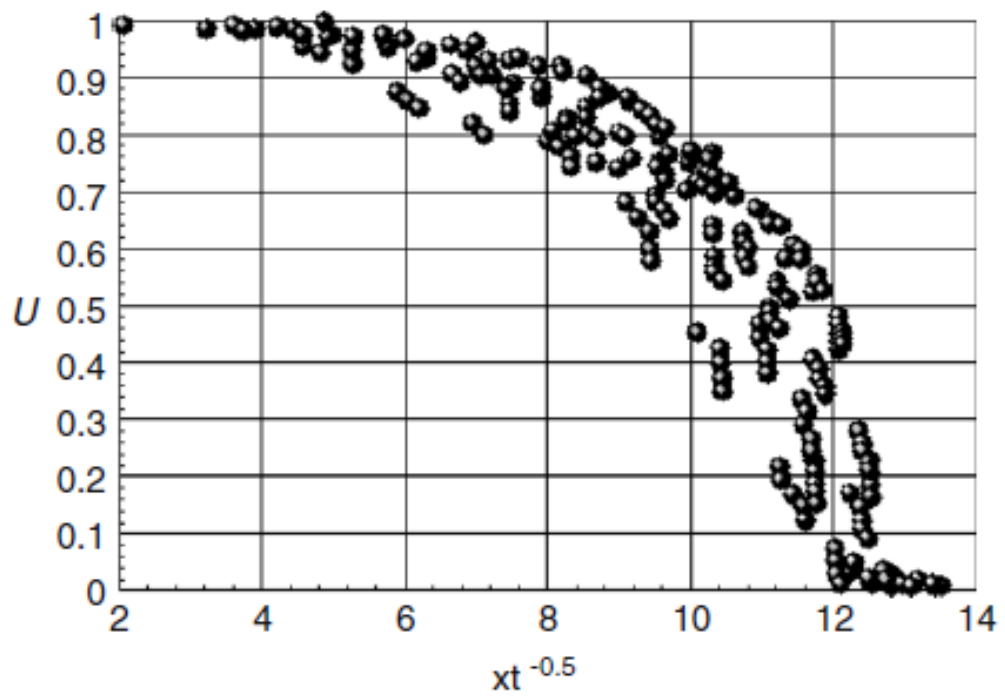


Рис. 1.9.1а. Обработка экспериментальных данных [2] с помощью
 бoльцмановской автомодельной переменной $\xi = xt^{-0.5}$.

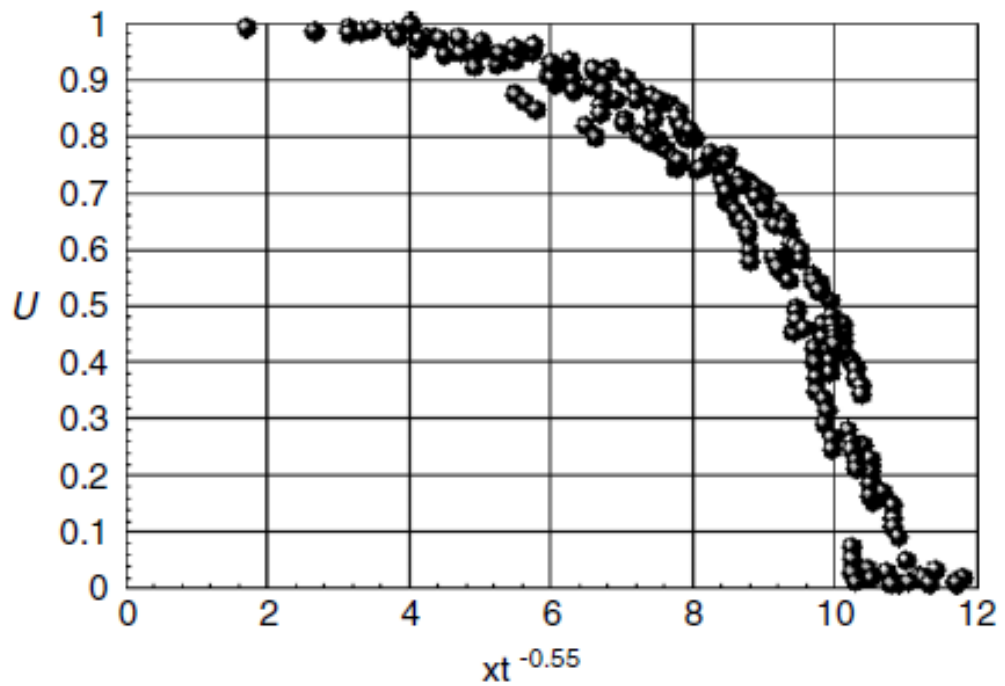


Рис. 1.9.1б. Обработка экспериментальных данных [2] с помощью
 автомодельной переменной $\xi = xt^{-0.55}$.

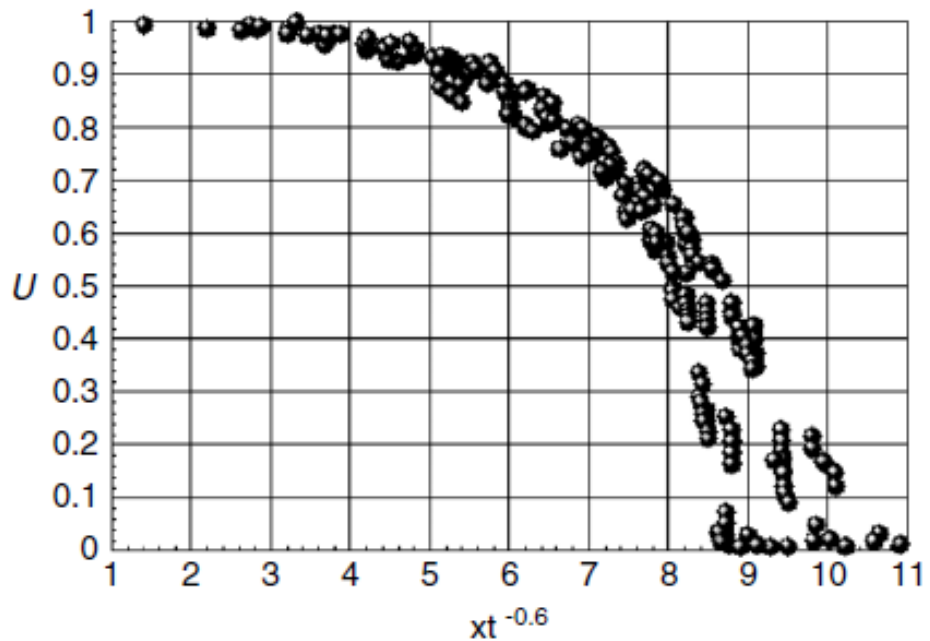


Рис. 1.9.1в. Обработка экспериментальных данных [2] с помощью автомодельной переменной $\xi = xt^{-0.6}$.

Как следует из графиков, экспериментальные данные лучше описываются при $\alpha > 1$; работа [2], следовательно, демонстрирует случай супердиффузии, как и [6,7].

В литературе можно, однако, найти пример и субдиффузии, т.е. процесса случайных блужданий при $\alpha < 1$ [8], где рассмотрено проникновение воды в бетоне. Качество экспериментальных данных, представленных в этой работе, оставляет желать лучшего: достаточно указать, что на графике там приведено 9 профилей влажности, а в подрисуночной подписи – 10 моментов времени, которым эти кривые соответствуют (4, 12, 20, 28, 36, 44, 52, 60, 68, 76 мин.). Однако это единственный пример такого рода фильтрации, встречающийся в литературе, поэтому его тоже необходимо рассмотреть.

На рис. 1.9.2 приведена автомодельная обработка экспериментальных данных [8] в разных переменных: для $\xi = xt^{-0.35}$, $\xi = xt^{-0.5}$, $\xi = xt^{-0.55}$.

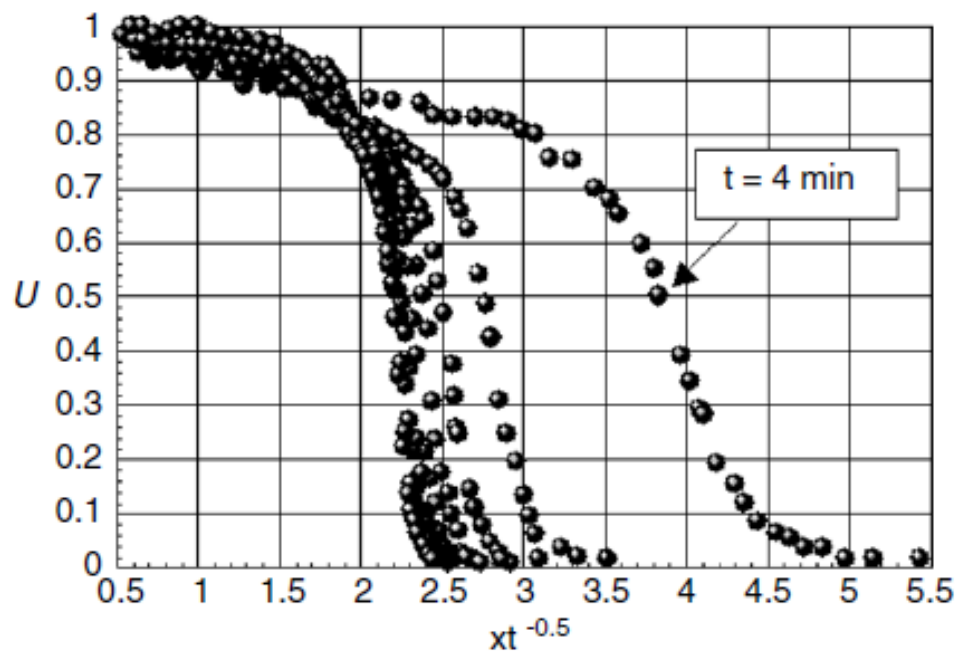


Рис. 1.9.2а. Обработка экспериментальных данных [8] с помощью
 бoльцмановской автомодельной переменной $\xi = xt^{-0.5}$.

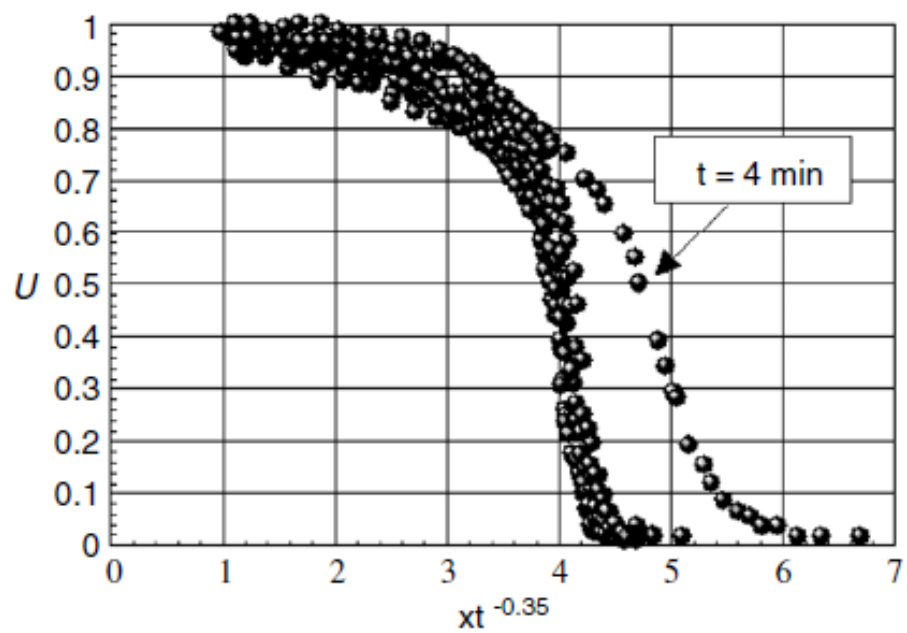


Рис. 1.9.2б. Обработка экспериментальных данных [8] с помощью
 автомодельной переменной $\xi = xt^{-0.35}$.

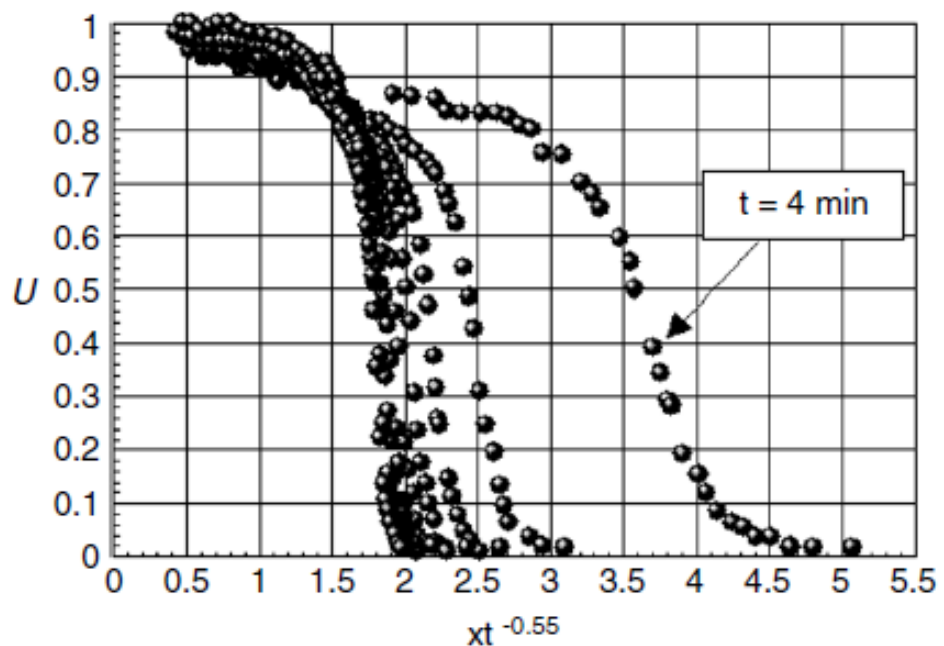


Рис. 1.9.2в. Обработка экспериментальных данных [8] с помощью автомодельной переменной $\xi = xt^{-0.55}$.

Как видно из рис. 1.9.2, экспериментальные данные [8] содержат в себе побочную проблему: профиль для момента времени 4 мин. радикальным образом не совпадает с остальным массивом данных. В работе [4] этот профиль рассматривается наравне со всеми остальными, однако ниже мы – при сопоставлении экспериментальных данных с теорией – подвергнем этот результат сомнению.

Возвращаясь к менее противоречивым экспериментальным данным, на основании проделанного анализа можно заключить, что разные участки профилей увлажнения движутся как будто с разной скоростью: чем больше значение влагосодержания, тем выше скорость. Количественно этот результат иллюстрируется и данными в таблице 1.9.1, где приведены значения коэффициентов корреляции для различных кривых, показанных на рис. 1.9.1 и 1.9.2, на разных их участках.

Таблица 1.9.1. Коэффициент корреляции r для автомодельных переменных различного вида.

Набор данных	r для $0.1 \leq U < 0.7$	r для $0.7 \leq U < 1.0$
[2], $\lambda = xt^{-0.55}$	0.92	0.90
[2], $\lambda = xt^{-0.6}$	0.85	0.92
[8, без набора 4 мин.], $\lambda = xt^{-0.35}$	0.88	0.83
[8, без набора 4 мин.], $\lambda = xt^{-0.5}$	0.44	0.88
[8, без набора 4 мин.], $\lambda = xt^{-0.55}$	0.33	0.89

Таким образом, математическая модель аномальной диффузии должна включать в себя возможность описания случайных блужданий частиц с переменным показателем α в зависимости среднего квадрата смещения от времени (1.9.1) – показателем, зависящим от концентрации вещества (т.е. в данном случае от влагосодержания). Изложенная выше математическая модель аномальной диффузии в виде дробно-дифференциального уравнения вполне позволяет подобную модификацию.

Для начала покажем, что дробно-дифференциальное уравнение имеет автомодельное решение для переменной типа $xt^{-\alpha/2}$. Несколько обобщая полученное выше уравнение (1.6.1) на случай переменного коэффициента диффузии, зависящего в нашем случае от влагосодержания U , запишем его в виде

$$\frac{\partial^\alpha U}{\partial t^\alpha} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(U) \frac{\partial U}{\partial x} \right), \quad (1.9.2)$$

где используется дробная производная Грюнвальда–Летникова (1.6.4).

Вводя переменную $\xi = x/t^{\alpha/2}$ и учитывая, что

$$U(x, t - k\tau) = U\left(\frac{x}{(t - k\tau)^{\alpha/2}}\right) \approx U\left(\frac{x}{t^{\alpha/2}} + k\tau \frac{\alpha}{2} \frac{x}{t^{\alpha/2+1}}\right) = U(\xi + k\Delta\xi), \quad (1.9.3)$$

где $\Delta\xi = \tau \frac{\alpha}{2} \frac{x}{t^{\alpha/2+1}}$, так что производная по времени

$$\frac{\partial^\alpha U}{\partial t^\alpha} = \lim_{\Delta \xi \rightarrow 0} \frac{\sum_{k=0}^{\infty} A_k U(\xi + k\Delta \xi)}{(2\Delta \xi t^{\alpha/2+1} / \chi \alpha)^\alpha} = -\left(\frac{\alpha \xi}{2t}\right)^\alpha \lim_{\Delta \xi \rightarrow 0} \frac{\Delta_+^\alpha U(\xi)}{(\Delta \xi)^\alpha} = -\left(\frac{\alpha \xi}{2t}\right)^\alpha \frac{d^\alpha U}{d\xi^\alpha}, \quad (1.9.4)$$

мы видим, что уравнение (1.9.2) действительно может быть записано в автомодельной переменной в виде

$$-\left(\frac{\alpha \xi}{2}\right)^\alpha \frac{d^\alpha U}{d\xi^\alpha} = \frac{d}{d\xi} \left(D(U) \frac{dU}{d\xi} \right). \quad (1.9.5)$$

Разумеется, для возможности существования автомодельного решения необходимо, чтобы и граничные условия к (1.9.2) могли быть сформулированы для автомодельной переменной. Одним из таких случаев является задание постоянного влагосодержания на границе при $x=0$, а также нулевое его значение на бесконечно удаленной границе и всюду в начальный момент времени:

$$U(x=0, t) = 1,$$

$$U(x \rightarrow \infty, t) = 0, \quad (1.9.6)$$

$$U(x > 0, t = 0) = 0.$$

Итак, ДУД с постоянным порядком дифференцирования дает автомодельное решение для определенных граничных условий. Проблема заключается в том, что рассматриваемая задача выходит за рамки обычной автомодельности, и требуется обобщение ДУД.

Наиболее естественным обобщением математического описания, учитывающим изложенные выше факты, является дробно-дифференциальное уравнение с переменным показателем дифференцирования – функцией влагосодержания:

$$\frac{\partial^{\alpha(U)} U}{\partial t^{\alpha(U)}} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(U) \frac{\partial U}{\partial x} \right), \quad (1.9.7)$$

где дробная производная в левой части определяется аналогично (1.6.4)

$$\frac{\partial^{\alpha(U(x,t))} U(x,t)}{\partial t^{\alpha(U(x,t))}} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta^{\alpha} U(x,t)}{\tau^{\alpha(U(x,t))}} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\sum_{k=0}^{\infty} A_k U(x,t-k\tau)}{\tau^{\alpha(U(x,t))}}. \quad (1.9.8)$$

Физическое обоснование (но, конечно, не строгий математический вывод) подобной конструкции достаточно легко дать с физической точки зрения. Если фрактальная размерность зависит только от распределения пор по размерам, как это иногда предполагается [13,15,67], то показатель α в переменной $xt^{-\alpha/2}$ является постоянным для каждого пористого образца и не должен зависеть от течения в нем жидкости. Между тем, это противоречит обсуждаемым выше экспериментальным данным. На самом же деле параметр, характеризующий «извилистость» траектории течения, должен включать в себя не только геометрические размеры и физические характеристики жидкости, но и – самое существенное для рассматриваемой зависимости – общее количество влаги в данном сечении. При насыщении жидкостью пористого образца множество пор позади фронта смачиваемости уже заполнено жидкостью, т.е. закрыто для движения новой массы жидкости, которой остается двигаться только вперед. Иными словами, чем больше влагосодержание, тем должен быть выше показатель α .

В более математической формулировке объяснение зависимости показателя α от влагосодержания снова опирается на представление о корреляции двух последовательных перемещений массы жидкости внутри пористой среды. При больших влагосодержаниях жидкости немарковский процесс должен приводить к положительной корреляции данных смещений

все по той же физической причине – жидкость стремится течь в направлении, противоположном тому, откуда она пришла.

Зависящий от влагосодержания коэффициент диффузии записывается в виде, обычном для данного типа работ:

$$D(U) = D_0 \exp(\beta U), \quad (1.9.9)$$

параметры в котором подбираются для лучшего совпадения с экспериментальными данными.

Поставленная задача будет решаться нами численно, численная схема получается почти стандартным образом (если не учитывать дробную производную, конечно).

Правая часть (1.9.7), содержащая пространственную производную, записывается как:

$$DS_{xx}^{k,i} = \frac{j^{k-1,i+1/2} - j^{k-1,i-1/2}}{h}, \quad (1.9.10)$$

где k и i – индексы по времени и по пространству соответственно. В свою очередь, потоки есть

$$j^{k-1,i+1/2} = D^{k-1,i+1} \frac{U^{k-1,i+1} - U^{k-1,i}}{h}, \quad (1.9.11)$$

$$j^{k-1,i-1/2} = D^{k-1,i-1} \frac{U^{k-1,i} - U^{k-1,i-1}}{h}. \quad (1.9.12)$$

Левая часть (1.9.7) – дробная производная по времени – представляется суммой, следующей из прямого определения производной Грюнвальда–Летникова для $\alpha < 1$:

$$\frac{\partial^\alpha U}{\partial \tau^\alpha} = \frac{U^{k,i}}{\tau^{\alpha_{k,i}}} + \frac{\sum_{j=1}^k A_j U^{k-j,i}}{\tau^{\alpha_{k,i}}}, \quad (1.9.13)$$

Для $\alpha \geq 1$ мы используем представление $\frac{\partial^\alpha U}{\partial \tau^\alpha} = \frac{\partial^{\alpha-1}}{\partial \tau^{\alpha-1}} \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)$, то есть

$$\frac{\partial^\alpha U}{\partial \tau^\alpha} = \frac{U^{k,i}}{\tau^\alpha} + \frac{\sum_{j=1}^k U^{k-j,i} (A_j - A_{j-1})}{\tau^\alpha} \quad (1.9.14)$$

Окончательно, получаем схемы

$$U^{k,i} = - \sum_{j=1}^k A_j U^{k-j,i} + \tau^{\alpha_{k,i}} DS_{xx}^{k,i}, \quad \alpha < 1; \quad (1.9.15)$$

$$U^{k,i} = -\sum_{j=1}^k U^{k-j,i} (A_j - A_{j-1}) + \tau^{\alpha_{k,i}} D S_{xx}^{k,i}, \alpha \geq 1 \quad (1.9.16)$$

Начальные условия: $U^{0,i} = 0, i = 1, \dots, N$. Граничные условия: $U^{k,0} = 1, U^{k,N} = 0$. Таким образом, точка $i=N$ является для нас «бесконечностью». Как уже обсуждалось выше, $\alpha_{k,i}$ может зависеть от локального значения $U^{k,i}$.

Для начала, проведем расчет для постоянного показателя α , проверив заодно сходимость схем (1.9.15), (1.9.16): как следует из анализа исходного уравнения диффузии, в результате решения у нас должны получаться автомодельные профили, что должно воспроизводиться в численном расчете.

На рис. 1.9.3 показано 5 профилей, рассчитанных для каждого из двух случаев (выбор значений станет ясен ниже):

- 1) схема (1.9.16), $\alpha = 1.1, D = 0.9 \exp(3.5U)$;
- 2) схема (1.9.15), $\alpha = 0.7, D = 0.0024 \exp(8.7U)$.

Как видно, профили весьма неплохо ложатся на автомодельную кривую.

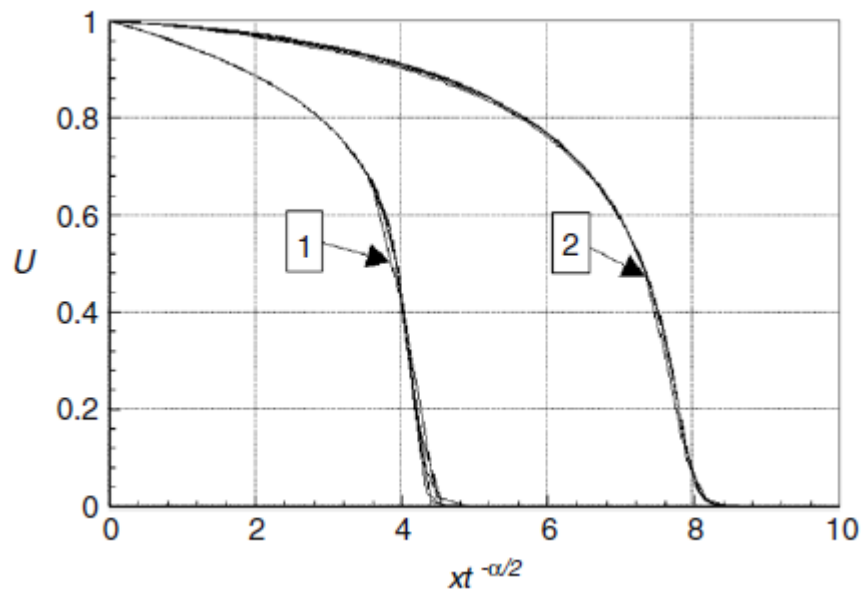


Рис. 1.9.3. Сходимость численных схем: 1 – пять профилей для субдиффузии, 2 – пять профилей для супердиффузии.

Наконец, мы можем приступить собственно к расчетам, моделирующим экспериментальные данные [2] и [8].

На рис. 1.9.4а мы еще раз видим подтверждение тому, что обычная диффузия (с параметрами расчета $\alpha=1$, $D_0=0.5$ мм²/мин, $\beta=4.5$) совсем не годится для обсчета данных [2]. Рис. 1.9.4б показывает, что дробно-дифференциальное уравнение диффузии ($\alpha=1.1$, $D_0=0.9$ мм²/мин^{1.1}, $\beta=3.5$) дает удовлетворительный результат, но не более того, так как расчетные профили сильно и систематически отклоняются от экспериментальных при высоких значениях U . Наконец, представленные на рис. 1.9.4в расчеты для переменной α ($\alpha=0.9$ при $U<0.5$, $\alpha=1.2$ при $U\geq 0.5$, $D_0=2.2$ мм²/мин^{0.9/1.2}, $\beta=2.4$) дают уже неплохой результат. Заметим, что расчетная кривая для момента времени $t=25$ мин. довольно сильно отличается от экспериментальной, в то время как зависимость, рассчитанная для $t=23$ мин. (пунктирная кривая на рис. 1.9.4б, 1.9.4в), дает гораздо лучшее совпадение. Является ли данное обстоятельство достоинством теории или ее недостатком, сказать сложно.

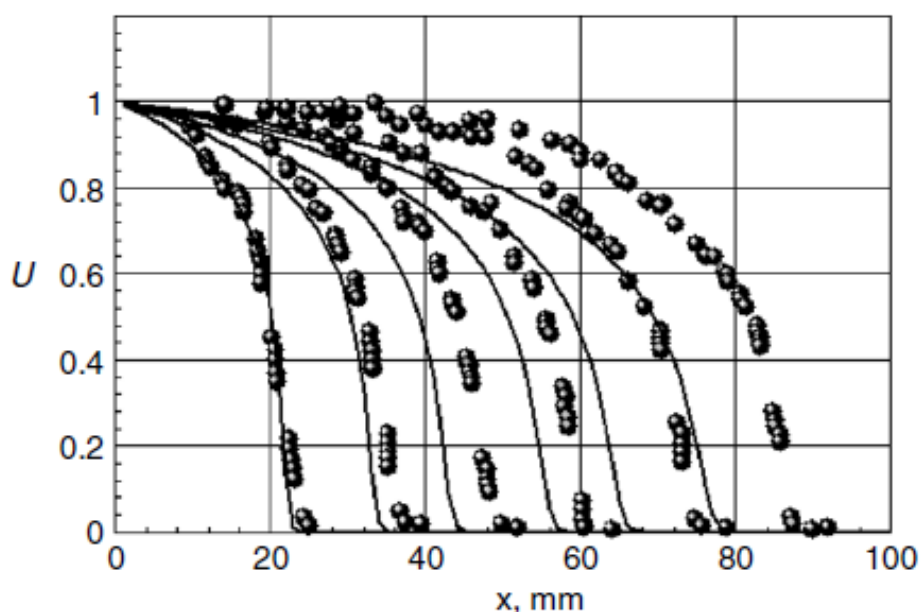


Рис. 1.9.4а. Экспериментальные данные [2] в сравнении с расчетом по обычному уравнению диффузии. Профили влагосодержания соответствуют моментам времени 4, 9, 15, 25, 34, 47 мин.

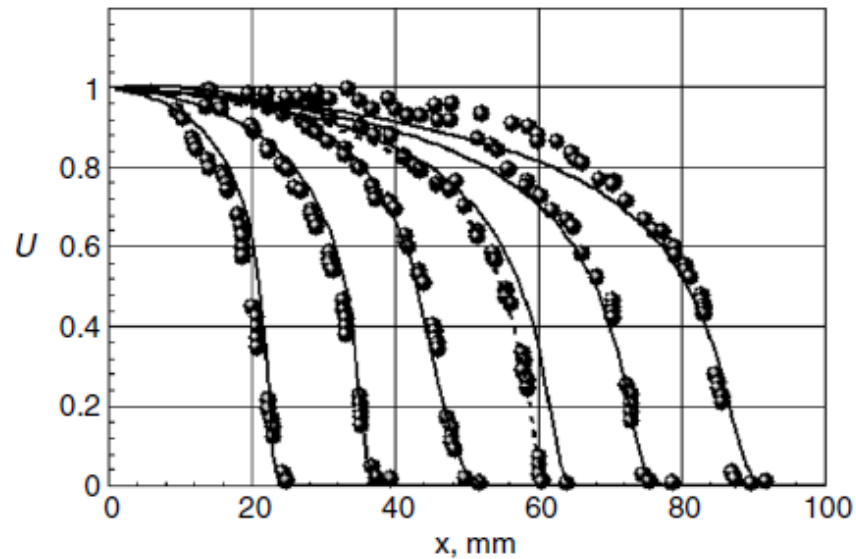


Рис. 1.9.4б. Экспериментальные данные [2] в сравнении с расчетом по уравнению аномальной диффузии с постоянной α . Профили влагосодержания соответствуют моментам времени 4, 9, 15, 25, 34, 47 мин; пунктир – расчет для 23 мин.

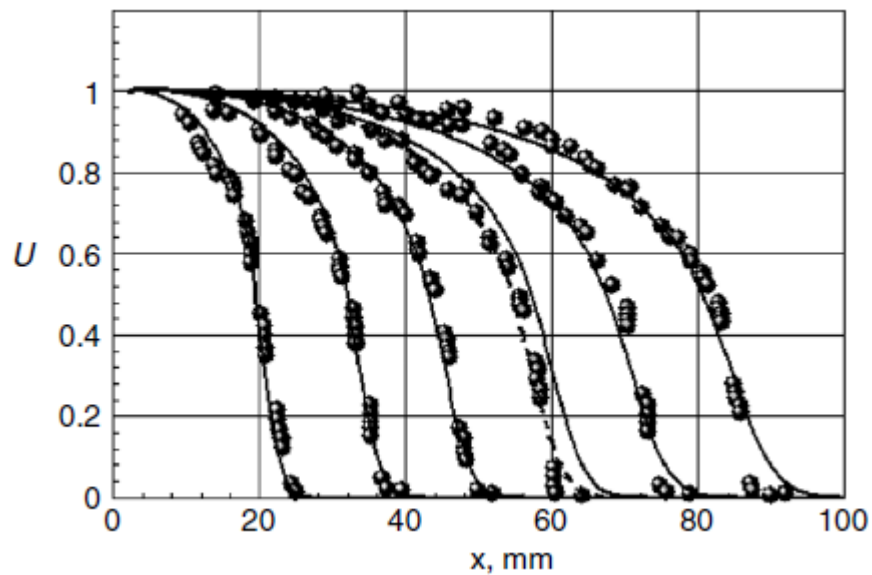


Рис. 1.9.4в. Экспериментальные данные [2] в сравнении с расчетом по уравнению аномальной диффузии с переменной α . Профили влагосодержания соответствуют моментам времени 4, 9, 15, 25, 34, 47 мин; пунктир – расчет для 23 мин.

Аналогичным образом проводится моделирование для данных [8]. Результаты численного моделирования для постоянной α (рис. 1.9.5а: $\alpha = 0.7$, $D_0 = 0.0024 \text{ мм}^2/\text{мин}^{0.7}$, $\beta = 8.7$) намного хуже решения переменной α (рис. 1.9.5б: $\alpha = 0.38$ as $U < 3/4$, $\alpha = 1$ as $U \geq 3/4$, $D_0 = 0.0155 \text{ мм}^2/\text{мин}^{0.38/1.0}$, $\beta = 5.8$), хотя, как следует из графика, последние также оставляют желать лучшего. С

другой стороны, целью моделирования было не добиться полного соответствия с экспериментом, а продемонстрировать работоспособность теории.

В заключение мы вернемся к обсуждению «выпадающего» профиля для $t=4$ мин. При автомодельной обработке этот профиль шел явно вразрез с остальными, выпадает он, разумеется, и из данных расчетов. С другой стороны, как следует из рис. 1.9.5, профиль для момента времени $t=7$ мин. вполне соответствует остальным. В нашей работе [19] мы предположили, что дело в схожем написании рукописных цифр «4» и «7» и, таким образом, имела место просто опечатка. Опровержений со стороны авторов [8] пока не последовало.

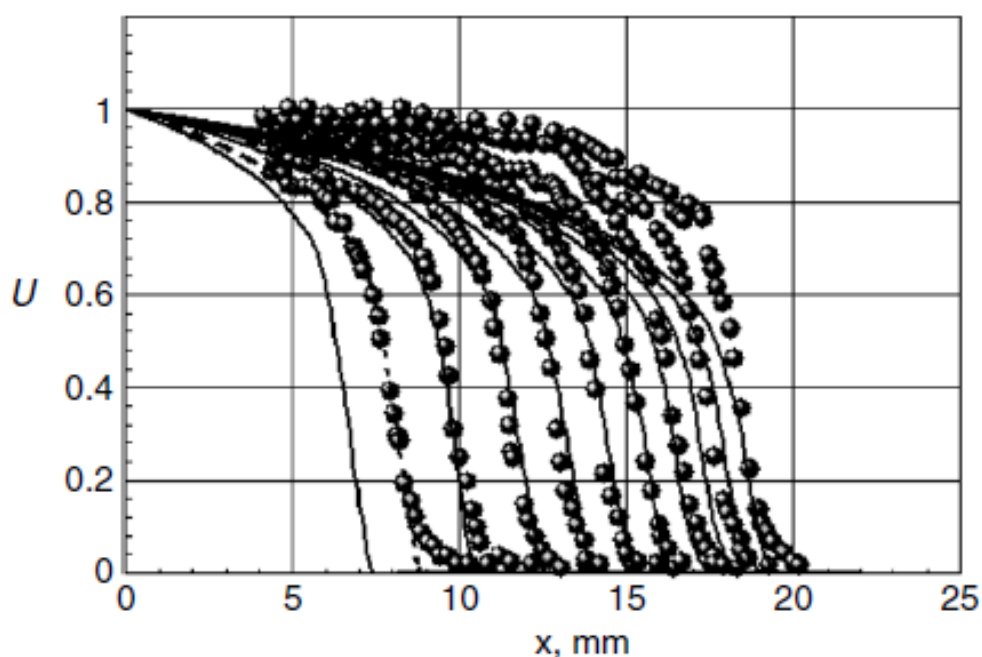


Рис. 1.9.5а. Экспериментальные данные [8] в сравнении с расчетом по уравнению аномальной диффузии с постоянной $\alpha=0.7$. Профили влагосодержания соответствуют моментам времени 4, 12, 20, 28, 36, 44, 52, 60, 68, 76 мин.; пунктир – расчет для 7 мин.

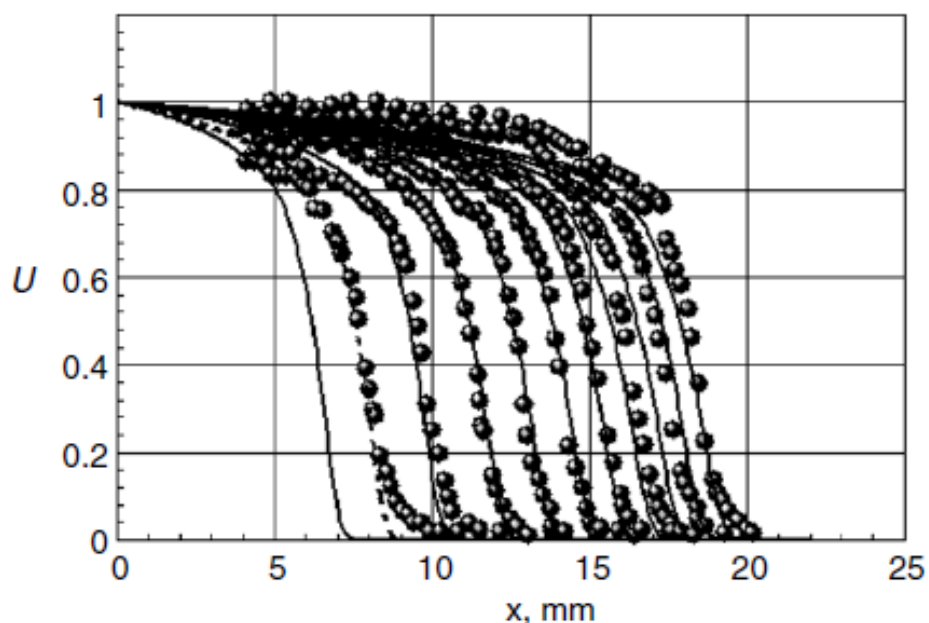


Рис. 1.9.5б. Экспериментальные данные [4] в сравнении с расчетом по уравнению аномальной диффузии с переменной α . Профили влагосодержания соответствуют моментам времени 4, 12, 20, 28, 36, 44, 52, 60, 68, 76 мин.; пунктир – расчет для 7 мин.

Таким образом, дробно-дифференциальное уравнение с переменным порядком производной по времени совсем неплохо описывает экспериментальные данные по течению жидкости в пористой среде.

1.10. Выводы

В этой главе мы рассмотрели аномальную диффузию, способы ее описания и приложение теории к трактовке экспериментальных данных.

То, что аномальная диффузия – вполне обычное явление, сейчас уже известно весьма широко, насколько мы можем судить. Наиболее общее объяснение физических причин возникновения данного явления заключается в зависимости последующего смещения частиц от предыдущего, что на более строгом языке формулируется как немарковский процесс.

С математической точки зрения, подобный процесс необходимо описывать с помощью «скорректированного» уравнения диффузии. На наш взгляд,

наиболее последовательным способом получения такого уравнения является вывод на основе уравнения Фоккера–Планка–Колмогорова, приводящий в общем случае, к дробно-дифференциальному уравнению конвекции-диффузии.

Для полученного нами уравнения диффузии рассмотрена численная схема и получено условие ее устойчивости (аналог соотношения Куранта). Выведено также обобщение соотношения Нернста–Эйнштейна для случая аномального переноса.

Развитый математический аппарат применяется для описания течения жидкости в пористой среде. Для подобных задач накоплен большой экспериментальный материал, первичный анализ которого показал, что фильтрация не похожа на процесс обычной диффузии. Ранее публиковались работы, в которых предлагались различные способы описания этого явления как аномальной диффузии, т.е. для самоподобного процесса, в котором $x \sim t^{\alpha/2}$.

Однако более тщательный анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что фильтрация не вполне автомодельна, так как параметр α является функцией влагосодержания; это вполне объяснимо в канве уже изложенных представлений о зависимости последующих смещений частицы от предыдущих. В таком случае уравнение диффузии надо модифицировать далее, и полученное в итоге уравнение с производной по времени переменного порядка уже неплохо соответствует экспериментальным данным: во всяком случае, лучшего согласия не было смысла добиваться ввиду обсуждаемой выше неидеальности самих этих данных.

ГЛАВА 2. СВЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ ПРИ ТЕЧЕНИИ В УЗКОМ КАНАЛЕ

2.1. Постановка задачи

В предыдущей главе были рассмотрены закономерности при течении жидкости в сложной системе каналов – в пористой среде. Главная трудность, которую необходимо было преодолевать при рассмотрении этой проблемы, заключалась в выборе математической модели ее описания, в то время как с какими-то сложными, неясными физическими процессами сталкиваться не пришлось.

Между тем, течение жидкости даже в единственном канале приводит к не вполне понятному явлению – гидродинамической люминесценции. Сам этот термин, введенный [23], нуждается в пояснении.

Когда-то это явление также называлось сонолюминесценцией [27,28], т.е. смешивалось со свечением, возникающим при ультразвуковом воздействии. Подобная традиция, когда любое свечение жидкости при механическом воздействии на нее относится к сонолюминесценции, не может быть пока признана успешной, так как физические причины этих двух типов свечения могут быть различными, несмотря на некоторое их внешнее сходство. Родство этих эффектов заключается в том, что в обоих случаях источником излучения является двухфазная система, разница – на первый взгляд – состоит только в том, как она образовалась. В одном случае это парогазовая смесь при акустической кавитации, в другом – естественным образом присутствующие в жидкости пузырьки газа, каким-либо образом меняющие свойства при протекании этой жидкости сквозь узкий диэлектрический канал.

В данной работе мы хотя и принципиально ограничиваемся рассмотрением гидродинамической люминесценции, вынуждены будем все же коснуться и

явления сонолюминесценции, так как, действительно, некоторые общие их черты кажутся очевидными [72].

Конкретнее, в экспериментальных исследованиях будет установлено, что ГЛ имеет электрическую природу. По этой причине анализируется и возможная электризация жидкости при СЛ. Кроме того, ниже будет рассмотрено и ионизирующее излучение, регистрируемое и в тех, и в других условиях.

Таким образом, в работе используются экспериментальные установки как для исследования течения жидкости в узком канале, так и при акустической кавитации. Ниже мы рассмотрим их подробно.

2.2. Экспериментальная установка для исследования гидродинамической люминесценции воды

Схема экспериментальной установки для изучения гидролюминесценции воды показана на рис. 2.2.1.

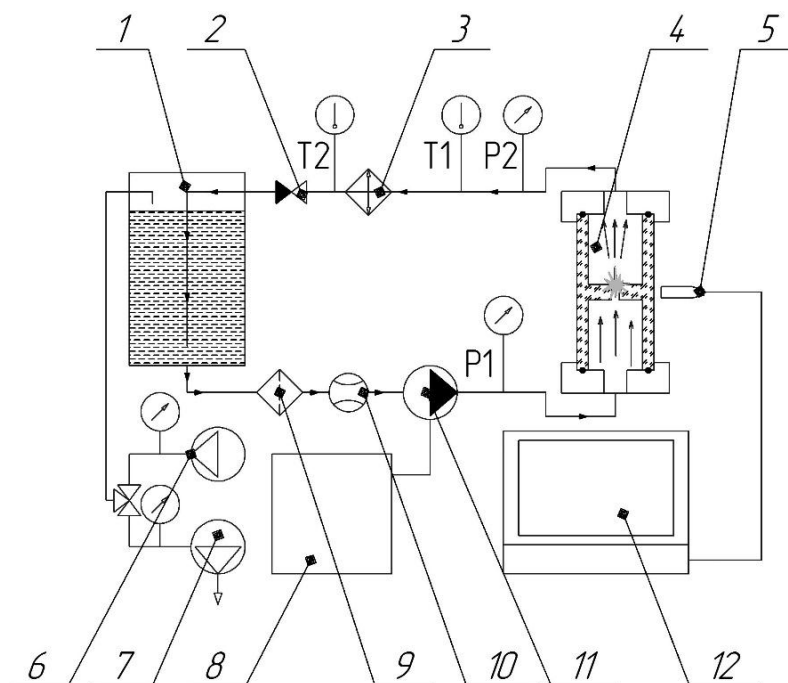


Рис. 2.2.1. Схема установки для исследования ГЛ воды.

Цель данных исследований – анализ излучения, возникающего при течении воды в узком сечении канала, а также условия возникновения этого излучения, в частности – анализ электризации жидкости в подобном течении.

Основные элементы установки, представленной на рис. 2.2.1:

1. Резервуар с дистиллированной водой
2. Обратный клапан
3. Теплообменник типа труба в трубе
4. Рабочий участок для генерации люминесценции
5. Спектрометр AvaSpec
6. Баллон с аргоном
7. Вакуумный насос ‘1 stage vacuum pump VE 115’
8. Векторный преобразователь E3-9100-010H
9. Система фильтров
10. Расходомер
11. Насос высокого давления WS 151 (‘InterPumpGroup’)
12. Компьютер

Установка представляет собой замкнутый контур, в котором вода прокачивается под высоким (до ~150 атм) давлением. В контур включена система подачи аргона с целью измерения свойств среды с помощью «аргонового термометра» (см. подробнее раздел 2.5).

В качестве рабочих участков использовались различные конфигурации, несколько отличающиеся длиной узкой части дросселя; наиболее типичная конфигурация представлена на рис.2.2.2. Подобный участок изготавливался из оргстекла; также использовался вариант с кварцевой вставкой в наиболее узком месте – для более точных спектроскопических измерений в УФ диапазоне.

В некоторых экспериментах измерялась разница потенциалов между фланцами, между которыми зажимался рабочий участок, с помощью вольтметра Fluke-17B.

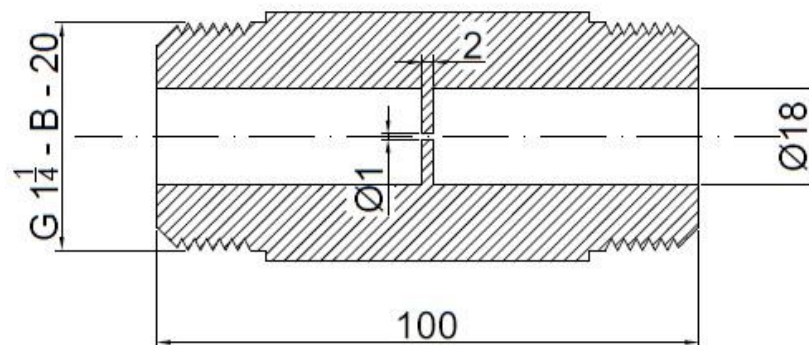


Рис. 2.2.2 Рабочий участок для исследования ГЛ. Свечение наблюдается в наиболее узкой части канала.

В качестве спектрометров использовалась продукция фирмы AvaSpec; оба использованных спектрометра имели маркировку «AvaSpec-2048», хотя были довольно существенно различались по своим характеристикам.

Одноканальный спектрометр AvaSpec-2048 имеет диапазон измерений от 180 нм до 1100 нм; его разрешение – параметр FWHM: полная ширина на полувысоте (наблюдаемого пика) – 2.4 нм. Следует отметить, что на краях рабочего диапазона данный спектрометр имеет заметный шум, так что приемлемый диапазон измерений несколько уже; он зависит от интенсивности измеряемого сигнала.

Четырехканальный спектрометр AvaSpec-2048 имеет следующие характеристики каналов:

канал 1: диапазон 178–1100 нм, разрешение 1.2 нм

канал 2: диапазон 196–370 нм, разрешение 0.2 нм

канал 3: диапазон 353–609 нм, разрешение 0.3 нм

канал 4: диапазон 594–815 нм, разрешение 0.26 нм

Каждый из спектрометров имеет свои преимущества. Одноканальный спектрометр обладает лучшей чувствительностью, что в некоторых случаях принципиально важно, так как измеряется именно собственное излучение среды, иногда весьма слабое. Четырехканальный спектрометр обладает

очевидным преимуществом лучшего разрешения на отдельных своих каналах.

Тестирование спектроскопических методик измерений представлено ниже, в разделе 2.5.

2.3. Экспериментальная установка для исследования гидродинамической люминесценции масла

Исследование гидрolumинесценции индустриального масла И-40А проводилось в отдельном гидродинамическом контуре, так как рабочий тракт после заполнения его маслом уже практически никогда не будет пригоден для исследования в нем других веществ.

Схема экспериментальной установки для исследования ГЛ масла И-40А показана на рис. 2.3.1. Именно в данной установке были получены первоначальные результаты по гидрolumинесценции.

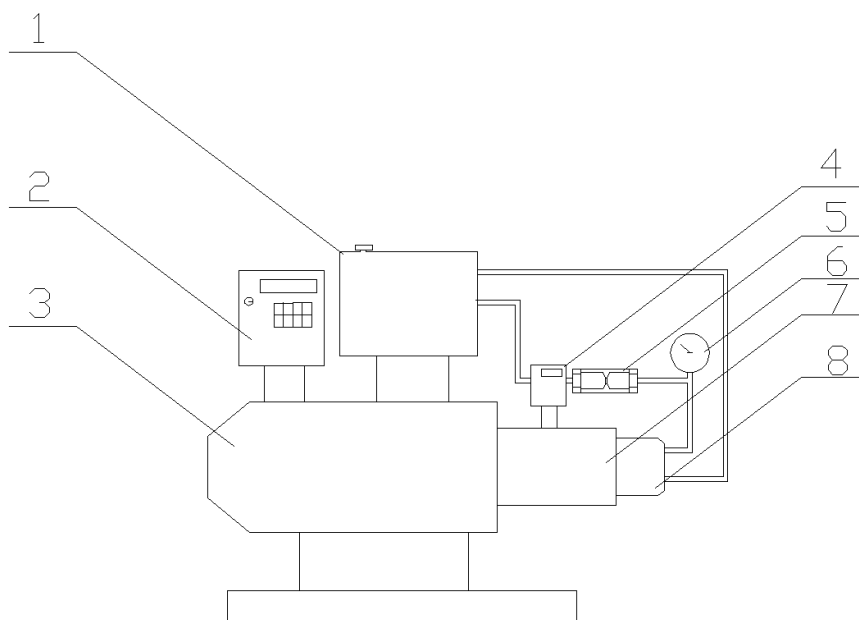


Рис. 2.3.1. Экспериментальная установка для исследования ГЛ масла.

На рис. 2.3.1. показаны основные элементы установки: 1) резервуар с рабочей жидкостью, 2) частотный преобразователь, 3) трехфазный асинхронный мотор, 4) расходомер, 5) рабочий участок, 6) манометр, 7) редуктор 1:8, 8) шестеренчатый насос.

Данная установка также представляет собой замкнутый контур, в котором используются рабочие участки такого же типа, как и изображенные на рис. 2.2.2.

Регистрация излучения также осуществлялась с помощью спектрометров AvaSpec-2048, описанных выше в разделе 2.2.

2.4. Экспериментальная установка для исследования сонолюминесценции

Установка для исследования сонолюминесценции собрана на основе генератора ультразвуковых колебаний ИЛ10-2.0 с магнитострикционным ультразвуковым преобразователем; максимальная мощность которого составляла 2 кВт.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 2.4.1.

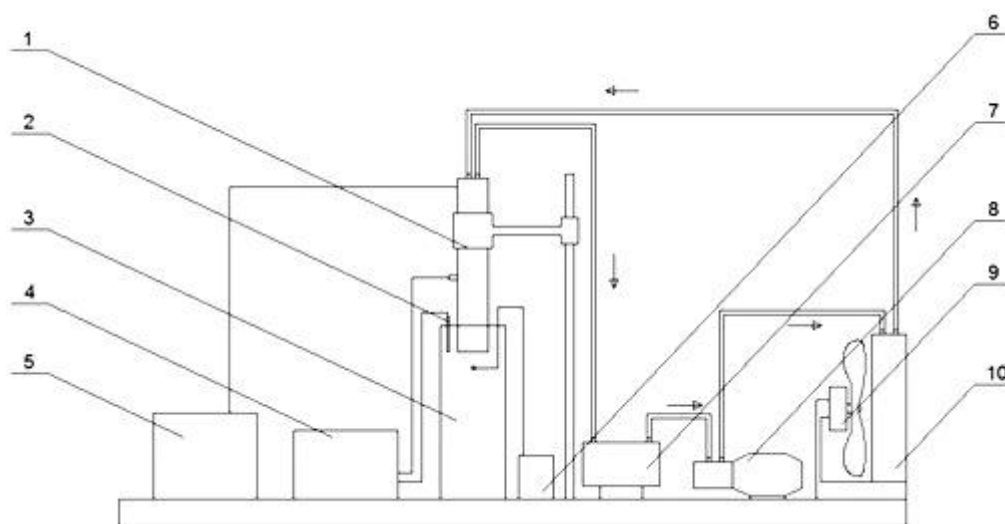


Рис. 2.4.1. Экспериментальная установка для исследования сонолюминесценции; стрелками показано течение жидкости в контуре охлаждения

Основные элементы установки для исследования сонолюминесценции:

1 – титановый ультразвуковой волновод, 2 – электрод, 3 – емкость с рабочей жидкостью, 4 – универсальный вольтметр В7-78/1, 5 – ультразвуковой генератор ИЛ10-2.0, 6 – измеритель-регистратор температуры АТЕ-9382, 7 – резервуар с охлаждающей жидкостью (с водой), 8 – водяной насос, 9 – вентилятор, 10 – радиатор.

В установке используется магнитострикционный преобразователь ПМС 2.0/22 с амплитудой смещения 15 мкм. Титановый (ВТ1-0) УЗ волновод имеет диаметр 30 мм. Рабочая частота УЗ генератора около 20.5 кГц (настраивается индивидуально в каждом эксперименте).

В качестве рабочих жидкостей исследовались вода, глицерин, масло, полипропилен и др. В качестве сосуда использовалась пластиковая емкость, стенки которой, с одной стороны, сильнее поглощают УЗ волны, чем стеклянные (что не очень удобно), с другой стороны, не подвержены разрушению (что оказалось решающим фактором).

Установка, показанная на рис. 2.4.1, позволяла регистрировать целый комплекс параметров, в том числе – напряжение между УЗ волноводом и электродом, погруженным в жидкость. Для визуальной регистрации свечения использовалась светочувствительная камера ADVERT-9346V (заявляемая чувствительность до 10^{-5} лк).

2.5. Программное обеспечение для обработки спектров

Значительную часть исследований составляют спектроскопические измерения с последующей интерпретацией полученных спектров, что было реализовано с помощью самостоятельно написанных программ.

Для обработки спектров использовались наши программы Spectra и ReSpector, позволяющие обрабатывать экспериментальные спектры, полученные спектрометрами AvaSpec, а также строить теоретические

атомарные и молекулярные спектры, моделирующие измерения спектрометром с заданным разрешением, и сравнивать их с экспериментальными.

У используемого одноканального спектрометра AvaSpec разрешение имеет достаточно большое значение – 2.4 нм, что на порядок превышает уширение линий в низкотемпературной плазме атмосферного давления [73]. Таким образом, программа строит спектры с заданным аппаратным уширением; форма линий предполагается гауссовой, что нуждается в дополнительном обосновании, которое будет приведено ниже.

В итоге теоретический спектр рассчитывается по формуле

$$I_{calc}(\lambda) = \sum_i I^i(\lambda^i) \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\lambda^i - \lambda)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (2.5.1)$$

Здесь берется сумма по всем возможным i -м линиям, каждая из которых имеет интегральную интенсивность I^i с центром на длине волны λ^i ; каждая из линий имеет одинаковое уширение, описываемое параметром σ , который связан с разрешением спектрометра FWHM как $\sigma = \text{FWHM} / 2\sqrt{2\ln 2}$.

Интенсивности атомарных линий рассчитываются в предположении больцмановского распределения возбужденных атомов по энергиям

$$N_m = N_0 \frac{g_m}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (2.5.2)$$

(где g – статистический вес уровня, E – его энергия, Z – статистическая сумма, которая для невысоких температур практически равна статистическому весу основного уровня) по формуле для интенсивности излучения при $m \rightarrow n$ переходе

$$I^i = \frac{hc}{\lambda} A_{mn} N_m. \quad (2.5.3)$$

где A_{mn} – вероятность перехода.

Расчет ведется с точностью до множителя C , выражающего неизвестную величину концентрации атомов N_0 и трудноопределимый угловой коэффициент излучения. Константа C выбирается из условия совпадения максимума одного из наблюдаемых пиков экспериментальному.

Интенсивность излучения молекул при колебательно-вращательном переходе описывается формулой

$$I_{v'v''}^{J'J''} = C \frac{S^{J'J''} q_{v'v''}}{\lambda^4} \exp\left(-\frac{E_v}{kT_v}\right) \exp\left(-\frac{E_r}{kT_r}\right). \quad (2.5.4)$$

Здесь $S^{J'J''}$ – факторы Хенля–Лондона для вращательных переходов (исходные данные берутся из [74]), $q_{v'v''}$ – факторы Франка–Кондона для колебательных переходов (исходные данные из [75]); T_v и T_r – колебательная и вращательная температуры соответственно. По-прежнему, расчет ведется с точностью до константы C , которая выбирается аналогичным образом: «подгонкой» рассчитанного спектра по оси ординат.

Итак, для начала необходимо протестировать работу расчетных программ на простых объектах – на типичных газовых разрядах.

Верифицировать расчетные атомарные спектры мы будем по спектрам дуговой аргоновой плазмы, полученным на электродуговом плазмотроне в лаборатории физики плазмы кафедры инженерной теплофизики МЭИ. Схема плазмотрона показана на рис. 2.5.1; с помощью него можно добиваться температуры плазмы несколько десятков тысяч кельвин. При высоких температурах получающаяся плазма оказывается почти равновесной, что позволяет сравнивать расчет по нашей программе с экспериментальными данными.

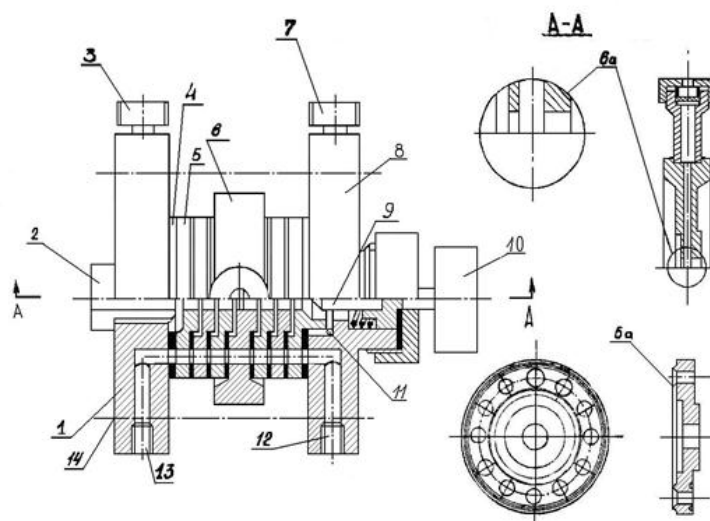


Рис. 2.5.1. Электродуговой плазмотрон.

На рис. 2.51: 1 – фланец анодный; 2 – анод (молибден); 3,13 – выход охлаждающей воды; 4 – прокладка фторопластовая; 5,5а – шайба стабилизирующая; 6,6а – шайба оптическая; 7,12 – вход охлаждающей воды; 8 – фланец катодный; 9 – катод (вольфрам); 10 – привод катода; 11 – ввод газа; 14 – ось стягивающих шпилек.

Экспериментальный спектр излучения аргоновой плазмы в сравнении с расчетным (формулы (2.5.1–3)) показан на рис. 2.5.2.

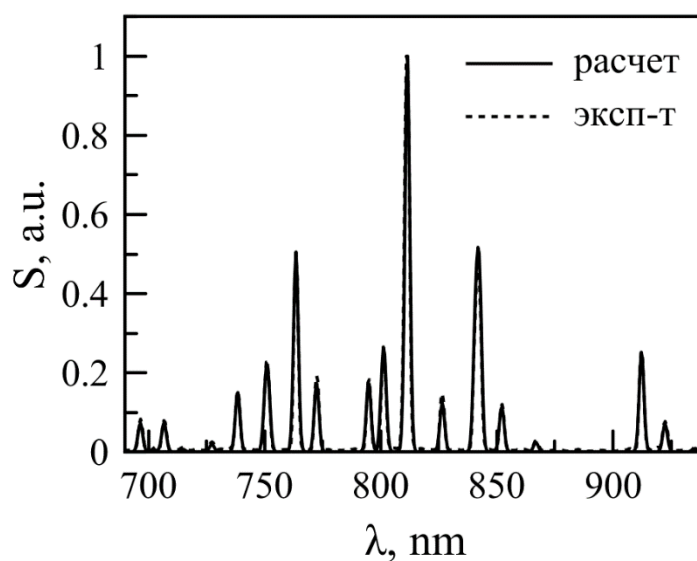


Рис. 2.5.2. Спектр излучения аргоновой плазмы.

Следует обратить внимание, что на рис. 2.5.2 несколько близких пар линий аргона накладываются друг на друга вследствие посредственного разрешения спектрометра и выглядят как одна: на длинах волн 750.387 нм и 751.465 нм, 772.376 нм и 772.421 нм, 800.616 нм и 801.479 нм, 810.369 нм и 811.531 нм, 840.821 нм и 842.465 нм. Тем не менее, как видно из рис. 2.5.2, совпадение между расчетом и экспериментом вполне хорошее.

Также следует отметить, что расчет температуры стандартным для физики плазмы методом относительных интенсивностей [75] дает весьма неплохой результат для описанного электродугового плазмотрона. В методе относительных интенсивностей температура T определяется путем аппроксимации экспериментальных данных из зависимости

$$y_i = \frac{x_i}{T}. \quad (2.5.5)$$

где $x_i = \frac{E'' - E'}{k}$, $y_i = \ln \frac{I' \lambda' A'' g''}{I'' \lambda'' A' g'}$, E и g – энергия и статистический вес верхнего и нижнего уровней, обозначаемых двумя или одним штрихом соответственно; λ – длина волны излучаемого фотона в данном переходе, A – вероятность перехода, I – измеряемая спектральная интенсивность излучения. Зависимость $y(x)$, тангенс угла которой позволяет найти температуру, показана на рис. 2.5.3. Как видим, разброс точек относительно аппроксимирующей прямой сравнительно невелик, что означает, что для равновесной дуговой плазмы больцмановское распределение по энергиям выполняется с приемлемой точностью.

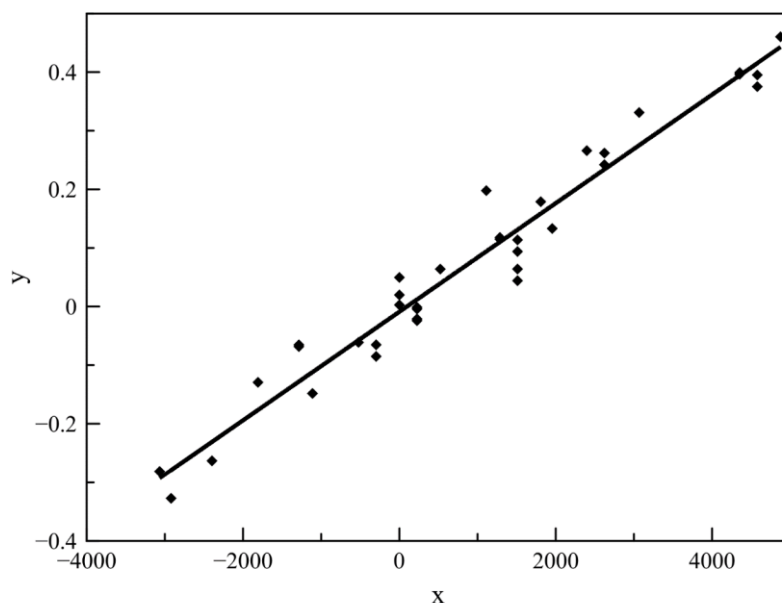


Рис. 2.5.3. Зависимость (2.5.5) для определения температуры электродуговой плазмы. Температура плазмы 10800 ± 400 К.

Расчет молекулярных колебательно-вращательно полос азота верифицировался на излучении одноэлектродного коронного разряда (см. рис. 2.5.4).



Рис. 2.5.4. Одноэлектродный коронный разряд.

Экспериментальный спектр излучения азота N_2 в сравнении с рассчитанной 2^+ -серией излучения молекулярного азота показан на рис. 2.5.5. Исходные данные для расчета брались из работ [74,75].

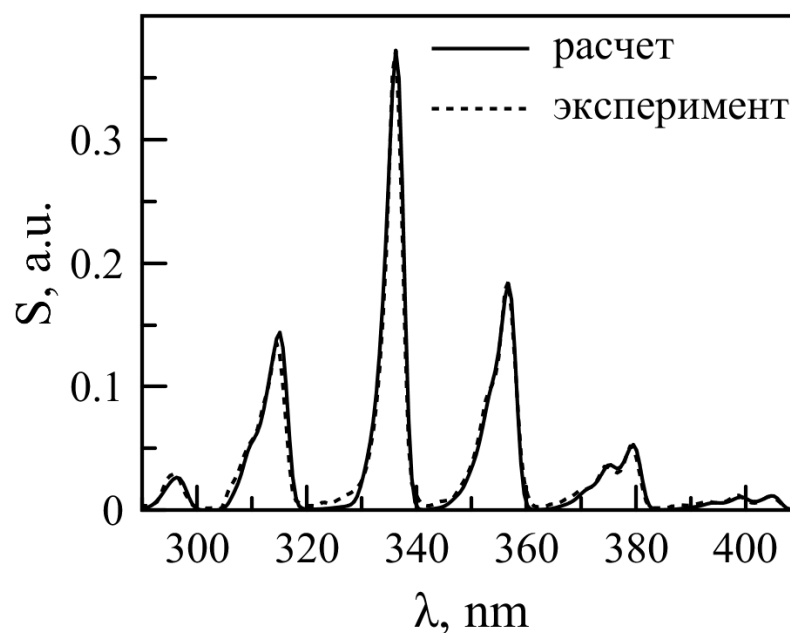


Рис. 2.5.5. Экспериментальный и расчетный спектры излучения молекулярного азота.

Расчет колебательных и вращательных температур для построения молекулярного спектра осуществлялся путем их подбора с целью минимизации невязки

$$\varepsilon^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(I_{calc}^i(\lambda^i, T_v, T_r) - I_{exp}^i)^2}{(I_{calc}^i(\lambda^i, T_v, T_r))^2}. \quad (2.5.6)$$

Тот факт, что колебательные и вращательные температуры минимизируют невязку, иллюстрирует рисунок 2.5.6.

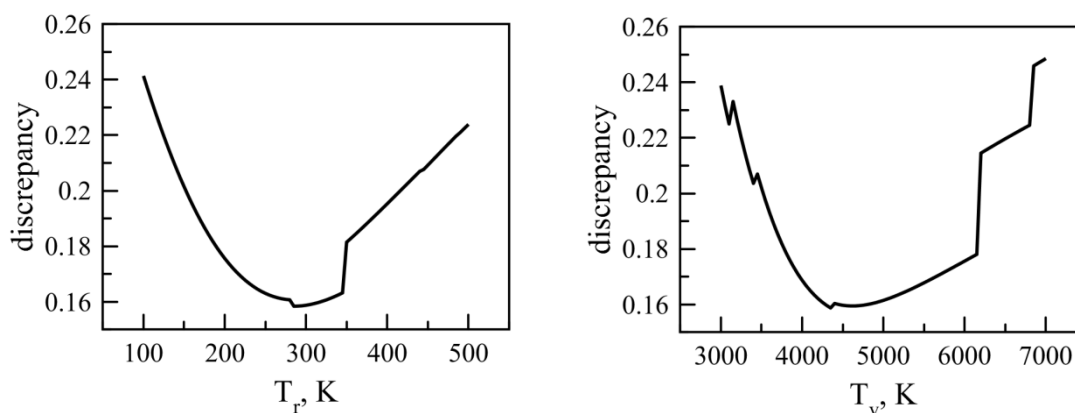


Рис. 10. Расчет невязок температуры для расчета спектра гидродинамической люминесценции по формуле (2.5.6).

Таким образом, используемые нами программные средства способны адекватно моделировать наблюдаемые в экспериментах спектры и могут быть использованы для обработки экспериментальных данных в опытах по исследованию люминесценции жидкостей.

2.6. Гидродинамическая люминесценция различных жидкостей

Гидродинамическая люминесценция (гидролюминесценция) – явление свечения в интенсивном потоке жидкости. Чаще всего наблюдается ГЛ при течении жидкости в узком диэлектрическом канале – в условиях, реализуемых на описанных выше (разделы 2.2, 2.3) установках, однако, по всей видимости, возможно наблюдение излучения (в различных энергетических диапазонах) и в несколько иных условиях – при обтекании преграды [36] либо при ударе струи о преграду [76]. Как уже отмечалось выше, мы избегаем каких-либо прямых аналогий гидродинамической люминесценции с сонолюминесценцией: возможно, эти явления имеют одинаковую природу, а возможно – и нет; этот вопрос остается за рамками данной диссертации.

Гидролюминесценция – как правило, достаточно яркое свечение, которое можно наблюдать даже при дневном освещении, регистрировать обычными фото- и видеокамерами, а также измерять стандартными спектрометрами – например, описанными выше спектрометрами AvaSpec. Таким образом наблюдалось свечение и при течении масла (см. рис. 2.6.1), и при течении воды (рис. 2.6.2). Мотив выбора для исследования этих жидкостей таков: вода является наиболее «бытовым» исследуемым веществом, а масло исследовалось в работе предшественников [40]. Оказалось, что выбор масла имеет и ряд дополнительных преимуществ, связанных с последующим исследованием его собственной люминесценции (см. ниже главу 3).

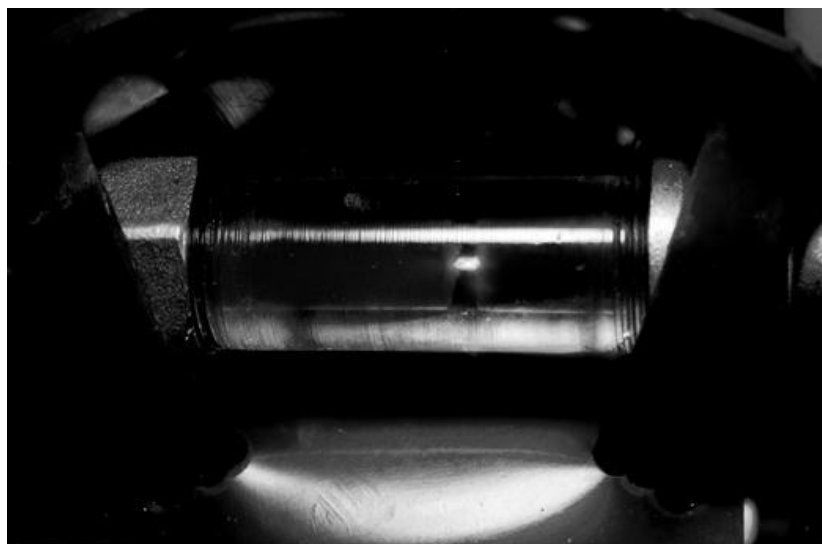


Рис. 2.6.1. Гидролюминесценция масла И-40А.

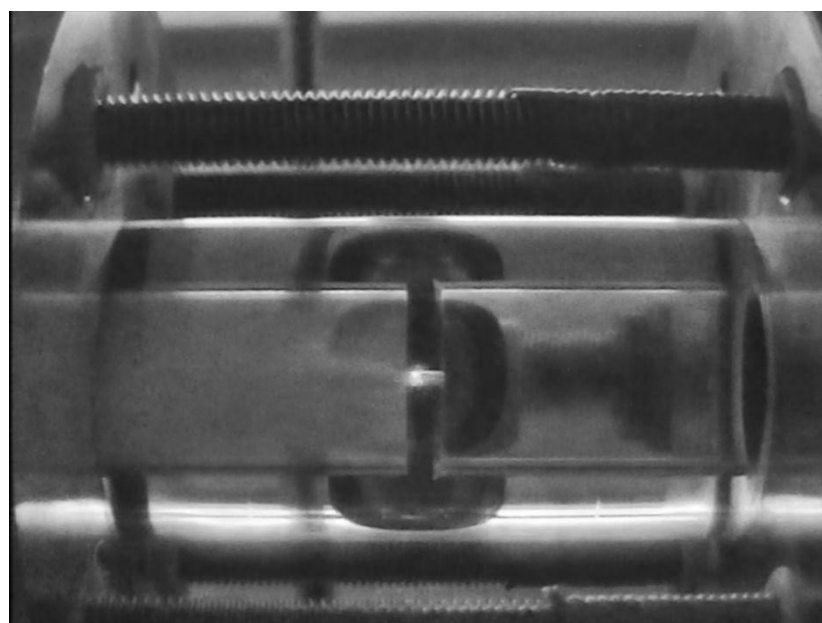


Рис. 2.6.2. Гидролюминесценция воды.

В обоих случаях наблюдается свечение фиолетово-синего цвета, причем именно в самой узкой части канала, а не после него. Следует отметить, что для возникновения свечения нужен достаточно высокий перепад давлений: около 30–40 атм; точного минимального порога как такового обнаружить не удалось, тем более что для регистрации свечения использовалась аппаратура, применяемая для нормальной (не очень низкой) яркости. Кроме того, интенсивность излучения зависит и от других факторов: отличительной

особенностью является зависимость яркости свечения от наличия в системе воздуха: чем больше воздуха, тем ярче свечение. Например, в установке, изображенной на рис. 2.3.1, можно было открыть крышку бака 1, либо держать ее закрытой; в первом случае гидролюминесценция была значительно ярче. Аналогичным образом влияло на свечение наличие либо отсутствие аргона (см. выше раздел 2.3: аргон использовался для диагностики состояния среды) в тракте установки для исследования ГЛ воды.

Таким образом, уже на качественном уровне можно предположить, что значительная (если не единственная) часть гидролюминесценции – просто излучение газов, находящихся в пузырьках жидкости. Теоретически, можно рассматривать две причины такого излучения:

1) пузырьки газа осциллируют, и в стадии схлопывания в них достигаются значительные температуры, что и приводит к свечению;

2) жидкость электризуется в узком канале за счет трения о стенки либо вследствие нарушения нейтральности при разрыве кавитационных полостей; образовавшиеся заряды приводят к электрическому пробоем внутри пузырьков.

Окончательный выбор могут дать только спектроскопические исследования: спектр или окажется соответствующим нагретому телу (термической плазме) в первом случае, или он будет соответствовать электрическому разряду в газе – во втором случае. Результаты спектроскопических измерений приводятся в следующей главе.

Не прибегая пока к спектроскопии, можно отметить интересный результат – разность потенциалов на металлических фланцах, между которыми зажат рабочий участок. Сама по себе подобная разность потенциалов не является чем-то особенным: ее наличие свидетельствует о наличии в системе электрокинетических эффектов, а конкретнее, возникновения так называемого «потенциала потока» (streaming potential); см. результаты в табл. 2.6.1. Как видим, эта разность достигает сотен вольт.

Таблица 2.6.1. Параметры при течении воды в канале.

Давление, атм	Потенциал на входном фланце, В	Потенциал на выходном фланце, В	Расход, л/с
40	-74	5.3	0.050
60	-105	70	0.063
80	-130	87	0.071
100	-135	92	0,083
120	-143	110	0,091

Данные результаты находятся в полном соответствии с результатами [40] и служат подтверждением электризации жидкости.

Таким образом, можно было бы предположить, что гидродинамическая люминесценция представляет собой частный случай триболюминесценции [72]: вследствие трения исследуемый объект электризуется и испускает свет. С другой стороны, следует иметь в виду, что явление трибоэлектричества на сегодняшний день изучено, как ни странно, довольно плохо [1], так что простейшая формулировка «ГЛ – это триболюминесценция» многого не объясняет.

Итак, электризация может привести к излучению, источником которого будут являться газы, содержащиеся в пузырьках; возможны и дополнительные компоненты свечения, которые можно установить только по спектру излучения. В некоторых случаях можно наблюдать светящиеся пузыри непосредственно, см. уникальную конфигурацию свечения на рис. 2.6.3, где на выходе из канала образовался светящийся пузырек. По-видимому, в этот момент канал дросселя уже был загрязнен и жидкость не текла (иначе объяснить, каким образом пузырек удерживался в этой области, невозможно). Необходимо отметить, что менее через минуту после того, как была сделана эта фотография, установка вышла из строя.

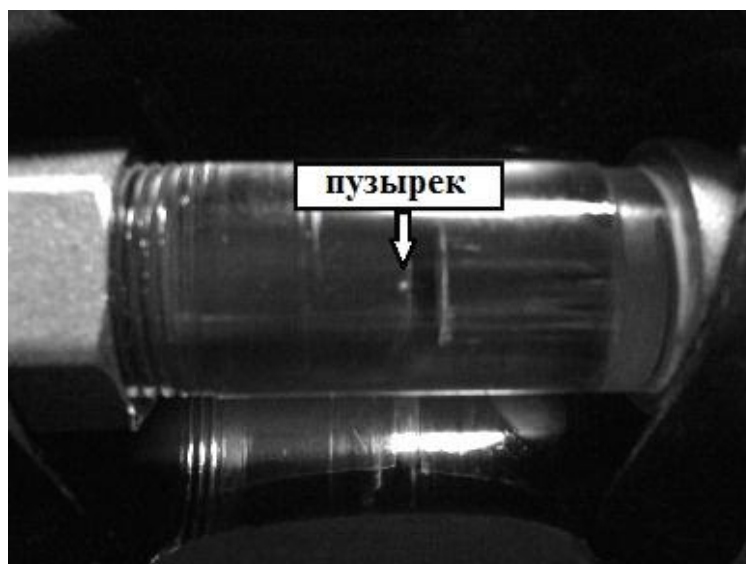


Рис. 2.6.2. Светящийся пузырек, образовавшийся на выходе из узкого канала (жидкость течет справа налево).

Электризация жидкости и газовые разряды в пузырьках – основной механизм, с помощью которого Френкель объяснял явление сонолюминесценции, хотя детали рассматриваемых процессов в работе [35] были, разумеется, другие (так как все же рассматривался несколько иной физический процесс). Следовательно, имеет смысл обратиться и непосредственно к сонолюминесценции, возникающей при акустической кавитации.

2.7. Сонолюминесценция при акустической кавитации

Сонолюминесценция – весьма сложное явление. Не говоря уже о диагностике, даже просто его наблюдение сопряжено со значительными трудностями, так как режимные параметры, при которых, достигается СЛ, точно не известны.

В наших экспериментах СЛ – см. раздел 2.3, где описана экспериментальная установка, – не получилась ни на воде, ни на масле, несмотря на значительный энерговклад в жидкость. Причину неудачи объяснить достаточно сложно; с другой стороны, отсутствие СЛ в масле

крайне примечательно и само по себе приводит к определенным выводам, см. следующую главу.

Однако в наших экспериментах получилась СЛ в глицерине. С точки зрения устоявшейся на сегодняшний день терминологии, данное свечение является многопузырьковой сонолюминесценцией. Фото наиболее типичной картины свечения, которое получается при точной настройке частоты УЗ генератора, показано на рис. 2.7.1.



Рис. 2.7.1. Сонолюминесценция на УЗ волноводе.

Как видно, сугубо по внешним признакам картина свечения полностью удовлетворяет теории Френкеля, что, возможно, свидетельствует об электризации жидкости в двойном электрическом слое вблизи УЗ волновода; этот вопрос рассматривается в следующей главе.

Интересно, что варьируя частоту УЗ генератора, можно добиться других режимов свечения: при отстройке частоты от резонансной, когда УЗ работает в сравнительно опасном режиме нерегулярных биений, область свечения отодвигается внутрь жидкости, см. рис. 2.7.2.

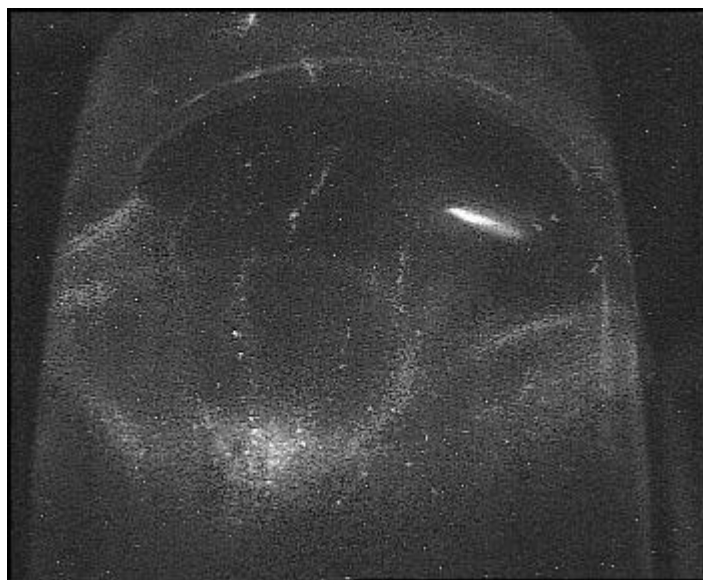


Рис. 2.7.2. Свечение вдали от УЗ волновода.

Светящиеся струи, заметные на рис. 2.7.2, образованы цепочками пузырьков, отходящими от УЗ волновода; в нижней части рисунка эти пузырьки сливаются в светящееся облако. Справа сверху яркий «штрих» – это свечение в каверне, образовавшейся на поверхности УЗ вследствие кавитационной эрозии.

Интересно также, что и в режиме многопузырьковой СЛ можно зарегистрировать одиночный светящийся пузырек, см. рис. 2.7.3.



Рис. 2.7.3. Одиночный светящийся пузырек при многопузырьковой СЛ (слева сверху).

Также интересна картина свечения, показанная на рис. 2.7.4. Здесь УЗ волновод покрыт светящейся сеткой, образованной пузырьками на поверхности УЗ волновода. При внешнем освещении такая сетка показана на рис. 2.7.5.



Рис. 2.7.4. Сетка из светящихся пузырьков на поверхности УЗ волновода.

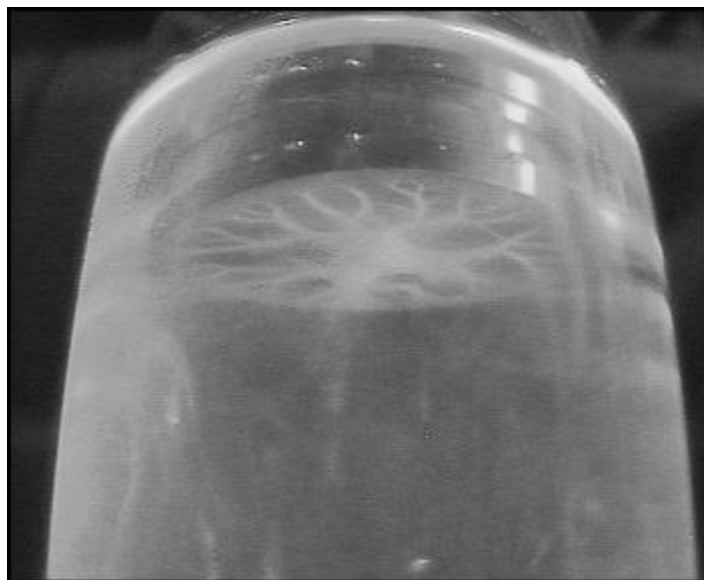


Рис. 2.7.5. Сетка из пузырьков на поверхности УЗ волновода при дневном освещении.

Подобная сетка из пузырьков наблюдалась и в работе других авторов [77]. В наших экспериментах подобный режим получается в начальный момент времени, сразу после включения УЗ генератора. Далее сетка быстро разрушается (за время порядка 10 секунд).

Резюмируя, можно заключить следующее. Ультразвуковая кавитация вызывает свечение жидкости, причем можно добиваться различных режимов свечения. Наиболее важно, что все эти режимы свечения связаны с наличием газовой фазы, в том числе можно наблюдать свечение каверн на поверхности УЗ волновода, излучение сетки пузырей и даже одиночный светящийся пузырек. К сожалению, СЛ – свечение намного более тусклое, чем ГЛ, и продемонстрированные фотографии (на самом деле, кадры из видеосъемки) сняты с выдержкой ~ 1 с, что не позволяет проследить динамику свечения того же одиночного пузырька.

Тем не менее, видно, что, во всяком случае, режим свечения «СЛ вблизи поверхности УЗ волновода» не является единственным. Следовательно, объяснение СЛ может оказаться гораздо сложнее, чем просто свечение ДЭС. В любом случае, электризация при сонолюминесценции заслуживает отдельного изучения, результаты которого будут представлены в следующей главе.

2.8. Регистрация ионизирующих излучений при течении жидкости

В некоторых работах сообщается, что интенсивные механические процессы в жидкости могут вызывать появление ионизирующих излучений (ИИ).

Так, в работе [39] сообщается, что при исследовании гидродинамической люминесценции наблюдалось ионизирующее излучение с мощностью экспозиционной дозы 0.85 мкР/с и энергией квантов излучения 0.3 МэВ .

В серии работ [76, 78–80] сообщается о генерации рентгеновского излучения при быстром течении жидкости как в каналах [78–80], так и при

ударе высокоскоростной струи о преграду [76]. Пример спектра рентгеновского излучения из работы [79] показан на рис. 2.8.1.

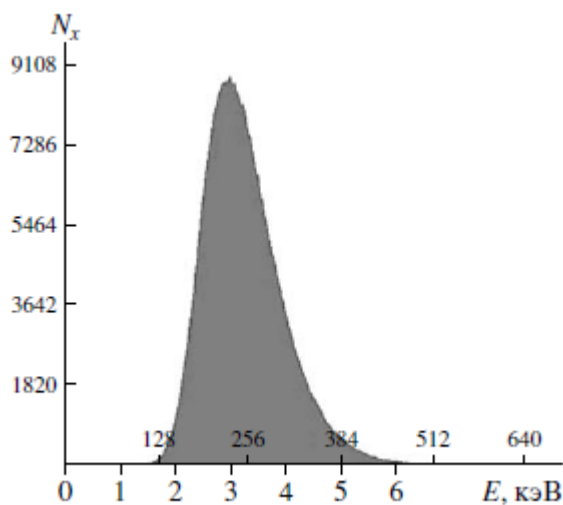


Рис. 2.8.1. Спектр рентгеновского излучения, зарегистрированный при течении жидкости в узком канале [79].

В работе [81] сообщается об излучении, зарегистрированным газоразрядным счетчиком при протекании жидкости сквозь узкий диэлектрический канал, с мощностью дозы 750 мкР/ч.

В серии работ авторов [82–84] сообщается о выходе нейтронов в ходе акустической кавитации (при сонолюминесценции): фактически, в этих работах идет речь о наблюдении слияния ядер дейтерия. Данные результаты не подтверждаются экспериментами других исследователей [85–87]; сами теоретические представления, поддерживающие возможность подобной реакции в схлопывающемся пузыре, критикуются в [88].

Тем не менее, самостоятельное исследование вопроса о наличии ионизирующих излучений представляется необходимым, с учетом того, что

1) электризация жидкости наблюдается и в наших экспериментах – как при течении жидкости в узком канале, так и при акустической кавитации;

2) плазма с довольно энергичными электронами, в принципе, может действительно являться источником ионизирующего излучения – рентгеновского тормозного излучения.

2.9 Отсутствие гамма-излучения при течении жидкости

Результаты [39] свидетельствуют об обнаружении ИИ весьма высокой энергии – 0.3 МэВ – в постановке эксперимента, весьма близкой к нашей, описанной в разделе 2.3. Такое излучение может быть зарегистрировано используемыми нами приборами: дозиметром-радиометром-спектрометром МКС-15ЭЦ со сцинтилляционным блоком детектирования СБДГ-02 (рабочий диапазон которого составляет от 60 кэВ до 3 МэВ) и спектрометром МКСП-01 со сцинтилляционным блоком детектирования БДЕГ-63 (рабочий диапазон от 100 кэВ до 3 МэВ).

Измеренные с помощью МКС-15ЭЦ значения мощности эквивалентной дозы составили:

- фоновое значение: 0.156 ± 0.010 мкЗв/ч;
- для гидролюминесценции: 0.156 ± 0.006 мкЗв/ч.

Как видим, мощность дозы ИИ при ГЛ совпадает с фоновым значением. Таким образом, данные измерения не подтверждают генерацию ИИ при гидролюминесценции. С другой стороны, из практики регистрации ИИ хорошо известно, что подобные «интегральные» измерения не могут дать окончательного ответа в случае достаточно слабых доз ввиду значительной инструментальной погрешности. Необходим спектральный анализ, который мог бы, например, выявить линии, соответствующие определенным радиоактивным изотопам.

На рис. 2.9.1 представлены спектры гамма-излучения, измеренные с помощью сцинтилляционного спектрометра МКС-15ЭЦ (показано усреднение по четырем спектрам, время накопления одного спектра составляет 30 с: МКС-15ЭЦ способен хранить в памяти именно четыре спектра). На рис. 2.9.2 представлены спектры гамма-излучения, измеренные с помощью спектрометра МКСП-01 (время накопления каждого спектра 300 с).

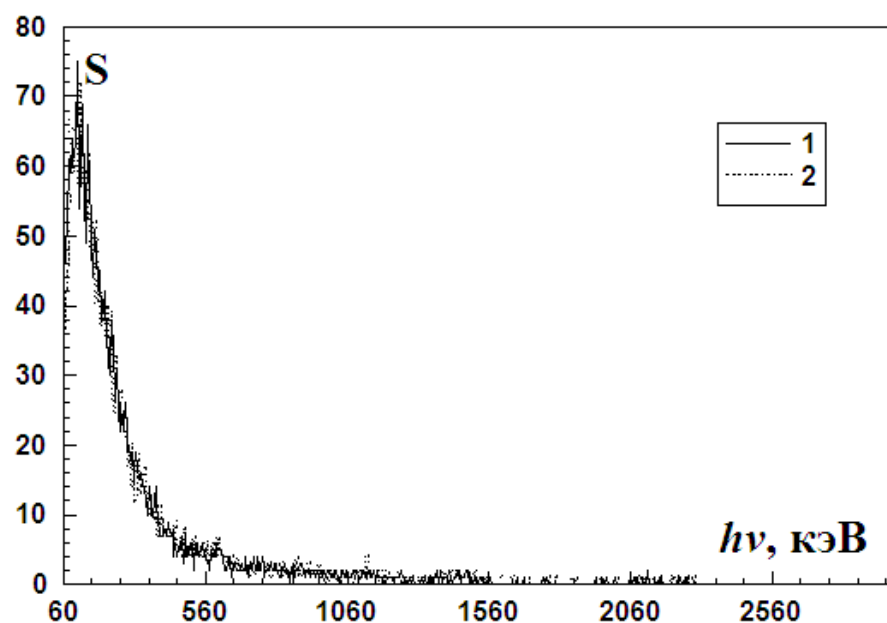


Рис. 2.9.1. Спектры гамма-излучения: 1 – спектр при гидролюминесценции, 2 – фоновый спектр. Измерения с помощью МКС-15ЭЦ.

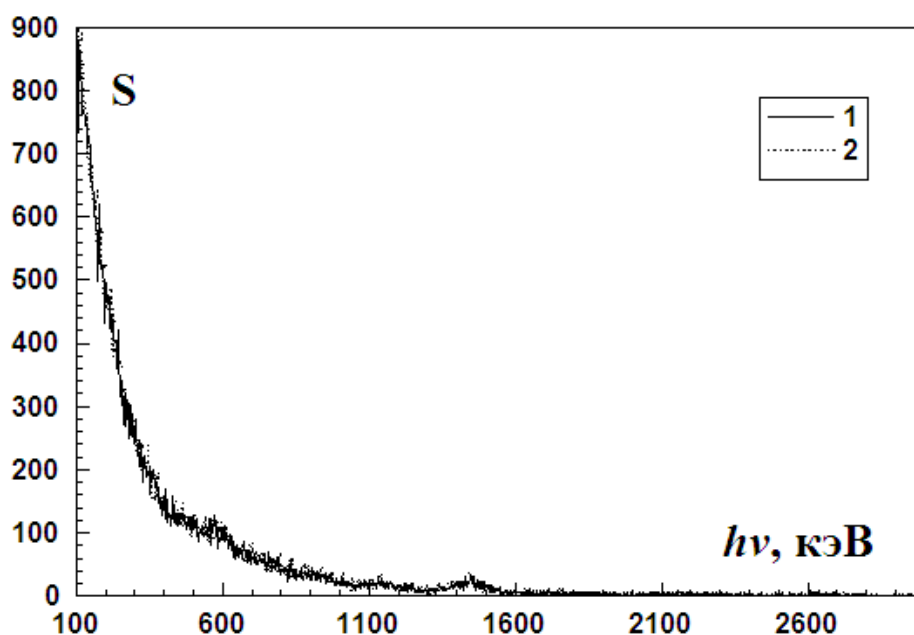


Рис. 2.9.2. Спектры гамма-излучения: 1 – спектр при гидролюминесценции, 2 – фоновый спектр. Измерения с помощью МКСП-01

Таким образом, и спектральные измерения гамма-излучения ничего не дали – спектр при ГЛ соответствует фоновому. Следовательно, мы можем

заключить, что в исследуемом энергетическом диапазоне – от ~ 100 кэВ до 3 МэВ – ионизирующее излучение в наших экспериментах отсутствует.

2.10. Наблюдение рентгеновских спектров в экспериментах по исследованию течения жидкости

Как отмечалось выше в разделе 2.8, в некоторых экспериментах по исследованию ГЛ наблюдаются рентгеновские спектры, один из которых изображен на рис. 2.8.1. Поэтому интерес к возможному наблюдению подобного явления в наших экспериментах легко объясним.

Нами использовался спектрометр СЕР-1КП с полупроводниковым блоком детектирования рентгеновского излучения БДЕР-КИ-11К, рабочий диапазон от ~ 1 кэВ до ~ 70 кэВ.

В экспериментах как по исследованию течения в узких каналах (рис. 2.10.1), так и при изучении акустической кавитации (рис. 2.10.2) СЕР-1КП регистрировал сигналы, которые, на первый взгляд, однозначно свидетельствовали о наличии рентгеновского излучения, исходящего из рабочего участка. В качестве примера, на рис. 2.10.3 показаны рентгеновские спектры, полученные в схеме, показанной на рис. 2.10.5.

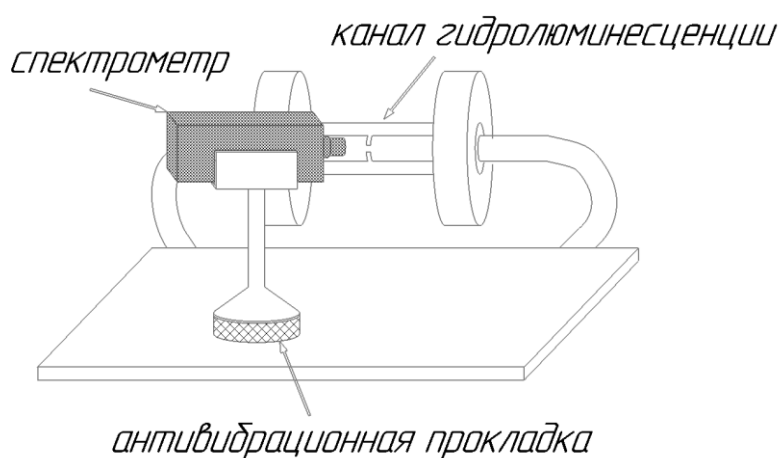


Рис. 2.10.1. Схема регистрации ИИ при течении жидкости в канале. Первоначально виброгасящая прокладка отсутствовала.

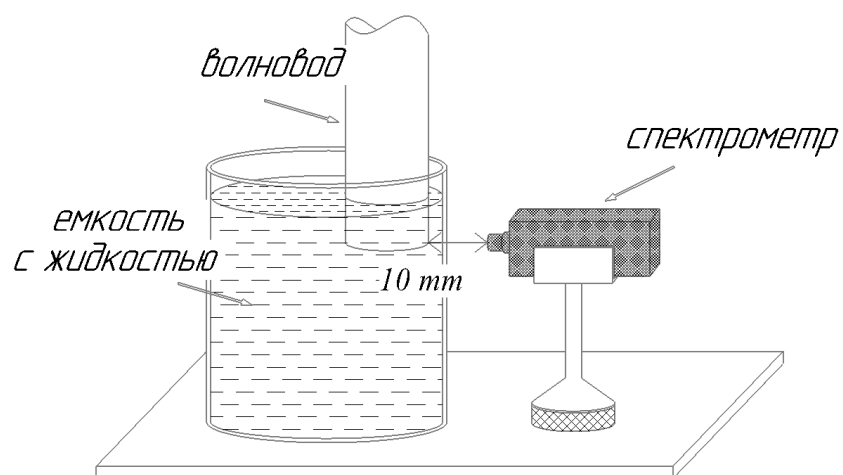


Рис. 2.10.2. Схема регистрации ИИ при акустической кавитации. В сосуде находится глицерин.

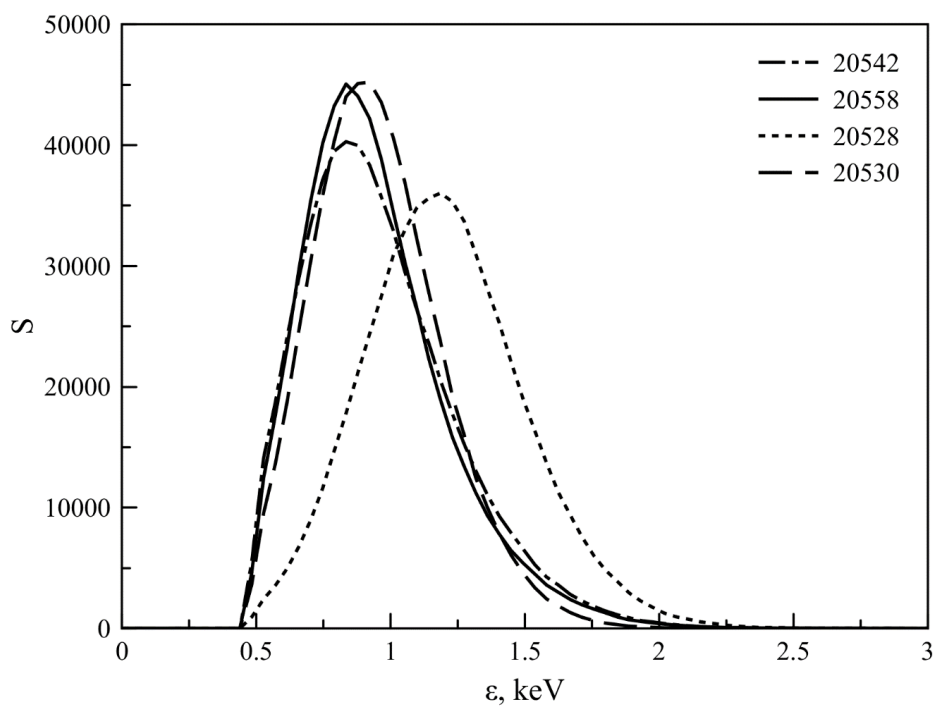


Рис. 2.10.3. Спектры рентгеновского излучения, полученные при акустической кавитации, сопровождавшейся СЛ. В подписях указана частота работы УЗ генератора в Гц.

Как видно из рис. 2.10.3, мы регистрируем сигнал, аналогичный изображенному на рис. 2.8.1. Казалось бы, отсюда должен следовать неоспоримый вывод о том, что жидкость при механическом воздействии на нее является источником рентгеновского излучения с энергией ~ 1 кэВ.

Тем не менее, приведенные выше результаты ошибочны, и сигнал выдаваемый спектрометром вблизи нижнего его порога чувствительности, на самом деле имеет совершенно другую причину.

О ложности сигнала намекает, прежде всего, количество зарегистрированных импульсов: за 30 секунд регистрируется $\sim 6 \cdot 10^5$ импульсов во всем диапазоне, т.е. $\sim 2 \cdot 10^4$ импульса в секунду при рабочей частоте УЗ генератора ~ 20 кГц. С одной стороны, это может быть простым совпадением. Однако имеется и более весомый фактор: обращает на себя форма регистрируемого сигнала. На рис. 2.10.4 приведены сигналы от рабочего участка, изображенного на рис. 2.10.2, а также, для сравнения, сигнал от источника Cs-137 (регистрировались гамма-кванты с энергией 32 кэВ, соответствующие рабочему диапазону детектора).

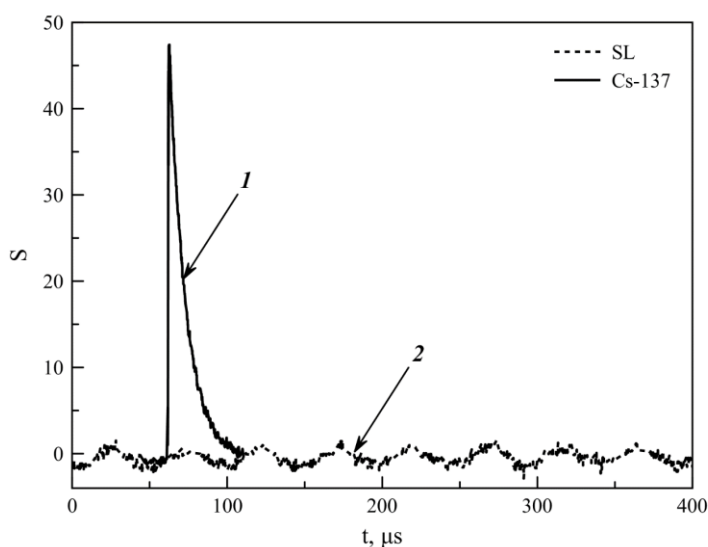


Рис. 2.10.4. Сигналы, регистрируемые спектрометром от источника ^{137}Cs (кривая 1) и от рабочего участка (кривая 2).

Сигналы, как мы видим, качественно отличаются. Если от настоящего источника ИИ регистрируются отдельные сигналы, то от рабочего участка исходит некий периодический сигнал с частотой, соответствующей частоте работы УЗ генератора.

Контрольный эксперимент заключался в удалении жидкости из сосуда в схеме, изображенной на рис. 2.10.2, т.е. УЗ волновод был опущен в пустую емкость. При этом спектрометр также выдавал некие спектры (рис. 2.10.5), аналогичные показанным на рис. 2.10.3.

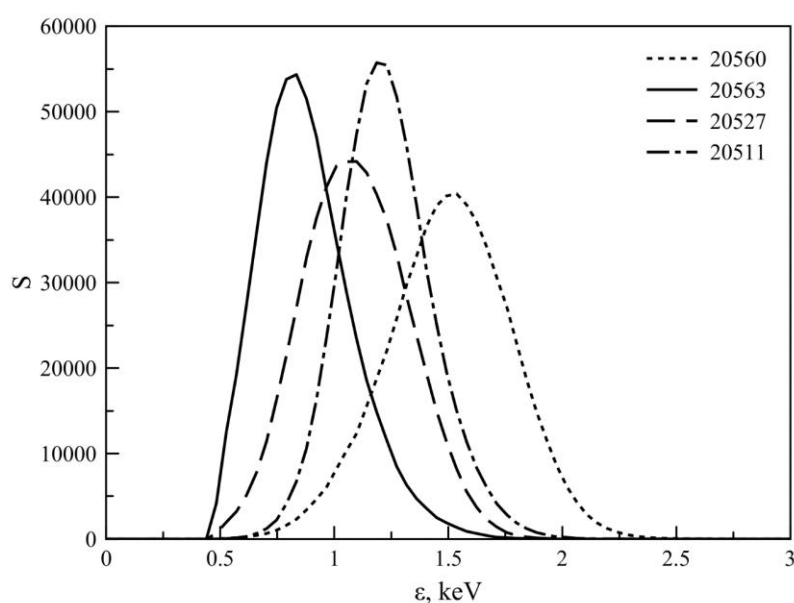


Рис. 2.10.5. Спектры, получаемые при пустом сосуде. Цифры в подписях – частота УЗ генератора.

В исследованиях течения жидкости в узком канале, при помещении спектрометра на виброгасящую прокладку, как это показано на рис. 2.10.1, всякие «спектры» исчезали вовсе.

Таким образом, регистрируемый в наших экспериментах «рентгеновский спектр» на самом деле имеет механическое (акустическое) происхождение. Настоящих же рентгеновских спектров, вызванных гидродинамическими эффектами, нам зарегистрировать не удалось, хотя, по-прежнему, с

теоретической точки зрения, наличие рентгеновского излучения в таких условиях исключать нельзя.

2.11. Выводы

В данной главе описаны экспериментальные установки, используемые для получения результатов по люминесценции жидкостей в различных условиях: при течении их в узких каналах и при акустической кавитации.

Продемонстрирован объект излучения, т.е. наблюдаемые в различных условиях картины свечения. Предварительно, можно заключить, что гидродинамическая люминесценция является следствием электрокинетических эффектов, однако для более четкого вывода необходим спектроскопический анализ. Наблюдаемая картина СЛ не вполне соответствует представлениям об излучении ДЭС вблизи УЗ волновода, однако и не исключает наличия каких-либо электрических эффектов и здесь. Аналогично ГЛ, здесь также нужны дополнительные исследования, результаты которых будут представлены в следующей главе.

Также в данной главе рассмотрен вопрос о регистрации ионизирующих излучений в подобных экспериментах: в кавитирующей жидкости и при протекании ее сквозь узкий канал. Если с теоретической точки зрения ожидать подобных явлений можно, то в наших экспериментах ни рентгеновское, ни гамма-излучение не зарегистрировано.

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ ЖИДКОСТИ И ПУЗЫРЬКОВАЯ ПЛАЗМА

3.1. Плазма, возникающая при течении воды в узком канале

3.1.1. Общее описание спектра гидродинамической люминесценции воды

Эксперименты проводились на установке, описанной в разделе 2.2. В качестве рабочей жидкости в обсуждаемых здесь экспериментах использовалась вода. Для более разносторонней диагностики параметров плазмы, возникающей при трении жидкости о стенки канала, в рабочий тракт добавлялся аргон под давлением 5–6 атмосфер. Анализ излучения аргоновой компоненты помог оценить электронную температуру (но не более того), а также степень равновесности, которая достигается в исследуемой плазме.

Спектр гидродинамической люминесценции воды, насыщенной аргоном, показан на рис. 3.1.1; в данном случае рабочий участок выполнен из кварца и, таким образом, нет необходимости использовать какие-либо расчетные методики, корректирующие спектр с целью учета поглощения излучения в стенках канала.

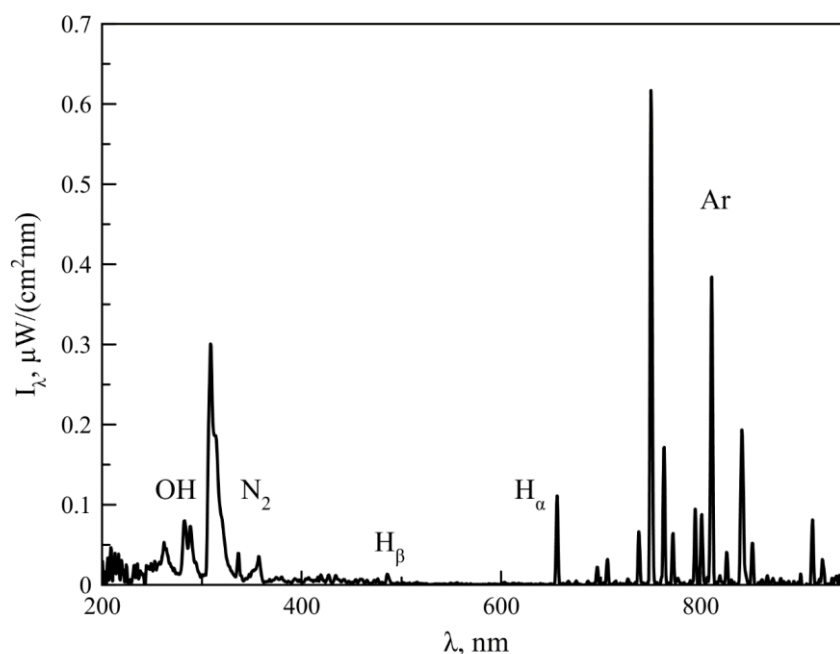


Рис. 3.1.1. Общий вид спектр ГЛ воды с добавлением аргона

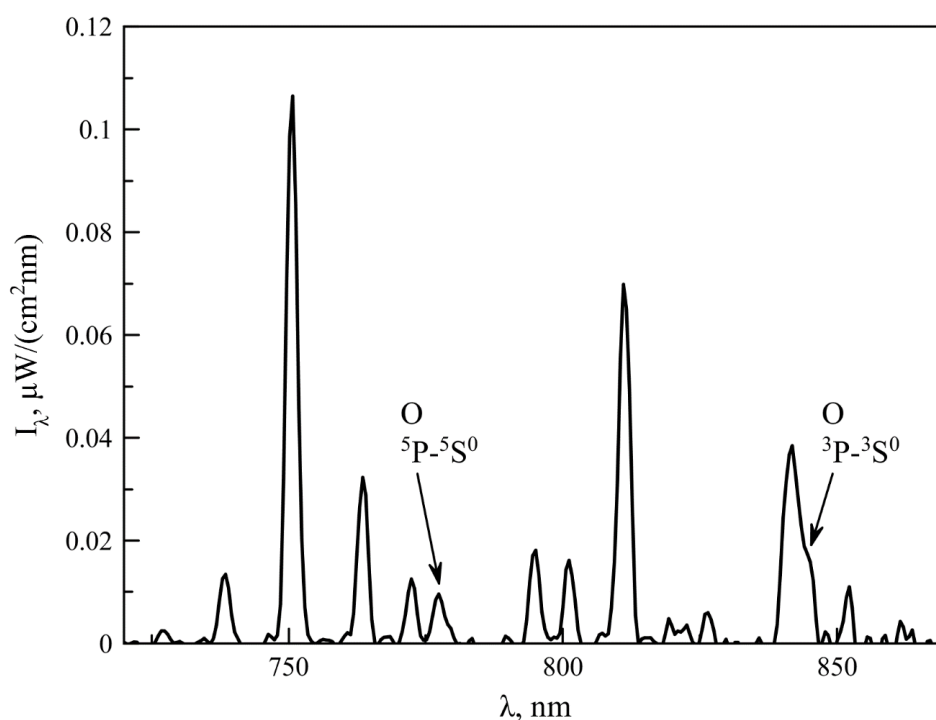


Рис 3.1.2. Линии атомарного кислорода, наблюдаемые в спектре ГЛ воды. Линия излучения кислорода на длине волны 844.6 нм частично перекрывается с линией излучения аргона на 842.5 нм.

Спектр содержит следующие компоненты:

- 1) Полосы излучения второй положительной серии азота (переход $C^3\Pi - B^3\Pi$).
- 2) Полосы гидроксила ОН (переход $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$).
- 3) Линии атомарного водорода.
- 4) Линии атомарного аргона.

Таким образом, мы имеем дело с довольно обычным объектом исследования: плазма, содержащая смесь аргона со всеми или некоторыми из перечисленных компонентов, является достаточно распространенным объектом диагностики: можно отметить, например, работы [89–97]. Кинетика плазмы, содержащей смеси различных газов с аргоном, рассматривается в работах [98–1023], однако нас интересуют прежде всего экспериментальные, а не расчетные результаты.

Присутствие в спектре ГЛ воды полос молекулярного азота обусловлено воздухом, содержащемся в гидродинамическом тракте. При дополнительной подкачке в тракт воздуха в спектре идентифицировались также линии атомарного кислорода (см. рис. 3.1.2); в обычных условиях (т.е. без дополнительных усилий) линии О выражены гораздо слабее, поэтому для количественной диагностики физических параметров плазмы линии кислорода не используются.

Наличие в спектре линий водорода и полос гидроксила однозначно свидетельствует о протекании в рабочем участке реакции диссоциации воды



Относительная интенсивность излучения продуктов диссоциации воды и второй положительной серии азота меняется по длине рабочего участка. В специально изготовленном более протяженном участке были измерены спектры, показанные на рис. 3.1.3а–в. На входе в канал преобладает свечение водорода и гидроксила, что свидетельствует о более интенсивной диссоциации воды в данной зоне. Далее интенсивность свечения продуктов диссоциации уменьшается, и доминирует уже свечение азота.

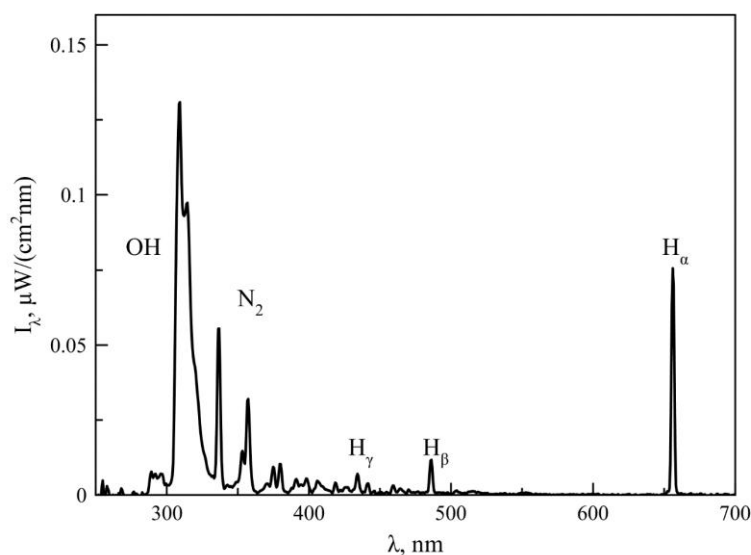


Рис. 3.1.3а. Спектр гидродинамической люминесценции на входе в рабочий участок.

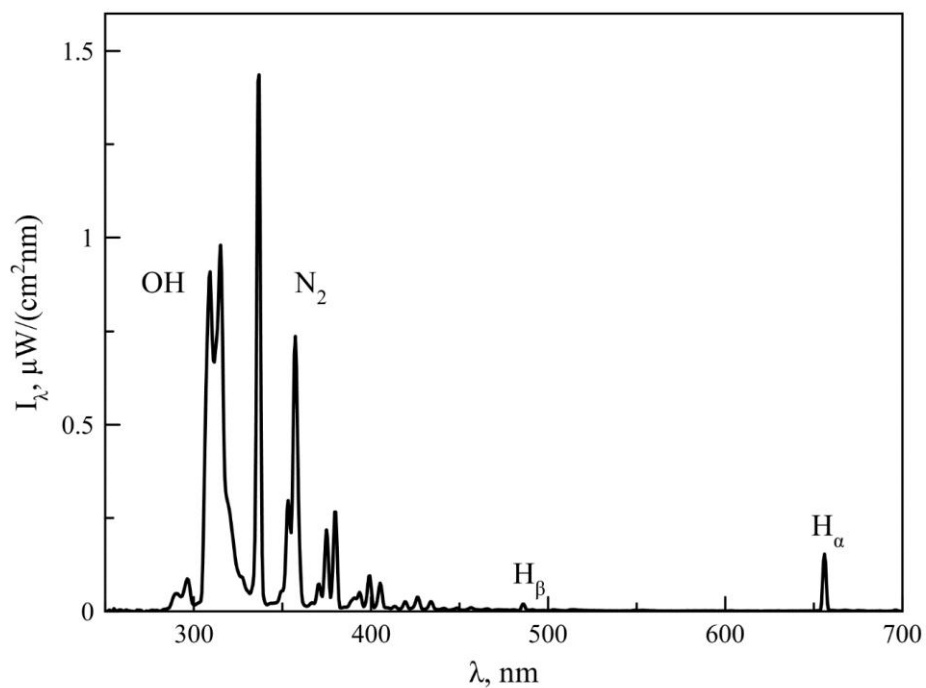


Рис. 3.1.3б. Спектр гидродинамической люминесценции в центре рабочего участка.

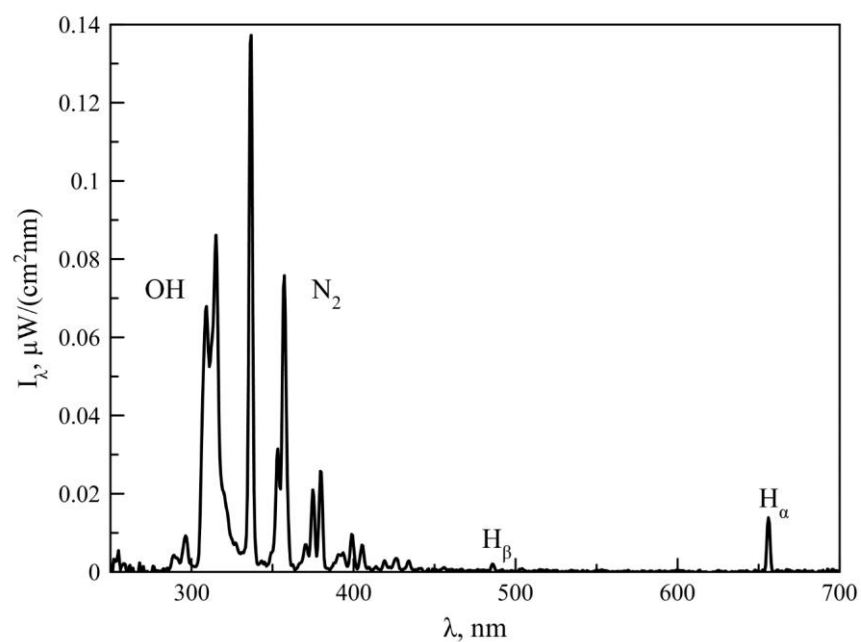


Рис. 3.1.3в. Спектр гидродинамической люминесценции на выходе из рабочего участка.

Как видно из рис.3.1.3, относительная интенсивность излучения различных компонентов плазмы в разных частях канала существенно различна.

Особенно это касается излучения молекулярного азота (из содержащихся в воде пузырьков воздуха): в центре канала, где электризация вследствие трибозффектов проявилась уже в достаточной степени и, таким образом, появилось достаточное количество электронов, способных возбуждать азот, свечение второй положительной серии N_2 более интенсивно.

В целом, исследуемый объект – небольшой участок канала, заполненный жидкостью со сравнительно слабо излучающими пузырьками – является не столь удобным объектом исследования, как, например, дуговая плазма в плазмотроне, стабилизированном стенками. Интенсивность свечения достаточно мала, и повысить ее существенно в рабочем диапазоне давлений не получается: интенсивность излучения полос гидроксила и линий азота и аргона при изменении давления воды на входе в участок от 50 атм до 130 атм увеличивается менее чем в два раза. Относительный вклад шумов, таким образом, довольно велик, что накладывает отпечаток на точность результатов, которые можно извлечь из спектроскопических исследований. Однако и в нашем случае можно по крайней мере оценить основные параметры излучающей среды.

3.1.2. Анализ атомарный линий: оценка температуры возбуждения атомов

Вопрос о том, можно ли считать модуль T_e больцмановского распределения по энергетическим уровням возбужденных состояний

$$n = n_0 \frac{g}{Z} \exp\left(-\frac{E}{kT_e}\right) \quad (3.1.2)$$

электронной температурой, является дискуссионным [95,104,105]. В случаях отклонения распределений частиц (электронов или атомов) от равновесных параметр T_e описывает только «хвост» распределения электронов, ответственный за возбуждение атомных уровней, поэтому в общем случае

более корректно интерпретировать параметр T_e лишь как температуру возбуждения атомарных уровней, хотя эта величина может являться и некоторой оценкой электронной температуры. Ниже мы обсудим подробнее, насколько наблюдаемое распределение по заселенности уровней соответствует равновесному, пока же мы попробуем использовать «аргоновый термометр» непосредственно для оценки температуры, пусть и с большой погрешностью.

Для поиска T_e применялся метод относительных интенсивностей, согласно которому температура определяется как коэффициент пропорциональности в зависимости

$$y_i = \frac{x_i}{T}. \quad (3.1.3)$$

где $x_i = \frac{E'' - E'}{k}$, $y_i = \ln \frac{I' \lambda' A'' g''}{I'' \lambda'' A' g'}$, E и g – энергия и статистический вес верхнего уровня соответственно, λ – длина волны излучаемого фотона, A – вероятность перехода, I – измеряемая спектральная интенсивность излучения; индекс « i » обозначает все возможные сочетания различных переходов, обозначаемых одним и двумя штрихами.

Температура определялась с помощью МНК-аппроксимации зависимости $y(x)$. Разброс точек относительно аппроксимирующей прямой в конечном итоге определяет погрешность найденного значения температуры и, помимо инструментальных ошибок, иллюстрирует также соответствие распределения атомов по возбужденным уровням распределению Больцмана.

Зависимость $y(x)$ для измеренного спектра гидролюминесценции показана на рис. 3.1.4. Как видно, пузырьковая плазма, образующаяся при трении жидкости о стенки канала, оказывается достаточно неудобным объектом для диагностики подобного рода; ошибка определения температуры аргона в люминесцирующей жидкости существенно выше, чем

в дуговой плазме. Для спектра, изображенного на рис. 3.1.1, метод наименьших квадратов дает оценку температуры

$$T_e = 10000 \pm 2500 \text{ К.} \quad (3.1.4)$$

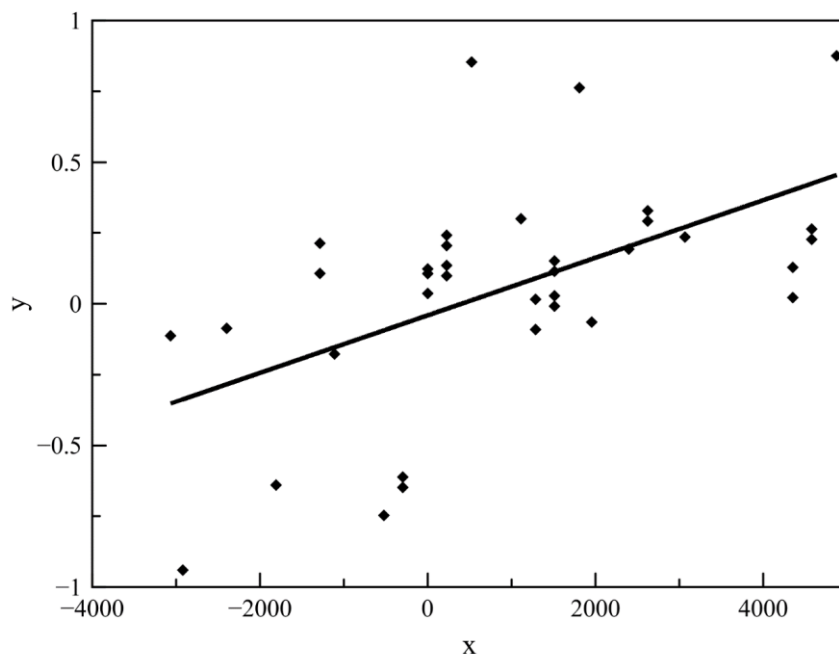


Рис. 3.1.4. Массив экспериментальных данных для определения электронной температуры при гидродинамической люминесценции. Тангенс угла наклона прямой, аппроксимирующей экспериментальные точки, равен обратной электронной температуре.

В коридор значений, указанный в (3.1.4) и полученный по изображенному на рис. (3.1.3) спектру, укладываются средние 28 значений температуры, определенных нами по 34 аргоновым спектрам, снятым в различных экспериментах. Для остальных шести спектров коридоры погрешностей температуры, полученные в этих опытах, пересекаются с коридором погрешности (3.1.4). Подчеркнем, что исследования производились при различных давлениях жидкости (см. табл. 2.6.1); следовательно, наши эксперименты не могут подтвердить простые априорные соображения о том, что при увеличении давления жидкости температура в пузырьках должна вырасти вследствие увеличения интенсивности диссипативных процессов: в

пределах экспериментальной погрешности судить об этом не представляется возможным.

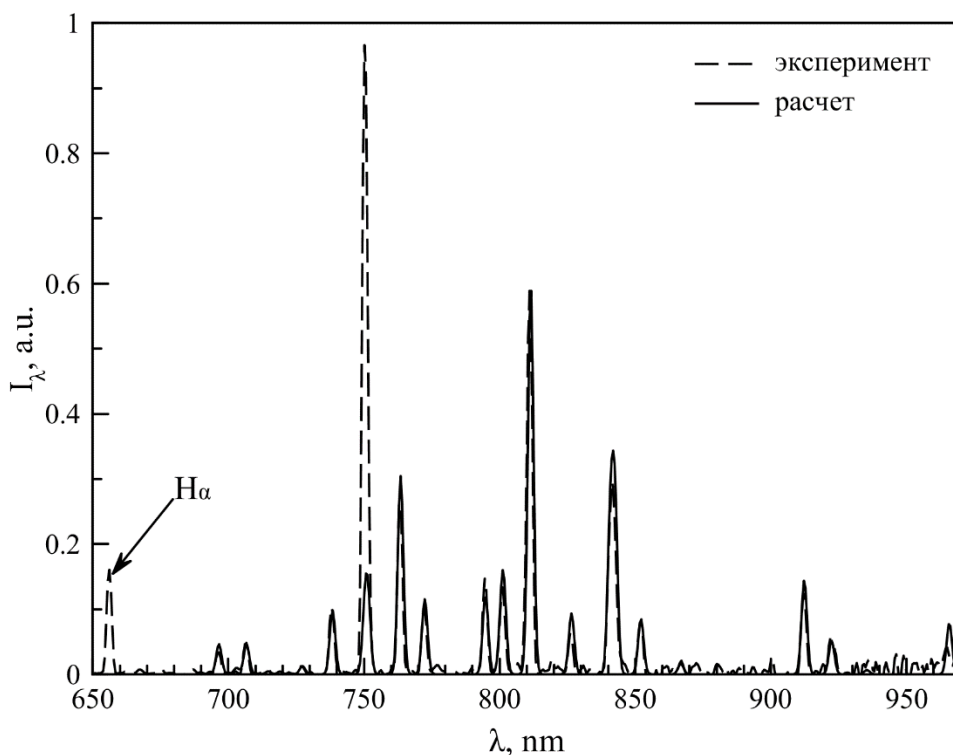


Рис. 3.1.5. Экспериментальный и расчетный (для $T_e = 10^4$ К) спектры излучения аргона при ГЛ воды.

На рис. 3.1.5 показан расчетный и экспериментальный спектр аргона. В данном случае доминирует аппаратное уширение спектрометра (параметр ПШПВ равен 2.4 нм, что примерно на порядок превышает уширение излучаемых линий за счет физических процессов); расчетный спектр получен в предположении о нормальном распределении энергии по длинам волн в каждой линии, или, иными словами, при допущении, что аппаратное уширение спектрометра описывается гауссовой кривой. Как видно из рис. 3.1.5, расчет неплохо описывает слившиеся вследствие уширения линии аргона на длинах волн 772, 801 и 842 нм, что свидетельствует в пользу выбранной модели.

Резкое расхождение экспериментального и расчетного спектров на длине волны 751 нм заслуживает особого обсуждения, которое будет приведено ниже в отдельном разделе. Чтобы не оставлять здесь без комментариев явные особенности сравниваемых спектров, мы лишь обратим внимание, что наиболее интенсивный пик расчетного спектра (т.е. для равновесной плазмы) приходится на длину волны 811 нм, однако в экспериментальном спектре наибольшая интенсивность оказывается на длине волны ~751 нм. На данной длине волны (751 нм) отсутствует излучение каких-либо распространенных элементов за исключением железа, однако, во-первых, наличие в рабочем тракте железа маловероятно, во-вторых, если бы присутствовавшие в рабочем участке атомы железа были возбуждены, в зарегистрированном спектре наблюдалось бы много линий Fe.

Похожие особенности встречались ранее в работах, посвященных диагностике плазмы смеси аргона с другими газами. В работах [91,95] подобное явление наблюдается, но подробно не обсуждается. В работе [96] приводится спектр Ar с наиболее интенсивной линией на 751 нм; данный факт объясняется наложением линии атомарного хлора (видимо, имеется в виду линия 749 нм). В работе [92] также наблюдается существенно неравновесный спектр аргона в смеси с метаном и ацетиленом с наиболее яркими линиями на длинах волн менее 800 нм.

Можно предположить, что в нашем случае весьма высокая интенсивность спектральных линий аргона на длине волны 751 нм, где сливаются две линии 750.4 и 751.5 нм, обусловлена перезаселенностью одного из уровней атомов Ar: либо $3s^2 3p^5(^2P_{1/2}^0)4p$, соответствующего переходу с излучением на длине волны 750.4 нм, либо уровня $3s^2 3p^5(^2P_{3/2}^0)4p$, высвечивающегося на длине волны 751.5 нм. Изначально можно предполагать, что подобное перезаселение может быть вызвано либо реакцией диссоциативной рекомбинации



в результате которой образуются возбужденные атомы аргона [21, 22], либо в результате трехчастичной рекомбинации ионов водорода, когда в роли третьей частицы выступает атом аргона. В любом случае, «аномальную» высоту пика, наблюдаемого в спектре на длине волны 751 нм, по всей видимости, можно объяснить увеличенной интенсивностью линии 750.4 нм, обусловленной перезаселением уровня $3s^2 3p^5(^2P_{1/2}^0)4p$. Вероятность перезаселения уровней с заметно меньшими энергиями возбуждения (например, энергия уровня $3s^2 3p^5(^2P_{3/2}^0)4p$ равна 13.27 эВ) представляется невысокой (так как в этом случае необходимо передать гораздо большую кинетическую энергию продуктам реакции рекомбинации), но все же отнюдь не нулевой. Можно предположить, что именно взаимодействие аргона с водородом во многом ответственно за неравновесность наблюдаемого распределения аргона по возбужденным уровням.

Как и рис. 3.1.4, рис. 3.1.5 на самом деле иллюстрирует утверждение о плохом соответствии возбужденных уровней аргона распределению Больцмана. Излучающая плазма слишком неравновесна, чтобы можно было сделать точный расчет ее параметров, пользуясь общеизвестными методами, применимыми, строго говоря, лишь в случае полного термического равновесия. Однако, по крайней мере, мы оказались в состоянии сделать оценку температуры возбуждения электронных уровней аргона; далее мы обсудим степень неравновесности плазмы подробнее.

3.1.3. Анализ молекулярных полос: определение колебательной и вращательной температуры газа

Азот N₂

Анализируемый спектр ГЛ воды содержит полосы колебательно-вращательных переходов 2⁺-системы азота N₂. Отметим, что на спектре ГЛ

воды не заметны полосы переходов 1^- -системы иона азота N_2^+ , что говорит о меньших энергиях электронов в данном случае (по сравнению со спектром гидродинамической люминесценции масла; см. ниже).

Вторая положительная серия азота весьма удобна для диагностики таких важных параметров газа, как его колебательная и вращательная температура. Предполагая больцмановское распределение молекул по возбужденным состояниям – как колебательным, так и вращательным, – интенсивность линии колебательно-вращательного перехода можно выразить как

$$I_{v'v''}^{J'J''} = C \frac{R^{J'J''} q_{v'v''}}{\lambda^4} \exp\left(-\frac{E_v}{kT_v}\right) \exp\left(-\frac{E_r}{kT_r}\right), \quad (3.1.6)$$

где $R^{J'J''}$ – факторы Хенля–Лондона вращательного перехода, $q_{v'v''}$ – фактор Франка–Кондона колебательного перехода; E и T – энергия и температура; индексы ' v ' и ' r ' относятся к колебательному и вращательному переходу соответственно, параметр C включает в себя константы, угловой коэффициент, а также концентрацию частиц, несущественную в нашем относительном методе определения температур.

Как обсуждалось выше, предполагается гауссово уширение излучаемых линий. Полученный таким образом расчетный спектр сравнивался с экспериментальным, и путем минимизации невязки между ними определялась колебательная и вращательная температуры газа. Факторы Хенля–Лондона брались из [74], факторы Франка–Кондона – из [75].

На рис. 3.1.6 показаны расчетный и экспериментальный спектры излучения среды в диапазоне 300 – 430 нм, в области полной прозрачности кварцевых стенок рабочего участка. На спектре ясно различимы полосы второй положительной серии азота, а также весьма яркая полоса ОН, образованная вращательными переходами колебательного перехода ($n-n$), в первую очередь – перехода ($0-0$).

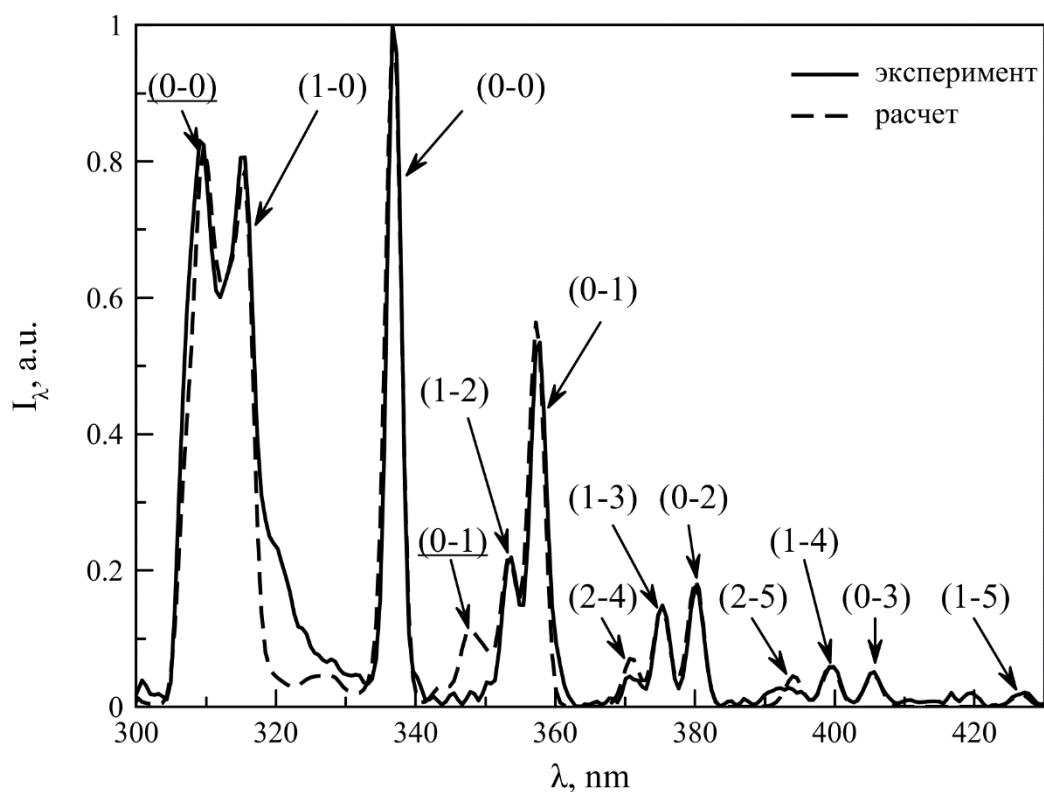


Рис. 3.1.6. Экспериментальный спектр ГЛ воды и расчетный спектр гидроксила ОН (колебательные переходы подчеркнуты) и второй положительной серии азота N_2 .

Наилучшего совпадения расчетного и экспериментального спектров 2^+ -серии азота можно добиться при колебательной и вращательной температурах азота

$$T_v = 4500 \text{ K}, T_r = 300 \text{ K}. \quad (3.1.7)$$

Вычисляя в зависимости от T_v и T_r невязки от между расчетным и экспериментальным спектрами и задавая погрешность вычисления самой невязки $\sim 5\%$ (уровень наблюдаемых шумов на экспериментальном спектре), можно оценить погрешность указанных в (3.1.7) значений примерно в 10% . Разумеется, данное значение не претендует на точное значение погрешности, а скорее показывает общий уровень неопределенности полученных температур.

Принимая достаточно очевидную гипотезу о том, что в данных условиях энергия получается электронами во внешнем поле и затем передается атомам

и молекулам, можно сделать вывод о том, что газовая температура (температура поступательных степеней свободы тяжелых частиц – атомов и молекул газа), оценкой сверху которой является вращательная температура, оказывается комнатной. Такой вывод можно сделать на основании данных по азотной серии.

Гидроксил ОН

Расчет спектров гидроксила производился в предположении отсутствия взаимодействия между колебательными и вращательными уровнями и, следовательно, являлся весьма приближенным, так как для гидроксила данное взаимодействие существенно [106,107]. Кроме того (а отчасти – вследствие того), в литературе встречаются различные данные относительно факторов Франка–Кондона для молекулы ОН; в частности, для перехода (0–1) факторы Франка–Кондона в источниках [75,108,109] отличаются в разы. Тем не менее, даже оценочный расчет позволяет получить достаточно интересные результаты относительно параметров молекулы ОН.

Спектр колебательно-вращательных полос ОН демонстрирует существенную неравновесность. На экспериментальном спектре неразличима полоса колебательного перехода (0–1); вращательная температура, описывающая уровни перехода (0–0), существенно различается для уровней с различной энергией. Если для описания вращательных уровней с низкими энергиями возбуждения наилучшим образом подходит температура $T_r^{ОН} = 300 \text{ K}$ (как на приведенном на рис. 3.1.6 спектре), то для описания «хвоста» полосы (0–0) (радикально несовпадающая с расчетом часть экспериментального спектра, показанная на рис. 3.1.6) требуется заложить в расчет вращательную температуру $\sim 10^4 \text{ K}$.

На этом результате следует чуть остановиться подробнее, так как отсюда может следовать, что газовая температура внутри пузыря способна достигать нескольких тысяч градусов, что радикально противоречит предыдущим

выводам. Следует также отметить, что температурная диагностика по гидроксилу иногда применяется и в исследованиях сонолюминесценции [110,111], то есть является основанием для заключения о высоких температурах в пузырьках.

На самом же деле, наблюдаемая нами ситуация, когда для описания спектра излучения гидроксила требуются различные температуры (обычно – две) для различных вращательных уровней, достаточно типична для газовых разрядов в присутствии водяного пара [95,112–114]. Физические причины подобного явления обсуждались еще в старой работе [112]: по-видимому, молекула гидроксила приобретает заметное вращение еще при своем образовании, то есть при отрыве атома водорода от молекулы гидроксила в молекуле воды.

3.1.4. Анализ неравновесной заселенности уровней аргона в плазме

Определение заселенности уровней атомарного газа, и в частности аргона, – конечно, распространенная задача; см., например, [93,97]. Однако выяснение особенностей распределения атомов по энергиям не только интересно само по себе, но и способно прояснить физические условия в исследуемой среде – в газовом пузырьке внутри жидкости, наэлектризованной вследствие трения. Поэтому для нас подобный анализ важен особенно.

Число атомов возбужденных атомов, находящихся на данном энергетическом уровне E_i , далеко не всегда подчиняется больцмановскому распределению

$$n_i = n_0 \frac{g_i}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right); \quad (3.1.8)$$

где g_i – статистический вес уровня, Z – статистическая сумма. В общем случае, полное равновесие – скорее исключение, чем правило; даже в плазме

электрической дуги при температуре $\sim 10^4$ К отклонения от (3.1.8) могут быть значительными, поэтому ничего необычного в результатах, описанных в п. 3.1.2, нет. Определенная трудность заключается в том, каким образом следует эти результаты описать и какую полезную информацию о состоянии плазмы можно из этих результатов извлечь.

С теоретической точки зрения, описание динамики заселенности уровней – весьма сложная задача, которая может решаться при помощи разнообразного теоретического аппарата. Самым распространенным подходом, вероятно, следует считать диффузионное приближение, описывающее динамику электронов как диффузию в пространстве энергий с помощью уравнения Фоккера–Планка [115]. Результаты этой теории, как правило, находятся в неплохом соответствии с экспериментальными данными, и некоторые наши результаты, обсуждаемые далее, также могут быть интерпретированы в этом ключе.

Для начала попытаемся определить заселенность уровней атомов аргона по результатам эмиссионной спектроскопии, представленным выше. Интенсивность линии определяется как

$$I_{ik} = A_{ik} n_i \frac{hc}{\lambda_{ik}}, \quad (3.1.9)$$

где A_{ik} – вероятность перехода $i \rightarrow k$, n_i – число атомов на i -м уровне, hc / λ_{ik} – энергия фотона, испускаемого при таком переходе.

С помощью измеренных интенсивностей линий мы будем определять следующую величину

$$N_i = \frac{I_{ik}}{A_{ik} g_i (hc / \lambda_{ik})}, \quad (3.1.10)$$

для удобства интерпретации поделив n_i еще на статистический вес уровня: в случае равновесного распределения по энергиям можно было бы ожидать простой зависимости

$$N_i \sim \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \quad (3.1.11)$$

В этих формулах полагается, что выход фотонов равен единице: точное определение этой величины – весьма сложная задача [97], и вклад реабсорбции излучения здесь учитывается среди прочих факторов как погрешность метода: далее заселенность каждого уровня будет определяться по двум линиям, что позволит оценить ошибку определения N_i . Кроме того, 1) размеры излучающих газовых полостей весьма малы (менее диаметра канала, т.е. менее 1 мм), что, в принципе, уменьшает ожидаемый вклад реабсорбции; 2) размеры излучающих полостей в точности неизвестны, что не позволяет использовать для выхода фотонов обычно используемые в таких случаях оценочные соотношения. Таким образом, повторимся, реабсорбция излучения является для наших расчетов фактором неопределенности.

Для анализа следует взять достаточно яркие и по возможности неперекрывающиеся линии (или перекрывающиеся с существенно более слабыми линиями); последнее обстоятельство накладывает заметные ограничения с учетом использовавшегося спектрометра с разрешением 2.4 нм. Кроме того, следует исследовать по крайней мере по два перехода с каждого энергетического уровня (т.е. две линии излучения), чтобы можно было хотя бы оценить погрешность полученных значений: в идеале значения N_i , определенные по интенсивности разных переходов $i \rightarrow k$, должны быть одинаковыми, однако в силу как инструментальной погрешности, так и методики обработки данных они окажутся, разумеется, различными.

Линии, использовавшиеся для анализа заселенности уровней, представлены в таблице 3.1.1, данные взяты из [116]. Далее всюду мы будем для краткости называть уровни номерами, представленными в таблице 3.1.1.

Таблица 3.1.1. Исследуемые уровни и переходы атома аргона

№	Энергия верхнего уровня, эВ	Верхний терм	Длина волны излучения, нм
1	12.90701519	$3s^23p^5(^2P^o_{3/2})4p^2[1/2] (J=1)$	912.2967
			965.7786
2	13.17177759	$3s^23p^5(^2P^o_{3/2})4p^2[3/2] (J=2)$	763.5106
			922.4499
3	13.28263891	$3s^23p^5(^2P^o_{1/2})4p^2[3/2] (J=1)$	794.8176
			852.1441
4	13.30222736	$3s^23p^5(^2P^o_{1/2})4p^2[3/2] (J=2)$	706.7218
			738.3980
5	13.32785693	$3s^23p^5(^2P^o_{1/2})4p^2[1/2] (J=1)$	606.5431
			826.4521

Результаты расчета заселенностей показаны на рис. 3.1.7а–в для трех давлений воды на входе в рабочий участок: 55, 70 и 90 атм. Как и следовало ожидать, в целом разброс значений для давления 55 атм оказался несколько выше, так как интенсивность гидролюминесценции при таком давлении заметно ниже, чем при более высоких его значениях (70 и 90 атм), а следовательно, и выше ожидаемая относительная погрешность измерений.

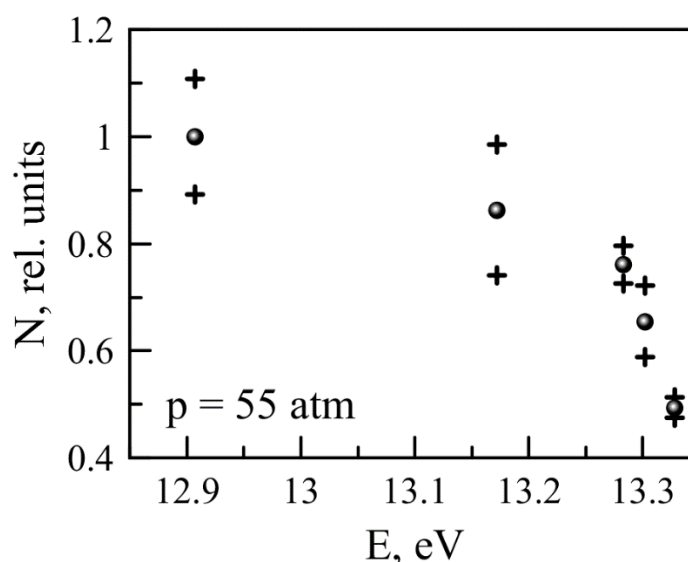


Рис. 3.1.7а. Заселенность уровней аргона при давлении на входе 55 атм. Крестики – экспериментальные значения, сферы – средние значения.

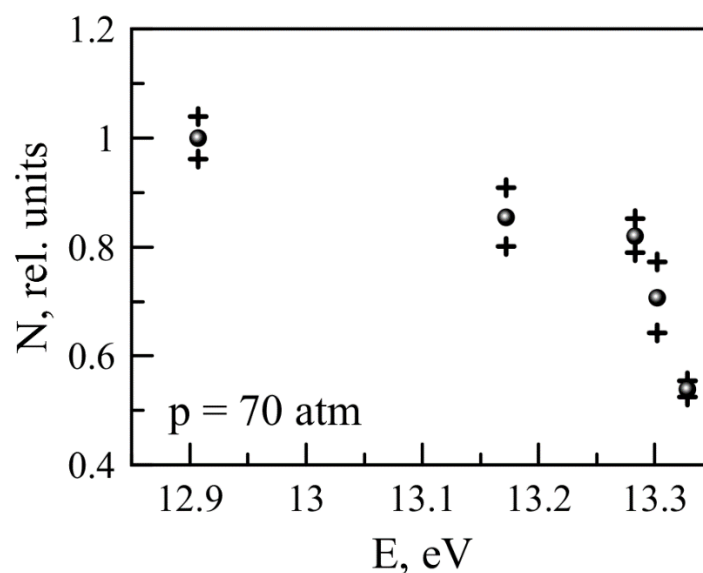


Рис. 3.1.76. Заселенность уровней аргона при давлении на входе 70 атм. Крестики – экспериментальные значения, сферы – средние значения.

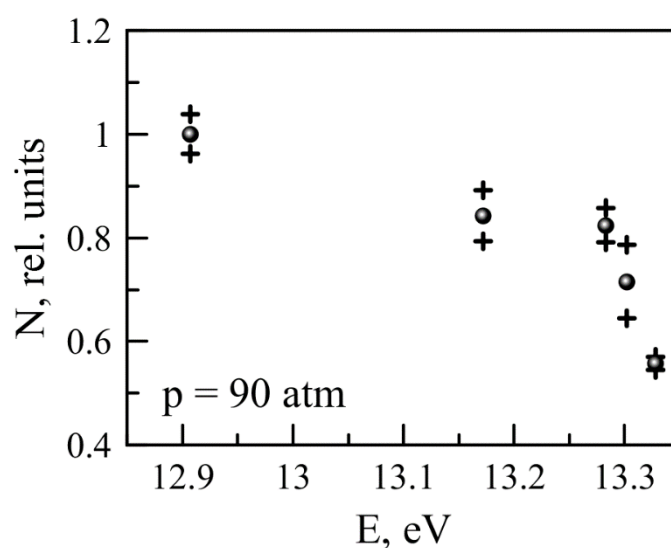


Рис. 3.1.7в. Заселенность уровней аргона при давлении на входе 90 атм. Крестики – экспериментальные значения, сферы – средние значения.

Вместе с тем, воспроизводимость результатов можно признать вполне удовлетворительной для столь сложного для диагностики объекта, как плазма в газовых пузырьках внутри объема жидкости. Как очевидно из рис. 3.1.7, заселенности возбужденных уровней аргона совсем не ложатся на экспоненциальную зависимость (3.1.5). Напротив, зависимость $N_i(E_i)$

имеет достаточно ярко выраженный перегиб, разделяющий области с существенно различной скоростью спада N_i в зависимости от E_i .

Можно попробовать оценить характерные энергии ε распределения уровней по энергиям до и после точки перегиба; на наш взгляд, термин «температура» к ε применять было бы некорректно. Используя для ε формулу

$$\varepsilon = \frac{E_i - E_j}{\ln(N_j / N_i)}, \quad (12)$$

вытекающую из больцмановского распределения, получаем значения энергии для различных участков кривой $N(E)$: «медленного» (до точки перегиба) и «быстрого» (после точки перегиба) (табл. 3.1.2).

Таблица 3.1.2. Характерные энергии распределения заселенности уровней аргона ε , eV.

	p=55 атм	p=70 атм	p=90 атм
«медленная часть»	0.73	0.53	0.51
«быстрая часть»	9.6	9.3	8.6

Вообще говоря, выдерживать даже две значащие цифры в приведенных значениях ε , пожалуй, избыточно, и разумнее ограничиться простым заключением: в плазме пузырька при ГЛ атомы аргона имеют неравновесное распределение по энергиям: нижним возбужденным уровням соответствует характерная энергия ~ 0.6 эВ (7000 K), верхним возбужденным уровням – энергия ~ 9 эВ (10^5 K). Если допустить, как это часто делается, что уровни с более высокой энергией находятся в равновесии с электронным континуумом, отсюда можно сделать вывод, что температура электронов в пузырьковой плазме ~ 9 эВ.

Подобный характер функции $N(E)$ предсказывается диффузионным приближением. Согласно этой теории, перегиб – «узкое место» – обусловлен столкновениями со свободными электронами и должен иметь место на

энергии $E_m \sim 3kT_e / 2$, где T_e – температура электронов. Так как перегиб приходится на энергию $E_m \sim 13$ эВ, отсюда опять получается температура электронов ~ 9 эВ.

С другой стороны, описание «узкого места» может иметь и несколько иной характер. В области перегиба бросается в глаза различие между энергиями уровней: между уровнями 1 и 2, а также 2 и 3, разница энергий ~ 0.1 эВ, в то время как для уровней с большими энергиями разница между уровнями уже ~ 0.01 эВ, т.е. на порядок меньше. Поэтому функция $N_i(i)$ выглядит гораздо менее ‘обрывисто’ и гораздо больше похожа на прямую линию, особенно для давления 55 атм, чем функция $N_i(E_i)$, и при $i > 3$ функция $N_i(E_i)$ ‘сжимается’ по сравнению с функцией $N_i(E_i)$ при $i < 3$ просто потому, что уровни энергии при $i > 3$ расположены гораздо ближе друг к другу, чем для уровней $i < 3$. Если вероятность перехода с уровня на уровень слабо зависит от энергии уровней, то должна наблюдаться как раз такая картина: переходы с данного уровня на соседний осуществляются практически равновероятно, при этом распределение заселенности уровней по энергии будет выглядеть столь примечательным образом. В свою очередь, слабой зависимости вероятности перехода от энергии уровня можно ожидать в том случае, когда энергия свободных электронов значительно превышает разницу между уровнями энергии связанных электронов, а именно этот случай, согласно приведенным в данном разделе оценкам, и наблюдается для исследуемой плазмы. Данный тезис, ввиду его сложности, нуждается в более подробном пояснении, и будет рассмотрен детально в следующем разделе.

3.1.5. Оценка относительных вероятностей электронных переходов в атоме аргона

Попытаемся развить приведенные в конце предыдущего пункта простые соображения о связи заселенности уровней с вероятностью перехода между уровнями, придав этим рассуждениям количественную оценку.

Заселенность уровней может определяться различными физическими механизмами. Простейшей схемой является заселение возбужденных уровней из основного состояния при электронном ударе и последующее их высвечивание; такая схема может быть корректной только при достаточно малой частоте столкновений атомов с электронами. Для достаточно долгоживущих возбужденных уровней, количество атомов на уровне i будет изменяться также вследствие столкновений с электронами.

Достаточно очевидно, что изменение заселенности уровня i может быть описано простым уравнением

$$\Delta N_i = \sum_k p_k^i N_k - \sum_k p_i^k N_i, \quad (3.1.13)$$

где ΔN_i – изменение числа атомов на i -м энергетическом уровне за время τ , N_i – число атомов на i -м уровне, p_i^k – вероятность перехода с уровня i на уровень k за время τ .

Подобное (3.1.13) уравнение служит общим местом и отправной точкой для различных исследований динамики заселенности уровней. В частности, диффузионное приближение начинается с формулировки (3.1.13) для электронов, находящихся на i -м уровне энергии; затем отсюда получается уравнение Фоккера–Планка и т.д. С помощью (3.1.13) можно рассматривать установившееся распределение уровней, что, помимо прочего, означает достаточно большое время τ , на котором усредняются искомые заселенности N_i .

Применим (3.1.13) для нашего случая, то есть для описания заселенности пяти уровней аргона, обсуждавшихся в предыдущем пункте (табл. 3.1.1).

Учитывая только переходы на соседние рассматриваемые уровни, в стационарном случае (3.1.13) превращается в набор уравнений

$$p_{i+1}^i N_{i+1} + p_{i-1}^i N_{i-1} - p_i^{i+1} N_i - p_i^{i-1} N_i = 0, \quad i = 2, 3, 4. \quad (3.1.14)$$

Так как нами фактически рассматривается только подсистема общего набора возбужденных уровней, при таком подходе заселенности N_1 и N_5 оказываются «граничными условиями». По той же причине ограниченности числа рассматриваемых уровней, вообще говоря, суммарная вероятность перехода на соседние уровни может быть не равна единице

$$p_i^{i+1} + p_i^{i-1} = \delta_i \leq 1. \quad (3.1.15)$$

Сделанные допущения являются общепринятыми (хотя и не обязательными, так как всегда можно рассмотреть более полную задачу), однако в нашем случае добавляется еще одно важное ограничение: дело в том, что рассмотренные в предыдущем пункте уровни (табл. 3.1.2), для которых записано (3.1.14), на самом деле не обязательно следуют подряд друг за другом на энергетической шкале; в частности, между первым рассмотренным нами уровнем (с энергией 12.907 эВ) и вторым (с энергией 13.172 эВ) расположены три других, заселенности которых не были определены в п. 3 и которые поэтому не учитываются и в (3.1.14); правда, остальные учитываемые уровни 2–5 следуют уже почти подряд. Таким образом, под вероятностью перехода p_1^2 понимается в данном случае вероятность перехода от уровня 1 к уровню 2 через несколько других.

Если бы вероятности переходов между всеми уровнями были одинаковыми, $\delta_i = 1$ и $p_i^{i+1} = p_i^{i-1} = 0.5$, то распределение заселенностей в зависимости от номера уровня было линейным: $N_i = (N_{i+1} + N_{i-1}) / 2$. Равновесному же больцмановскому распределению с одинаковым интервалом ΔE между уровнями, т.е. для $N_i \sim e^{-i\Delta E/kT}$, соответствуют

вероятности перехода $p_i^{i+1} = \frac{\chi - \chi^2}{1 - \chi^2}$, $p_i^{i-1} = \frac{1 - \chi}{1 - \chi^2}$, где $\chi = e^{-\Delta E/kT}$; иначе

говоря, для больцмановского распределения переход на более низкий энергетический уровень в χ^{-1} раз более вероятен, чем переход на верхний.

Если значения заселенностей известны, то вероятности могут быть рассчитаны из (3.1.14) следующим образом

$$\begin{aligned} p_1^2 &= \frac{1}{N_1} [\delta_2 N_2 + \delta_4 N_4 - \delta_3 N_3 - p_5^4 N_5] \\ p_3^2 &= \frac{1}{N_3} [\delta_2 N_2 - p_1^2 N_1], \quad p_2^3 = \frac{1}{N_2} [\delta_3 N_3 - p_4^3 N_4], \\ p_2^1 &= \delta_2 - p_2^3, \quad p_3^4 = \delta_3 - p_2^3, \quad p_4^5 = \delta_4 - p_4^3. \end{aligned} \quad (3.1.16)$$

Таким образом, для каждого уровня надо знать δ_i из (3.1.15), и две вероятности необходимо задать из внешних соображений. Положим все же $\delta_i = 1$ и определим требуемые вероятности переходов через выражения для больцмановского распределения с помощью значений энергии между уровнями и оценочных значений температур. Для второй ('быстрой') части спектра энергия между уровнями $\Delta E \sim 10^{-2}$ эВ, что при температуре, например, 9 эВ дает $\chi \approx 1$ и $p_5^4 = p_4^5 = p_4^3 = 0.5$. Это достаточно очевидный результат, и вопрос заключается в том, какие значения вероятностей перехода получатся из (3.1.16) для более низколежащих уровней (для 'медленной' части спектра).

Подставляя в (3.1.16) значения $p_5^4 = p_4^5 = p_4^3 = 0.5$, получаем вероятности для 'медленной' части спектра при 55 атм, рис. 3.1.7а

$$p_1^2 = 0.50, \quad p_2^1 = 0.49, \quad p_2^3 = 0.51, \quad p_3^2 = 0.47, \quad p_3^4 = 0.53, \quad (3.1.17)$$

и для спектра при 70 атм, рис. 3.1.7б (для 90 атм значения весьма похожи)

$$p_1^2 = 0.46, \quad p_2^1 = 0.45, \quad p_2^3 = 0.55, \quad p_3^2 = 0.48, \quad p_3^4 = 0.52. \quad (3.1.18)$$

Полученные результаты для различных экспериментальных режимов качественно и количественно похожи. Вероятности перехода действительно оказываются весьма близкими к значению 0.5, что говорит о том, что, возможно, мы просто наблюдаем слишком узкий участок энергетического

спектра возбужденных состояний атома аргона по сравнению с характерной энергией электронов. Отметим, что попытка учесть промежуточные возбужденные уровни между уровнями 1 и 2 путем задания $\delta_2 < 1$ приведет лишь к уменьшению вероятности p_2^1 ; вероятность p_2^3 окажется неизменной.

Если высказанные здесь соображения о физической природе наблюдаемого спектра справедливы, то на основании полученных экспериментальных данных можно утверждать лишь, что энергия свободных электронов гораздо выше разницы энергий между уровнями, и не более того. Энергия электронов могла бы быть и не 9 эВ, а гораздо больше, например, 90 эВ; в этом случае вероятности переходов были бы еще ближе к 0.5 для всех уровней. Получающаяся в предельном случае зависимость $N_i(E_i)$ при $p_i^{i+1} = p_i^{i-1} = 1/2$ для каждого уровня показана на рис. 3.1.8, где приведены значения заселенностей всех уровней в рассматриваемом энергетическом диапазоне, в том числе тех, которые мы не смогли проанализировать, основываясь из полученных экспериментальных данных.

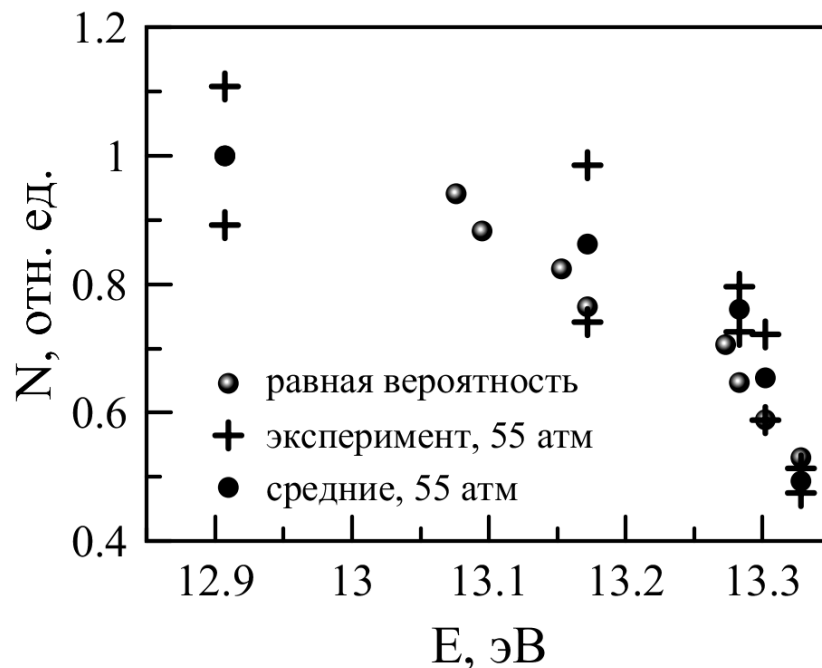


Рис. 3.1.8. Заселенность уровней аргона при допущении равной вероятности переходов для всех уровней в сравнении с экспериментальными данными при давлении на входе 55 атм.

Как видно, отличия экспериментального спектра от расчетного на рис. 3.1.8 есть, но они носят скорее количественный, чем качественный характер. Следовательно, вообще говоря, наблюдаемую в экспериментах заселенность уровней можно попытаться попробовать объяснить просто значительной температуры электронов: $T_e \gg \Delta E$, и так как наибольшее значение $\Delta E \sim 0.1$ эВ, то мы получаем $T_e \geq 1$ эВ, и более точного заключения сделать, в принципе, нельзя. Можно лишь вычислить характерную энергию распределения, опираясь в некотором смысле на линеаризованный аналог больцмановского распределения

$$\varepsilon = \frac{N_1(E_m - E_1)}{N_1 - N_m}, \quad (3.1.19)$$

что дает для распределений рис. 3.1.7 $\varepsilon \approx 0.9$ эВ (то есть опять-таки, с учетом неопределенности, ~ 1 эВ); наделить ε каким-то фундаментальным физическим смыслом достаточно сложно. Попытка же анализа «температур» различных групп уровней по различным участкам зависимости $N_i(E_i)$ на рис. 3.1.4 – до и после точки перегиба – при такой интерпретации функции $N_i(E_i)$ не способна дать никакой точной информации.

Таким образом, при любой интерпретации заселенности энергетических уровней можно совершенно определенно утверждать, что температура электронов весьма высока. В зависимости от принятия теории, описывающей экспериментальные данные, можно либо уточнить это значение (если справедливы выводы теории, основывающейся на диффузионном пренебрежении), либо нет (если справедлив вероятностный подход, изложенный в данном пункте).

3.1.6. Аномальная интенсивность линии аргона в аргон-водородной плазме

В данном разделе мы вернемся к вопросу, который был затронут выше, а именно к чрезвычайно высокой интенсивности одной из линий излучения аргона.

Как следует из вышеизложенного, заселенность возбужденных уровней аргона не подчиняется равновесному бoльцмановскому распределению. Другой интересной деталью спектра аргона является аномальная интенсивность линии аргона на длине волны 751 нм (см. рис. 3.1.1), оказавшаяся самой яркой в спектре, чего не должно было бы быть ни при каких температурах (см., например, рис. 3.1.5).

Подобные аномалии на спектре аргона наблюдались еще в нескольких работах (см. выше), где измерялся спектр аргон-водородной плазмы, но сколь-либо подробно не обсуждались. В статье [117] (см. сопроводительный материал к ней) аналогичная особенность отмечалась на аргоновом спектре (рис. 3.1.9), измеренном для калибровки спектрометра, использовавшегося в этой работе; аргонem заполнялась камера, в которой до этого проводились эксперименты по триболоминесценции веществ в атмосфере C_xH_y .

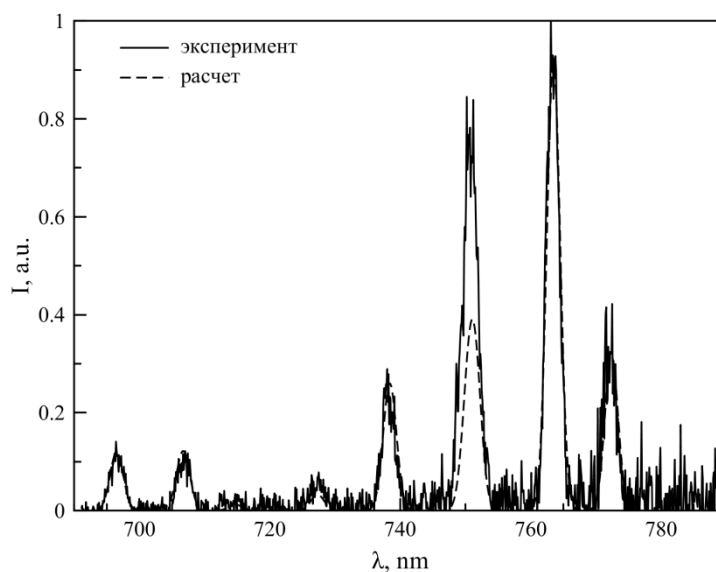


Рис. 3.1.9. Экспериментальный и расчет спектр аргона, зарегистрированный в атмосфере продуктов триболоминесценции C_xH_y .

Итак, можно заключить, что на длине волны 751 нм наблюдается экстремально высокая интенсивность аргона, если в газе присутствует водород. Вблизи данной длины волны находятся две линии аргона:

А: $\lambda = 750.3868$ нм, верхний терм $3s^23p^5(^2P^o_{1/2})4p$, $E_A = 13.47988670$ эВ

В: $\lambda = 751.4651$ нм, верхний терм $3s^23p^5(^2P^o_{3/2})4p$, $E_B = 13.27303799$ эВ

Спектрометр, использованный нами для получения обсуждаемых спектров, имел разрешение 2.4 нм и не позволял определить, какая из двух возможных линий имеет столь аномальную интенсивность; на основании этих данных выше было высказано предположение о том, что наблюдаемый факт обусловлен избыточным заселением уровня А, энергия возбуждения которого 13.48 эВ весьма близка энергии рекомбинации водорода 13.6 эВ: аргон, выступая «третьей» частицей в процессе рекомбинации водорода, принимает выделяющуюся энергию во внутренние степени свободы.

Используя же для регистрации спектра четырехканальный спектрометр AvaSpec с разрешением 0.26 нм, мы смогли наблюдать линии А и В отдельно, см. рис. 3.1.10. Как и следовало ожидать, спектрометр с лучшим разрешением обладал худшей чувствительностью, поэтому шумы на спектре оказались гораздо сильнее, но зато линии А и В удалось различить. Наше предположение подтвердилось: интенсивность линии А превышает интенсивность линии В в 3.3 раза, хотя при температурах $\sim 10^4$ К интенсивность А должна составлять всего лишь $\sim 90\%$ от интенсивности В.

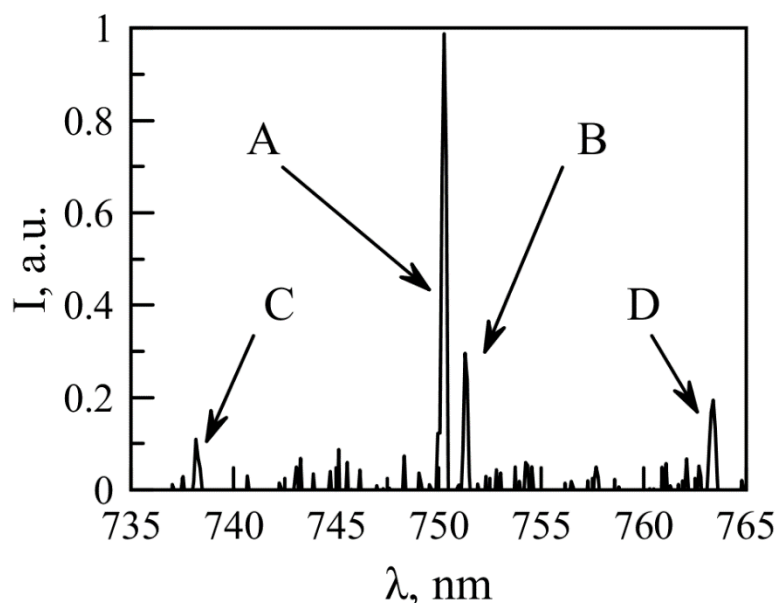


Рис. 3.1.10. Спектр гидролюминесценции, снятый с разрешением 0.26 нм.

Следовательно, уровень с энергией $E_A \approx 13.48$ эВ оказывается весьма сильно перезаселен: в единицах, представленных на рис. 3.1.7, заселенность этого уровня составляет $N_A \approx 8$, что можно определить, сравнивая с видимыми на рис. 3.1.10 линиями излучения 738 нм и 763 нм (уровни 4 и 2 таблицы 3.1.1 соответственно; линии C и D на рис. 3.1.10). Тот факт, что перезаселение одного уровня не приводит к эффективному распределению энергии возбуждения по другим возбужденным уровням объясняется, по-видимому, более интенсивным индуцированным радиационным переходом с данного уровня.

Итак, столь огромное значение N для выделенного уровня не представляется возможным объяснить в рамках упрощенной модели взаимодействия атомов аргона со свободными электронами. Единственным разумным предположением представляется подпитка уровня $3s^23p^5(^2P^o_{1/2})4p$ в атомах аргона, приобретающих энергию при рекомбинации атома водорода.

Механизм такого дополнительного заселения, однако, не следует понимать слишком буквально. Упрощенную схему трехчастичной рекомбинации можно представить следующим образом [118,119]: электрон, подлетая к

иону, теряет часть своей энергии при столкновении с третьей частицей (в нашем случае – с атомом аргона), и акт рекомбинации становится возможным. Реализация подобного механизма в данном случае маловероятна по целому ряду причин, укажем лишь, что в таком описании никак не фигурирует доля произошедших после соударения актов рекомбинации: электроны могут отдать атому аргона энергию, недостаточную для последующей рекомбинации; следовательно, такой механизм ничем не выделяет заселение уровня $3s^23p^5(^2P^o_{1/2})4p$ от прочих уровней аргона. Перезаселение уровня $3s^23p^5(^2P^o_{1/2})4p$ можно объяснить только более сложной схемой диссоциативной рекомбинации [119, 120], когда на первой стадии образуется молекулярный ион ArH^+ , и затем уже происходит захват электрона с диссоциацией иона на нейтральный атом водорода и возбужденный атом аргона:



Отметим, что перезаселение обсуждаемого уровня аргона может быть своеобразным маркером присутствия в системе ионизированного водорода, да и вообще водорода, в тех случаях, когда интенсивность излучения водорода сама по себе мала даже на линии H_α .

Интересно также, что в [121] отмечается, что скорость реакции (3.1.20) значительна только при электронных температурах, значительно превышающих 10^3 К. Следовательно, тот факт, что мы наблюдаем последствия реакции (3.1.20), говорит о том, что температура электронов весьма высока – что находится в полном согласии с заключениями, сделанными выше.

3.1.7. Условия в плазме пузырька и механизм гидродинамической люминесценции

Выше получена оценка для температуры электронов – при осторожной формулировке – порядка нескольких электронвольт. В работе [122] для условий гидродинамической люминесценции в масле другим способом – путем анализа молекулярных полос нейтрального и ионизированного азота – было получено похожее значение: $\sim 3 \cdot 10^4$ К, т.е. ~ 2.6 эВ, что можно признать неплохим совпадением для такого сложного объекта изучения.

Итак, температура электронов в плотной неравновесной плазме газового пузыря составляет несколько эВ, в то время как газ остается сравнительно холодным: вращательная (а следовательно, при таком пути передачи энергии, и поступательная) температура тяжелых компонент остается комнатной, порядка нескольких сотен кельвин. Для плотной плазмы это достаточно необычная ситуация, так как обычно высокая частота столкновений способствует термализации среды, т.е. приводит к установлению равновесия. Для объяснения этого кажущегося парадокса следует учитывать, что при столкновении электрона и тяжелой частицы передается лишь незначительная доля энергии, $\sim 10^{-4}$. Длина свободного пробега электрона в воздухе при атмосферном давлении ~ 0.4 мкм [119], поэтому для эффективной передачи энергии нужен масштаб, на четыре порядка больший, т.е. порядка нескольких миллиметров. Разумеется, эта величина, превышающая диаметр рабочего канала, по крайней мере на порядок превышает реальные размеры излучающих парогазовых полостей. Рассматриваемая среда имеет слишком малый пространственный масштаб, чтобы передача энергии от электронов к тяжелым частицам успела произойти.

Само появление исходных заряженных частиц в среде обусловлено трением жидкости о стенки канала – трибоэффектом (или, рассматривая проблему в целом, электрокинетическим эффектом). Следовательно, наблюдаемая в данных экспериментах люминесценция есть частный случай

триболюминесценции: свечение, наблюдаемое в узкой части канала, инициировано плазмой, образующейся за счет разделения зарядов на стенке диэлектрического канала. Несмотря на то, что все компоненты свечения могут быть легко объяснены, в действительности ситуация может быть более сложной. В аналогичных экспериментах [123] при течении глицерина спектр, однозначно связываемый с плазмой внутри пузырьков – подобно рассмотренному здесь, – отсутствует. При течении глицерина наблюдается свечения не в узкой части канала, а на выходе из него – в области кавитирующей струи.

Поэтому следует учитывать, особенно с учетом потенциальной связи гидро- и сонолюминесценции, что описанный в данной диссертационной работе «триболюминесцентный» механизм свечения может оказаться не единственным. Используемые в работе спектрометры недостаточно чувствительны, чтобы зарегистрировать сонолюминесценцию, а также гидрoлюминесценцию глицерина [123]; возможно, их чувствительности не хватает и для того, чтобы зарегистрировать и прочие компоненты свечения воды. Наблюдаемая при ГЛ воды и масла яркая часть свечения легко объясняется электрическими механизмами, в то время как невидимая для стандартных спектрометров часть излучения может быть вызвана совсем иными физическими причинами. С другой стороны, как и обозначалось в начале данного раздела, нашей целью была оценка параметров излучающей среды. Поэтому подтверждение высокой температуры электронов, полученное здесь, дает важную информацию об исследуемой плазме, в то время как вопрос о теории, корректно интерпретирующей представленные экспериментальные данные о механизме заселенности уровней, имеет в известной степени отдельную ценность и лежит вне плоскости данной диссертации.

3.2. Плазма, возникающая при течении масла в узком канале

3.2.1. Исследуемое вещество

Исследуемое вещество – масло И-40А – смазочно-охлаждающая жидкость, активно использующая в российской технике, продукт нефтеперегонки. В его состав входят различные химические соединения, что радикально отличает его от такого простого вещества как вода, исследованного в предыдущем разделе. Как и многие продукты переработки нефти, И-40А изначально обладает люминесцентными свойствами, что также радикально отличает это вещество от исследованной выше воды.

Полностью состав масла И-40А приведен в работе [124]. Оно содержит: алканы, алкены, циклоалканы, спирты и фенолы, сложные эфиры, серосодержащие органические соединения, галогенсодержащие органические соединения, а также одно азотсодержащее органические соединения – 6-нитроундеценол.

Подробный анализ состава И-40А здесь не приведен, так как, в конечном итоге, в данной работе не выявляется конкретный источник высвечивания (конкретный люминесцентный центр). Однако такой анализ, в принципе, может быть проведен когда-нибудь позднее.

3.2.2. Спектроскопия гидродинамической люминесценции масла И-40А

Так же, как и для воды, спектр гидродинамической люминесценции зависит от точки, в которой этот спектр регистрируется: в различных участках канала наблюдаются заметно отличающиеся картины свечения. Кроме того, регистрируемый спектр зависит от наличия в системе воздуха – как и для воды; анализ молекулярных полос способен дать информацию о состоянии среды внутри газовых пузырей внутри масла – как и для воды.

Один из наиболее информативных спектров гидролюминесценции масла показан на рис. 3.2.1; здесь количество воздуха в гидродинамическом контуре оказалось столь большим, что сам спектр ГЛ оказался в значительной мере состоящим из полос излучения молекулярного азота.

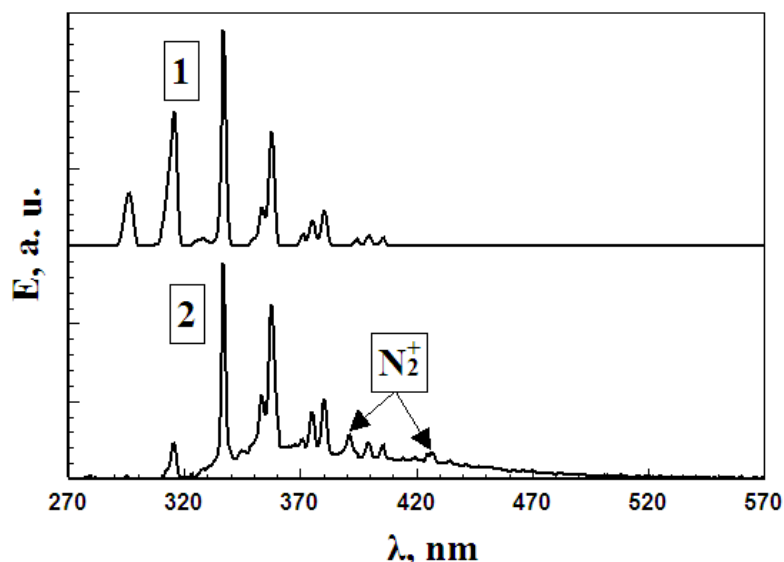


Рис. 3.2.1. 1 – расчетный спектр второй положительной системы азота, 2 – экспериментальный спектр гидролюминесценции (стрелками показаны полосы первой отрицательной системы азота).

Как видно, спектр гидролюминесценции масла И-40А состоит из трех составляющих:

- 1) Излучение нейтрального азота N_2 : вторая положительная серия 2^+ ;
- 2) Излучение иона азота N_2^+ : первая отрицательная серия 1^- ;
- 3) Сплошной спектр, происхождение которого изначально представляется неясным.

Как видно, в спектре присутствует и серия ионизированного азота, в отличие от ГЛ воды. Излучение молекул азота, очевидно, обусловлено присутствием в масле пузырьков воздуха. Как и вода, масло при течении в узком канале электризуется, и ГЛ масла – это в значительной степени излучение образовавшейся в пузырьках неравновесной плазмы.

По уже отработанной методике (см. предыдущий раздел и главу 2) мы выясним параметры плазмы, моделируя спектр гидролюминесценции 2^+ -

серией азота; таким образом можно установить вращательную и колебательную температуру газа. Результаты моделирования показаны на рис. 3.2.2.

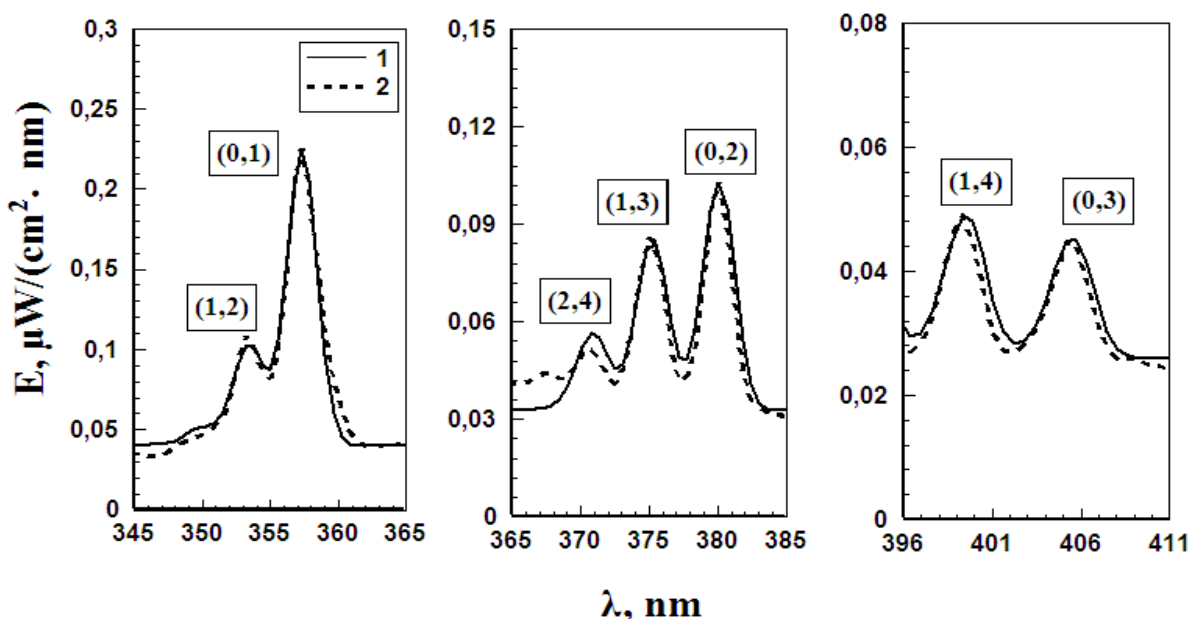


Рис. 3.2.2. 1 – расчетный спектр 2+-системы азота (указаны числа колебательных переходов), 2 – экспериментальный спектр гидролюминесценции.

Представленные на рис. 3.2.2 рассчитывались отдельными участками, так как экспериментально зарегистрированный спектр азота «лежит» на сплошном спектре. Наилучшего совпадения расчетного спектра с экспериментальным можно добиться при колебательной температуре газа $T_v = 4000$ К и вращательной его температуре $T_r = 300$ К. Погрешность представленных значений составляет не менее 10%, однако в любом случае полученные результаты показывают, что температура поступательных степеней свободы газа (то есть «обычная» температура среды), близкая к вращательной температуре при подобном способе возбуждения среды, остается комнатной.

Сплошной спектр, представленный на рис. 3.2.1, заслуживает отдельного обсуждения.

3.2.3. Сопоставление гидродинамической люминесценции с фотолюминесценцией

Рассматривая различные исследования свечения жидкости при механическом воздействии, можно заметить некоторую тенденцию объявлять любой наблюдаемый сплошной спектр свечения планковским, и даже определять по максимуму такого спектра температуру среды (с использованием закона смещения Вина). Например, для спектра, изображенного на рис. 3.2.1, температура оказалась бы равной ~ 8000 К.

В нашем случае подобный подход совершенно точно неприменим. Дело в том, что при гидродинамической люминесценции масла в различных экспериментах и в различных участках канала наблюдаются различные сплошные спектры, максимумы которых отстоят друг от друга на десятки и даже сотни нанометров. Таким образом, температура излучения должна как бы варьироваться на десятки процентов (т.е. как бы на тысячи градусов) внутри достаточно короткого (несколько миллиметров) канала.

Более того, сама форма и размеры этих сплошных спектров не дает достаточных оснований для отождествления со спектром излучения черного тела: наблюдаемые при ГЛ спектры слишком «узкие» (см., например, рис. 3.2.3). Конечно, можно попытаться объяснить такие «искажения» сильной спектральной зависимостью коэффициента поглощения, однако по совокупности изложенных сомнений целесообразно рассмотреть иные трактовки наблюдаемых сплошных спектров.

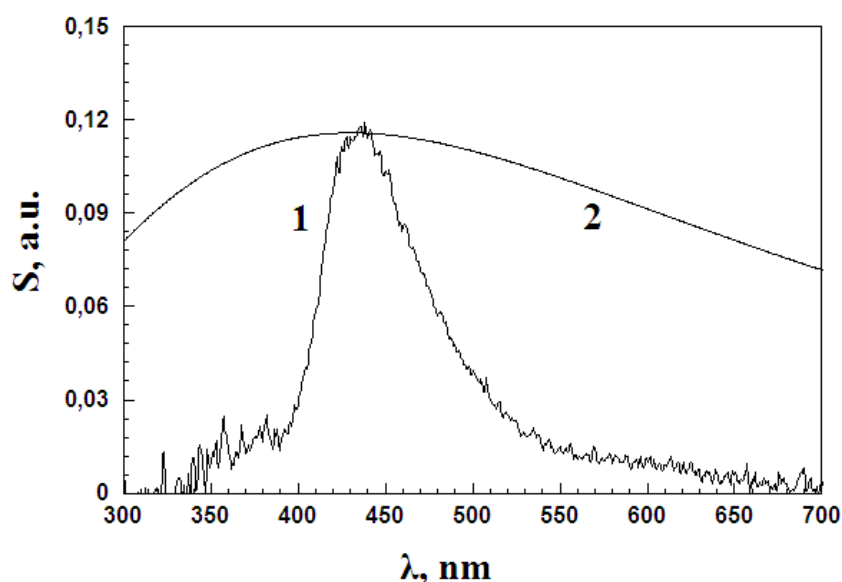


Рис. 3.2.3. 1 – зарегистрированный при ГЛ спектр излучения, 2 – кривая излучения черного тела.

Если искать иные способы объяснения наличия сплошных спектров при гидролюминесценции, следует прежде всего обратить внимание на то обстоятельство, что масло И-40А является люминесцирующим веществом. В целом, на самом деле, наблюдаемые обычно «типичные» спектры люминесценции выглядят именно так: максимум соответствует средней энергии перехода, а спектр «размыт» из-за флуктуации энергии уровней в конденсированной среде. Типы переходов могут быть принципиально различными: в неорганических люминофорах за возбуждение и высвечивание отвечают коллективные эффекты [125], в то время как в органических веществах высвечиваются отдельные сложные молекулы [126].

Проверить гипотезу о люминесцентном происхождении сплошных спектров ГЛ достаточно легко. Высвечивающиеся люминесцентные спектры можно возбудить и каким-либо иным способом – не только при протекании масла в узком канале – но спектр их излучения должен остаться тем же самым.

Простейший способ возбуждения среды – облучение ее ультрафиолетом. В данной работе использовалась лампа, спектр которой показан на рис. 3.2.4.

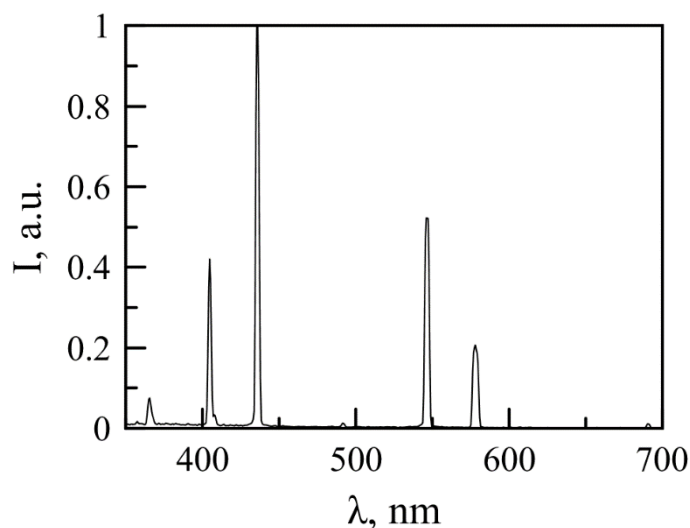


Рис. 3.2.4. Спектр излучения используемой УФ лампы.

Облучая УФ лампой масло, можно наблюдать различные спектры от различных его областей – как и при ГЛ. Вообще, цвет люминесцирующего масла меняется от фиолетового вблизи УФ лампы до желто-зеленого на расстоянии несколько миллиметров от нее.

На рис. 3.2.5а–в показано сопоставление ГЛ-спектров и УФ-спектров масла И-40А. Можно заключить, что всем наблюдаемым ГЛ-спектрам соответствуют спектры, полученные при УФ возбуждении масла И-40А.

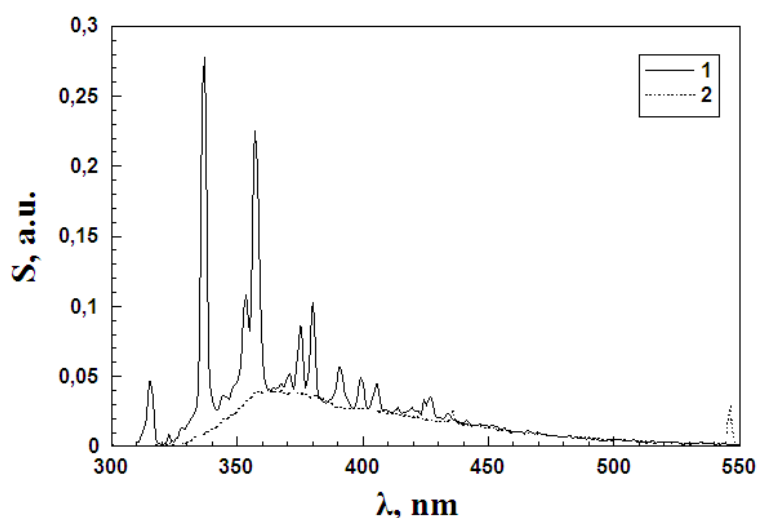


Рис. 3.2.5а. Сопоставление спектров гидролюминесценции (1) и фотолюминесценции (2) масла И-40А.

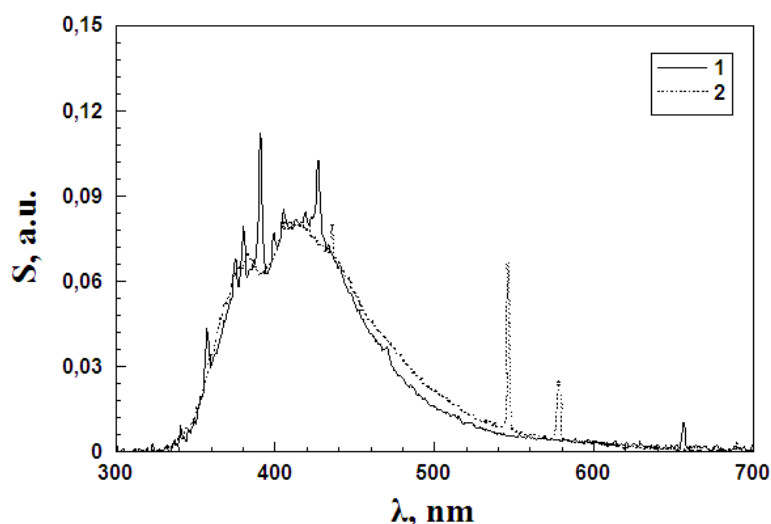


Рис. 3.2.5б. Сопоставление спектров гидролюминесценции (1) и фотолюминесценции (2) масла И-40А. На спектре фотолюминесценции видны пики излучения УФ лампы.

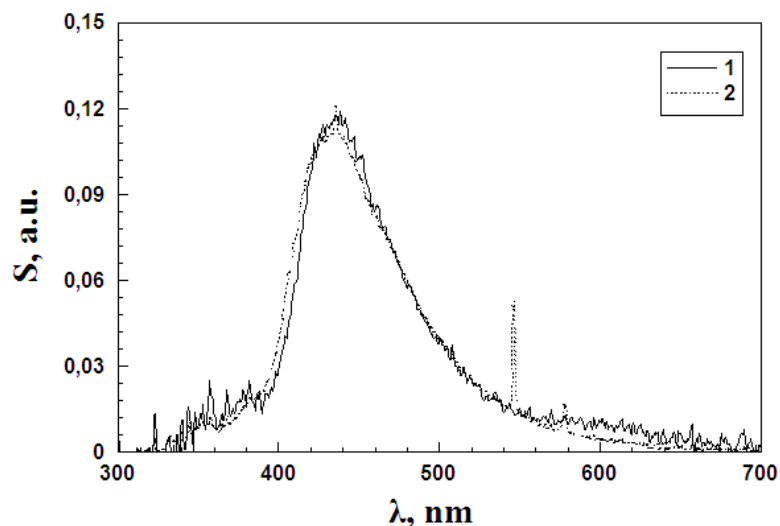


Рис. 3.2.5в. Рис. 3.2.5б. Сопоставление спектров гидролюминесценции (1) и фотолюминесценции (2) масла И-40А. На спектре фотолюминесценции видны пики излучения УФ лампы.

В целом, следует обратить внимание, что при фотолюминесценции (ФЛ) – в связи с более простой постановкой эксперимента – можно заметить большее количество пиков люминесценции, чем при гидродинамической люминесценции. Однако несомненно, что все наблюдаемые нами в процессе ГЛ сплошные спектры имеют одну и ту же физическую природу: это собственная люминесценция исследуемого люминофора – масла И-40А.

3.2.4. Сопоставление гидродинамической люминесценции с излучением электрического разряда

Электрический разряд в жидкости – явление весьма интересное и при этом гораздо хуже изученное, чем аналогичный процесс в газах, хотя количество исследований в данной области в последнее время растет; см., например, литературу, цитируемую в обзорах [127,128]. Между тем, детальное исследование электрического пробоя жидкостей (наиболее полным примером которого является, на наш взгляд, [43]) не только имеет самостоятельную ценность, но и может быть весьма важно с точки зрения объяснения иных, еще менее изученных явлений. Одним из таких явлений является свечение жидкостей при механическом воздействии на них – то есть соно- и гидролюминесценция; этим обстоятельством и объясняется наш интерес к исследованию электрического разряда в настоящей работе, посвященной все-таки несколько иному виду излучения.

Гидролюминесценция, как и сонолюминесценция, – частный случай неравновесного излучения, возбуждаемого каким-либо внешним воздействием. Вообще, классификация люминесценции может быть проведена самыми различными способами, одним из которых является как разделение по сугубо внешнему, макроскопическому воздействию, вызывающему свечение [129,130]. В этом смысле под электролюминесценцией понимается свечение, вызванное воздействием электрического поля большой напряженности, и его отличают, например, от электрофотолюминесценции. С другой стороны, терминологические нюансы в данном случае не помогают установить истинную природу свечения.

Как следует из изложенного выше, весьма логичным кажется представление о том, что ГЛ и электрический пробой жидкости – связанные друг с другом физические явления: об этом свидетельствуют представленные выше результаты спектроскопических исследований. Однако прямого

сопоставления гидролюминесценции и разряда в жидкости ранее проведено не было. Поэтому исследование электрического разряда в жидкости представляет для нас интерес по нескольким причинам.

А) Интересно узнать, наблюдаются ли в спектре разряда в жидкости те же компоненты, что и при фото- и гидролюминесценции. Высвечивание люминесцентных центров при гидролюминесценции можно было бы объяснить возбуждением их и ультрафиолетовым излучением второй положительной серии азота: в воздушных пузырьках в жидкости возникает электрический разряд, УФ излучение которого возбуждает жидкость. При разряде в жидкости, не содержащей воздух, такой механизм, очевидно, будет отсутствовать; единственно возможным способом останется возбуждением люминесцентных центров собственно электрическими зарядами.

Б) Необходимо выяснить, возникают ли при разряде в жидкости какие-либо новые, специфичные по сравнению с ГЛ компоненты. С этой целью необходимо исследование именно слаботоковых разрядов: при значительном энерговыделении в разряд в жидкости будет наблюдаться парообразование, диссоциация молекулярных компонент и высвечивание атомов. Очевидно, что в таких процессах была бы потеряна значительная часть индивидуальности исследуемого вещества.

В) Природа развития разряда в жидкости до конца не изучена [43]. Можно выделить две предельные модели развития разряда в жидкости: в одних теориях предполагается, что электрический разряд происходит в газовой фазе, образующейся в жидкости под действием тех или иных причин; в других моделях считается, что жидкость пробивается аналогично твердому телу. И с этой точки зрения представляется важным исследование электрического пробоя именно при малых токах: в этом случае развитие газового разряда в паровой фазе может быть диагностировано по излучению молекулярных компонент испарившейся жидкости (подобно тому, как при ГЛ наблюдалась вторая положительная серия азота из содержавшегося в

пузырьках воздуха). Является ли образование паровой фазы в жидкости причиной или следствием электрического разряда в ней?

Г) Наконец, газовые разряды давно обсуждаются и в качестве возможного объяснения сонолюминесценции [35,38]. На наш взгляд, необходимо полнее исследовать сходство и различие таких явлений, как сонолюминесценция, гидролюминесценция, фотолюминесценция и электролюминесценция, под которой здесь понимается излучение электрического разряда в жидкости. Это поможет установить физическую природу СЛ, на данный момент еще не вполне ясную.

Таким образом, данная часть работы посвящена исследованию слаботоочного разряда в жидкости с целью сопоставления полученных результатов с данными по люминесценции этой жидкости.

Гидролюминесценцию мы будем сравнивать с излучением слаботоочного разряда в масле при токах ~ 0.1 мА. С точки зрения интересующих нас задач подобные разряды обладают тем преимуществом, что не разрушают структуру исследуемого вещества, в то время как сильноточный разряд с большим джоулевым тепловыделением привел бы, фактически, к заранее очевидному результату: при значительном энерговкладе спектр излучения разряда жидкости состоял бы просто из излучения атомарных компонент исследуемого вещества.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 3.2.6. Электроды диаметром 1 мм, изготовленные из луженой меди (медь, покрытая хлоридом цинка), помещены в исследуемую жидкость – масло И-40А – на глубину 1 см. Электроды располагаются в жидкости на расстоянии ~ 1 мм; более точное расстояние указать не представляется возможным, так как при подаче напряжения электроды притягиваются друг к другу электростатическими силами. Кювета изготовлена из оргстекла; с одной стороны, это несколько ухудшает возможности диагностики УФ излучения, с другой стороны, как показывают наши эксперименты по гидродинамической люминесценции,

подобное ухудшение непринципиально при исследовании жидкостей, которые сами вносят значительный вклад в поглощение УФ излучения.

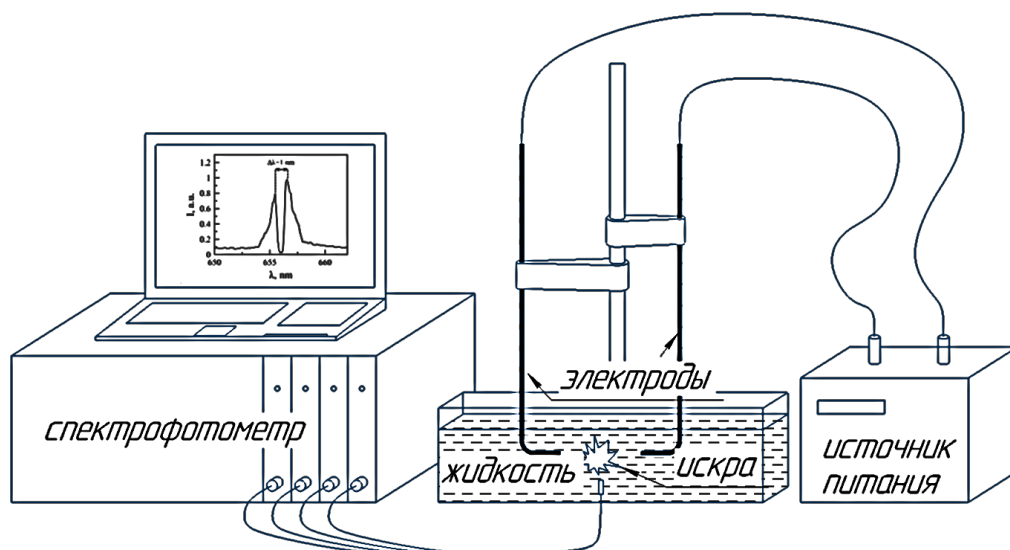


Рис. 3.2.6. Экспериментальная установка для исследования электрического разряда в масле.

Генератор постоянного тока обеспечивает напряжение на электродах до 30 кВ. При подаче напряжения в жидкости возникает электрический разряд, сопровождающийся ярким свечением. Регистрация излучения производилась спектрометрами AvaSpec-2048, описанными в главе 2: одноканальным с плохим разрешением и высокой чувствительностью и четырехканальным с лучшим разрешением и худшей чувствительностью.

Спектр излучения электрического разряда показан на рис. 3.2.7. Его основная компонента – кажущийся сплошным спектр нерегулярной формы, который будет обсуждаться ниже. Как кажется на первый взгляд, этот спектр сильно отличается от представленных выше спектров гидро- и фотолюминесценции; детальный анализ покажет, что это не совсем так.

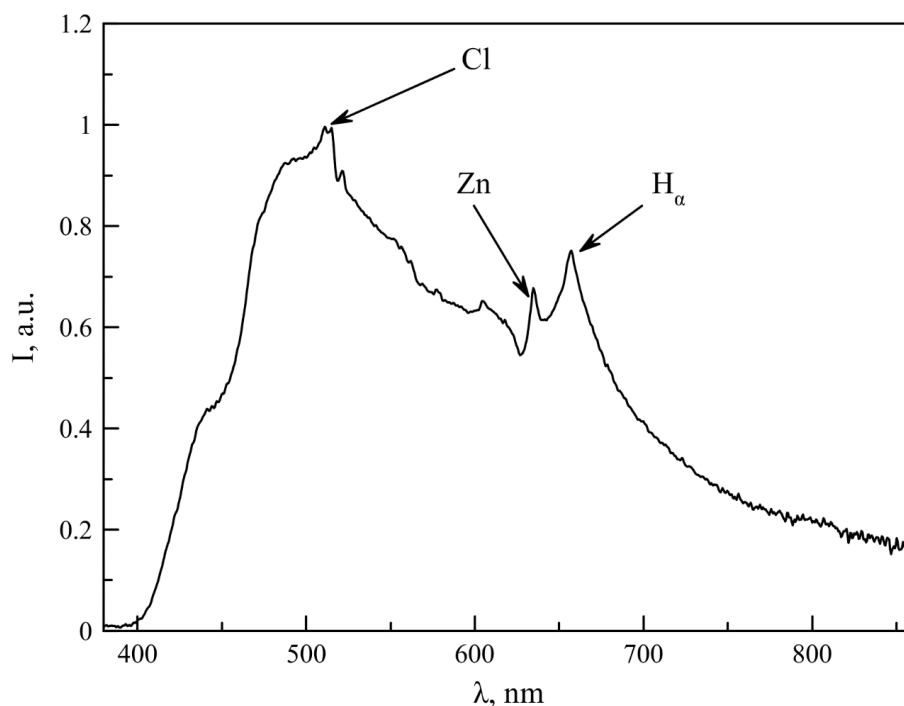


Рис. 3.2.7. Общий вид спектра излучения электрического разряда.
Спектрометр с разрешением 2.4 нм.

Кроме того, на спектре можно выделить «посторонние» для излучения масла элементы: линии цинка и хлора, происхождение которых связано с материалом электрода – с его покрытием ZnCl_2 , и которые свидетельствуют о том, что даже при таких слабых токах электроды испытывают заметное воздействие со стороны образовавшейся плазмы.

Далее, на спектре видна линия водорода, показанная отдельно на рис. 3.2.8; соответствующий спектр снят спектрометром с лучшим разрешением 0.26 нм. Как видно из рис. 3.2.8, линия водорода имеет штарковское расщепление; ее анализ позволяет определить условия, в которых протекает электрический разряд.

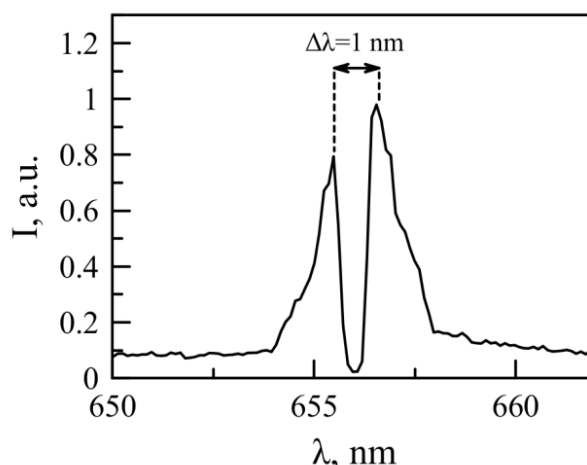


Рис. 3.2.8. Линия H_{α} со штарковским расщеплением. Спектрометр с разрешением 0.26 нм.

На этом, однако, наблюдаемые компоненты спектра исчерпываются. Какие-либо молекулярные полосы (например, полосы Свана), которые можно было бы ожидать при переходе разнообразных компонентов масла И-40А в газообразную фазу и возбуждении их в электрическом разряде, не наблюдаются.

Показанная на рис. 3.2.6 линия водорода H_{α} имеет штарковское расщепление, что является весьма удобным для диагностики и позволяет оценить напряженность электрического поля в разряде [131–133]. В электрическом поле напряженностью E уровень водорода с главным квантовым числом n расщепляется на подуровни, характеризуемые параболическими числами $\tilde{n}_1$ и $\tilde{n}_2$ [134]:

$$\varepsilon = \frac{3}{2} e E a_H n (\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2), \quad (3.2.1)$$

где $a_H = 0.529 \cdot 10^{-10}$ м – боровский радиус. Для линии H_{α} , получающейся при переходе с уровня $n = 3$ на уровень $n = 2$, формула (3.2.1) дает значения 15 энергий перехода, отклонение которых от ε_0 – энергии перехода $3 \rightarrow 2$ при отсутствии электрического поля – может быть выражено в общем виде как [134]

$$\Delta\varepsilon = \Delta k \frac{E[B/cm]}{15620} [cm^{-1}], \quad (3.2.2)$$

где значения $\Delta k = 0, \pm 1, \pm 5, \pm 6$ соответствуют излучению с поляризацией перпендикулярно направлению электрического поля (σ -компонента), значения $\Delta k = \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 8$ – излучению с поляризацией параллельно направлению поля (π -компонента). В [134] приведены значения интенсивности линий, то есть вероятностей переходов J , рассчитанные для двух случаев: для равновесного заселения уровней (так называемые статические вероятности J_S) и для равномерного их заполнения (динамические вероятности J_D)

На рис. 3.2.9 показан расчетный спектр отдельно для σ -компоненты и π -компоненты с использованием как статических, так и динамических интенсивностей; уширение линий соответствует разрешению спектрометра с $FWHM = 0.26$ нм.

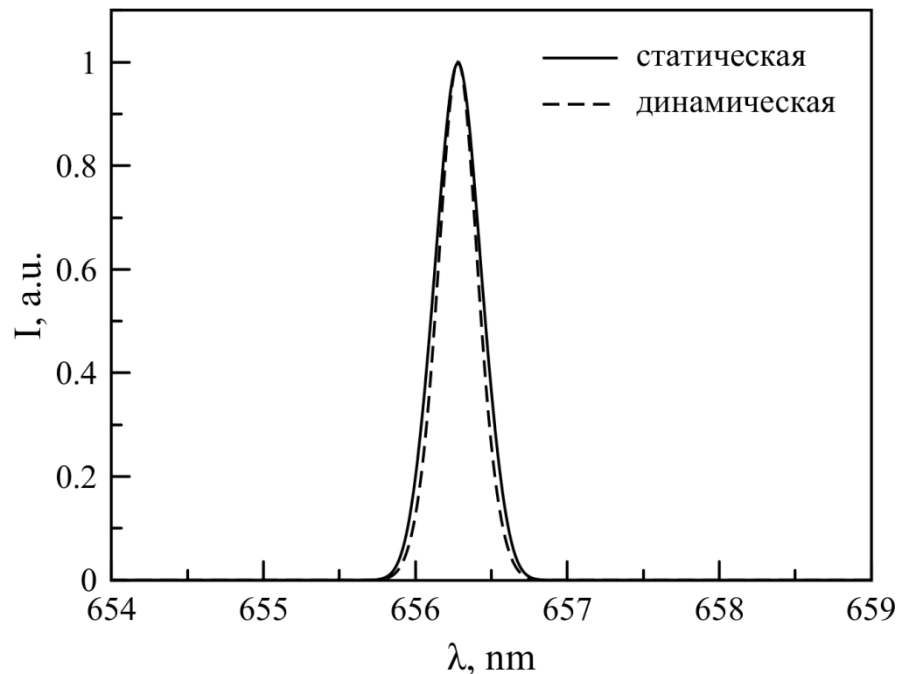


Рис. 3.2.9а. σ -компонента линии H_α , рассчитанная для напряженности поля $E=60$ кВ/см для спектрометра с разрешением 0.26 нм для статической и динамической вероятности переходов

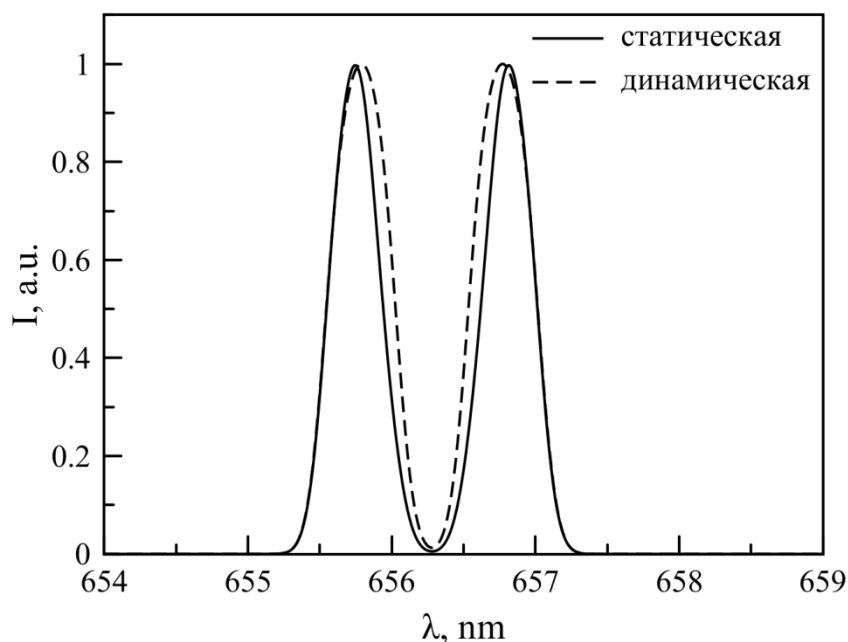


Рис. 3.2.9б. π -компонента линии H_{α} , рассчитанная для напряженности поля $E=60$ кВ/см для спектрометра с разрешением 0.26 нм для статической и динамической вероятности переходов

Сравнивая с экспериментальным спектром (рис. 3.2.8), во-первых, можно заключить, что в данном случае σ -компонента практически отсутствует: все излучение разряда поляризовано в направлении, параллельном полю.

Кроме того, нельзя не отметить асимметричность π -компоненты линии H_{α} на экспериментальном спектре: левая часть, соответствующая большим значениям $\Delta\epsilon$, на экспериментальном спектре выражена несколько слабее. Подобная особенность наблюдается на всех измеряемых нами спектрах и не может быть объяснена только тем обстоятельством, что различные ветви спектра находятся на различных участках «сплошного» спектра. Возможно, обсуждаемый эффект связан с недостаточной заселенностью уровней с большими значениями энергии. Заметим, что подобная асимметрия наблюдалась и в [132].

Максимальные значения интенсивности расчетного спектра π -компоненты соответствуют $\Delta k = \pm 3$, что с помощью (3.2.2) при малом расщеплении линии $\Delta\lambda$ приводит к формуле для напряженности поля

$$E = 2600 \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \varepsilon_0, \quad (3.2.3)$$

которая для $\Delta\lambda \approx 1$ нм (см. рис. 3.2.8) дает $E \approx 60$ кВ/см. На большую точность, вероятно, претендовать нельзя вследствие ограничений, связанных с разрешением спектрометра. На рис. 3.2.9а, 3.2.9б приведены расчетные спектры для $E \approx 60$ кВ/см; как видно, выбор способа расчета величины J не имеет принципиального значения.

Полученное значение напряженности поля сравнительно невелико. При напряжении 30 кВ между электродами, расположенными на расстоянии ~ 1 мм в парогазовой фазе (с единичной относительной диэлектрической проницаемостью), напряженность поля составила бы более 300 кВ/см, так как электроды представляют собой не бесконечные плоскости. Диэлектрическая проницаемость промышленных масел $\sim 2-3$ [135], что также несущественно влияет на оценку напряженности поля. Таким образом, можно заключить, что среда, в которой наблюдается свечение, достаточно сильно искажает напряженность внешнего поля.

Уширение линий также способно дать информацию о параметрах плазмы [73,75], однако достаточно плохое разрешение спектрометра затрудняет ее получение. Например, доплеровское уширение линии

$$\frac{\Delta\lambda_D}{\lambda} = \frac{2\sqrt{2\ln 2}}{c} \sqrt{\frac{kT}{M}}, \quad (3.2.4)$$

(M – масса атома) могло бы позволить определить температуру плазмы T , однако даже для температуры плазмы $T = 10^4$ К расчет по (3.2.4) дает для линии водорода H_α значение $\Delta\lambda_D = 0.046$ нм, что на порядок ниже значения, соответствующего разрешения спектрометра (0.26 нм); в действительности же, конечно, значения температуры плазмы столь слаботоочного разряда должны быть значительно меньше.

Между тем, расчетный спектр на рис. 3.2.9б заметно уже экспериментального, показанного на рис. 3.2.8; отличие в ширине линий связано, очевидно, со штарковским уширением [119]. Для конкретного

расчета ширины линии необходимо задаться расчетной моделью: квазистатической (описывающей уширение линии за счет поля медленных ионов), либо динамической (описывающей уширение вследствие столкновений с электронами). Ту или иную модель можно выбрать, опираясь на ясные представления о физике процесса, и затем верифицировать ее путем сопоставления с формой экспериментального спектра. Однако, как отмечалось выше, сведения о физических параметрах жидкостного разряда неполны, а форма линии измерена с заметной погрешностью. Таким образом, целесообразным представляется просто оценить значения концентрации плазменных частиц лишь приближенно, закладывая в расчет избыточное по сравнению с аппаратным уширение $\Delta\lambda_S$ и пользуясь формулой для штарковского уширения [73] линии, испускаемой при переходе $n_i \rightarrow n_j$

$$\Delta\lambda_S = \frac{6h\lambda^2 N_e^{2/3} (n_i^2 - n_j^2)}{\pi c m}, \quad (3.2.5)$$

Для $\Delta\lambda_S \sim 0.5$ нм расчет по (3.2.5) дает концентрацию заряженных частиц $N_e \sim 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. На большую точность мы не можем претендовать вследствие описанных выше причин.

Таким образом, концентрация плазменных частиц оказывается достаточно невысокой: полученное нами значение соответствует степени ионизации $\alpha \sim 10^{-4}$ при температуре плазмы $\sim 10^3$ К. Данный результат вполне объясним: подобная степень ионизации вообще характерна для искровых пробоев (скорее, в лидерной фазе, чем в стримерной [75]). В целом, можно заключить, что и напряженность электрического поля, и концентрация заряженных частиц вполне соответствуют значениям, наблюдаемым в газовом разряде.

Как указывалось выше, масло И-40А люминесцирует при воздействии на него ультрафиолетовым излучением. Поэтому «сплошной» спектр разряда, показанный на рис. 3.2.7, необходимо сравнить со спектрами фотолюминесценции, полученными при облучении масла ртутной лампой,

спектр излучения которой показан на рис. 3.2.4. При облучении масла УФ-излучением различные участки масла светятся сине-зеленым светом (непосредственно в области УФ-облучения цвет фиолетово-синий, в более отдаленных областях – зелено-желтый); нацеливая спектрометр на различные участки масла, можно получить различные спектры фотолюминесценции.

На самом деле, в общем случае при фотовозбуждении активируются различные люминесцентные центры, однако в разной степени. Поэтому спектр, показанный далее на рис. 3.2.10, состоит из спектров высвечивания отдельных люминесцентных центров; это отмечалось и в разделе 3.2.3. Излучение каждого центра определяется основной энергией перехода ε_0 (соответствующей основной линии перехода) и степенью ее неопределенности D_ε , вызванной размытием энергетических уровней в конденсированной среде. В первом приближении можно считать, что энергия излучения одного центра имеет гауссовское распределение, то есть

$$I_\varepsilon(\varepsilon)d\varepsilon = A_\varepsilon \varepsilon \exp\left(-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{2D_\varepsilon^2}\right)d\varepsilon \quad (3.2.6)$$

Конечно, формула (3.2.6) есть только некоторое приближение к настоящей форме зависимости $I_\varepsilon(\varepsilon)$, не учитывающая, в частности, изменение вероятности перехода при изменении энергии уровней; пользоваться (3.2.6) можно только как некоторой аппроксимацией. Соответствующее (3.2.6) распределение интенсивности излучения по длинам волн имеет вид (при замене $\varepsilon \rightarrow \lambda$ и $d\varepsilon \rightarrow d\lambda$)

$$I_\lambda(\lambda) = A_\lambda \lambda^{-3} \exp\left(-\frac{(\lambda^{-1} - \lambda_0^{-1})^2}{2D_\lambda^2}\right). \quad (3.2.7)$$

Таким образом, спектр ФЛ состоит из отдельных пиков, форма каждого из которых приближенно описывается формулой (3.2.7). Амплитуда каждого пика A_λ определяется степенью его возбуждения в тех или иных условиях.

На рис. 3.2.10 показаны два спектра ФЛ (соответствующие двум различным областям облучаемого масла), а также аппроксимация их набором распределений (3.2.7) с параметрами, приведенными в таблице 3.2.1.

Таблица 3.2.1. Параметры люминесцентных центров

№	1	2	3	4	5
λ_0 , nm	445	480	505	555	605
D_λ^{-1} , nm	12000	12000	8000	8000	5500

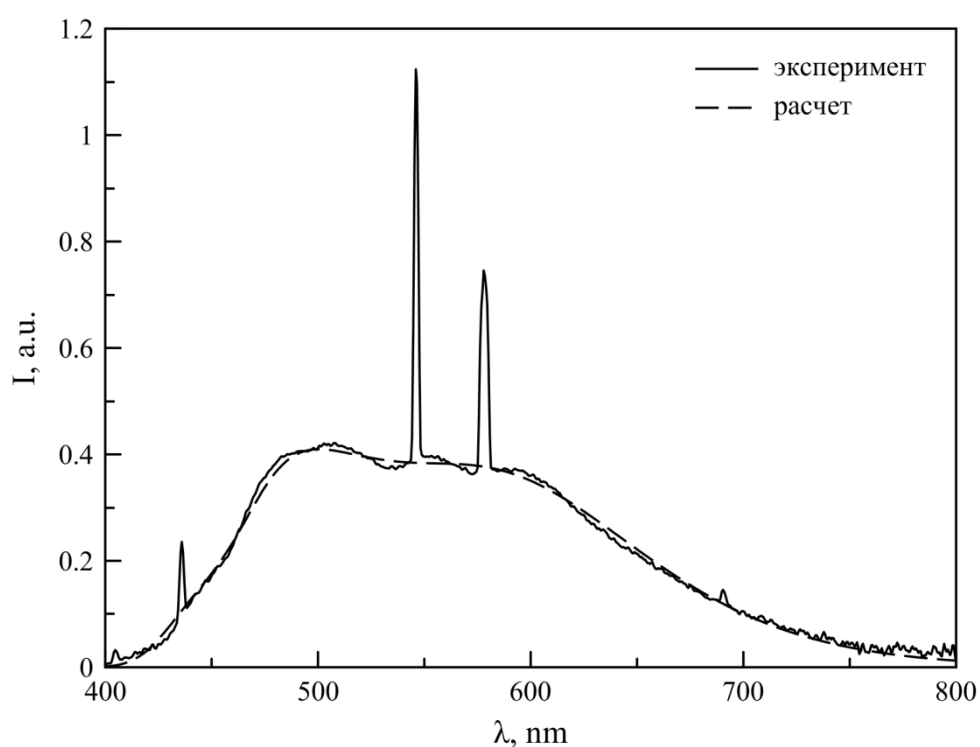


Рис. 3.2.10. Сложный спектр фотолюминесценции и его аппроксимация формулами (3.2.7) с параметрами таблицы 3.2.1.

Как видно из рис. 3.2.10, подбирая для каждого спектра амплитуды A_λ , можно достаточно неплохо приблизить экспериментальные спектры фотолюминесценции набором зависимостей (3.2.7) с параметрами, приведенными в табл. 3.2.1.

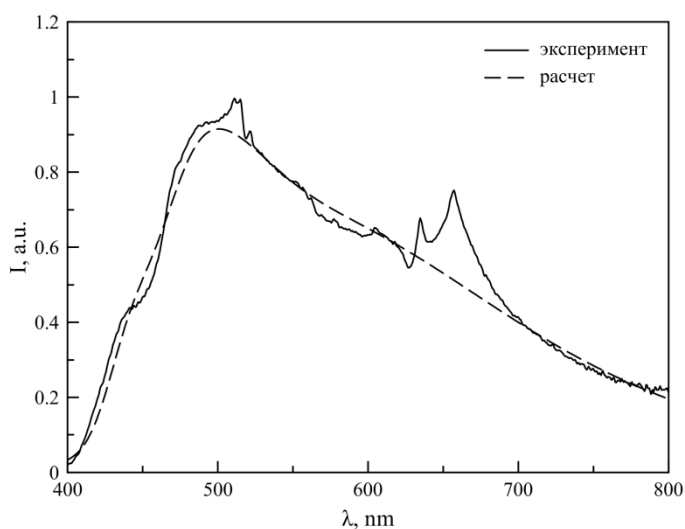


Рис. 3.2.11. Спектр излучения газового разряда и его аппроксимация формулами (3.2.7).

С другой стороны, логично предположить, что излучение масла И-40А в электрическом разряде также во многом определяется собственно люминесценцией самого масла. Полагая, что параметры линий остаются такими же (хотя для параметра D_λ , характеризующего энергетический спектр молекул жидкости, это утверждение верно лишь приблизительно), можно попробовать аппроксимировать спектр разряда, показанный на рис. 3.2.7, аналогичным образом: подбирая амплитуды для излучения отдельных центров, параметры которых указаны в табл. 3.2.1.

На рис. 3.2.11 показан результат аппроксимации спектра электрического разряда теоретическими зависимостями (3.2.7); кроме пяти линий, параметры которых указаны в табл. 3.2.1, потребовалось также учитывать дополнительный, шестой люминесцентный центр с параметрами $\lambda_0 = 650$ нм, $D_\lambda^{-1} = 2500$ нм; только таким образом удастся описать «хвост» экспериментального спектра на больших длинах волн. Трудно сказать, почему эта шестая линия не высвечивается при фотолюминесценции; во всяком случае, со всем основанием можно полагать, что в спектре УФ-лампы линии, необходимые для возбуждения данного люминесцентного центра,

присутствуют (см. рис. 3.2.1), если считать что стоксов сдвиг в этом случае имеет обычное значение ~ 100 нм. Конечно, нельзя не отметить, что основная линия излучения данного центра хорошо (в пределах погрешности как эксперимента, так и теоретического рассмотрения) совпадает с линией излучения водорода H_{α} в переходе $3 \rightarrow 2$, однако сколь-либо ясную связь мы сейчас затрудняемся установить; не исключено, что имеет место просто совпадение. Во всяком случае, из рис. 3.2.8 видно, что широкий хвост спектра излучения разряда, видимый на рис. 3.2.7, не является каким-то аномальным уширением собственно линии H_{α} водорода в газовой фазе: как следует из спектра на рис. 3.2.8, линия H_{α} располагается поверх континуума, образованного слившимися спектрами излучений отдельных люминесцентных центров (это же видно и из рис. 3.2.11).

Как отмечалось выше, спектры, наблюдаемые при гидродинамической люминесценции масла И-40А, оказались весьма похожими на спектр фотолюминесценции этого вещества. Теперь мы видим, что и спектр излучения электрического разряда в жидкости имеет аналогичную природу: значительная часть излучения формируется именно в жидкой фазе.

Следующим, вполне логичным шагом была бы попытка сравнить излучение всех рассмотренных типов – гидролюминесценции, фотолюминесценции, электролюминесценции – с сонолюминесценцией.

Для наблюдения сонолюминесценции масла И-40А использовалась наша установка, основанная на УЗ генераторе ИЛ10-2.0, подробно описанная в разделе 2.4. Генератор ультразвуковых колебаний на частоте ~ 20.5 кГц имеет мощность 2 кВт.

На данной установке наблюдалась сонолюминесценция различных веществ (глицерина, изопропанола, силиконового масла), причем в работе [123] описаны схожие спектры соно- и гидролюминесценции глицерина. Согласно самым разнообразным представлениям о физике процессов, происходящих при ультразвуковой кавитации (в том числе – процессов,

происходящих вблизи ультразвукового волновода), можно было бы ожидать, что для масла И-40А – люминесцирующего вещества – наблюдение СЛ окажется сравнительно несложным по сравнению, например, с СЛ глицерина. Действительно, если рассуждения о развитии разрядов в области двойного электрического слоя [136] справедливы, при СЛ должна наблюдаться картина, похожая на излучение электрического разряда и прочие формы люминесценции (ГЛ и ФЛ).

Тем не менее, наблюдать сонолюминесценцию масла И-40А нам не удалось вообще. Излучение не только не регистрируется использовавшимися в работе спектрометрами, но и не воспринимается ни визуально, ни с помощью использовавшейся в наших работах светочувствительной камерой ADVERT-9346V, с помощью которой регистрировалась СЛ остальных веществ. Отчасти, данное явление можно было бы списать на то обстоятельство, что масло при интенсивном акустическом воздействии сильно мутнеет, и слабое свечение на ультразвуковом волноводе не может выйти наружу. Однако, например, при СЛ глицерина свечение наблюдается и по всему объему жидкости, в то время как при ультразвуковом воздействии на масло И-40А свечение не наблюдается нигде, хотя можно было бы по крайней мере ожидать выхода излучения из слоев жидкости, близких к прозрачной боковой поверхности сосуда.

Отсутствие СЛ масла И-40А тем более примечательно, что ГЛ данного вещества наблюдается сравнительно легко и даже регистрируется обычными спектрометрами AvaSpec (см. выше), в то время как ГЛ глицерина наблюдается только в тех же условиях, что и СЛ (в полной темноте), и для его регистрации пришлось использовать специально изготовленный спектрометр (см. [123]).

Таким образом, при СЛ масла И-40А не только не наблюдается свечение каких-либо гипотетических газовых разрядов, но и отсутствует обычная люминесценция этого вещества, видимая в самых разнообразных условиях: в условиях электрического разряда, при возбуждении источником УФ-

излучения, в условиях протекания данной жидкости в узком канале. Получается, что весьма интенсивное ультразвуковое воздействие люминесценцию не возбуждает; точнее, ультразвуковое воздействие не возбуждает люминесцентные центры, высвечивающиеся при фото- и гидролюминесценции.

В определенной степени, описываемый здесь отрицательный результат – это парадокс, требующий дальнейшего изучения. Возможно, при УЗ воздействии люминесцентные центры просто разрушаются, и все. В любом случае, факт отсутствия «обычной» люминесценции при СЛ масла может являться даже не столько аргументом в пользу специфических причин возникновения СЛ, сколько в пользу отсутствия «обычных» причин свечения в ультразвуковом поле.

Таким образом, по итогам сопоставления гидролюминесценции с излучением разряда в жидкости, можно заключить следующее.

Индустриальное масло И-40А состоит из множества сложных компонент – алканов, алкенов и пр. [124]. В таких условиях можно ожидать достаточно богатого спектра излучения, однако наблюдаемый спектр излучения электрического разряда оказался сравнительно прост.

Основной компонент излучения разряда – это люминесценция жидкой фазы, помимо которой наблюдаются также отдельные линии атомов Zn, Cl и H. Анализ спектра позволяет дать следующие ответы на вопросы, поставленные в начале этого раздела.

А) В спектре электрического разряда преобладают компоненты, наблюдаемые и при фотолюминесценции, причем УФ излучение, которое могло бы служить источником возбуждения излучения, отсутствует. Таким образом, можно прийти к выводу, что возбуждение люминесцентных центров происходит непосредственно электронами, возникающими в разряде. Вместе с тем, оказывается, что в электрическом разряде возбуждается также более длинноволновое свечение (соответствующее люминесцентному центру на длине волны ~ 650 нм), что не наблюдалось ни

при фото-, ни при гидролюминесценции. Причина этой особенности на данный момент неясна, и данный факт требует проведения дальнейших исследований.

Б) Помимо собственно люминесценции масла, в спектре наблюдаются также атомарные компоненты: Zn и Cl из электродов и линия H_{α} бальмеровской серии водорода. Достаточно ясно, почему излучение водорода не регистрировалось при фотолюминесценции масла: для появления данной компоненты свечения требовалось изменение состояния вещества (масла), что не наблюдалось при воздействии на него УФ-излучения. Менее очевидно, почему излучение водорода не наблюдалось при гидродинамической люминесценции – в условиях, когда наблюдался газовый разряд внутри паровой фазы в жидкости, тем более что в похожих условиях – при гидродинамической люминесценции воды – излучение водорода было весьма интенсивным. Разумеется, не существует прямой связи между образованием водорода из компонент масла И-40А и из воды, однако в свете полученных в данной работе результатов отсутствие водородных линий в спектре гидролюминесценции масла И-40А достаточно примечательно.

В) Образование пузырей в области электрического разряда видно непосредственно, однако в спектре не наблюдаются колебательно-вращательные полосы каких-либо молекулярных газов. Таким образом, информацию о составе паровой фазы и ее состоянии (колебательные температуры, вращательные температуры, которые можно приближенно соотнести с температурой поступательных степеней свободы) в данном случае получить невозможно. Вообще говоря, еще одним подтверждением наличия паровой фазы можно считать присутствие в спектре линии H_{α} и полученные с помощью нее значения параметров плазмы (напряженность поля E и концентрация заряженных частиц N_e), характерные для разрядов именно в газе. По данным наших измерений следует заключить, что газовая фаза может образовываться в жидкости даже в слаботочных разрядах, т.е. без значительного джоулева тепловыделения.

Г) Возможная связь излучения газового разряда с сонолюминесценцией обсуждалась в предыдущем разделе: на данный момент приходится констатировать ее отсутствие. Таким образом, вероятно, СЛ среды является чем-то более специфическим, чем обычное свечение среды под воздействием газового разряда. Этот же факт поясняется ниже в следующем разделе.

3.3. Электризация жидкости при акустической кавитации

3.3.1. Возможная роль двойного электрического слоя в свечении жидкости при акустической кавитации

В своей монографии [136] Я.И. Френкель выдвинул следующую гипотезу о возможном происхождении сонолюминесценции. В случае, когда ультразвуковой волновод погружен непосредственно в жидкость, на нем практически неизбежно возникает двойной электрический слой (ДЭС). При колебаниях УЗ волновода в «газовой линзе» (терминология Френкеля) могут возникать электрические пробой, которые и являются причиной свечения; для этого необходимо, конечно, чтобы размеры области превышали длину свободного пробега конечно. Таким образом, поле ДЭС является определяющим в возникновении свечения, а сама СЛ должна наблюдаться как раз вблизи УЗ волновода.

Прежде всего, необходимо отметить, что наиболее яркая СЛ наблюдается в большинстве режимов (т.е. в нормальных режимах работы УЗ генератора, см. главу 2) как раз вблизи УЗ волновода (см. рис. 3.3.1).

Таким образом, действительно, один из косвенных признаков корректности теории Френкеля подтверждается. Следовательно, необходимо исследовать вопрос о существовании каких-либо электрических эффектов при акустической кавитации. Заметим, что генерация электромагнитных полей при УЗ воздействии на проводящую жидкость известно давно [137] и, наверное, очевидно.

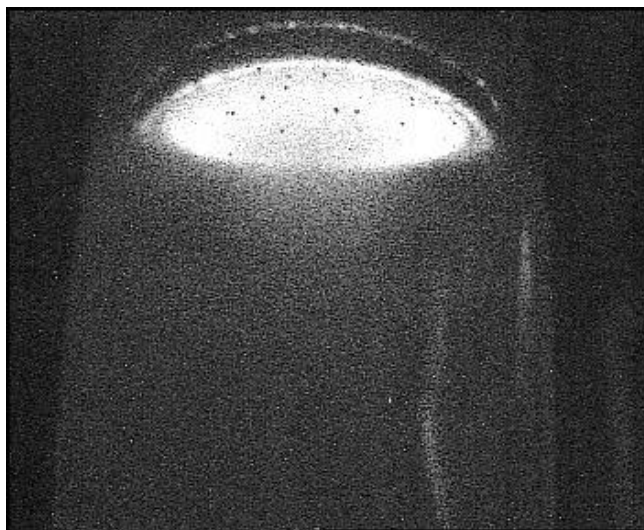


Рис. 3.3.1. Сонолюминесценция на УЗ волноводе.

3.3.2. Наблюдение электризации жидкости

Эксперименты проводились на установке, описанной в разделе 2.4. В рабочую жидкость (глицерин) погружался медный электрод, и измерялась разность потенциалов между ним и титановым УЗ волноводом. Данные измерения проводились с помощью вольтметров В7-78/1 и Fluke 17В. Для контроля состояния жидкости (а также для выяснения причин появления разности потенциалов) измерялась температура, для чего использовался регистратор температуры АКТАКОМ АТЕ-9382, оснащенный термопарой К-типа; термопара находилась в непосредственной близости от УЗ волновода – под ним на расстоянии ~5 мм.

Результаты измерения разности потенциалов U между электродом и волноводом в зависимости от времени показаны на рис. 3.3.2, там же показана термограмма жидкости.

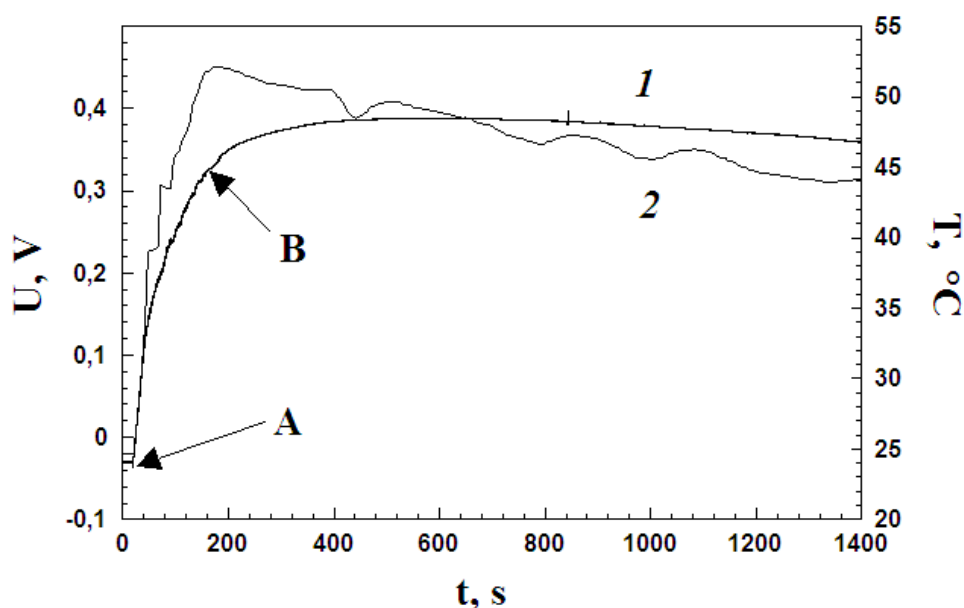


Рис. 3.3.2. Разность потенциалов (кривая 1) и температура жидкости (кривая 2) при УЗ кавитации. На графике показаны А и В – моменты включения и выключения УЗ генератора соответственно.

Как следует из графика, рост разности потенциалов сопровождается ростом температуры, откуда можно было бы сделать вывод о том, что рост U вызван просто ростом температуры. Этот вывод был бы ошибочным. Проверочный эксперимент заключался в помещении электронагревателя внутрь жидкости (в том же рабочем участке, на этой же установке); при росте температуры до 50 °С разность потенциалов составила -0.05 В, т.е. была на порядок меньше по модулю и имела другой знак.

Таким образом, появление U вызвано не ростом температуры, но процессами, происходящими при УЗ воздействии. Сама разность потенциалов обусловлена именно наличием жидкости между УЗ волноводом и медным электродом; другими словами, после УЗ воздействия рабочий участок представляет собой нечто вроде слабого гальванического элемента. Отметим также, что при извлечении УЗ волновода из жидкости разность потенциалов пропадает, см. рис. 3.3.3, где показана серия подобных действий.

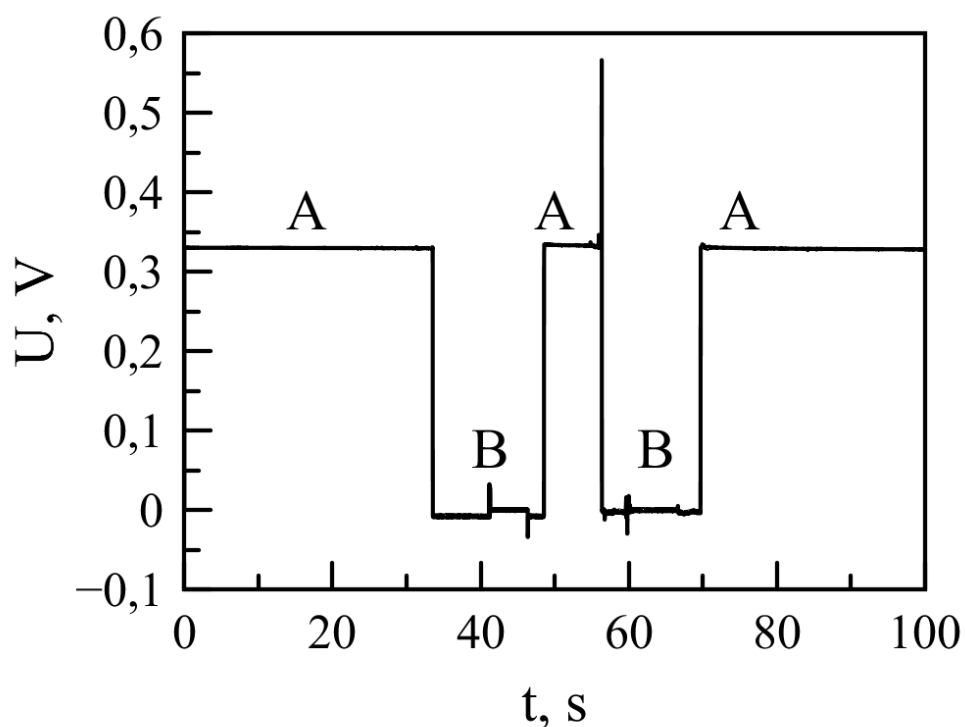


Рис. 3.3.3. Разность потенциалов, когда УЗ волновод погружен в жидкость (моменты времени А) или вынут из нее (моменты времени В).

Что же касается релаксации, то, как видно из рис. 3.3.2, она может занимать весьма продолжительное время.

Интересно, что ход релаксации разности потенциалов можно изменить существенным образом. Для этого надо извлечь УЗ волновод из бутылки, протереть его и вернуть на место (вся операция занимает около 10 секунд). После удаления «наработанного» слоя жидкости характер релаксации уже иной (см. рис. 3.3.4): более резкий, качественно отличающийся от показанного на рис. 3.3.2. Со временем ход релаксации возвращается к виду, показанному на рис. 3.3.2: очевидно, электрические параметры жидкости рядом с УЗ волноводом спустя время возвращаются к исходным (восстанавливаются локальные поля и т.п.).

Тем не менее, рассмотрение процесса релаксации представляет отдельный интерес в свете результатов, изложенных в главе 1.

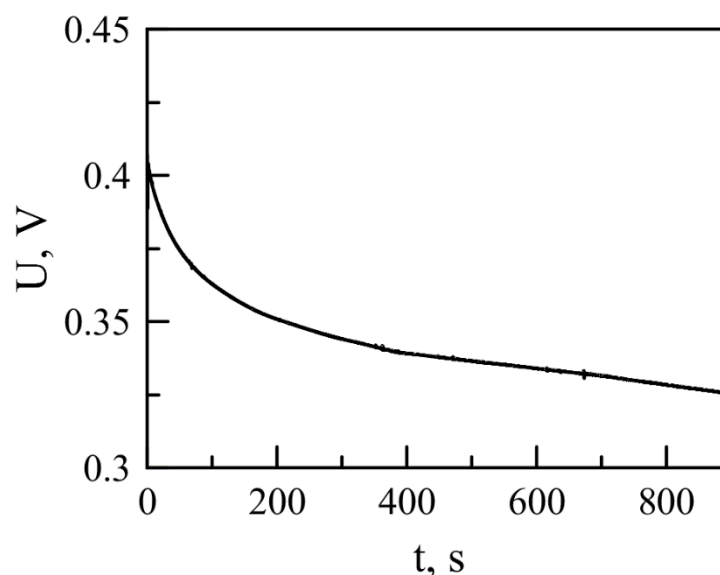


Рис. 3.3.4. Релаксация разности потенциалов

3.3.3. Релаксация разности потенциалов в рабочем участке

В главе 1 рассматривалось теоретическое описание аномальной диффузии, основанное на фрактальном математическом аппарате. Интересно было бы применить эти результаты к экспериментальным данным, изображенным на рис. 3.3.4.

С физической точки зрения, разность потенциалов связана с образовавшимися в жидкости свободными зарядами. Можно предполагать различные варианты механизма этого явления: это может быть конвективный перенос зарядов от внешней поверхности ДЭС, это может быть разделение зарядов при образовании кавитационных полостей по механизму Френкеля, а может быть что-то еще. В любом случае, очевидно, что со временем разделенные заряды должны рекомбинировать, для чего они должны сначала встретиться друг с другом. Движение ионов в жидкости – процесс диффузии, или, если учитывать результаты главы 1, процесс аномальной диффузии. Описывать подобную задачу в полной постановке, т.е. уравнением (1.3.5), учитывающим не только диффузионный, но и конвективный перенос, было бы затруднительно ввиду отсутствия информации о параметрах

элементарных процессов в такой системе. Однако можно рассмотреть задачу о релаксации зарядов в простейшей постановке (1.6.6), приводящей к решению (1.6.7), т.е. с учетом пропорциональности разницы потенциалов U числу заряженных частиц, проверить, согласуются ли экспериментальные данные с простой зависимостью $U \sim E_{\alpha} \left(-(t/\bar{t})^{\alpha} \right)$.

Оказывается, экспериментальные результаты можно неплохо описать зависимостью (1.6.7), если взять характерное время $5 \cdot 10^4$ с и степень $\alpha=0.13$; результаты показаны на рис. 3.3.5. Конечно, при таких параметрах неплохой результат даст и просто степенное приближение.

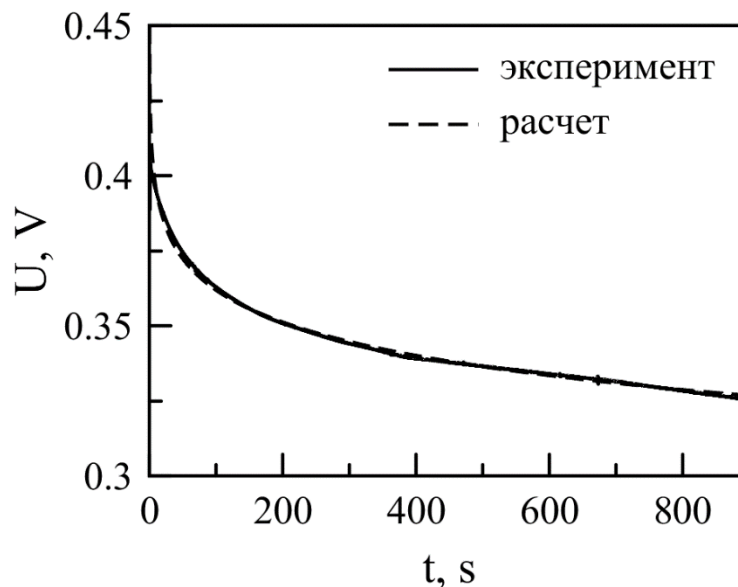


Рис. 3.3.5. Релаксация напряжения со временем: расчет по (1.6.7) в сравнении с экспериментальными данными.

Следует заметить, что хотя рассмотренный интервал релаксации составляет 15 мин., по прошествии этого времени все же столь простая зависимость перестает так хорошо описывать экспериментальные данные; это заметно и по «хвосту» экспериментального графика на рис. 3.3.5. При значительном отклонении U от исходного значения, т.е. когда в системе произошли уже значительные изменения (изменился ход релаксации), следует рассматривать полные уравнения процесса конвекции-диффузии.

Однако сам факт простого скейлинга на довольно значительных временах примечателен и сам по себе, и в плане подтверждения результатов [56] об аномальной диффузии ионов.

3.4. Выводы

В данной главе детально рассматриваются последствия электризации жидкости при механическом воздействии на нее.

Электризация может быть заметна как в условиях УЗ кавитации, так и при течении жидкости в узком канале. В первом случае наблюдаются любопытные эффекты, связанные с появлением разности потенциалов между электродами, погруженными в исследуемую жидкость. Причиной появления этой разницы потенциалов является образование в жидкости свободных зарядов; повышение проводимости жидкости при УЗ кавитации измерено и непосредственно [138]. Наиболее интересная часть этого материала заключается в том, что ход релаксации разницы потенциалов весьма неплохо согласуется с представлениями об аномальной диффузии, отмеченной ранее и для ионов в жидкости [56].

Электризация жидкости при протекании ее через резкое сужение канала может быть изучена детально, так как в данном случае возможна спектроскопическая диагностика явления.

Заряды, образовавшиеся при трении жидкости о стенки, способны приводить к пробою газа микропузырьков внутри этой жидкости. Можно рассматривать данное явление как часть общего механизма Френкеля с той поправкой, что в данном случае возникновение свободных зарядов объяснить гораздо проще – для этого не надо обсуждать нарушение нейтральности при разрыве кавитационной полости.

Спектроскопическая диагностика плазмы показала сильную ее неравновесность. В частности, попытка использования «аргонового термометра» не привела к прямому успеху (определению температуры

плазмы), но способствовала выяснению характера неравновесности плазмы. Используя различные теоретические гипотезы относительно механизмов перераспределения заселенности электронных уровней аргона, можно получить, что температура электронов в рассматриваемой плазме как минимум порядка 1 эВ, а возможно, и в несколько раз выше (в зависимости от используемой теории).

Любопытно, что заключение о высокой электронной температуре находит достаточно неожиданное косвенное подтверждение в наблюдаемой нами реакции образования и разрушения ионов ArH^+ , которая, согласно известным литературным данным, протекает только при высоких температурах электронов.

Более полные результаты удастся получить при анализе излучения молекулярных компонент газа. Для различных жидкостей удастся наблюдать в спектре излучения вторую положительную серию азота, диагностика которой приводит к близким значениям температур для воды и масла: колебательная температура 4000–4500 К, вращательная температура ~ 300 К (при средней неопределенности этих значений порядка 10%).

Суммируя все изложенное, можем заключить, что пузырьковая плазма – достаточно типичный пример неравновесной плазмы, у которой электронная температура значительно превышает колебательную, а та, в свою очередь, – вращательную. Подобное соотношение температур характерно для нетеплового возбуждения плазмы; в этом же случае вращательная температура является оценкой температуры поступательных степеней свободы. Отсюда можно заключить, что температура газа внутри пузырьков остается комнатной.

Анализ полос гидроксила (при течении воды в узком канале она диссоциирует) может привести к другому результату: из экспериментальных данных можно получить вращательную температуру порядка десятков тысяч кельвин (для уровней с высокими энергиями). Отсюда, однако, не следует, что газовая температура имеет такое же значение: двухтемпературная

аномалия (низкие уровни хорошо описываются комнатной температурой) для гидроксила известна давно и имеет правдоподобное объяснение.

Помимо газовых компонент, спектр излучения масла имеет и сплошную составляющую. Природа ее проста: масло является люминофором, и его свечение можно возбудить различными способами, в том числе, при возбуждении УФ источником излучения. Таким образом, наблюдаемый при ГЛ сплошной спектр не является планковской функцией.

Более интересным вопросом являлось сопоставление излучения жидкости при ее течении в узком канале с ее же излучением в слаботочном электрическом разряде, т.е. в разряде, не сильно нарушающем элементарную структуру жидкости. Сопоставление показало, что в электрическом разряде, несмотря на наличие в области разряда пузырьков, какие-либо молекулярные полосы не наблюдаются. Очевидно, что при течении жидкости в канале распределение зарядов на стенках пузырька заметно отличается от такового при электрическом разряде в жидкости; возможно, причина отличия спектров заключается в этом.

Так как 1) было обнаружено, что и при акустической кавитации наблюдается электризация жидкости, 2) масло является люминофором, то отсюда можно было бы сделать вывод, что масло будет охотно светиться при воздействии на него УЗ волноводом. Эксперименты дали обескураживающий результат: сонолюминесценция масла не наблюдалась нами вообще. Конечно, отчасти данный отрицательный результат можно списать на сильное замутнение масла (оно «взбивается»), но ведь излучение не регистрируется вовсе, в том числе от стенок сосуда, где оптическая толщина среды меньше. На данный момент представляется, что СЛ имеет какую-то специфическую природу, а люминесцентные центры в масле не удалось возбудить либо из-за недостаточной энергии образовавшихся в нем заряженных частиц, либо вследствие их разрушения в УЗ поле.

Наконец, стоит также отметить, что нами также не наблюдались атомарные компоненты в спектре излучения масла при гидродинамической

люминесценции. Этот факт также свидетельствует о том, что высокие газовые температуры в пузырьках не достигаются.

Подытоживая, можно заключить, что при течении жидкости в узком канале внутри пузырьков в ней образуется неравновесная, нетермическая плазма. Свечение этой плазмы и составляет гидродинамическую люминесценцию; в некоторых случаях сюда добавляется собственно люминесценция самой жидкости, если она является люминофором. Следовательно, гидродинамическая люминесценция имеет электрическую природу – или, точнее, трибоэлектрическую.

ГЛАВА 4. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ИНТЕНСИВНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

4.1. Динамика пузырьков в жидкости

Как было показано в предыдущей главе, все результаты проведенных исследований свидетельствуют в пользу того, что при течении жидкости в парогазовых пузырьках внутри нее образуется неравновесная, нетермическая плазма. По итогам экспериментов не выявлены факты, которые могли бы быть интерпретированы как доказательство существования внутри пузырька весьма высоких газовых температур, за исключением спектроскопии излучения гидроксила, что имеет достаточно слабый вес ввиду указанных в прошлой главе обстоятельств. Некоторые попытки обнаружить какие-либо температурные аномалии при акустической кавитации были предприняты в [139,140], но и они не увенчались успехом.

С другой стороны, как известно, доказать отсутствие чего-либо практически невозможно. Подобно тому, как сложно отрицать принципиальную возможность возникновения ионизирующего излучения в условиях пузырьковой плазмы (в главе 2 мы констатировали отсутствие ИИ в наших экспериментах, но не исключили его вовсе), сложно обосновать утверждение о том, что в схлопывающемся пузыре в принципе невозможно существенное повышение температуры.

В данной главе мы рассмотрим ряд эффектов на межфазной поверхности, находящейся при высокой температуре. Для начала мы рассмотрим с теоретической точки зрения возможность достижения высоких температур в схлопывающемся пузыре. Вообще, можно рассматривать два механизма достижения высоких температур в таких условиях: так называемый статический и динамический механизмы. Первая возможность чаще всего рассматривается при обсуждении тепловой природы сонолюминесценции

[26]; она заключается в том, что в схлопывающемся пузыре, при условии отсутствия теплообмена, т.е. в обратимом адиабатном процессе, могут быть достигнуты весьма высокие температуры – теоретически, адиабата Пуассона может дать любое значение. Вторая, условно говоря – динамическая [141,142], модель опирается на тот факт, что схлопывание газовой полости происходит так быстро, что в пузырьке образуется ударная волна, которая и приводит к нагреву среды.

В любом случае, представляет интерес рассмотрение динамики пузырька: как непосредственно для определения температуры в нем, так и для выяснения скоростей, которые могут быть достигнуты при его схлопывании. Следующий раздел посвящен рассмотрению этого процесса.

4.2. Аналитические решения для колеблющегося пузыря

4.2.1. Постановка задачи

Вопрос о возможности высоких температур (более 1000 К) в пузыре интересен и довольно важен, если речь идет об объяснении явления сонолюминесценции. Обычно этот процесс исследуется численно (см., например, [25,51,53]), однако применение вычислительных методов для принципиального ответа на данный вопрос, возможно, является избыточным. Достаточно очевидно, что ответ является прямым следствием постановки задачи: если допустить адиабатические условия для газа внутри пузыря, то температура при сколь угодно сильном сжатии такого пузыря может достичь сколь угодно высокого значения, и вопрос лишь в том, какие задаются начальные условия (т.е. избыточный перепад давлений).

С другой стороны, совсем неочевидно, что условия внутри пузыря подчиняются адиабатному закону. В противоположном случае, если теплообмен между пузырем и окружающей жидкостью успел «произойти полностью», пузырь находится, напротив, в изотермических условиях. В

таком случае, естественно, никакого повышения температуры внутри пузыря ожидать вообще нельзя.

Вопрос, таким образом, во многом сводится к тому, какие же в действительности условия внутри схлопывающегося (колеблющегося) пузыря. Конечно, полная постановка моделирования – включая корректные граничные условия на поверхности раздела жидкость–пар – могла бы дать более ясный ответ, но таких работ как раз пока что нет. Установить это непосредственным экспериментальным путем пока не представляется возможным, поэтому одна из целей данного раздела заключается в том, чтобы получить аналитические решения для сравнительно легко измеряемых параметров колеблющегося пузыря (его радиуса, прежде всего) в двух предельных случаях: для адиабатного пузырька и для пузырька изотермического. На основании этих результатов можно попробовать установить принципиальную возможность сделать заключение о характере изменения температуры внутри пузырька, наблюдая за изменением его радиуса со временем.

При решении этой задачи мы будем исходить, как и во многих других работах, из уравнения Рэлея.

4.2.2. Динамика адиабатного пузырька

Уравнение Рэлея [143] имеет вид

$$\frac{3}{2}\dot{R}^2 + R\ddot{R} = \frac{\Delta p}{\rho}, \quad (4.2.1)$$

где R – радиус пузыря, ρ – плотность жидкости, Δp – разница давлений в жидкости на границе с пузырем и на бесконечности. Для адиабатного пузырька имеем

$$\Delta p = \frac{C}{R^{3\gamma}} - p_{\infty}, \quad (4.2.2)$$

где γ – показатель адиабаты, а константа определяется условиями в начальный момент времени:

$$C = p_0 R^{3\gamma}. \quad (4.2.3)$$

Таким образом, уравнение (4.2.1) принимает вид

$$\frac{3}{2} \dot{R}^2 + R \ddot{R} = \frac{\frac{C}{R^{3\gamma}} - p_\infty}{\rho}. \quad (4.2.4)$$

Это уравнение может быть представлено в виде автономной системы уравнений для двух величин: радиуса пузыря и скорости его роста, которую мы обозначим как U :

$$\begin{aligned} \dot{R} &= U, \\ \dot{U} &= \frac{C}{\rho R^{3\gamma+1}} - \frac{p_\infty}{\rho R} - \frac{3}{2} \frac{U^2}{R}. \end{aligned} \quad (4.2.5)$$

Итак, динамика пузырька описывается системой (4.2.5). В качестве начального условия положим нулевую скорость роста пузырька при некотором начальном его радиусе R_0 . Последовательный анализ (4.2.5) подразумевает, прежде всего, анализ неподвижных точек (4.2.5) на устойчивость.

Стационарная точка, соответствующая нулевой скорости роста пузыря и нулевому ускорению, есть

$$U = 0, \quad R_s = \left(\frac{C}{p_\infty} \right)^{\frac{1}{3\gamma}}. \quad (4.2.6)$$

Иначе говоря, стационарный пузырь мог бы иметь радиус R_s . Такое состояние не является, однако, устойчивым, что показывает линейный анализ.

Записав выражение для определения собственных значений линеаризованной матрицы системы (4.2.5) для точки (4.2.6), получим

$$\begin{vmatrix} 0-\lambda & 1 \\ -\frac{C(3\gamma+1)}{\rho R^{3\gamma+2}} + \frac{p_\infty}{\rho R^2} + \frac{3U^2}{2R^2} & \frac{3U}{R} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (4.2.7)$$

Отсюда следует, что

$$\lambda^2 = -3\gamma \frac{p_\infty}{\rho R_s^2}, \quad (4.2.8)$$

то есть мы имеем два комплексных корня $\lambda_{1,2} = \pm i \left(3\gamma \frac{p_\infty}{\rho R_s^2} \right)^{1/2}$. Таким

образом, точка (4.2.6) есть неподвижная точка типа «центр»: фазовый портрет системы (4.2.5) представляет собой замкнутую линию, описанную вокруг точки (4.2.6). С физической точки зрения, динамика пузыря – это бесконечные (ввиду отсутствия механизмов диссипации) осцилляции: в случае начального несоответствия давления в пузыре давлению в жидкости на бесконечности пузырь будет попеременно расширяться и сжиматься.

Уравнение, определяющее фазовую линию колеблющегося пузыря, можно получить из системы (4.2.5):

$$\frac{dU}{dR} = \frac{C}{\rho UR^{3\gamma+1}} - \frac{p_\infty}{\rho UR} - \frac{3U}{2R}. \quad (4.2.9)$$

Уравнение (4.2.9) можно переписать в виде

$$\frac{dU^2}{dR} = \frac{2C}{\rho R^{3\gamma+1}} - \frac{2p_\infty}{\rho R} - \frac{3U^2}{R}, \quad (4.2.10)$$

что дает в итоге уравнение фазового портрета пузыря в виде

$$U^2 = \frac{A}{R^3} + \frac{2C}{3\rho(1-\gamma)R^{3\gamma}} - \frac{2p_\infty}{3\rho}. \quad (4.2.11)$$

Здесь константа A определяется начальными условиями: скорость $U = 0$ при $R = R_0$, то есть

$$A = \frac{2p_\infty R_0^3}{3\rho} + \frac{2C}{3\rho(\gamma-1)R_0^{3(\gamma-1)}}. \quad (4.2.12)$$

Несколько иначе, используя коэффициенты $B = \frac{2C}{3\rho(\gamma-1)}$ и $D = \frac{2p_\infty}{3\rho}$,

можно переписать уравнение динамики пузырька в виде

$$\frac{A}{R^3} - \frac{B}{R^{3\gamma}} - U^2 = D. \quad (4.2.13)$$

Из базового уравнения динамики адиабатного пузырька (4.2.13) можно получить основные параметры, определяющие динамику процесса. Например, максимальная скорость роста (схлопывания) пузырька определяется как экстремум функции $U(R)$:

$$U = \pm \sqrt{\frac{A}{R^3} - \frac{B}{R^{3\gamma}} - D} \quad (4.2.14)$$

(здесь знаки '+' и '-' соответствуют росту и сжатию пузыря соответственно), получая из условия $dU/dR = 0$ радиус, соответствующий максимальной скорости

$$R_U = \left(\frac{\gamma B}{A} \right)^{\frac{1}{3(\gamma-1)}}, \quad (4.2.15)$$

и, соответственно, максимальная скорость

$$U_{\max} = \sqrt{\left(\frac{\gamma B}{A^\gamma} \right)^{\frac{1}{1-\gamma}} (1 - \gamma^{-1}) - D}. \quad (4.2.16)$$

Далее можно найти аналитические выражения для минимального либо максимального радиуса пузыря, в зависимости от начальных условий: начальное давление в пузыре может быть выше (например, при кавитации) либо ниже давления в окружающей жидкости.

В первом случае, для кавитационного пузырька, максимальный радиус соответствует нулевой скорости роста, то есть определяется из условия

$$\frac{A}{R^3} - \frac{B}{R^{3\gamma}} - D = 0. \quad (4.2.17)$$

У этого нелинейного алгебраического уравнения два корня: начальный радиус R_0 и максимальный радиус $R_{\max}$, который нас и интересует. Так как

показатель адиабаты больше единицы, в первом приближении можно считать, что второе слагаемое в (4.2.17) много меньше первого, и тогда

$$R_{\max} = \left(\frac{A}{D} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.2.18)$$

Конечно, такая оценка слишком груба. Переписав (4.2.17) в виде

$$\frac{1}{R^3} \left(A - \frac{B}{R^{3(\gamma-1)}} \right) - D = 0, \quad (4.2.19)$$

мы можем получить решение в виде последовательных приближений, то есть подставить в (4.2.19) решение (4.2.18) и получить в следующем приближении оценку

$$R_{\max} = \left(\frac{A - B(D/A)^{\gamma-1}}{D} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.2.20)$$

В случае, когда давление в жидкости выше давления в пузырьке, требуется искать уже минимальный радиус пузырька $R_{\min}$, что делается аналогичным образом. Допустив, что пузырек сжимается весьма сильно (то есть выполняется условие $R_{\min} \ll R_0$), можно пренебречь константой D и получить:

$$R_{\min} \approx \left(\frac{B}{A} \right)^{\frac{1}{3(\gamma-1)}}. \quad (4.2.21)$$

Период колебаний пузырька может быть получен из очевидного соотношения

$$\tau = 2 \int_{R_0}^{R_{\max}} \frac{dR}{U(R)}, \quad (4.2.22)$$

где $U(R)$ определяется уравнением (4.2.13).

Интеграл (4.2.22) довольно сложен, в то время как нас интересуют именно аналитические оценки. Поэтому приближенно можем считать, что основной вклад в интеграл дают маленькие скорости и большие радиусы пузыря.

Далее, аналогично проделанной выше процедуре считаем, что следствием $\gamma > 1$ является возможность пренебрежения соответствующим слагаемым; пренебрегая также константой D , получаем для скорости роста пузыря:

$$U \approx \sqrt{\frac{A}{R^3}}. \quad (4.2.23)$$

откуда следует выражение для периода колеблющегося пузыря при условии $R_{\max} \gg R_0$

$$\tau \approx \frac{4}{5} \sqrt{\frac{R_{\max}^5}{A}}. \quad (4.2.24)$$

Конечно же, множитель «4/5» лучше опустить: надеяться на большую точность после всех проделанных приближений нельзя. Лучше формулировать ответ в виде выражения

$$\tau = \chi \sqrt{\frac{R_{\max}^5}{A}}, \quad (4.2.25)$$

где $\chi \sim 1$.

Введенные допущения подразумевают рост радиуса пузыря до достаточно больших значений, то есть значительную разницу давлений между начальным давлением в пузыре и давлением в жидкости на бесконечности: $p_0 \gg p_\infty$. В этом случае можно в (4.2.25) использовать приближенное значение для константы

$$A \approx \frac{2p_0 R_0^3}{3\rho(\gamma - 1)}. \quad (4.2.26)$$

В качестве примера, рассмотрим пузырь с начальным радиусом $R(0) = R_0 = 10$ мкм в воде при $p(0) = p_0 = 10^5$ Па и $T(0) = 300$ К; внешнее давление – допустим, вследствие внезапного падения при кавитации, – равно $p_\infty = 10^3$ Па.

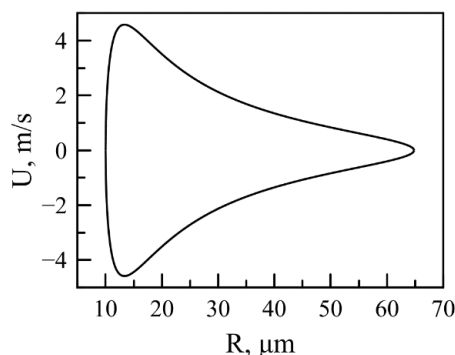


Рис. 4.2.1. Фазовый портрет системы «пузырь, колеблющийся в адиабатных условиях».

Фазовый портрет системы, построенный по уравнению (4.2.14), показан на рис. 4.2.1; максимальный радиус пузырька оказывается ~65 мкм, максимальная скорость роста 4.6 м/с.

В более привычном виде – в виде зависимости радиуса пузыря от времени – можно получить графики при помощи выражения

$$t(R) = \int_{R_0}^R \frac{dR}{U(R)} = \sum_{i=0}^N \frac{\Delta R}{U(R_i)}, \quad (4.2.27)$$

откуда для единственного цикла «рост – сжатие» получается зависимость, показанная на рис. 4.2.2. Для сравнения, на рис. 4.2.3 показаны результаты численного решения уравнения Рэлея для множества циклов.

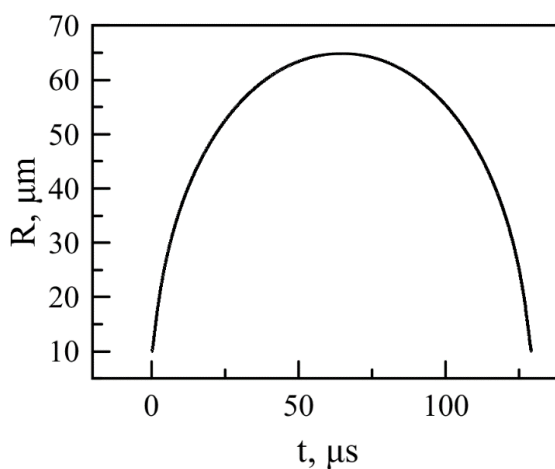


Рис. 4.2.2. Зависимость $R(t)$ (результат аналитического решения для одного периода расширения-сжатия).

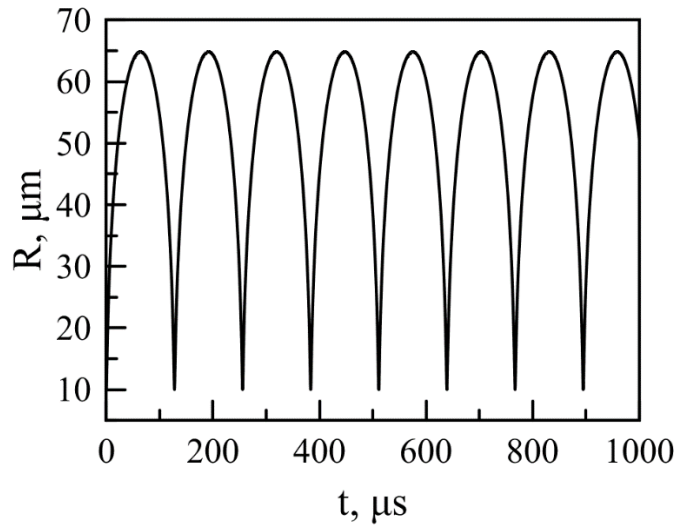


Рис. 4.2.3. Зависимость $R(t)$ (численное интегрирование уравнения Рэлея).

Аналитическое выражение (4.2.16) дает максимальную скорость роста $U_{\max} = 4.6$ м/с; наибольший радиус пузыря, согласно (4.2.19), $R_{\max} = 65.1$ мкм, в то время как прямой расчет с помощью (4.2.27) дает $R_{\max} = 64.8$ мкм – как видим, совпадение достаточно хорошее.

Скорость расширения и сжатия пузыря показана на рис. 4.2.4; ускорение весьма велико на начальной и конечной стадиях роста. Вообще, ускорение может быть выражено непосредственно из исходного уравнения (4.2.4) после подстановки квадрата скорости U :

$$\ddot{R} = \frac{C}{\rho R^{3\gamma+1}} + \frac{3B}{2R^{3\gamma+1}} - \frac{3A}{2R^4}. \quad (4.2.28)$$

Для нас наиболее интересно изменение температуры и давления внутри пузыря со временем. Согласно уравнению Пуассона, в момент времени t

$$p(t) = p_0 \left(\frac{R_0}{R(t)} \right)^{3\gamma}, \quad T(t) = T_0 \left(\frac{R_0}{R(t)} \right)^{3\gamma-3}. \quad (4.2.29)$$

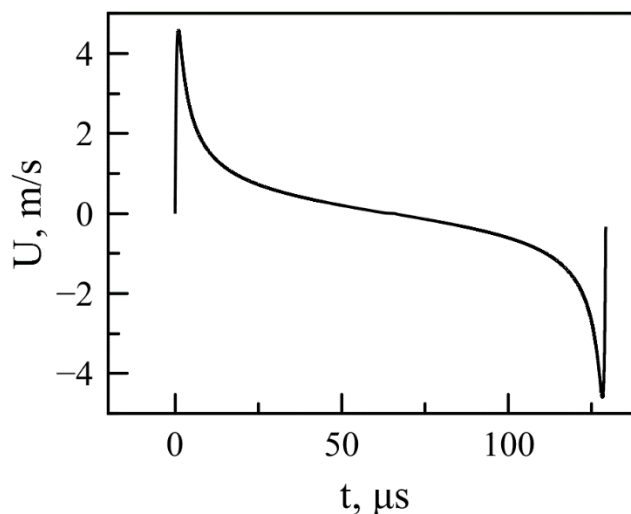


Рис. 4.2.4. Скорость расширения-сжатия пузыря в течение одного периода расширения-сжатия.

Результаты расчета по (4.2.29) для нашей задачи – для кавитирующего пузыря, который сначала расширяется, а потом сжимается – показаны на рис. 4.2.5 и 4.2.6. Можно обратить внимание, что давление внутри пузыря падает значительно ниже внешнего давления 10^3 Па, так как пузырь расширяется по инерции. Результаты для температуры примечательны тем, что во время стадии расширения температура внутри пузыря снижается до значений, которые можно было бы посчитать неправдоподобными. Тем не менее, для слегка иной постановки задачи, когда рассматривается сжатие адиабатического пузыря – то есть пузырь сначала сжимается, а потом расширяется, – аналогичное повышение температуры до тысяч и более градусов обычно рассматривается как действительное.

Следует помнить, что повышение температуры в пузыре следует исключительно из предположений, во-первых, о его адиабатичности, во-вторых, о постоянстве массы газа внутри пузыря во время его колебаний. К обсуждению этих предположений мы вернемся ниже.

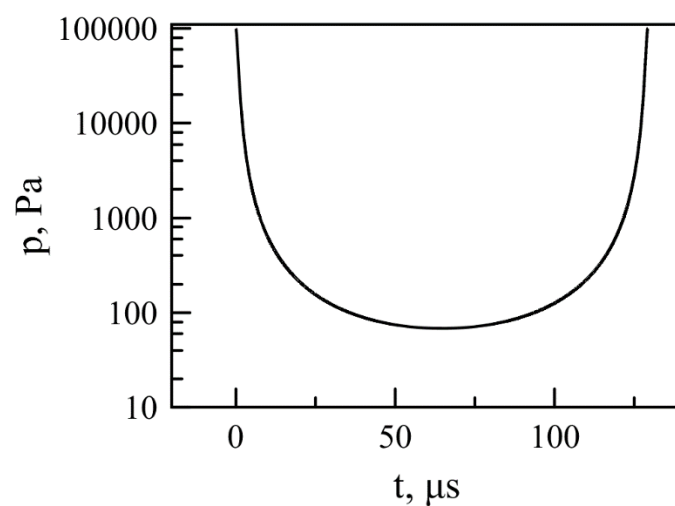


Рис. 4.2.5 Давление внутри пузыря в течение одного периода.

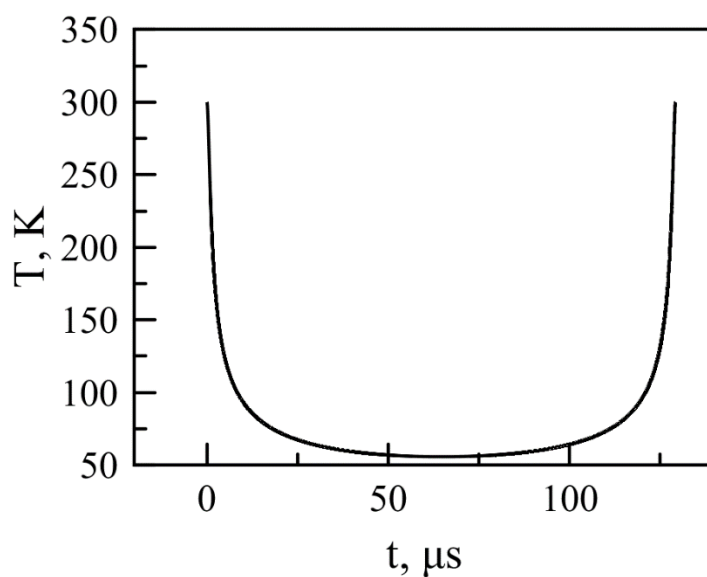


Рис. 4.2.6. Температура внутри пузыря в течение одного периода.

В заключение мы рассмотрим зависимость основных параметров колеблющегося пузыря – максимального радиуса, максимальной скорости роста, периода колебаний – от внешнего давления, которое выше полагалось всюду 10^3 Па. Результаты показаны на рис. 4.2.7–4.2.9.

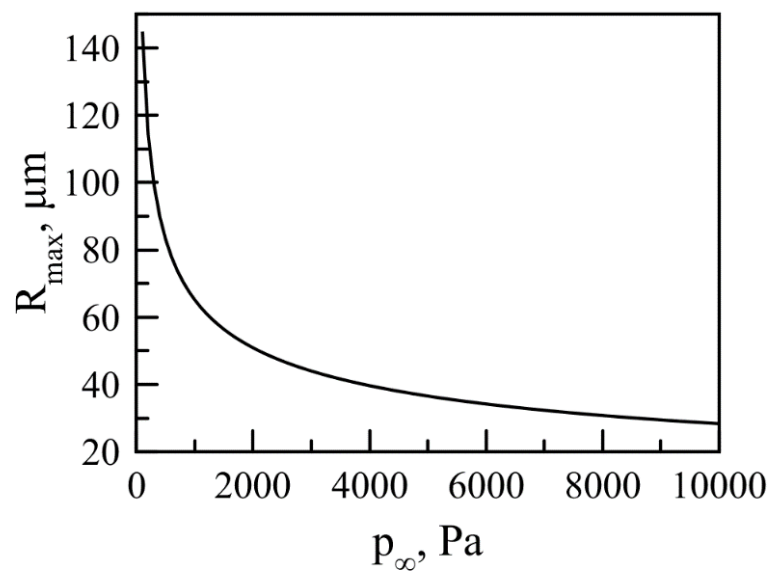


Рис. 4.2.7. Зависимость максимального радиуса пузыря от внешнего давления.

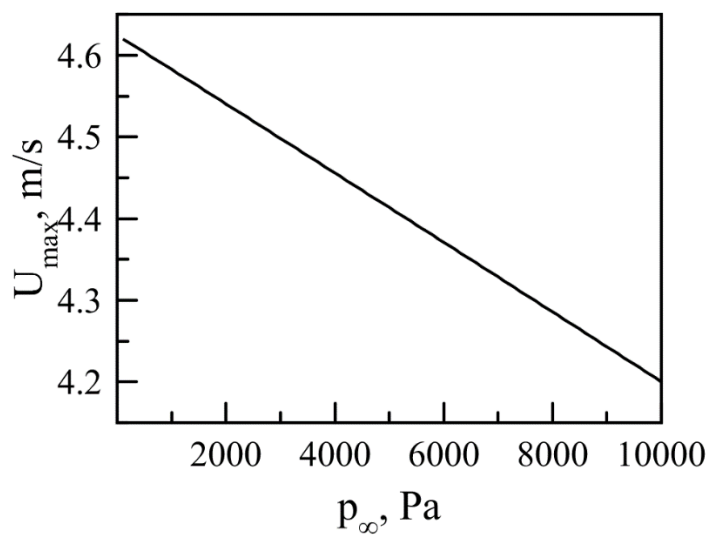


Рис. 4.2.8. Зависимость максимальной скорости роста от внешнего давления.

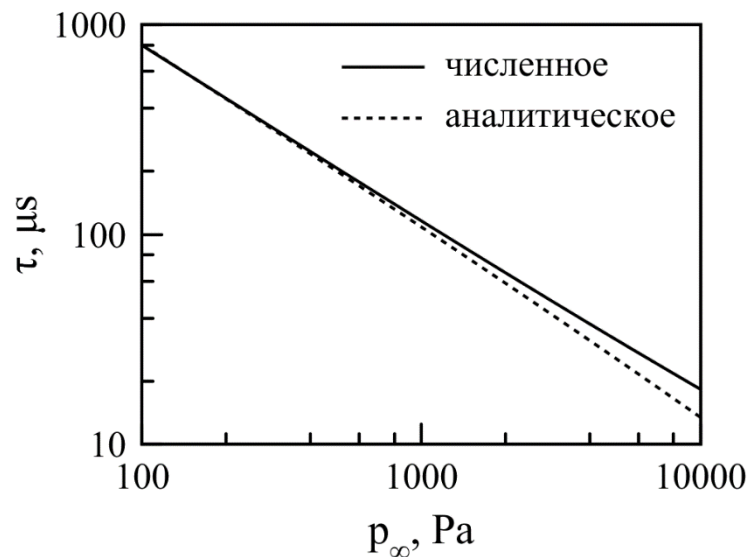


Рис. 4.2.9. Зависимость периода колебаний от внешнего давления.

Качественно, полученные зависимости легко объяснимы: чем выше внешнее давление, т.е. чем меньше перепад давлений внутри и снаружи пузыря, тем меньше «движущая сила», тем слабее осцилляции, тем выше их частота. На рис. 4.2.9 показано сравнение результатов аналитического решения (с параметром $\chi=1.5$) и численного расчета по уравнению Рэлея. Отличие при высоких давлениях объясняется сделанными в расчете приближениями, связанными с заменой подынтегрального выражения в (4.2.21) для получения приближенного решения. На рис. 4.2.10 и 4.2.11 показаны фазовые портреты в сравнении с приближенными выражения, используемыми для взятия интеграла (4.2.21), для различных давлений. Как видно, при низких давлениях приближение вполне оправдано, при высоких – нет.

Таким образом, полученные аналитические решения для пузыря, находящегося в, предположительно, адиабатных условиях, дают достаточно полную картину, позволяющую провести анализ динамики пузырька в подобных условиях, не прибегая к численным расчетам. Однако аналитические выражения могут быть получены, конечно, не только для адиабатного пузырька.

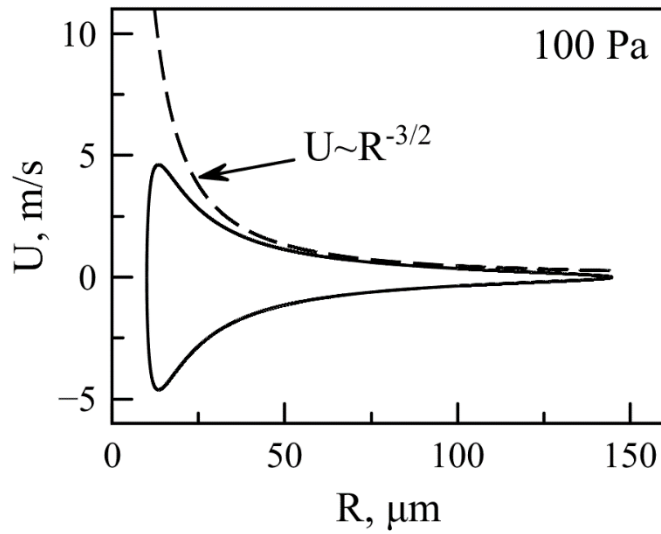


Рис. 4.2.10. Фазовый портрет системы для внешнего давления 100 Па.

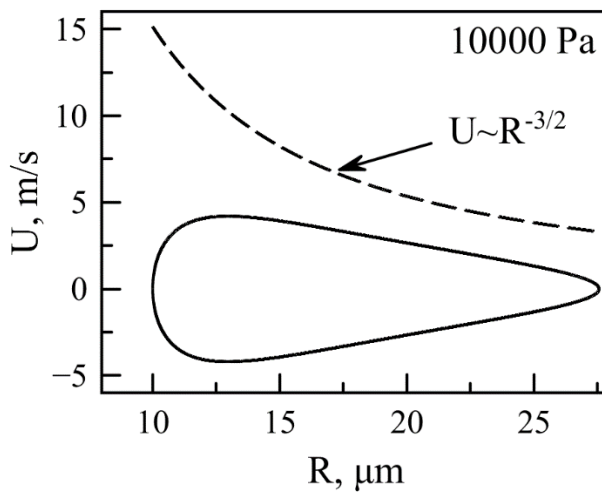


Рис. 4.2.11. Фазовый портрет системы при внешнем давлении 10^4 Па.

4.2.3. Общее аналитическое решение для колеблющегося пузыря

Для автономной задачи, когда нет явной зависимости перепада давлений от времени, можно записать общие выражения, для которых полученные в предыдущем разделе соотношения окажутся частным случаем. В частности, можно будет вывести решение для изотермического пузырька, учесть лапласовский скачок давления и т.п.

Итак, в общем виде уравнение Рэлея имеет вид

$$\frac{3}{2}\dot{R}^2 + R\ddot{R} = \frac{\Delta p(R)}{\rho} \quad (4.2.30)$$

Мы ищем его решение при начальных условиях

$$R(0) = R_0, \quad \dot{R}(0) = 0. \quad (4.2.31)$$

Уравнение (4.2.30) имеет интеграл для скорости расширения пузырька $U = \dot{R}$

$$U^2 = \frac{2}{\rho R^3} \int_{R_0}^R R^2 \Delta p(R) dR. \quad (4.2.32)$$

Выше мы получили решение (4.2.32) для частного случая

$$\Delta p(R) = p_0 \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} - p_\infty. \text{ Далее будут рассмотрены другие приближения.}$$

4.2.4. Изотермический рост пузыря

Условия адиабатичности, предполагающие отсутствие теплообмена кавитирующего пузыря, на самом деле являются одним из двух предельных случаев: когда процессы расширения-сжатия происходят настолько быстро, что теплообмен не успевает произойти. Можно обсуждать корректность этого приближения [144], делая некие приближенные оценки скоростей эволюции и теплообмена в нем, однако можно поступить и иначе. Противоположное рассмотренному предельное приближение – случай изотермического пузыря, когда теплообмен пузыря с окружающей средой происходит гораздо быстрее, чем меняются какие-либо его параметры. В этом случае температура пузыря может быть принята равной температуре окружающей его жидкости. Если вычислять характерное время теплообмена, используя типичные значения температуропроводности жидкости и пара, то для пузырька размером 10 мкм характерное время теплообмена окажется порядка 10 мкс.

Так как эволюция кавитирующего пузыря происходит неким промежуточным образом – когда теплообмен есть, но еще не привел к полному выравниванию температуры, – можно провести анализ следующим образом: рассмотреть предельные случаи, поняв тем самым «разброс» возможных значений параметров колеблющегося пузырька. Выше мы рассматривали адиабатный пузырь, в этом разделе мы перейдем к изотермическому.

Для изотермических условий разница давлений, в пренебрежении влиянием поверхностного натяжения, есть

$$\Delta p = \frac{C}{R^3} - p_{\infty}. \quad (4.2.33)$$

Здесь несколько иная константа, чем в предыдущем разделе: $C = p_0 R_0^3$.

Взяв интеграл (4.2.32), мы получим

$$U^2 = \frac{2C}{\rho R^3} \ln\left(\frac{R}{R_0}\right) - \frac{2p_{\infty}}{3\rho} + \frac{2p_{\infty}}{3\rho} \left(\frac{R_0}{R}\right)^3. \quad (4.2.34)$$

Рассматривая тот же самый пример с начальным давлением на бесконечности 1000 Па для пузыря радиусом 10 мкм, можно сравнить результаты, полученные для адиабатного пузыря и для рассматриваемого здесь пузыря изотермического; результат показан на рис. 4.2.12.

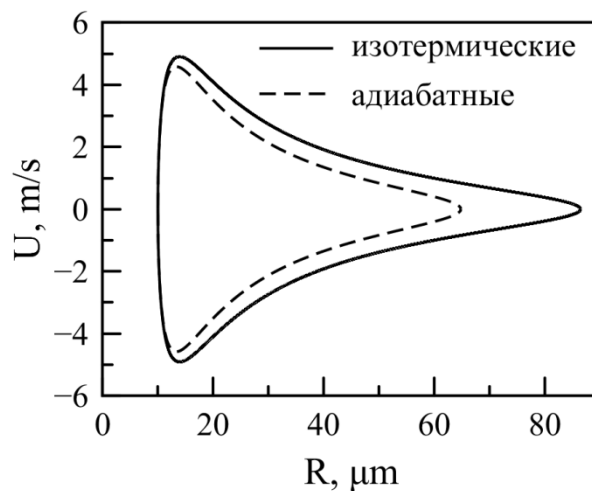


Рис. 4.2.12. Фазовый портрет для различных условий колебания пузыря: адиабатических и изотермических.

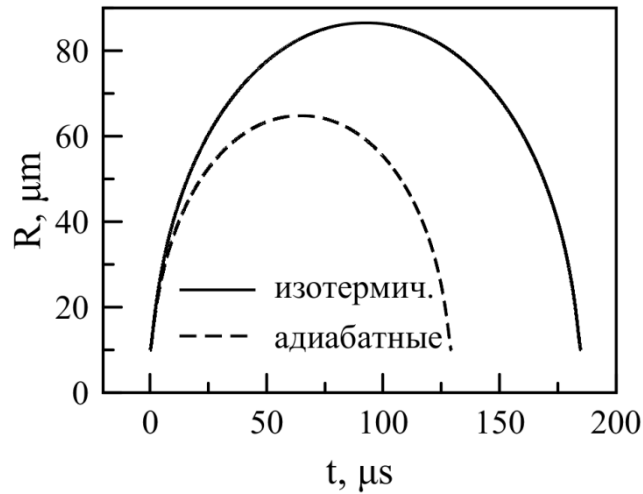


Рис. 4.2.13. Радиус пузыря в зависимости от времени для различных условий: адиабатических и изотермических.

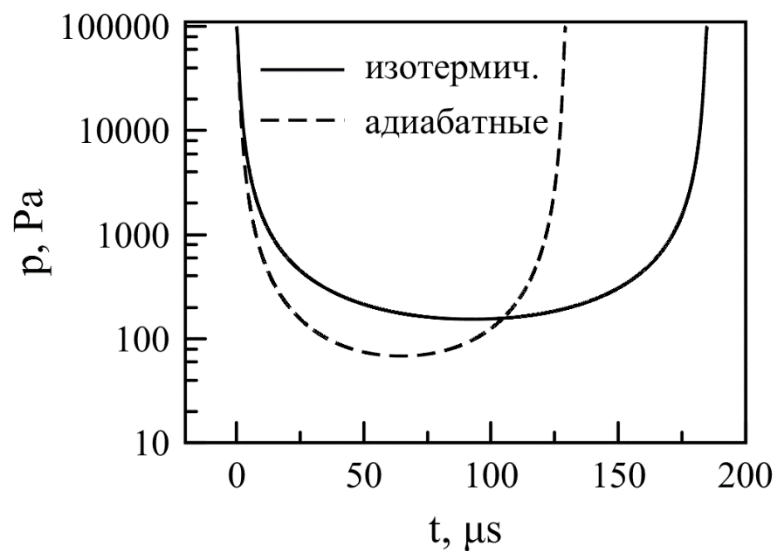


Рис. 4.2.14. Давление внутри пузыря в зависимости от времени для различных условий: адиабатических и изотермических.

На рис. 4.2.13, 4.2.14 показаны зависимости основных параметров системы в зависимости от времени. Как видно, диаметрально противоположные условия не очень сильно сказываются на результате: максимальный радиус пузырька отличается на $\sim 30\%$, период колебаний – на $\sim 40\%$. Максимальная скорость роста пузыря выше в изотермических условиях всего лишь на 20% .

Таким образом, выставляемые внешние условия слабо влияют на динамические («механические») параметры кавитирующего пузыря. Можно

было бы рассчитывать, что наблюдая за колеблющимся пузырьком есть возможность установить, какие условия для него выполняются в действительности, однако, как видим, это трудно выполнимая задача: с учетом как погрешности эксперимента, так и приближенности самой модели Рэлея, в действительности по измеренным значениям радиуса колеблющегося пузырька однозначного вывода сделать нельзя.

Между тем, один параметр колеблющегося в различных условиях пузырька отличается принципиально: температура, которая либо остается постоянной, либо меняется в разы и даже на порядки. Таким образом, как было показано выше, «просто так», наблюдая за динамикой пузырька, понять, какая внутри него температура, нельзя.

В заключение данного раздела мы приведем аналитические выражения для основных параметров изотермического пузырька. Они получаются способом, подробно разобранным выше для адиабатического пузырька, поэтому мы приведем результаты без подробного обсуждения.

Максимальный радиус пузырька:

$$R_{\max} \approx R_0 \left(\frac{p_0}{p_\infty} \ln \left(\frac{3(p_0 + p_\infty)}{p_\infty} \right) \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.2.35)$$

Для рассмотренного выше примера эта формула дает значение 83 мкм вместо 87 мкм, получаемых из точных вычислений (при построении фазового портрета).

Максимальная скорость достигается при радиусе пузыря

$$R_U = R_0 \exp \left(\frac{p_0 - p_\infty}{3p_0} \right) \quad (4.2.36)$$

(14 мкм для нашего примера) и равна

$$U_{\max} = \sqrt{\frac{2p_0}{3\rho} \left(\frac{R_0}{R_U} \right)^3 - \frac{2p_\infty}{3\rho}}. \quad (4.2.37)$$

Данное выражение дает 5 м/с, что весьма близко скорости роста адиабатического пузырька 4.6. м/с.

Период колебаний пузыря определяется интегралом

$$\tau \approx 2 \int_{R_0}^{R_{\max}} \frac{R^{3/2} dR}{\sqrt{Q(\ln R / R_0 + p_{\infty} / 3p_0)}} , \quad (4.2.38)$$

где $Q = \frac{2p_0 R_0^3}{\rho}$. Для приближений, имеющих достаточное обоснование в случае кавитации (резкое и значительное понижение внешнего давления): $p_{\infty} \ll p_0$ и $R_{\max} \gg R_0$, получим:

$$\tau \approx \chi \sqrt{\frac{R_{\max}^5}{Q \ln(R_{\max} / R_0)}} . \quad (4.2.39)$$

Как и другие подобные соотношения, полученные ранее, данное выражение скорее оценивает период колебаний, чем дает точное его значение.

4.2.5. Схлопывание пузыря

Выше рассматривались решения уравнения Рэлея для кавитирующего пузыря, который вначале, вследствие понижения внешнего давления, сначала рос, а затем сжимался обратно. Задача для противоположных условий – когда внешнее давление увеличивается, а пузырь на начальной стадии сжимается, – весьма похожа как по своей постановке и по методам ее решения, так и, собственно, по получаемым ответам (разве что теперь $R_{\max} = R_0$, и надо искать $R_{\min}$).

Ниже мы опять приведем решение для десятимикронного пузыря, внутри которого в начальный момент времени было давление 1 атм, для двух случаев – для внешнего давления 2 атм и для внешнего давления 10 атм. Результаты показаны на рис. 4.2.15, 4.2.16.

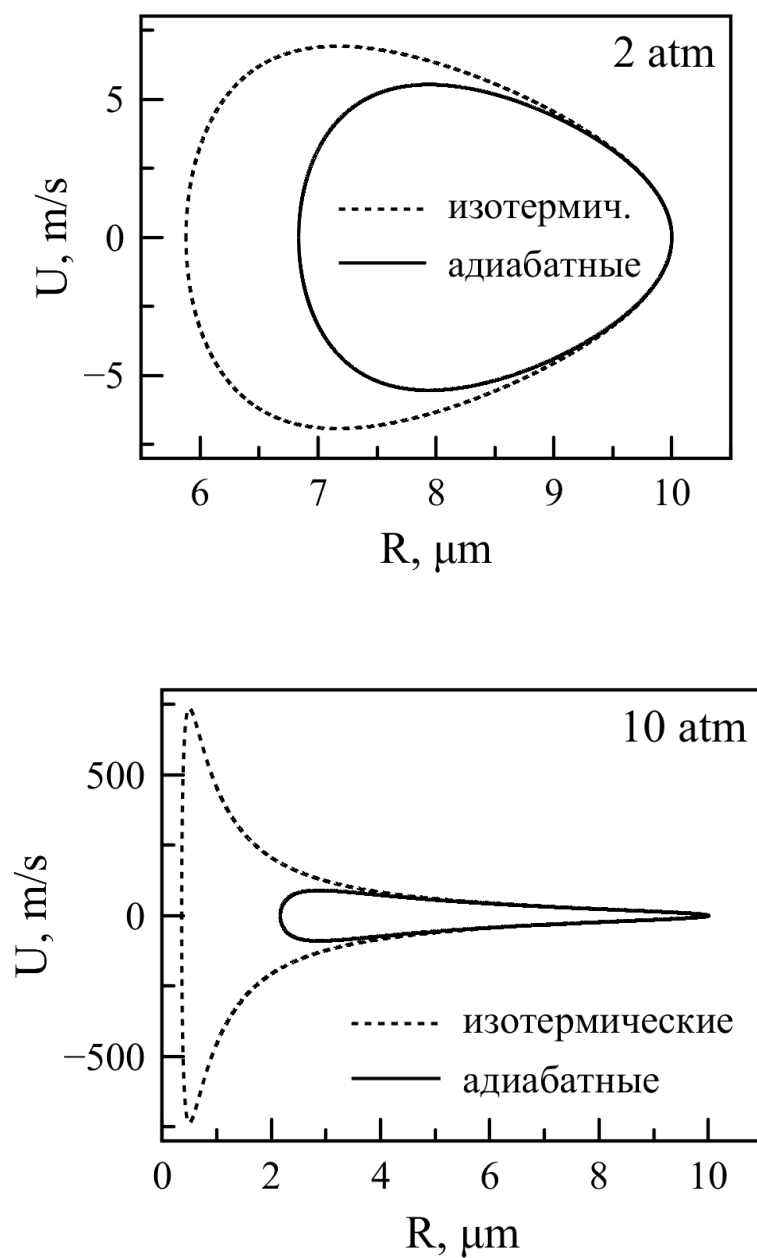


Рис. 4.2.15. Фазовые портреты схлопывающегося пузыря в различных внешних условиях (изотермических и адиабатных).

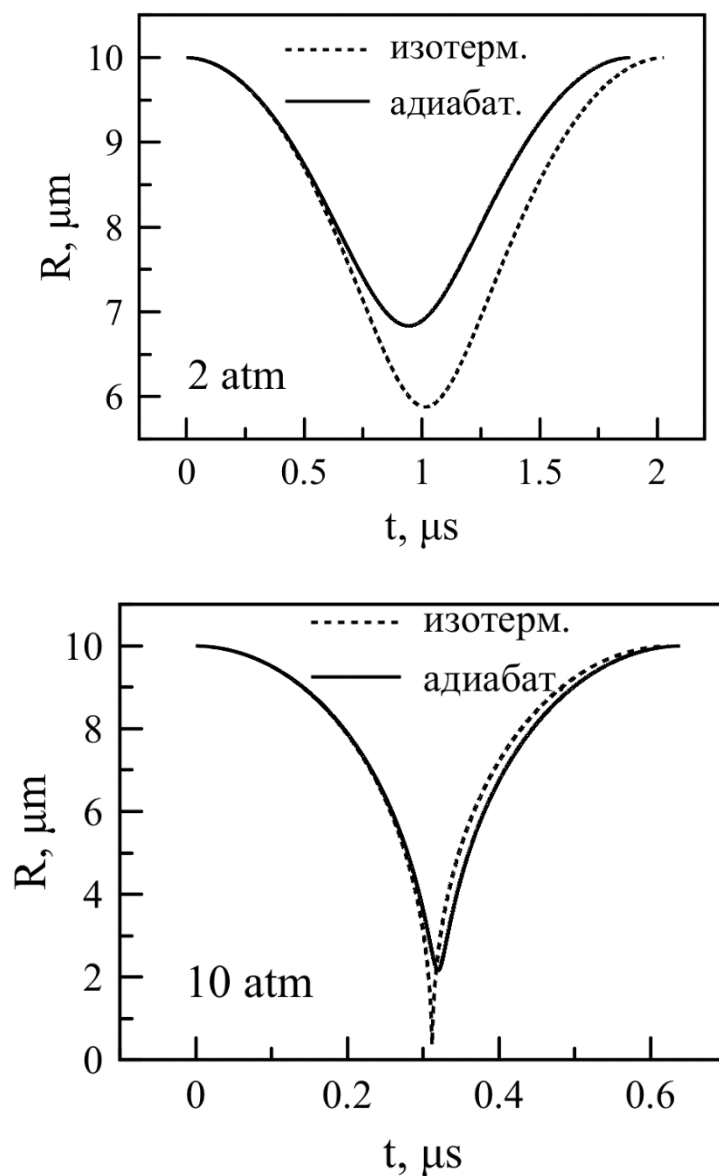


Рис. 4.2.16. Радиус пузыря, схлопывающегося в различных условиях (изотермических и адиабатных).

На первый взгляд, результаты похожи на уже полученные выше для кавитирующего пузыря; в частности, период колебаний адиабатного и изотермического пузыря оказывается весьма близким (рис. 4.2.16). Однако это сходство лишь качественное при существенном количественном отличии: для больших давлений минимальные радиусы пузырей отличаются уже в 5 раз, а разница в наблюдаемых скоростях оказывается и более значительной: как видно из рис. 4.2.15, максимальная скорость схлопывания изотермического пузыря выше на порядок (в несколько десятков раз). Таким

образом, действительно, пузырь мог бы схлопываться с колоссальными скоростями в изотермических условиях, если разница давлений внутри и снаружи отличается на порядок.

С одной стороны, столь значительная разница в параметрах может быть удобна в свете обсуждаемого выше вопроса относительно выяснения условий колебания пузырька по наблюдаемым его параметрам. Однако, на самом деле, ситуация даже проще. Как видно из результатов вычислений, период колебаний оказывается порядка 1 мкс; этого времени оказывается слишком мало (см. выше), чтобы колебания можно было считать изотермическими. Таким образом, схлопывание пузыря при любых разумных (не слишком малых) внешних давлениях можно считать адиабатическими.

Раз так, можно внимательнее проанализировать изменение температуры в схлопывающемся пузыре. На рис. 4.2.17 показана динамика изменения температуры внутри адиабатического пузырька при различных внешних давлениях; по-прежнему начальное давление внутри пузырька 1 атм, его исходный радиус 10 мкм. Наибольшее достигаемое значение температуры (при 10 атм), как видно, достигает 1200 К.

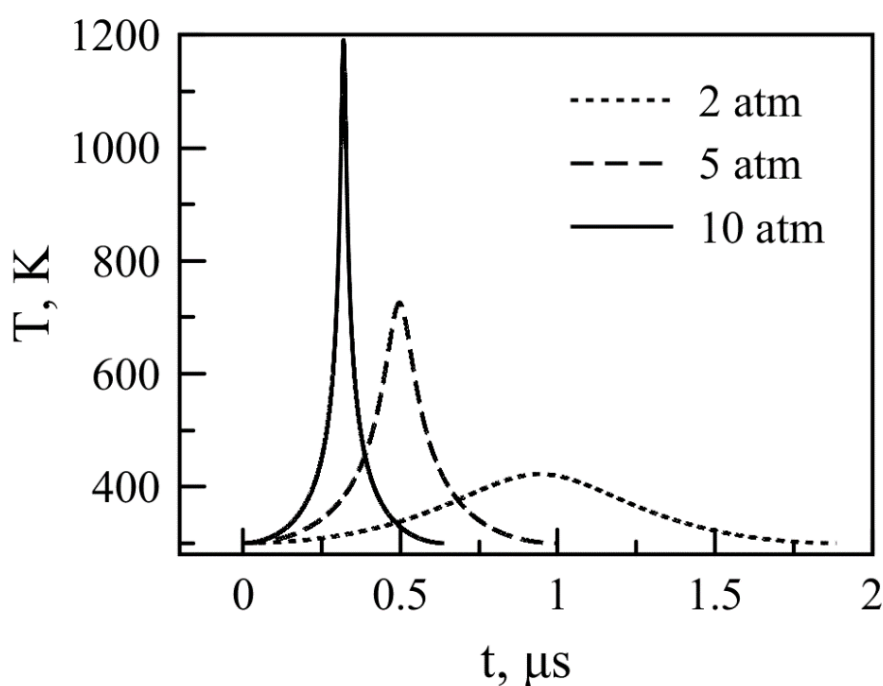


Рис. 4.2.17. Температура внутри схлопывающегося адиабатного пузырька.

4.2.6. Давление вокруг кавитирующего пузыря

Задача о распределении давлений в окрестности схлопывающегося пузыря была решена Рэлеем в 1917 году [143]. Рэлей получил свое решение для постоянного перепада давлений – по сути, для схлопывающейся вакуумированной полости. В данном разделе представляется целесообразным привести более общие решения данной задачи, развив полученные выше результаты, несмотря на то обстоятельство, что этот вопрос лежит несколько на периферии относительно основной цели рассматриваемой тематики.

Далее всюду будем полагать разницу давлений $\Delta p = p_\infty - p_{in} > 0$. то есть для удобства изменим знак у разницы давлений на противоположный по отношению к использованному выше выражению.

Если перепад давлений постоянный, то

$$U^2 = \frac{2\Delta p}{3\rho} \left(\frac{R_0^3}{R^3} - 1 \right), \quad (4.2.40)$$

и для коллапсирующего пузыря надо выбрать отрицательный знак у скорости, т.е. $U < 0$:

$$U = -\sqrt{\frac{2\Delta p}{3\rho} \left(\frac{R_0^3}{R^3} - 1 \right)}. \quad (4.2.41)$$

В таком простом случае, исследованном Рэлеем, оказывается, что пузырь полностью схлопнется через время

$$\int_0^{t_c} dt = \int_0^{R_0} \left[\frac{2\Delta p}{3\rho} \left(\frac{R_0^3}{R^3} - 1 \right) \right]^{-1/2} dR. \quad (4.2.42)$$

Используя переменную $z = R / R_0$, мы получим

$$t_c = R_0 \sqrt{\frac{3\rho}{2\Delta p}} \underbrace{\int_0^1 \frac{z^{3/2} dz}{\sqrt{1-z^3}}}_{\frac{\sqrt{3}\Gamma(2/3)\Gamma(5/6)}{2\sqrt{\pi}}} = R_0 \sqrt{\frac{9\rho}{8\pi\Delta p}} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \Gamma\left(\frac{5}{6}\right) \approx 0.915 R_0 \sqrt{\frac{\rho}{\Delta p}}. \quad (4.2.43)$$

Давление возле схлопывающегося пузыря может быть найдено с помощью уравнения Эйлера

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r}, \quad (4.2.44)$$

записанного для жидкости в приближении сферической симметрии. Для несжимаемой жидкости

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\dot{U}R^2}{r^2} + \frac{2U^2R}{r^2}, \quad \frac{\partial u}{\partial r} = -2U \frac{R^2}{r^3}. \quad (4.2.45)$$

Так как

$$\dot{U} = -\frac{\Delta p}{\rho} \frac{R_0^3}{R^4}, \quad (4.2.46)$$

то из (4.2.44) следует, что

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \Delta p \frac{R_0^3}{R^2} \frac{1}{r^2} - \frac{4\Delta p R}{3} \left(\frac{R_0^3}{R^3} - 1 \right) \frac{1}{r^2} + \frac{4\Delta p}{3} \left(\frac{R_0^3}{R^3} - 1 \right) \frac{R^4}{r^5}. \quad (4.2.47)$$

Взяв интеграл от бесконечности, где давление $p = p_\infty$, мы получим

$$p(r, t) = p_\infty + \frac{\beta_1(t)}{r} - \frac{\beta_2(t)}{r^4}, \quad (4.2.48)$$

где параметры

$$\beta_1(t) = \frac{\Delta p R_0^3}{3R(t)^2} - \frac{4\Delta p R(t)}{3}, \quad \beta_2(t) = \frac{\Delta p R^4(t)}{3} \left(\frac{R_0^3}{R^3(t)} - 1 \right). \quad (4.2.49)$$

Разумеется, в любой момент времени выполняется граничное условие $p(R, t) = p_\infty - \Delta p$, как и должно быть. В начальный момент времени $\beta_2 = 0$, и

$$p(r, 0) = p_\infty - \Delta p \frac{R_0}{r}. \quad (4.2.50)$$

Давление достигает максимального значения

$$p_m = p_\infty + \frac{3}{4} \frac{\beta_1}{r_m} \quad (4.2.51)$$

в точке $r = r_m$

$$r_m = \sqrt[3]{\frac{4\beta_2}{\beta_1}}, \text{ или } \frac{r_m}{R} = \sqrt[3]{\frac{4(R_0^3 - R^3)}{R_0^3 - 4R^3}}. \quad (4.2.52)$$

С учетом (4.2.52), выражение (4.2.51) можно переписать как

$$p_m = p_\infty + \Delta p \frac{R_0^3 - R^3}{4R^3} \sqrt[3]{\frac{R_0^3 - 4R^3}{4(R_0^3 - R^3)}}. \quad (4.2.53)$$

Все эти результаты были получены Рэлеем. Чтобы их обобщить, мы будем далее использовать полученные нами раньше выражения, учтя лапласовский скачок, т.е. записав перепад давлений в виде

$$\Delta p = p_{in} - \frac{2\sigma}{R} - p_\infty. \quad (4.2.54)$$

Для адиабатного пузыря – как мы показали выше, для схлопывания важен именно этот случай – данное выражение принимает вид

$$\Delta p = \frac{p_0 R_0^{3\gamma}}{R^{3\gamma}} - \frac{2\sigma}{R} - p_\infty, \quad (4.2.55)$$

то есть вместо (4.2.40) мы имеем

$$U^2 = \frac{\alpha_1}{R^3} - \frac{\alpha_2}{R} - \frac{\alpha_3}{R^{3\gamma}} - \alpha_4, \quad (4.2.56)$$

где

$$\alpha_1 = \frac{2p_0 R_0^3}{3\rho(\gamma-1)} + \frac{2p_\infty R_0^3}{3\rho} + \frac{2\sigma R_0^2}{\rho}, \quad \alpha_2 = \frac{2\sigma}{\rho}, \quad \alpha_3 = \frac{2p_0 R_0^{3\gamma}}{3\rho(\gamma-1)}, \quad \alpha_4 = \frac{2p_\infty}{3\rho}. \quad (4.2.57)$$

Далее, вместо (4.2.45) у нас

$$\dot{U} = -\frac{3\alpha_1}{2R^4} + \frac{\alpha_2}{2R^2} + \frac{\alpha_3(3\gamma+1)}{2R^{3\gamma+1}}. \quad (4.2.58)$$

Способом, аналогичным рассмотренному выше, получаем

$$p(r, t) = p_\infty + \frac{\xi_1}{r} - \frac{\xi_2}{r^4}, \quad (4.2.59)$$

где

$$\xi_1 = \frac{\rho\alpha_1}{2R^2} - \frac{3\rho\alpha_2}{2} + \frac{\rho\alpha_3(3\gamma-4)}{2R^{3\gamma-1}} - 2\rho\alpha_4R, \quad (4.2.60)$$

$$\xi_2 = \frac{\rho\alpha_1R}{2} - \frac{\rho\alpha_2R^3}{2} - \frac{\rho\alpha_3R^{4-3\gamma}}{2} - \frac{\rho\alpha_4R^4}{2}. \quad (4.2.61)$$

Как и ранее, граничные условия при $r=R$ граничное условие выполняется:

$$p(R,t) = p_\infty - \frac{\rho\alpha_2}{2R} + \frac{3(\gamma-1)\rho\alpha_3}{2R^{3\gamma}} - \frac{3\rho\alpha_4}{2} = \frac{p_0R_0^{3\gamma}}{R^{3\gamma}} - \frac{2\sigma}{R}. \quad (4.2.62)$$

Выражение (4.2.62) также имеет максимум в точке

$$r_m = 3\sqrt{\frac{4\xi_2}{\xi_1}}. \quad (4.2.63)$$

Отметим, что для очень маленького пузыря

$$\xi_1 \approx \frac{\rho\alpha_3(3\gamma-4)}{2R^{3\gamma-1}}, \quad \xi_2 \approx -\frac{\rho\alpha_3R^{4-3\gamma}}{2}, \quad (4.2.64)$$

и зависимость $p(r)$ монотонна. С другой стороны, следует понимать, что в отличие от классической задачи Рэлея, когда пузырь схлопывался «в точку», в данном случае – для осциллирующего пузыря – малые размеры достигнуты могут и не быть: все зависит от исходного перепада давлений.

В качестве примера, снова рассмотрим пузырь исходного радиуса 10 мкм с начальным внутренним давлением 1 атм; внешнее давление $p_\infty = 10^6$ Па. Фазовый портрет такой системы показан на рис. 4.2.18.

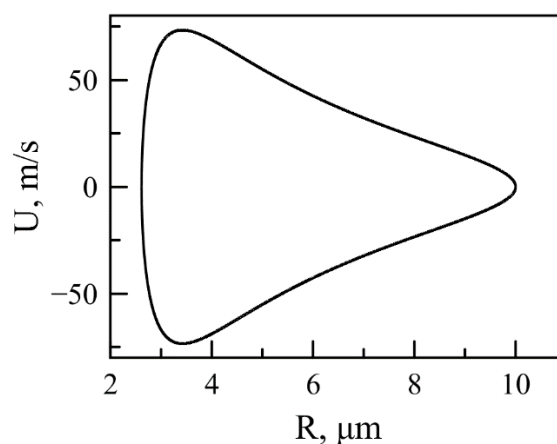


Рис. 4.2.18. Фазовый портрет для адиабатного пузырька.

Распределение давлений в окружающей такой пузырь жидкости показано на рис. 4.2.19. Монотонная кривая, соответствующую минимальному размеру пузыря $0.26R_0$, на рисунке не указана. Для остальных – промежуточных – размеров пузыря получающиеся распределения давлений немонотонны.

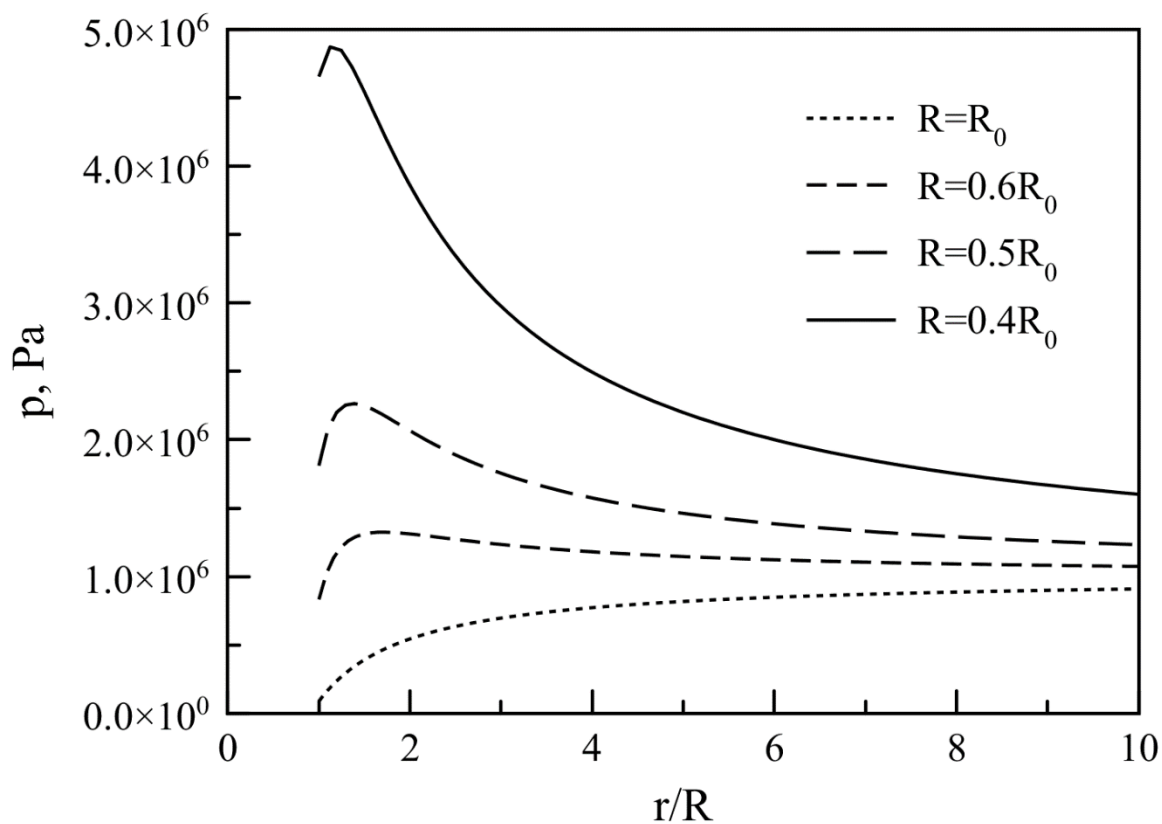


Рис. 4.2.19. Давление в жидкости вокруг сжимающегося газового пузыря.

4.2.7. Учет влияния потока массы при макроскопическом описании процесса

Выше рассматривался газовый пузырь, внутри которого находится газ (например, воздух), но не пар окружающей пузырь жидкости. Именно поэтому могло бы быть использовано адиабатное приближение, согласно которому давление меняется по адиабате Пуассона. Если бы внутри пузыря находился только пар, то в приближении допущения равновесия с жидкостью, находящейся при определенной (постоянной) температуре следовало бы считать давление внутри пузыря вообще постоянным – равным давлению насыщения при температуре жидкости. В этом приближении следовало бы также считать постоянной и температуру пара.

На самом деле, конечно, внутри пузыря содержится и то, и другое, причем, вообще говоря, в переменных количествах. Даже содержание воздуха в пузырьке может варьироваться; содержание же пара будет очевидным образом меняться из-за процессов испарения и конденсации.

Таким образом, в общем случае уравнение адиабаты Пуассона применять нельзя. Между тем, хотелось бы получить соотношение аналогично смысла и, по возможности, вида, чтобы иметь возможность использовать эту зависимость в простом анализе, например, основанном на уравнении Рэлея. В этом разделе мы получим простейшие уравнения, обобщающие уравнение адиабаты Пуассона.

Начнем с рассмотрения пузыря (состоящего из газа и пара) как открытой термодинамической системы: масса парогазовой переменна. В этом случае уравнение первого начала термодинамики имеет вид:

$$dQ = dU + p_{in}dV - \mu dm. \quad (4.2.65)$$

Здесь p_{in} – полное давление внутри пузыря, $m \equiv m_v$ – для определенности, масса пара внутри пузыря; то, что масса газа также может меняться, может быть учтено способами, аналогичными рассмотренным

ниже. Для положительного изменения массы $dm > 0$ должно быть $dQ < 0$: тепло отводится от системы (на границу пузыря), чтобы произвести там массу (за счет испарения жидкости на границе пузыря). Количество ушедшего на производство массы тепла можно записать как $-h_{lg}dm$, если мы считаем процесс достаточно равновесным.

Газ внутри пузыря будем считать идеальным, т.е. этот газ подчиняется уравнению состояния Менделеева–Клапейрона и для него выполняется закон Джоуля о независимости внутренней энергии от объема (или давления) при постоянной массе и температуре. Таким образом, дифференциал внутренней энергии может быть записан как

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,m}}_{C_V} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,m}}_0 dV + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_{V,T}}_{\tilde{u}} dm. \quad (4.2.66)$$

Заметим общеизвестный из курса термодинамики факт, что множитель в последнем слагаемом не является химическим потенциалом газа:

$$\tilde{u} = \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_{T,V} \neq \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_{S,V} = \mu, \quad (4.2.67)$$

Таким образом, вместо (4.2.65) можно записать

$$(\mu - \tilde{u} - h_{lg})dm = C_V dT + p_{in} dV. \quad (4.2.68)$$

Далее, с помощью уравнения Менделеева–Клапейрона можно переписать (4.2.68) в виде

$$\frac{\mu - \tilde{u} - h_{lg}}{C_V} dm = dT + \frac{\nu R_G}{C_V} \frac{T}{V} dV, \quad (4.2.69)$$

$\gamma-1$

где ν – количество вещества; универсальная газовая постоянная обозначена как R_G , чтобы не путать ее с обозначением радиуса пузыря, всюду используемым в этом разделе; здесь использовано также уравнение Майера $\nu R_G = C_p - C_V$.

Поделив (4.2.69) на dV , можно получить уравнение, описывающее интересующий нас процесс в удобной для дальнейшего анализа форме

$$\underbrace{\frac{\mu - \tilde{u} - h_{lg}}{C_V}}_f \frac{\partial m}{\partial V} = \frac{\partial T}{\partial V} + (\gamma - 1) \frac{T}{V}. \quad (4.2.70)$$

Отметим, что здесь производная от массы по объему, вычисляемая в рассматриваемом процессе, не равна плотности:

$$\frac{\partial m}{\partial V} = \frac{\partial(\rho V)}{\partial V} = \rho + V \frac{\partial \rho}{\partial V}, \quad (4.2.71)$$

Производная $\frac{\partial m}{\partial V}$ показывает, насколько меняется масса пара при изменении объема пузыря; в отсутствие испарения было бы $\frac{\partial m}{\partial V} = 0$, и само уравнение (4.2.70) привело бы к обычной адиабате Пуассона, записанной через температуру и объем. Мы же рассматриваем, по сути, следующую цепочку событий: пузырь сжимается, температура в нем растет, часть тепла отводится на границу пузыря и производит там испарение, т.е. в нашем случае $dm > 0$ при $dV < 0$, и сама обсуждаемая производная вообще отрицательная.

Обозначив в (4.2.70) весь сложный комплекс как некий параметр f , мы наметили первый способ получения упрощенного ответа. Допустим, что в некотором диапазоне параметров T и V можно считать $f = \text{const}$, тогда из (4.2.70) следует модифицированное уравнение Пуассона в виде:

$$TV^{\gamma-1} = C + \frac{f}{\gamma} V^{\gamma}. \quad (4.2.72)$$

Или, выражая константу через начальные параметры (обозначенные ниже индексом 0), (4.2.72) можно переписать как

$$TV^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1} + \frac{f}{\gamma} (V^{\gamma} - V_0^{\gamma}). \quad (4.2.73)$$

Итак, еще раз просуммируем условия применимости (4.2.73):

1) газ внутри пузыря идеальный;

2) параметр f , вообще говоря, различный для конденсации и для испарения, считается постоянным.

Попробуем оценить новый член в (4.2.73), отличающий это выражение от обычной адиабаты Пуассона. Сравнивая слагаемые $TV^{\gamma-1}$ and fV^γ/γ , мы фактически сравниваем $\frac{T}{V}$ и $\frac{h_{lg}}{C_V} \frac{\partial m}{\partial V}$, так как $\gamma \sim 1$. Используя удельный объем $v = V/m$ удельную изохорную теплоемкость $\tilde{c}_V = C_V/m$, мы приходим к сопоставлению

$$\frac{\partial m}{\partial V} \sim -\frac{T\tilde{c}_V}{\tilde{v}h_{lg}}, \quad (4.2.74)$$

Выражение (4.2.74) определяет примерной значение производной массы по объему, при котором с дополнительным слагаемым в (4.2.73) надо считаться. Для газов при атмосферном давлении $\tilde{v} \sim 1 \text{ м}^3/\text{кг}$, $\tilde{c}_V \sim 10^3 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, и для $h_{lg} \sim 10^6 \text{ Дж}/\text{кг}$ при температуре $T \sim 10^2 \text{ К}$ мы получаем $\left| \frac{\partial m}{\partial V} \right| \sim 10^{-1} \text{ кг}/\text{м}^3$. В принципе, подобные значения достижимы, если учесть, что плотность потока массы при испарении может составлять величину порядка $\sim 1 \text{ г}/\text{см}^2\text{с}$.

Можно использовать и другой подход, который приведет к более удобному и более наглядному с физической точки зрения результату. Как мы отмечали выше, изменение массы пара внутри пузыря при изменении его объема вызвано повышением температуры, то есть на самом деле с точки зрения физики рассматриваемых процессов лучше записывать

$$\frac{\partial m}{\partial V} = \frac{dm}{dT} \frac{\partial T}{\partial V} \quad (4.2.75)$$

m_T

и тогда мы получим вместо (4.2.72)

$$\frac{\partial T}{\partial V} \underbrace{\left[1 - \frac{(\mu - \tilde{v} - h_{lg})}{C_V} m_T \right]}_{\omega} + (\gamma - 1) \frac{T}{V} = 0. \quad (4.2.76)$$

В этом выражении фигурирует уже иной параметр – ω , постоянство которого зависит только от достаточно ясного условия $m_T = const$. При выполнении его, т.е. для $\omega = const$, мы получим уравнение адиабаты Пуассона с «исправленным» показателем адиабаты:

$$TV^{\frac{\gamma-1}{\omega}} = const. \quad (4.2.77)$$

Таким образом, процесс сжатия пузыря, масса пара в котором зависит от изменения температуры в нем, может быть описан с помощью уравнения политропы (4.2.77) с показателем

$$n = 1 + \frac{\gamma-1}{\omega}. \quad (4.2.78)$$

В отсутствие потока массы $\omega=1$ и $n=\gamma$. Продолжая аналогию, можно записать выражение для теплоемкости такого процесса:

$$C_n = C_V \frac{n-\gamma}{n-1} = C_V \frac{\omega-1}{\gamma-1}. \quad (4.2.79)$$

Наконец, заметим, что можно было сразу подставить в уравнение первого начала термодинамики изменение массы в виде $dm = m_T dT$, ввести теплоемкость процесса (она окажется равной (4.2.79)), и получить уравнение политропы (4.2.77).

Из (4.2.77) следует также качественная оценка зависимости температуры в пузыре от его объема. Так как $\omega > 1$, показатель степени у объема уменьшается по сравнению с адиабатным сжатием, поэтому температура окажется в более слабой зависимости от его объема; в пределе при $\omega \rightarrow \infty$ температура не будет зависеть от объема вообще. Это легко объяснимо: утечки тепла на стенку пузыря не позволят ему сильно нагреваться; в предельном случае вообще все тепло уйдет на испарение, и температура будет постоянной.

Таким образом, все полученные в данной главе результаты будут справедливы и в случае наличия потока массы на границе пузыря – в указанном приближении, т.е. когда можно считать, что поток массы линейно

зависит от температуры, т.е. $m_T = \text{const}$ и $\omega = \text{const}$, – если во всех соотношениях заменить показатель адиабаты на показатель политропы (4.2.78).

4.3. Кинетика процессов на межфазной поверхности: постановка задачи

Итак, как мы выяснили в предыдущем разделе, пузырь действительно может коллапсировать со значительными скоростями, и за столь малые времена теплообмен его с окружающей средой не будет сколь-либо существенным. Рост температуры внутри пузыря, однако, приведет к неравновесному состоянию: горячий газ (пар) внутри пузыря будет контактировать с холодной жидкостью вокруг него. Можно ожидать, что в таком случае жидкость станет интенсивно испаряться, что приведет к дополнительному повышению давления пара внутри пузыря. В свою очередь, рост давления будет препятствовать дальнейшему сжатию пузыря – следовательно, учет испарения приведет к более низким значениям ожидаемой температуры пузыря. С макроскопической точки зрения это обсуждалось в разделе 4.2.7, однако для более точного решения необходимо знать количество испаряющейся массы жидкости в зависимости от тех или иных условий.

Таким образом, мы приходим к необходимости исследования кинетики процесса испарения. Задача, стоящая перед нами, весьма сложна и требует предварительного решения более простых вопросов – а именно, установлению закономерности кинетики испарения как таковой.

Решение этой задачи будет осуществляться далее двумя путями.

Во-первых, можно построить теорию, основываясь на фундаментальных представлениях о физике процесса. Функция распределения частиц по скоростям известна (она максвелловская), и, используя общие закономерности о преодолении частицей поля притяжения остальных частиц

жидкости, можно получить аналитические выражения для основных параметров процесса испарения: например, для числа испаряющихся частиц или для коэффициента испарения.

Во-вторых, подобные исследования можно проводить путем численного моделирования методом молекулярной динамики. Именно этот способ доминирует сегодня в научных исследованиях, в то время как поиск аналитических решений отошел на второй план. Молекулярная динамика (точнее, во многих случаях лучше было бы сказать «атомарная динамика») позволяет выяснять качественные и даже количественные характеристики свойств и процессов, основываясь на рассмотрении движения групп отдельных частиц. Самой серьезной проблемой для метода молекулярной динамики является не вполне точное, модельное выражение для используемого в расчетах потенциала взаимодействия частиц, что затрудняет получение точных значений параметров процессов.

Меньшей проблемой является необходимость рассмотрения большого числа частиц. Прежде всего, отметим, что число частиц может сравнительно невелико. Для равновесия (при всей сложности математической формулировки этого понятия) вообще достаточно небольшого количества частиц. Если исходить из того, что тепловое равновесие соответствует равномерному распределению скоростей, то для n -мерного случая функция распределения N частиц по проекции скорости [145]:

$$f^N(v) = \left(1 - \frac{mv^2}{2\bar{\epsilon}N}\right)^{\frac{nN-3}{2}}. \quad (4.3.1)$$

Для $n=1$ и $N \rightarrow \infty$ отсюда следует распределение Максвелла:

$$f^\infty(v) = \sqrt{\frac{m}{4\pi\bar{\epsilon}}} e^{-\frac{mv^2}{4\bar{\epsilon}}}. \quad (4.3.2)$$

Средняя энергия частиц $\bar{\epsilon}$, как обычно

$$\bar{\epsilon} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{mv^2}{2} f(v) dv = \frac{kT}{2}. \quad (4.3.3)$$

На рис. 4.3.1 показано распределение (4.3.1) для 10 частиц в сравнении с распределением Максвелла (4.3.2) при температуре 300 К. Как видим, даже при таком ничтожно малом количестве частиц, на самом деле, совпадение распределений не такое и плохое; поэтому для тысяч частиц, используемых нами в численном моделировании, можно ожидать пренебрежимо малого влияния N на результат.

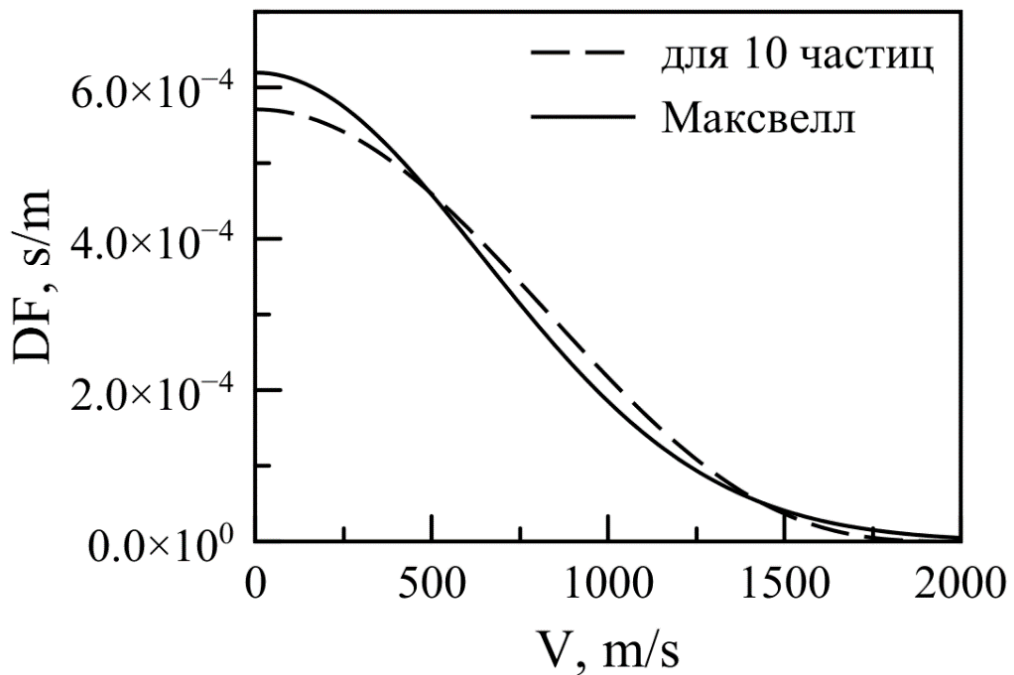


Рис. 4.3.1. Распределение (4.3.1) при $N=10$ в сравнении с (4.3.2); $T=300$ К.

Для совсем малого числа частиц, конечно, будут сильны флуктуации определяемых величин, и практически построить функцию распределения будет затруднительно; оба этих ограничения несущественны уже при числе частиц $\sim 10^3$.

Суммируя, можно указать цель двух последующих разделов. Мы будем последовательно рассматривать процесс испарения: сначала будут получены аналитические выражения (раздел 4.4), затем будут представлены результаты численного моделирования, верифицирующие аналитику (раздел 4.5).

4.4. Аналитические решения для задачи испарения

4.4.1. Функция распределения атомов по скоростям при испарении

Довольно трудно назвать первую работу, в которой испарение рассматривается с помощью работы выхода U – энергии, которую необходимо затратить, чтобы удалить атом с поверхности¹ на бесконечность; до известной степени такой подход представляется достаточно очевидным. Во всяком случае, именно такое описание активно используется в монографии Я.И. Френкеля [136], где получено множество интересных результатов.

В данном разделе мы найдем функцию испарения испарившихся атомов по скоростям (ФРС). Начнем с предположения о том, что ФРС в жидкости имеет максвелловское распределение по скоростям:

$$f(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right). \quad (4.4.1)$$

Без сомнения, данная ФРС корректна внутри жидкости. Однако для использования (4.4.1) в наших целях необходимо допустить, что это распределение корректно также непосредственно на поверхности жидкости, т.е. в области, обладающей особыми свойствами. Запись (4.4.1) вблизи поверхности может встретить по крайней мере два возражения:

1) Температура, входящая в (4.4.1), не вполне определена для поверхности жидкости. Во всяком случае, она непременно должна отличаться от температуры внутри жидкости, так как быстрые частицы покидают поверхность, вследствие чего средняя энергия частиц здесь также должна быть несколько ниже, чем внутри жидкости.

2) Более того, испарение частиц с поверхности является источником неравновесности. Таким образом, вообще поверхность жидкости может

¹ Само понятие поверхности не так очевидно и будет обсуждаться ниже.

представлять собой неравновесную систему, для которой равновесные распределения типа (4.4.1) могут быть некорректными в принципе.

Указанные возражения достаточно серьезны, но могут быть, по крайней мере, смягчены следующими соображениями.

1) Как показывают и эксперименты, и результаты численного моделирования, температура поверхности действительно несколько отличается от значения внутри ее объема. Однако это не накладывает принципиальных ограничений на использование (4.4.1); можно считать, что T здесь некий внешний параметр, тем более что отличие температуры на поверхности от значения внутри нее достаточно мало (несколько кельвин).

2) Атомы покидают приповерхностный слой вследствие испарения, но они также поступают в него из глубины жидкости. Так как жидкость – безразлично, в глубине или на поверхности, – конденсированная среда с высокой частотой столкновений, то все же можно ожидать, что в целом некое стационарное состояние будет достигнуто. При сравнительно небольших потоках отсюда следует равновесное распределение по энергиям.

Таким образом, мы можем все-таки попробовать использовать (4.4.1) на поверхности жидкости. Далее, учтем, что жидкость могут покинуть только частицы, энергия которых превышает энергию связи U , как это подробно рассматривается в [136]. Пусть ось z направлена нормально к поверхности; оси x и y – вдоль поверхности. Тогда можно записать баланс энергии для атома, который первоначально находился на поверхности жидкости (соответствующие величины обозначены ниже штрихами), а затем покинул ее, преодолев энергию U :

$$\frac{mv_x'^2}{2} + \frac{mv_y'^2}{2} + \frac{mv_z'^2}{2} - U = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2}. \quad (4.4.2)$$

Так как, в данной постановке, частица преодолевает работу выхода только вдоль оси z , и касательные компоненты скорости остаются без изменений,

т.е. $v'_x = v_x$, $v'_y = v_y$, то рассмотрение можно ограничить только z-проекцией скорости, поэтому дальше мы опустим индекс 'z': $v \equiv v_z$.

Рассматривая только вылетевшие частицы, мы можем получить из (4.4.2) связь между скоростями до и после испарения:

$$v' = \sqrt{v^2 + \frac{2U}{m}}. \quad (4.4.3)$$

Таким образом, после испарения частица имеет нулевую потенциальную энергию, что может быть, на самом деле, только на некотором расстоянии от поверхности жидкости. Соответственно, и найденная нами функция распределения атомов по скоростям определена не на самой поверхности жидкости, а на небольшом удалении от нее – порядка 1 нм.

Далее для удобства мы будем использовать скорость v_0 , соответствующую условию $U = \frac{mv_0^2}{2}$. Следовательно, чтобы перейти к ФР по скоростям вылетевших атомов $f(v)$, нужно использовать также связь между дифференциалами скоростей, так как $dv \neq dv'$, и

$$f(v) = f(v') \frac{dv'}{dv} = f(v') \frac{v}{\sqrt{v^2 + v_0^2}}. \quad (4.4.4)$$

Таким образом, функция распределения покинувших поверхность атомов жидкости, где их ФР была максвелловской, записывается как

$$f(v)dv = A \frac{v}{\sqrt{v^2 + v_0^2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{mv_0^2}{2kT}\right) dv, \quad (4.4.5)$$

где множитель A обеспечивает условие нормировки $\int_0^\infty f(v)dv = 1$:

$$A = \sqrt{\frac{2m}{kT}} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2}, \frac{mv_0^2}{2kT}\right)}. \quad (4.4.6)$$

Лишний раз укажем, что скорость в распределении (4.4.5) только положительна: $v \in [0, \infty]$, поэтому и ФР нормируется как $\int_0^{\infty}$ вместо $\int_{-\infty}^{\infty}$.

Полученное нами сложное выражение (4.4.5) можно упростить. Если работа выхода весьма велика, так что $U \gg kT$, то и $v_0 \gg v$ во всем интервале скоростей $v \sim \sqrt{kT/m}$. Тогда вместо (4.4.5) можно записать приближенное выражение (4.4.5):

$$f(v) = \frac{mv}{\bar{\varepsilon}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2\bar{\varepsilon}}\right) \quad (4.4.7)$$

где средняя энергия атома в газовой фазе $\bar{\varepsilon}$ может быть получена из закона сохранения энергии (4.4.3). Разумеется, и из сопоставления (4.4.7) и (4.4.5) сразу же следует, что $\bar{\varepsilon} = kT$, однако отметим, что этот же результат можно получить и после усреднения (4.4.2):

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{\overline{mv'^2}}{2} - U. \quad (4.4.8)$$

Разумеется, чтобы вычислять среднее $\frac{\overline{mv'^2}}{2}$, необходимо брать только значения $v' \geq v_0$, так как только такие частицы могут покинуть поверхность; данное обстоятельство должно быть учтено и в нормирующем множителе. Таким образом, для всех частиц с положительной скоростью $v' > 0$

$$\frac{\int_0^{\infty} \frac{mv'^2}{2} e^{-\frac{mv'^2}{2kT}} dv'}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{mv'^2}{2kT}} dv'} = \frac{kT}{2}, \quad (4.4.9)$$

однако для вылетающих частиц их средняя кинетическая энергия

$$\frac{\overline{mv'^2}}{2} = \frac{\int_{v_0}^{\infty} \frac{mv'^2}{2} e^{-\frac{mv'^2}{2kT}} dv'}{\int_{v_0}^{\infty} e^{-\frac{mv'^2}{2kT}} dv'} = kT \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}, \frac{U}{kT}\right)}. \quad (4.4.10)$$

Для $U/kT \gg 1$ несложно получить, пользуясь асимптотическими выражениями для Γ -функции:

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{U}{kT}\right) \approx \sqrt{\frac{U}{kT}} \left(1 + \frac{kT}{2U}\right) e^{-U/kT}, \quad (4.4.11)$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}, \frac{U}{kT}\right) \approx \sqrt{\frac{kT}{U}} \left(1 - \frac{kT}{2U}\right) e^{-U/kT}, \quad (4.4.12)$$

поэтому в использованном нами приближении

$$\bar{\varepsilon} = \lim_{U/kT \rightarrow \infty} kT \left[\frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}, \frac{U}{kT}\right)} - \frac{U}{kT} \right] = kT. \quad (4.4.13)$$

Таким образом, средняя кинетическая энергия частиц, покинувших жидкость, соответствующая z-компоненте скорости, равна температуре жидкости (в энергетических единицах) T , в то время как частицы внутри жидкости имеет аналогичную энергию $T/2$. Объяснение этому довольно простое и заключается в том, что жидкость покидает «высокоэнергетический хвост» частиц.

Окончательно, приближенное, т.е. удобное и в большинстве случаев верное, выражение для ФР испарившихся частиц по скоростям есть

$$f(v) = \frac{mv}{kT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right). \quad (4.4.14)$$

Данное распределение частиц, по сути, – неравновесное. Здесь T представляет собой температуру жидкости, а не «температуру поступательных степеней свободы газа».

С другой стороны, полученная нами приближенная формула (4.4.14) совпадает с хорошо известным двумерным максвелловским распределением, что может являться причиной недоразумений в смысле физической интерпретации полученного результата. Аналогично, следует упомянуть и «среднюю по потоку энергию» – сейчас уже практически не встречающуюся физическую величину, вычисляемую, например, в [146], где для любого свойства $Q(v)$ определено среднее по потоку как

$$\bar{Q} = \frac{1}{\{j = m\bar{v}\}} \int_0^{\infty} Q(v) m v f(v) dv. \quad (4.4.15)$$

То есть для $Q(v) = \frac{mv^2}{2}$ и максвелловской ФР $f(v)$ получается средняя энергия $\bar{\varepsilon} = kT$.

Однако, подчеркнем еще раз, все это лишь случайные совпадения; в действительности нами не рассматривались некие плоские модельные задачи и т.п. Выражение (4.4.14) получено исходя из основополагающих соображений.

С другой стороны, формула (4.4.14) представляет собой лишь приближенное выражение, справедливое только при $U \gg kT$. С практической точки зрения, учитывая характер используемых функций, «много больше» означает превышение в несколько раз. Конкретнее, данный вопрос иллюстрируется рис. 4.4.1, где показаны графики функции (4.4.5) в сравнении с функцией (4.4.14).

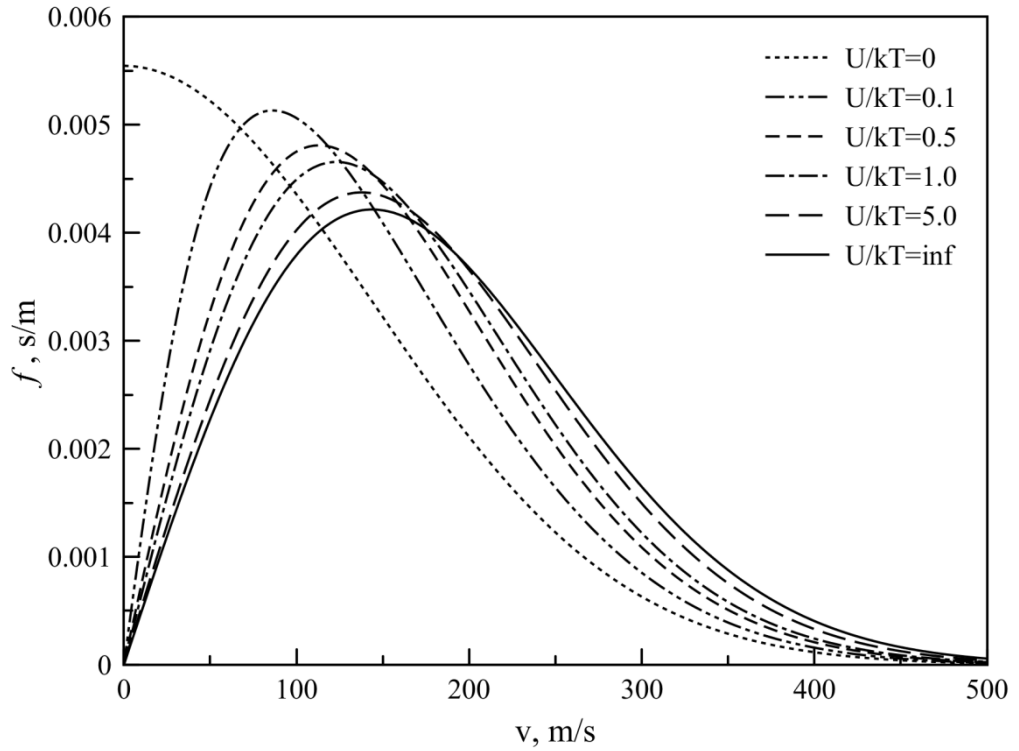


Рис. 4.4.1. Функции распределения (4.4.5) в сравнении с приближением (4.4.14).

С помощью полученных выше выражений можно определить и вероятность испарения, понимая под вероятностью долю достаточно энергичных частиц жидкости: таких, у которых кинетическая энергия выше работы выхода U , или, что то же самое, скорость в нормальном к поверхности направлении выше v_0 . Общее количество таких частиц

$$N = N_0 \int_{v_0}^{\infty} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv, \quad (4.4.16)$$

где N_0 общее число частиц со всеми скоростями: $-\infty < v < \infty$. Соответственно, для вероятности $w = N / N_0$

$$w = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{1}{2}, \frac{U}{kT}\right). \quad (4.4.17)$$

Например, если работа выхода отсутствует, то $\frac{U}{kT} = 0$ и $w = \frac{1}{2}$: половина всех частиц (имеющие направление скорости наружу) должна покинуть поверхность.

Что же касается касательных компонент скорости частицы, то они при вылете из жидкости не меняются и остаются максвелловскими:

$$f(v_{x,y}) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_{x,y}^2}{2kT}\right), \quad -\infty < v < \infty. \quad (4.4.18)$$

Так как средняя энергия частиц, распределенных по (4.4.18), равна $kT/2$, то суммарная кинетическая энергия частицы, соответствующая компонентам скорости x и y , равна kT . Таким образом, суммарная кинетическая энергия частицы после испарения равна

$$\bar{\varepsilon} = 2kT. \quad (4.4.19)$$

Это сам по себе достаточно важный результат, который показывает, что поток испарившихся частиц «перегрет». Следовательно, тело, помещенное рядом с испаряющейся поверхностью, будет стремиться нагреться выше температуры T . Исходя из таких соображений, можно объяснить экспериментально наблюдаемый скачок температуры вблизи поверхности испарения [147].

4.4.2. Функция распределения атомов по потенциальным энергиям

Работа выхода, используемая в предыдущем разделе, по своему смыслу есть потенциальная энергия частицы, взятая с обратным знаком. Очевидно, что в жидкости данная величина меняется довольно сильно, так как, с одной стороны, жидкость представляет собой конденсированную среду (потенциальная энергия велика – гораздо выше, чем в газе), с другой – частицы жидкости находятся в весьма сильном беспорядочном движении (изменения энергии велики – гораздо сильнее, чем в твердом теле).

Таким образом, атомы жидкости будут преодолевать не какую-то фиксированную работу выхода, а случайное ее значение, распределенное по некоторому закону. В данном разделе мы попытаемся установить форму этого распределения – функцию распределения частиц по потенциальным энергиям (ФРПЭ).

Прежде всего, уточним, что нас интересует ФР $g(u)$, описывающая плотность вероятности потенциальной энергии частицы, т.е. определяющая $dw = g(u)du$, а не распределение Максвелла–Больцмана $b(u)$, из которого следует плотность вероятности в конфигурационном пространстве $dw = b(u)d\Gamma$.

Принцип наименьшего действия в механике устанавливает, что наблюдаемая траектория движения частицы соответствует минимуму функции Лагранжа l (разности кинетической ε и потенциальной энергии u частицы). Переходя к статистическому описанию, из экстремальности значения l можно предположить устойчивость статистического распределения этой величины (об устойчивости распределений см. [148]), а так как – из физических соображений – логично предположить, что дисперсия этой величины должна быть конечной, то отсюда следует, что функция распределения этой величины должна быть гауссовой. В [149] приведено гораздо больше рассуждений на этот счет, однако, на самом деле, обосновать с математической строгостью нормальное распределение для лагранжиана не представляется возможным и, таким образом, верификация потребует от нас сопоставления с результатами численного моделирования, в том числе – с результатами моделирования других авторов. Это сделано ниже, в разделе 4.5.

Таким образом, согласно приведенным выше рассуждениям, ФРПЭ может быть найдена из условия

$$g(u) = \int_0^{\infty} g_{\varepsilon}(\varepsilon, u) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4.4.20)$$

где ФР $g_\varepsilon(\varepsilon, u)$ представляет собой ФР по потенциальной энергии u при условии, что кинетическая энергия частицы равна ε , т.е. $g_\varepsilon(\varepsilon, u)$ – условная ФР (по аналогии с условной вероятностью).

Далее, функция распределения частиц по кинетической энергии (ФРКЭ) является максвелловской:

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^3} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (4.4.21)$$

а условная ФР $g_\varepsilon(\varepsilon, u)$ может быть найдена через гауссово распределение для l :

$$g_\varepsilon(\varepsilon, u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}(k\theta)^2} \exp\left(-\frac{(\varepsilon - u - l_m)^2}{2(k\theta)^2}\right). \quad (4.4.22)$$

Здесь предполагается, что параметр θ , определяющий разброс лагранжиана при заданной кинетической энергии, может отличаться от температуры, т.е. в общем случае $\theta \neq T$. При полном тепловом равновесии равенства можно ожидать, но и это утверждение нуждается в верификации численным экспериментом.

В соответствии с (4.4.20), потенциальная энергия как случайная величина определяется разностью двух других случайных величин: $u = \varepsilon - l$. Отсюда сразу можно заключить, что дисперсия потенциальной энергии может быть найдена как сумма дисперсий распределений $f(\varepsilon)$ и $g_\varepsilon(\varepsilon - u) \equiv g_\varepsilon(z)$, т.е.

$D_u = D_\varepsilon + D_z$, или, с учетом подстановки значений,

$$D_u = 1.5(kT)^2 + (k\theta)^2. \quad (4.4.23)$$

Иначе, более строго и громоздко, можно искать дисперсию непосредственно

$$D_u = \int_{-\infty}^{\infty} (u - u_m)^2 g(u) du = \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} (u - u_m)^2 f(\varepsilon) g_\varepsilon(\varepsilon - u) d\varepsilon du. \quad (4.4.24)$$

Тогда

$$\begin{aligned}
D_u &= \int_0^\infty f(\varepsilon) \left[\int_{-\infty}^\infty (u - u_m)^2 g_\varepsilon(\varepsilon - u) du \right] d\varepsilon = \\
&= \int_0^\infty f(\varepsilon) \left[\int_{-\infty}^\infty (\varepsilon - \varepsilon_m - z + z_m)^2 g_\varepsilon(z) dz \right] d\varepsilon. \quad (4.4.25)
\end{aligned}$$

Так как $\int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty (\varepsilon - \varepsilon_m)(z - z_m) f(\varepsilon) g_\varepsilon(z) dz d\varepsilon = 0$, и все ФР нормированы на единицу: $\int_0^\infty f(\varepsilon) d\varepsilon = 1$, $\int_{-\infty}^\infty g_\varepsilon(z) dz = 1$, то

$$D_u = \int_0^\infty (\varepsilon - \varepsilon_m)^2 f(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{-\infty}^\infty (z - z_m)^2 g_\varepsilon(z) dz = D_\varepsilon + D_z, \quad (4.4.26)$$

то есть результат, аналогичный (4.4.23).

Дисперсия полной энергии частицы $s = \varepsilon + u$ может быть получена аналогичным образом для распределения $F_s(s) = \int_0^\infty g(s - \varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$:

$$D_s = D_\varepsilon + D_u = 3(kT)^2 + (k\theta)^2. \quad (4.4.27)$$

Аналогично можно получить выражение для дисперсии лагранжиана D_l (не путать с дисперсией D_z) для распределения $F_l(l) = \int_0^\infty g(\varepsilon - l) f(\varepsilon) d\varepsilon$:

$$D_l = D_u. \quad (4.4.28)$$

Перейдем к анализу интеграла (4.4.20) после подстановки в него выражений (4.4.20) и (4.4.21). Прежде всего, следует обратить внимание, что энергии ε и u , фигурирующие в этом распределении, имеют своим естественным масштабom параметры T и θ соответственно. Это обстоятельство окажется важным при сопоставлении с численными экспериментами других авторов.

Соответствующим образом обезразмерим переменные:

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{k\theta}, \quad \tilde{u} = \frac{u}{k\theta}, \quad \tilde{l}_m = \frac{\varepsilon_m - u_m}{k\theta}, \quad \tilde{t} = \frac{\theta}{T}, \quad \tilde{g}(\tilde{u}) = g(\tilde{u})k\theta. \quad (4.4.29)$$

Тогда интеграл (4.4.20) можно представить в виде

$$\tilde{g}(\tilde{u}) = \frac{\sqrt{2}\tilde{t}^3}{\pi} \int_0^{\infty} \sqrt{\tilde{\varepsilon}} \exp(-\tilde{\varepsilon}\tilde{t}) \exp\left(-\frac{(\tilde{\varepsilon}-\tilde{u}-\tilde{l}_m)^2}{2}\right) d\tilde{\varepsilon}. \quad (4.4.30)$$

Подынтегральное выражение можно переписать в виде

$$\sim \exp\left(\frac{\ln \tilde{\varepsilon}}{2} - \tilde{\varepsilon}\tilde{t} - \frac{(\tilde{\varepsilon}-\tilde{u}-\tilde{l}_m)^2}{2}\right) \quad (4.4.31)$$

и применить к интегралу (4.4.30) хорошо известный метод перевала.

Подэкспоненциальное выражение имеет максимум в точке

$$\tilde{\varepsilon}_0 = \frac{1}{2} \left[\tilde{u} + \tilde{l}_m - \tilde{t} + \sqrt{2 + (\tilde{u} + \tilde{l}_m - \tilde{t})^2} \right], \quad (4.4.32)$$

и тогда (4.4.31) можно представить в виде

$$\sim \exp\left(a - b(\tilde{\varepsilon} - \tilde{\varepsilon}_0)^2\right), \quad (4.4.33)$$

где $a = \ln \sqrt{\tilde{\varepsilon}_0} - \tilde{\varepsilon}_0\tilde{t} - 0.5(\tilde{\varepsilon}_0 - \tilde{u} - \tilde{l}_m)^2$, $b = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2\tilde{\varepsilon}_0^2}\right)$. Окончательно

$$\tilde{g}(\tilde{u}) = \sqrt{\frac{\tilde{t}^3 \tilde{\varepsilon}_0}{2\pi b}} \left(1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{b}\tilde{\varepsilon}_0\right)\right) \exp\left(-\tilde{\varepsilon}_0\tilde{t} - \frac{(\tilde{\varepsilon}_0 - \tilde{u} - \tilde{l}_m)^2}{2}\right). \quad (4.4.34)$$

Выражение (34) дает окончательный ответ – приближенную ФРПЭ, однако еще не вполне, так как из-за приближения несколько нарушилась

нормировка, и теперь $\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{g}(\tilde{u}) d\tilde{u} \neq 1$. Восстановить ее проще всего с

помощью корректирующего множителя $1.05\tilde{t}^{0.25}$, который приводит к ошибке окончательного выражения менее 3% в области $\tilde{t} \in [1, 2]$. Рис. 4.4.2 наглядно иллюстрирует это обстоятельство.

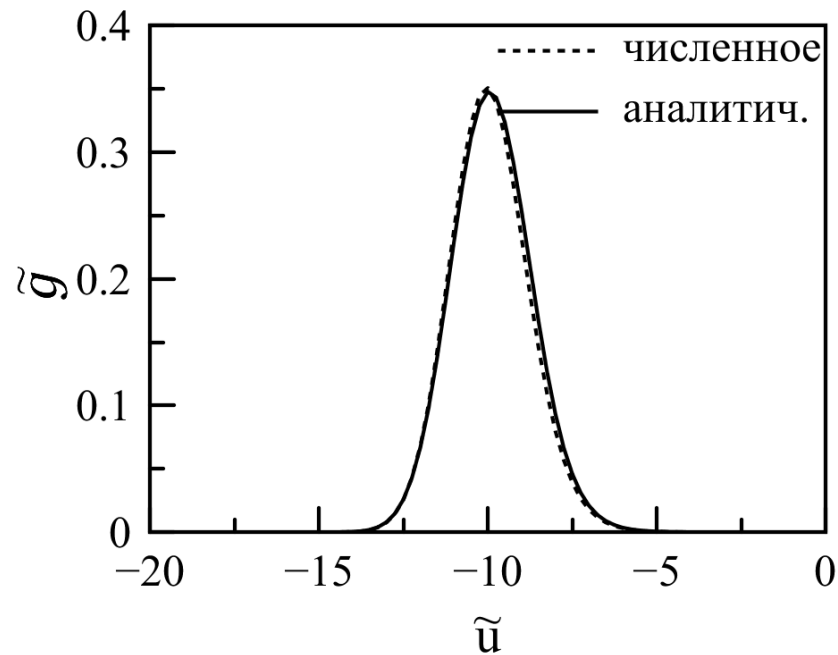


Рис. 4.4.2. Сопоставление точного и приближенного (с помощью (4.4.34)) интеграла (4.4.20).

4.4.3. Замечания относительно параметров функции распределения по потенциальной энергии применительно к испаряющейся жидкости

Распределение (4.4.20), полученное выше, мы будем применять к испаряющейся жидкости: изначально само распределение нам понадобилось, чтобы учесть неодинаковую работу выхода у различных атомов. Однако, как это будет проиллюстрировано далее численными расчетами и, собственно, как это понятно интуитивно, вблизи поверхности потенциальная энергия частицы уменьшается, так как среда становится менее плотной. Изменение средней потенциальной энергии, в свою очередь, само уже приводит к некоторому разбросу значений, т.е. при переменном среднем дисперсия описывается не только параметром θ .

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Перепишем выражение (4.4.22) в более удобном для предстоящего анализа виде

$$g_{\varepsilon}(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\theta} \exp\left(-\frac{(u-u_m)^2}{2\theta^2}\right), \quad (4.4.35)$$

где также для удобства сделаем замену $k\theta \rightarrow \theta$, т.е. в (4.4.35) параметр θ выражен теперь в энергетических единицах; аналогично, в энергетических единицах будем далее записывать и температуру.

Заметим, что используя принцип Гаусса [150], из (4.4.35) следует, что $\theta = T$ (в состоянии равновесия энергетический параметр испытывает гауссовы флуктуации, мерой которых является температура). С другой стороны, как уже отмечалось выше, это утверждение также нестрогое и будет проверено в численных экспериментах.

Вообще, выражение (4.4.35) можно рассматривать локально, определяя все входящие в него величины в физической точке. Однако в задачах, где существенна интересующая нас особенность – в среде может меняться среднее значение u_m – нам придется сопоставлять результаты расчета с численным моделированием. При численном моделировании полученные результаты неизбежно усредняются по некоторому объему, где вычисляются средние по этому объему u_m и θ . Полученное из таких вычислений θ окажется заведомо больше, чем «точечное» значение, фигурирующее в распределении (4.4.35), так как разброс u определяется теперь не только самим θ , но и разными u_m в разных частях этого объема.

Рассмотрим два слоя с разной средней энергией u_m и найдем зависимость $\Delta\theta = f((\Delta u_m)^2)$ – насколько зависит θ от разницы средних потенциальных энергий Δu_m в этих слоях.

Пусть в каждом из слоев выполняется (4.4.35) со средними u_m^a и u_m^b , и разница этих средних невелика: $|\Delta u_m| = |u_m^b - u_m^a| \ll |u_m^a|, |u_m^b|$. Допустим, что параметр θ в этих слоях одинаков, а также для определенности будем считать, что $\Delta u_m > 0$. Тогда – при условии, что частица может находиться с одинаковой вероятностью в слое a и в слое b , – можно записать итоговую плотность вероятности как:

$$g_{\varepsilon}(u) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}\theta} \left[\exp\left(-\frac{(u-u_m+\xi)^2}{2\theta^2}\right) + \exp\left(-\frac{(u-u_m-\xi)^2}{2\theta^2}\right) \right]. \quad (4.4.36)$$

Здесь $u_m = \frac{u_m^a + u_m^b}{2}$, $\xi = \frac{u_m^b - u_m^a}{2}$.

Попытаемся описать (4.4.36) с помощью единого выражения для ФР в виде

$$g'_{\varepsilon}(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Theta} \exp\left(-\frac{(u-u_m)^2}{2\Theta^2}\right). \quad (4.4.37)$$

Параметр Θ в (4.4.37) есть

$$\Theta^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (u-u_m)^2 g_{\varepsilon}(u) du. \quad (4.4.38)$$

Используя (4.4.36), находим для каждого слагаемого вида

$$\int_{-\infty}^{\infty} (u-u_m)^2 \exp\left(-\frac{(u-u_m \pm \xi)^2}{2\theta^2}\right) du = \int_{-\infty}^{\infty} (x \mp \xi)^2 \exp\left(-\frac{x^2}{2\theta^2}\right) dx \quad (4.4.39)$$

три интеграла:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{2\theta^2}\right) dx = \sqrt{2\pi}\theta^3, \quad (4.4.40)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} 2x\xi \exp\left(-\frac{x^2}{2\theta^2}\right) dx = 0, \quad (4.4.41)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 \exp\left(-\frac{x^2}{2\theta^2}\right) dx = \sqrt{2\pi}\theta\xi^2. \quad (4.4.42)$$

Окончательно, находим для (4.4.38) связь между «измеряемым» параметром Θ и действительным значением θ :

$$\Theta^2 = \theta^2 + \xi^2. \quad (4.4.43)$$

Теперь обобщим этот результат на случай множества слоев с разными средними u_m . Пусть имеется $2N$ слоев с линейным распределением u_m в

них, от $u_m^{\min}$ до $u_m^{\max}$, т.е. средняя по всем слоям энергия $u_m = \frac{u_m^{\min} + u_m^{\max}}{2}$,

Как и ранее, мы будем искать среднее распределение энергии в виде (4.4.35)

при условии, что частица может находиться в любом из слоев с одинаковой вероятностью, т.е. ФР

$$g_{\varepsilon}(u) = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{2\pi\theta}} \exp\left(-\frac{(u-u_m \pm i\xi)^2}{2\theta^2}\right), \quad (4.4.44)$$

где $\xi = \frac{u_m^{\max} - u_m^{\min}}{2N}$; надо учитывать слагаемые с обоими знаками.

Аналогично предыдущим действиям, мы находим

$$\Theta^2 = \theta^2 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (i\xi)^2. \quad (4.4.45)$$

Переходя к пределу при $N \rightarrow \infty$ и учитывая, что

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N i^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(N+1)(2N+1)}{6} = \frac{N^3}{3}, \quad (4.4.46)$$

окончательно получаем

$$\Theta^2 = \theta^2 + \frac{(\Delta u_m)^2}{12}, \quad (4.4.47)$$

где $\Delta u_m = u_m^{\max} - u_m^{\min}$.

Итак, если мы – например, в численном моделировании – вычисляем параметр Θ , определяющий разброс потенциальной энергии частиц в слое, где средняя потенциальная энергия сама меняется на величину Δu_m , то связь «измеренного» таким образом Θ с «настоящим» параметром функции распределения θ , описывающим локальную плотность вероятности в данной точке, дается выражением (4.4.47).

Соотношение (4.4.47) будет использовано ниже для выяснения принципиального обстоятельства: справедливо ли равенство $\theta = T$ вблизи поверхности, где средние параметры сильно меняются по глубине жидкости.

4.4.4. Коэффициент испарения

Простейший тест теоретической модели – анализ предсказываемого ей значения какой-либо популярной, хорошо определенной физической величины; в данном случае на эту роль годится коэффициент испарения, однако с некоторыми оговорками.

Коэффициент испарения α , определяющий долю испускаемых поверхностью частиц (в единицу времени с единицы площади) относительно потока Герца

$$j^H = \frac{1}{4} n_g \bar{v} = \frac{1}{4} n_g \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (4.4.48)$$

является не так хорошо определенной величиной, как это может показаться на первый взгляд. В самом деле, записывая выражение для плотности потока испаряющихся частиц в виде

$$j = \alpha j^H, \quad (4.4.49)$$

мы почему-то уверены, что «идеальный» поток должен соответствовать (4.4.48), но по каким-то причинам отклоняется от него.

В действительности же обосновать (4.4.49) можно, практически, лишь через связь потока испарения и конденсации. Поток конденсации можно записать через поток Герца для падающих на поверхность частиц в виде

$$j^{cond} = \beta j^H, \quad (4.4.50)$$

где β – коэффициент конденсации, и, потребовав равновесия, т.е. равенства потоков, можно прийти к выводу, что справедливо (4.4.50) при $\alpha = \beta$. И на самом деле, зачастую в эксперименте, по сути, измеряется коэффициент конденсации, а результат относится к коэффициенту испарения.

В [149] проведен подробный анализ методик эксперимента, а также обсуждение полученных этими методами результатов. Здесь же мы

ограничимся таблицей экспериментальных значений коэффициента испарения.

Таблица 4.4.1. Экспериментальные значения коэффициента испарения воды

Авторы	Источник	α	Комментарии
Alty, Nicoll, 1931	[151]	0.0156	
Alty, 1931	[152]	0.0083–0.0155	
Alty, 1933	[153]	0.04	среднее значение; разброс 0.0268–0.0584
Barnes, 1978		0.0002	“кажущийся (apparent) коэффициент испарения”
Bonacci et al., 1976	[154]	0.55, 0.7–1 “с должной (plausible) поправкой”	и коэффициент испарения, и коэффициент конденсации
Chodes, et al., 1974	[155]	0.033±0.005	
Delaney et al., 1964	[156]	0.0415±0.0036 0.0265±0.0031	для 0 °C для 43 °C
Finkelstein, Tamir, 1976	[157]	от 0.006±0.0003 до 0.060±0.002	конденсация T _v =99 °C T _v =60 °C
Hagen et al., 1989	[158]	1.0 ~0.01	конденсация: свежие (fresh) капли старые (aged) капли

Авторы	Источник	α	Комментарии
Hickman, 1954	[159]	0.243 (без коррекции) 0.424 (с коррекцией)	“...не менее 0.25 и, вероятно, близок единице”
Jamieson, 1964	[160]	>0.305	часть данных ($\alpha < 0.3$) игнорировалась
Li et al., 2001	[161]	0.17 ± 0.03 0.32 ± 0.04	при 280 К при 258 К
Levine, 1973	[162]	1	
Maa, 1967	[163]	1	некорректированное значение $\alpha' \approx 0.5-1$
Mills, Seban, 1967	[164]	0.45–1	
Nabavian, Bromley, 1963	[165]	0.35–1	
Narusawa, Springer, 1975	[166]	0.038 0.17–0.19	обычная поверхность обновляемая поверхность
Shaw, Lamb, 1999	[167]	0.04–0.1	конденсация
Sinnarwalla et al., 1975	[168]	0.022–0.032	конденсация
Smith et al., 2006	[169]	0.62 ± 0.09	

Авторы	Источник	α	Комментарии
Tamir, Hasson, 1971	[170]	0.18 0.23 0.11	испарение конденсация конденсация под давлением
Vietti, Fastook, 1976	[171]	0.1–1 0.036	для капель ~2 мкм для крупных капель
Wakeshima, Takata, 1963	[172]	0.02	
Winkler et al., 2006	[173]	0.8–1 0.4–1	250 – 270 К 270 – 290 К
Zientara et al., 2008	[174]	0.13–0.18	уменьшается с температурой по закону Аррениуса

Разброс значений, весьма сильный (два или даже три порядка) для такого простого в изучении вещества как вода, вызван как разницей методик, так и конкретными условиями, в которых применяются данные методики. Если суммировать современные представления о коэффициенте испарения, то можно заключить, что обычно в практических приложениях он полагается просто близким к единице (например, [50,53]).

Между тем, определить коэффициент испарения можно и с помощью формул, изложенных выше. Если использовать приближенное выражение (4.4.14) для функции распределения частиц вылетевших частиц по скоростям, то можно записать следующее выражение для плотности потока вылетающих с поверхности жидкости частиц:

$$j = n_L \bar{v} = n_L \sqrt{\frac{\pi k T}{2m}}, \quad (4.4.51)$$

где n_L – число испарившихся частиц (уже в газовой фазе) в единице объема. Этот параметр нельзя определить, например, с помощью уравнения

состояния идеального газа, где фигурирует концентрация насыщенного пара n_s :

$$p = n_s kT, \quad (4.4.52)$$

так как (4.4.52) получается только из равновесного (максвелловского) распределения.

Однако можно поступить иначе: найти давление, которое оказывают вылетевшие при испарении частицы, приравнять его (4.4.52) при той же температуре и найти отсюда связь n_L и n_s .

Действуя таким образом, находим

$$p = \int_0^{\infty} 2mn_L v^2 \frac{mv}{kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = 4n_L kT, \quad (4.4.53)$$

откуда после сравнения с (4.4.52) следует, что

$$n_L = \frac{n_s}{4}. \quad (4.4.54)$$

Следовательно, плотность потока испарения равна:

$$j^{ev} = n_L \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}} = \frac{\pi}{4} \frac{p}{\sqrt{2\pi m kT}} = \frac{\pi}{4} j^H. \quad (4.4.55)$$

Из (4.4.49) и (4.4.55) следует, что коэффициент испарения равен

$$\alpha = \frac{\pi}{4} \approx 0.785. \quad (4.4.56)$$

Полученное значение соответствует не только многим экспериментальным данным, при всей условности постановки вопроса в данном случае (см. таблицу выше), но и теоретическим работам, где коэффициент испарения получался примерно равным 0.7–0.9 в результате численного моделирования, см. [175–177].

4.4.5. Зависимость количества испаряющихся частиц от температуры

В данном разделе мы возвращаемся к вопросу, поднятому в разделе 4.3, где рассматривалось уточнение уравнения Пуассона с целью учета уноса массы. Решение задачи свелось, по сути, к нахождению производной dm/dT – зависимости уноса массы от температуры.

Как было получено выше, количество испаряющихся частиц, т.е. частиц, кинетическая энергия которых превышает энергию U , определяется по формуле

$$n = n_0 \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{1}{2}, \frac{U}{kT}\right). \quad (4.4.57)$$

Выражение (4.4.57) позволяет установить требуемую зависимость. Для удобства учтем, что в большинстве случаев U заметно больше kT , и неполную гамма-функцию можно представить в виде

$$n \approx n_0 \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{kT}{U}} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (4.4.58)$$

Разница между точным и приближенным выражением показана на рис. 4.3.3, где представлена относительная разность (4.4.57) и (4.4.58) $\delta n = \Delta n / n$. Как видно, при $U/kT > 1$ разница пренебрежимо мала.

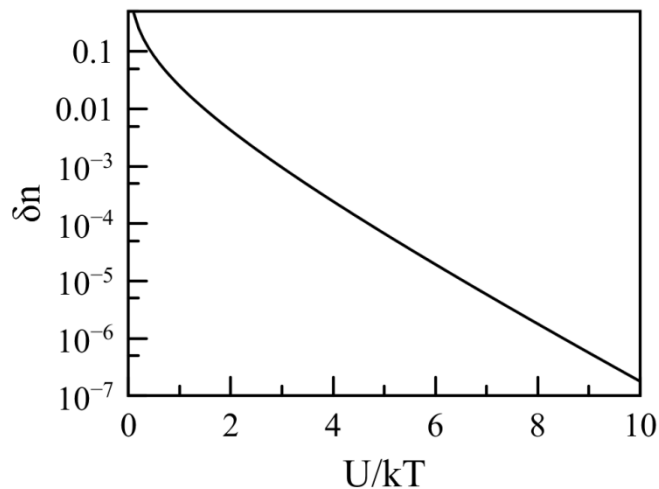


Рис. 4.4.3. Разность между точным (4.4.57) и приближенным (4.4.58) выражениями.

Следовательно, для наших целей можно воспользоваться (4.4.58) без больших ошибок. Таким образом, получаем

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} = \frac{U}{kT^2} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{kT}{U} \right). \quad (4.4.59)$$

Зависимость (4.4.59) иллюстрируется рис. 4.4.4.

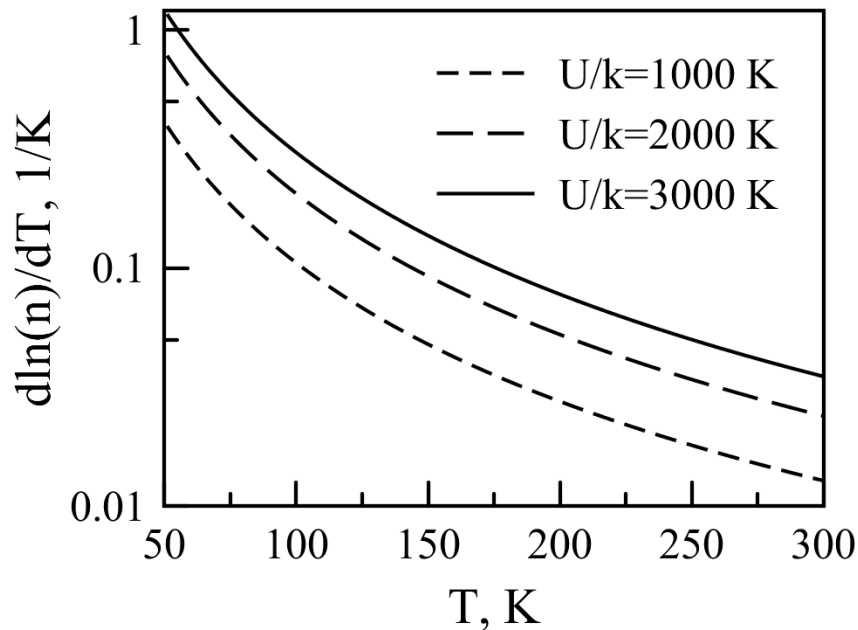


Рис. 4.4.4. Зависимость числа испаряющихся частиц от температуры.

Как следует из зависимости (4.4.59), для температур $T \sim 100$ К изменение температуры на 1 К приводит к изменению числа испарившихся частиц на ~ 10 %. Иначе говоря, зависимость интенсивности испарения от температуры поверхности весьма велика.

Интересно, что из (4.4.59) можно вывести некий аналог уравнения Клапейрона–Клаузиуса для кривой фазового равновесия. Как следует из приведенного выше анализа, число частиц в газовой фазе сильно зависит от температуры, что, в основном, и определяет давление. Поэтому можно записать

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \sim \frac{1}{n} \frac{dn}{dT}. \quad (4.4.60)$$

Считая в (4.4.59), что $kT \ll 2U$, можно пренебречь вторым слагаемым в скобке. Замечая, что энергия связи пропорциональна энтальпии парообразования, $U \sim h_{lg}$, из (4.4.59) и (4.4.60) получаем уравнение

$$\frac{d \ln p}{dT} \sim \frac{h_{lg}}{T^2}, \quad (4.4.61)$$

Уравнение (4.4.61) аналогично уравнению Клапейрона–Клаузиуса, которое можно получить для фазового перехода далеко от критической точки, где пар можно считать идеальным газом.

Итак, полученные аналитические соотношения позволяют определять различные параметры испаряющейся поверхности. Однако построенная теория нуждается в верификации, чему посвящен следующий раздел.

4.5. Численное моделирование процесса испарения

4.5.1. Используемый метод

Для численного моделирования испаряющейся жидкости используется достаточно стандартная численная модель, реализованная в самостоятельно созданном коде.

Моделируется атомарная жидкость – инертное вещество, частицы которого взаимодействуют друг с другом согласно потенциалу Леннарда–Джонса:

$$\varphi_{ij} = 4 \cdot \varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4.5.1)$$

где ε и σ – параметры потенциала, описывающие характерную энергию и масштаб соответственно, $r_{ij} = |\vec{X}_i - \vec{X}_j|$ расстояние между i -й и j -й частицами.

Моделируется жидкий испаряющийся аргон, находящийся на медной подложке. Параметры потенциала взаимодействия частиц различных сортов определяются по правилу Лоренца–Бертло [178,179]:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} = \sigma_{ji}, \quad (4.5.2)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}. \quad (4.5.3)$$

Параметры потенциала приведены в таблице 4.5.1.

Таблица 4.5.1. Параметры потенциала Леннарда–Джонса

Атом	$m, \text{kg } 10^{-26}$	$\sigma, \text{\AA}$	ε, K
Ar	6.633543	3.345	125.7
Cu	10.5521	2.33	3168.8

Динамика частиц описывается с помощью метода Верле, соответствующие уравнения для определения координат и скоростей частиц имеют вид:

$$\begin{cases} \vec{X}_i^{\tau+1} = \vec{X}_i^{\tau} + \vec{V}_i^{\tau} \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}_i^{\tau} \cdot \Delta t^2 \\ \vec{V}_i^{\tau+1} = \vec{V}_i^{\tau} + \frac{\vec{a}_i^{\tau+1} + \vec{a}_i^{\tau}}{2} \Delta t \end{cases} \quad (4.5.4)$$

Ускорения, рассчитываемые для каждой i -й частицы на временном шаге τ рассчитываются как

$$\vec{a}_i^{\tau} = \sum_{j \neq i} \frac{\varepsilon_{ij} \cdot (\vec{X}_i^{\tau} - \vec{X}_j^{\tau})}{m_i \cdot (r_{ij}^{\tau})^2} \left[48 \cdot \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}^{\tau}} \right)^{12} - 24 \cdot \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}^{\tau}} \right)^6 \right]. \quad (4.5.5)$$

В численных расчетах рассматривается аргон, конфигурация атомов в котором (в жидкости) создается из исходной упорядоченной структуры, см. рис. 4.5.1.

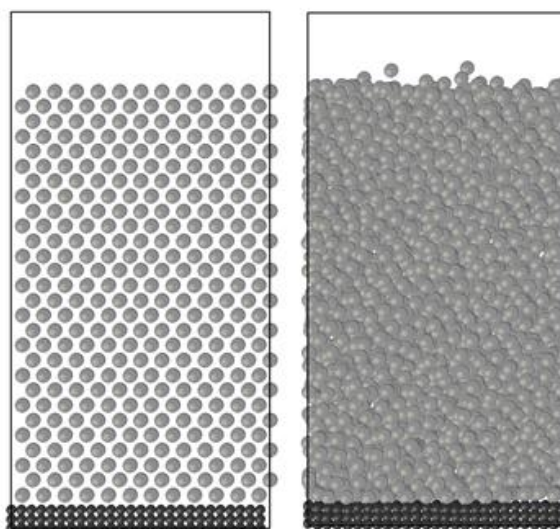


Рис. 4.5.1. Исходная конфигурация атомов аргона на медной подложке (ГЦК структура) и их конфигурация через 100 шагов по времени

Начальные скорости частиц задаются таким образом, чтобы удовлетворять заданному значению температуры

$$kT^{\tau} = \sum_i \frac{m \cdot (V_i^{\tau})^2}{3 \cdot N} \quad (4.5.6)$$

На рис. 4.5.1, на левой и правой границе, а также по направлению перпендикулярно рисунку, задаются периодические граничные условия (частица, выбывающая из исследуемой области в одном направлении, влетает в эту область с противоположной грани), как это показано на рис. 4.5.2.

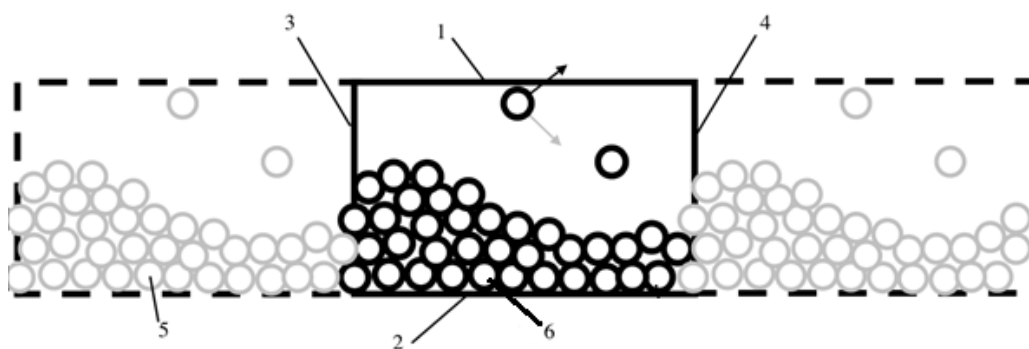


Рис. 4.5.2. На грани 1 ГУ либо отражения, либо свободные, грань 2 – контакт аргона и меди. На гранях 3 и 4 периодические ГУ: частица 5 – образ частицы 6.

В условиях, когда пар жидкости заперт в замкнутой области (на грани 1 рис. 4.5.2 выставлены ГУ отражения), численные расчеты дают двухфазную систему, находящуюся в равновесии. Параметры, полученные в численном моделировании, неплохо согласуются с экспериментальными данными, что иллюстрирует рис. 4.5.3, где показано сопоставление с экспериментальными данными из базы NIST.

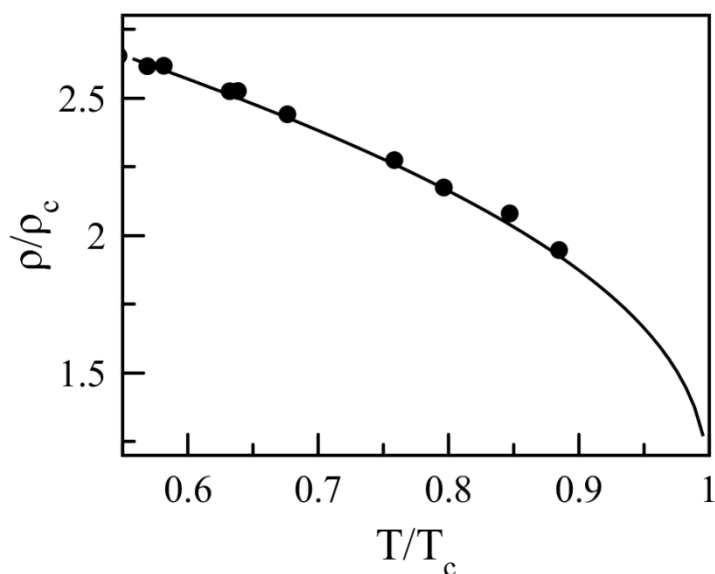


Рис. 4.5.3. Кривая насыщения для жидкого аргона: расчет (точки) в сравнении с экспериментальными данными NIST (линия).

Описанная здесь схема будет использоваться для моделирования испарения жидкости с целью проверки аналитических выражений, полученных в предыдущем разделе.

4.5.2. Функции распределения частиц по энергиям в жидкости

Рассматривается аргон при температуре 100 К на медной подложке; всего рассчитываются траектории 5000 частиц, из них 507 частиц меди и 4493 частицы аргона. Расчетная область – параллелепипед 7x7x9 нм; при общей высоте 9 нм слой до $z=2$ нм соответствует границе подложки, уровень

жидкости соответствует приблизительно координате $z=5-5.5$ нм. Шаг по времени 20 фс.

Прежде всего, нуждаются в проверке распределения, полученные в разделе 4.4. На рис. 4.5.4 показаны основные ФР, выражения для которых выведены в п. 4.4, в равновесной системе в отсутствие испарения (жидкость заперта сверху «крышкой»).

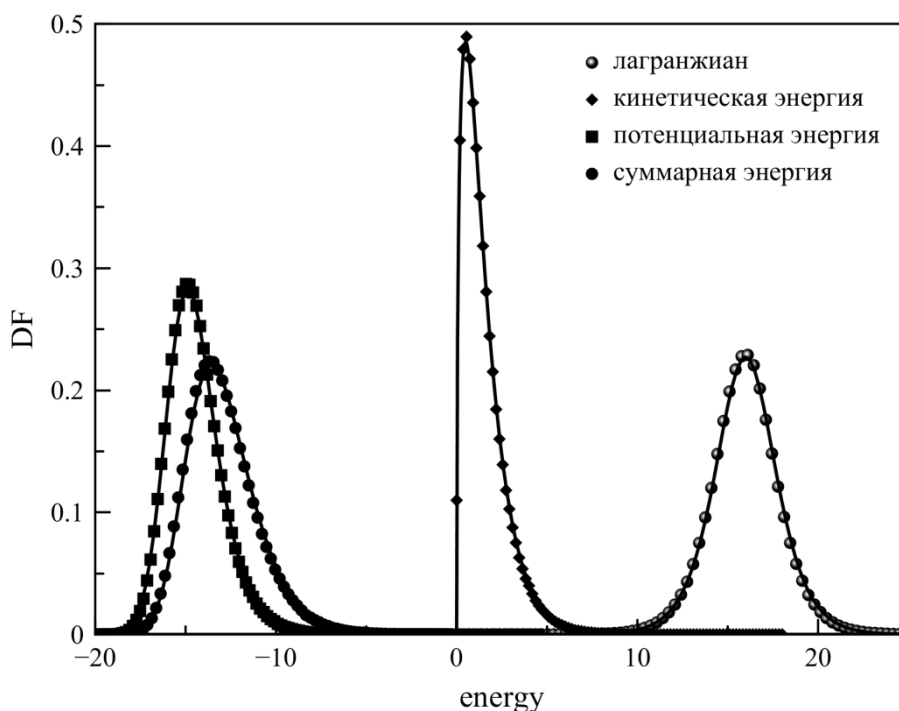


Рис. 4.5.4. Функции распределения по различным видам энергии: результаты численного моделирования (точки) в сравнении с аналитическими выражениями п. 4.4.

Как видим, аналитические решения из раздела 4.4 находятся в хорошем соответствии с численным расчетом; в качестве модулей распределения (характерной энергии) всюду бралась температура. Главным образом, нас обнадеживает хорошее совпадение результатов моделирования с формулой (4.4.20) для распределения по потенциальной энергии. Следовательно, можно переходить к дальнейшим задачам – к расчету свойств испаряющейся жидкости.

При наличии в жидкости свободной испаряющейся поверхности неизбежны градиенты основных величин по глубине, что должно сказаться

на виде различных распределений. На рис. 4.5.5 показаны распределения по энергии связи $U = -u$ в различных слоях жидкости; параметр Θ для аналитических распределений брался из расчета дисперсии, т.е. из результатов численного моделирования.

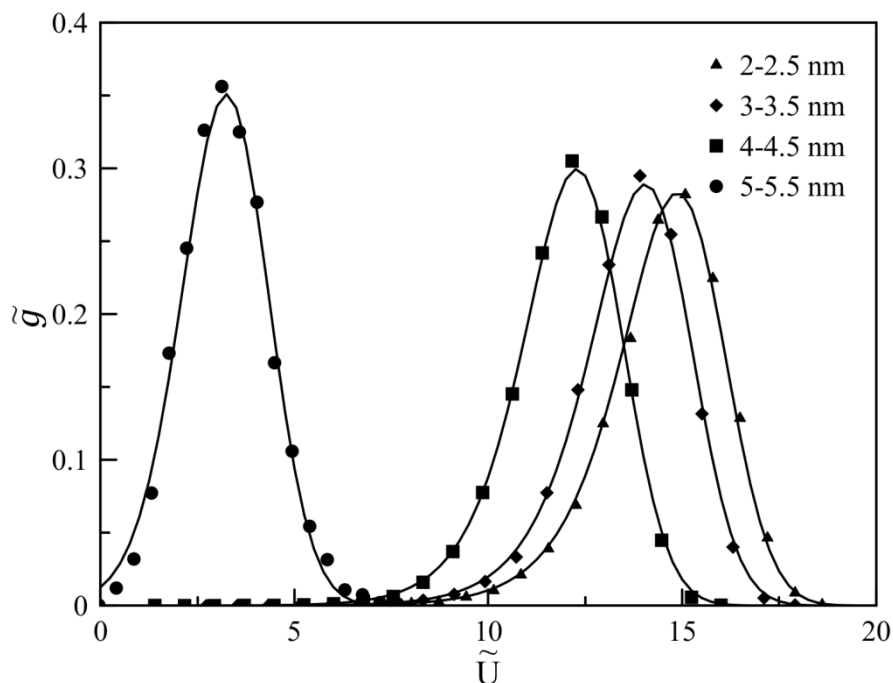


Рис. 4.5.5. Распределения по энергии связи для различной высоты: точки – численное моделирование, кривые – расчет по формуле (4.4.20) (слой 2–2.5 нм соответствует области вблизи твердой подложки).

Из рис. 4.5.5 видно, что энергия связи весьма сильно меняется непосредственно вблизи самой поверхности, что следует также из табл. 4.5.2.

Таблица 4.5.2. Параметры распределения (4.4.37).

z , нм	2–2.5	3–3.5	4–4.5	5–5.5
Θ , К	100	105	115	200
$\tilde{u}_m$	–14.5	–13.7	–12.0	–3.2

Связь между параметром Θ , вычисляемым из дисперсии распределения потенциальной энергии, и истинным параметром θ , фигурирующем в локальной ФР, дается зависимостью (4.4.47). Допустим, что $\theta = T$, как это обсуждалось выше. Тогда, учитывая, что в последнем слое средняя энергия

$\tilde{u}_m$ меняется от $-13.7T$ до $-6.4T$ (напомним, что $\tilde{u}$ обезразмерена по Θ , а не по T), получаем для ожидаемого Θ'

$$\Theta' = \sqrt{T^2 + \frac{7.3^2 T^2}{12}} \approx 2.3T, \quad (4.5.7)$$

Таким образом, разница между $\Theta = 2T$, полученным в численном моделировании, и расчетным (ожидаемым) его значением Θ' составляет всего около 10%, что достаточно мало, чтобы сделать заключение об ошибочности предположения условия $\theta = T$, так как неопределенность значений, получаемых в численном моделировании, достаточно высока.

Что касается распределения по кинетической энергии, то оказывается, что оно и вблизи поверхности остается максвелловским, см. рис. 4.5.6.

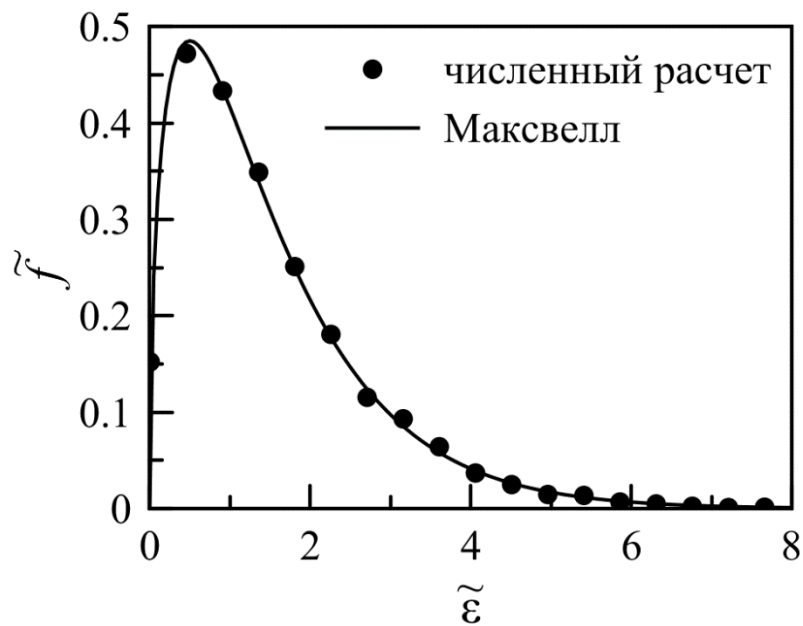


Рис. 4.5.6. Распределение частиц по кинетической энергии вблизи поверхности испарения; температура 100 К.

В заключение данного раздела мы сравнимся с результатами численного моделирования других авторов [180]. На рис. 4.5.7 представлено полученное ими распределение по энергии связи в сравнении с нашими аналитическими выражениями. Как видно, и здесь совпадение является достаточно хорошим. Отметим, что сами авторами строили распределение, обезразмеривая свои

результаты по параметру потенциала Леннарда-Джонса, а не по Θ (и не по температуре).

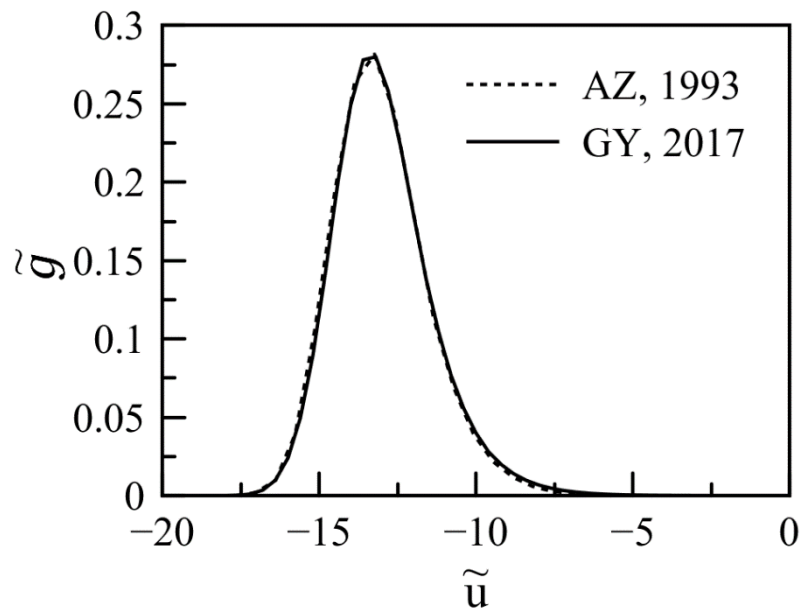


Рис. 4.5.7. Сравнение результатов численного моделирования Анисимова и Жаховского (AZ) [180] с результатами аналитического решения (GY).

В заключение данного раздела, вероятно, нелишне еще раз остановиться на разнице между параметрами T , θ и Θ . Температура T определяет разброс кинетической энергии и может быть определена через среднее ее значение. Параметр θ определяет разброс по потенциальной энергии в выражении (4.4.35), и, предположительно, может быть равен температуре – по крайней мере, этого можно ожидать в состоянии равновесия. Параметр Θ определяет разброс значений потенциальной энергии, определяемый в численном эксперименте, где неизбежна разница в средней потенциальной энергии частиц по рассматриваемой области; для него получено (построенное на предположениях о статистической однородности) выражение (4.4.47), связывающее его с θ . Насколько можно судить по проведенному численному моделированию, результаты аналитического решения ему неплохо соответствуют.

4.5.3. Вылет частиц с поверхности испарения

Вопросы о том, что такое поверхность испарения и что есть работа выхода частицы, на самом деле не так просты, как это может показаться на первый взгляд. Оба они сводятся – в интересующем нас смысле, т.е. применительно к задачам испарения, – к определению факта «вылета» частицы. Если можно дать ответ на этот вопрос, то тогда поверхность – это слой жидкости, из которого вылетают частицы, а работа выхода – энергия связи в момент вылета частицы, которую ей необходимо преодолеть.

Внутри жидкости частица находится в беспорядочном движении, и вследствие постоянного взаимодействия с окружением ее потенциальная энергия все время меняется, см. рис. 4.5.8. Постепенно частица подходит все ближе к поверхности (рис. 4.5.9); можно ли как-то формализовать критерий начала вылета?

Одним из критериев могло бы быть начало наблюдаемой линейной зависимости вертикальной координаты от времени, однако это соответствовало бы постоянной скорости частицы, т.е. ее свободному движению, т.е. моменту времени, когда частица уже не взаимодействует с поверхностью. Другими словами, начало линейной зависимости графика рис. 4.5.9 – не начало стадии вылета, а ее конец.

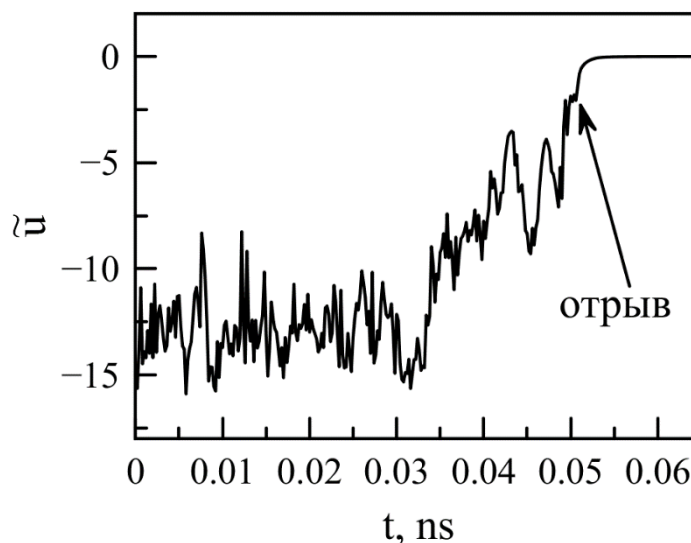


Рис. 4.5.8. Изменение потенциальной энергии частиц со временем.

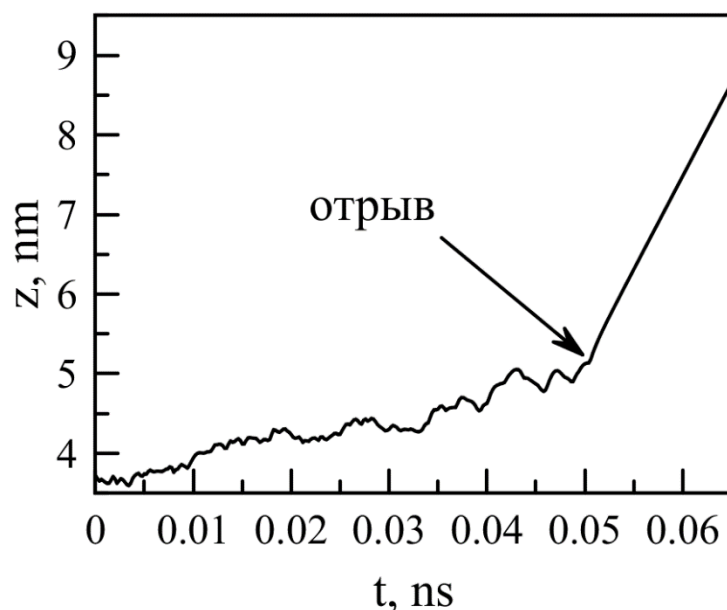


Рис. 4.5.9. Изменение вертикальной координаты частицы со временем (соответствует рис. 4.5.8).

На самом деле, критерием начала отрыва следует считать постоянство полной энергии, т.е. это момент времени, после которого кинетическая энергия переходит в потенциальную, а случайные колебания потенциальной энергии прекращаются (рис. 4.5.8), и зависимость $u(t)$ становится регулярной.

Таким образом может быть определена работа выхода – энергия, которую необходимо преодолеть частице, чтобы покинуть жидкость. Как видно из рис. 4.5.8, это значение значительно ниже, чем энергия связи внутри жидкости: если в глубине жидкости энергия связи $\tilde{U} \approx 13 \div 15$, то собственно работа выхода $\tilde{U} \approx 3$. Данное обстоятельство необходимо учитывать, рассчитывая поток частиц с поверхности жидкости: в выражении типа (4.4.17) фигурирует намного меньшая величина, чем энергия связи в конденсированной среде.

Отметим, что факт вылета частицы можно установить, только имея полную картину ее движения, этого нельзя сделать априори. Например, на рис. 4.5.10, 4.5.11 показана динамика частицы, которая почти преодолела

потенциальный барьер (максимальное значение $\tilde{u} = -0.1$), но все же вернулась обратно, так как ее кинетической энергии оказалось недостаточно.

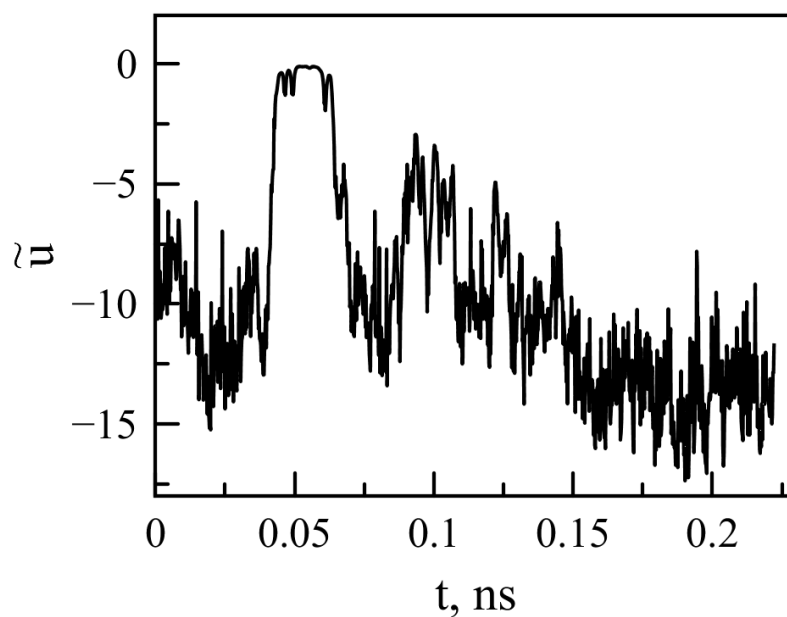


Рис. 4.5.10. Зависимость потенциальной энергии от времени для частицы, которая почти вылетела с поверхности жидкости, но в итоге вернулась обратно внутрь жидкости.

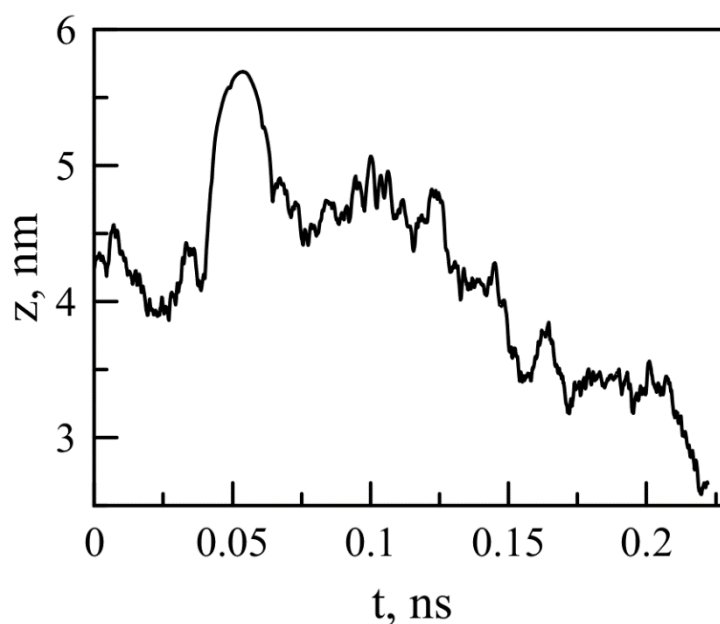


Рис. 4.5.11. Аналогично рис. 4.5.10: зависимость вертикальной координаты этой частицы от времени.

4.5.4. Нелинейные эффекты: гипериспарение

Рассмотренное выше испарение – линейный процесс: вылет одной частицы не зависит от вылета другой. Энергия связи при этом полагалась постоянной:

$$U = \text{const}. \quad (4.5.8)$$

В действительности, оба этих условия необязательны, по крайней мере с теоретической точки зрения. Не только работа выхода влияет на скорость испарения, но и скорость испарения может влиять на работу выхода, т.е. условие (4.5.8) нарушится.

Механизм подобного процесса объясняется тем, что вблизи поверхности атом связан с малым числом соседей, по сравнению с областью внутри жидкости. Если вылетает один из соседних атомов, энергия связи данного атома уменьшается, соответственно, увеличивается вероятность его вылета. Более того, вылетающий атом «тянет» за собой своего соседа, что также создает зависимость скорости процесса испарения от самого процесса испарения.

С другой стороны, конечно, релаксационные процессы в жидкости весьма быстры (характерное время – время смещения частицы на межмолекулярное расстояние), поэтому образовавшаяся «вакансия» рядом с частицей быстро заполнится, так что она, возможно, и не успеет улететь, воспользовавшись временным ослаблением связи.

Попробуем для начала оценить «статическую» вероятность данного процесса. Воспользуемся полученной нами ранее формулой вероятности вылета частицы:

$$w(U) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{1}{2}, \frac{U}{kT}\right). \quad (4.5.9)$$

Итак, энергия связи U здесь является переменной величиной, зависящей от числа соседей. Обозначим U_N энергию связи атома с N соседями, т.е.

энергия связи с $N-1$ соседями будет U_{N-1} , и т.д. Пусть также $U_N = NU_1$, что допустимо, хотя на практике выполняется и не точно, разумеется.

Тогда после вылета одной частицы-соседа вероятность вылета данной частицы повышается в δ раз:

$$\delta = \frac{w(U_{N-1})}{w(U_N)} = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}, \frac{U_1(N-1)}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}, \frac{U_1 N}{kT}\right)} \approx \exp\left(\frac{U_1}{kT}\right). \quad (4.5.10)$$

Подобное приближение допустимо, если энергия связи сильно превышает температуру (в энергетических единицах).

Результаты вычисления по (4.5.10) представлены в табл. 4.5.3 для $N = 6$.

Таблица 4.5.3. Повышение вероятности вылета частицы при вылете соседа.

	$U_1/T = 1$	$U_1/T = 2$	$U_1/T = 3$
δ	3	8	22
$w(U_N)$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$	10^{-9}

С одной стороны, повышение вероятности заметное. С другой стороны, все же следует понимать, что сами вероятности невелики (последняя строка табл. 4.5.3), поэтому вылет одной частицы не приведет к лавинообразному испарению остальных. В принципе, последнее обстоятельство весьма хорошо для нас, так как это означает, что описание испарения в линейном приближении – как это описано в предыдущем разделе – вполне корректно.

Описанное явление – которое мы назвали гипериспарением [149] – все же возможно наблюдать при высоких температурах, когда $U_1/kT \sim 1$, и вероятность вылета заметно повышается. Подобный эффект должен наблюдаться, например, при контакте жидкости с раскаленной поверхностью (при взрывном вскипании, рассматриваемом ниже).

В чистом виде, гипериспарение удобнее проиллюстрировать в плоской геометрии, когда меньшая размерность пространства увеличивает вероятность самого эффекта; обсуждаемый процесс – вылет с поверхности целого кластера частиц – показан на рис. 4.5.12.

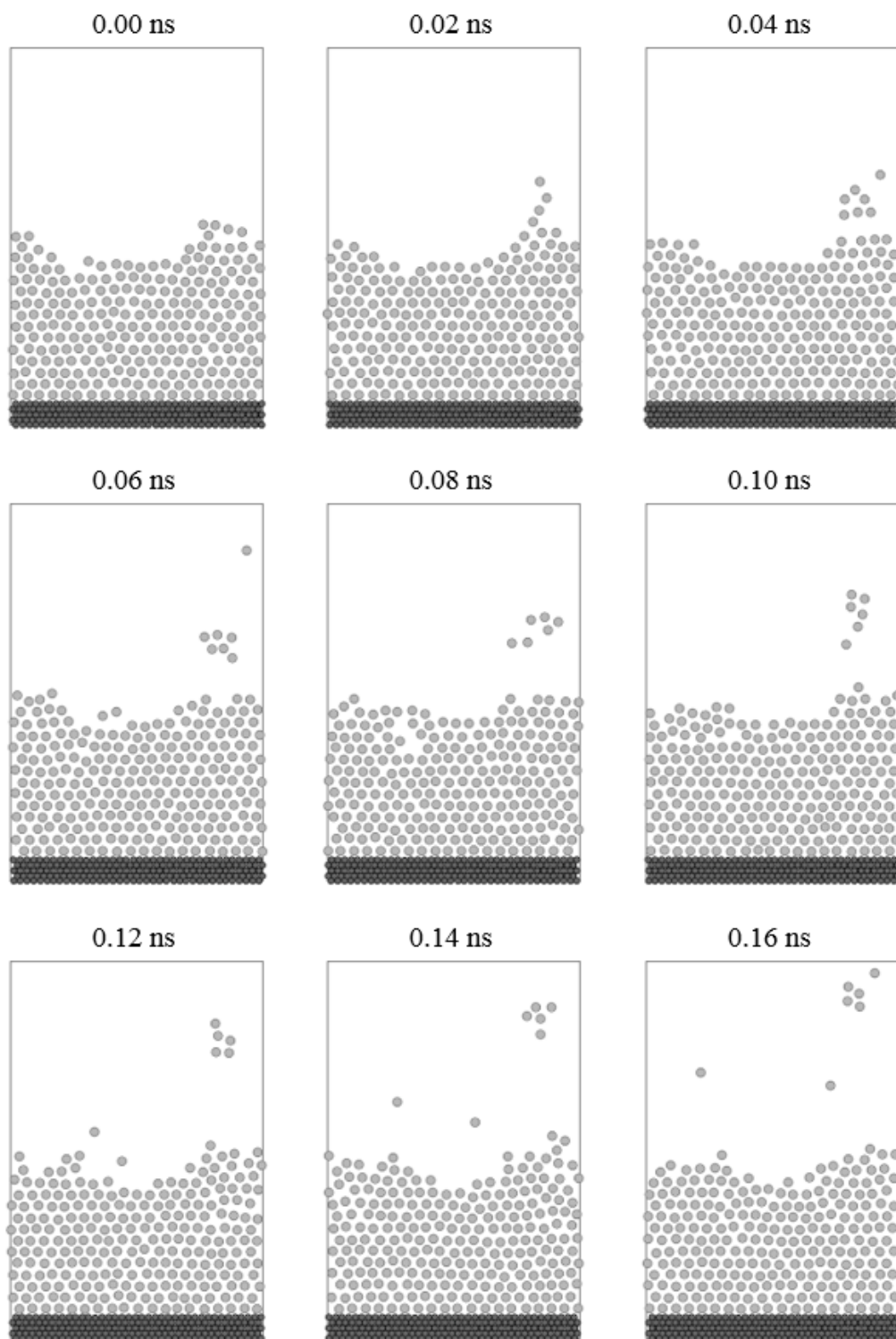


Рис. 4.5.12. Вылет с поверхности испарения одновременно пяти частиц.

4.5.5. Испарение, инициированное конденсацией

Другой пример «сложного» процесса испарения – вылет частиц с поверхности жидкости после удара об эту поверхность частицы газа. С точки зрения физики, это означает, то поток конденсации вызывает поток испарения. Если бы мы интересовались полным макроскопическим процессом установления равновесия потоков на поверхности жидкости, это привело бы к необходимости рассмотрения нелинейной задачи, когда какой-то компонент задачи в итоге влияет сам на себя. Однако наша задача в данной работе куда более скромна и сводится к описанию кинетики элементарных процессов на поверхности жидкости.

Рассматривая контакт жидкости с весьма горячим паром, можно указать два возможных сценария этого процесса:

- горячий пар с температурой T_G , налетая на жидкость с температурой T , разогревает ее поверхностный слой в прямом смысле этого слова: частицы пара отдают энергию частицам на поверхности жидкости, при этом температура поверхности повышается, и за счет этого поток испарения увеличивается; в этом случае можно говорить именно о росте температуры жидкости, т.е. распределение молекул жидкости по кинетической энергии остается равновесным (максвелловским) при новой – повышенной – температуре;

- молекула горячего пара с весьма высокой температурой T_G , падая на поверхность жидкости с температурой T , взаимодействует с M частицами и передает им энергию, достаточную для преодоления работы выхода; в этом случае молекулы жидкости незамедлительно вылетают, причем полученная ими энергия не успевает распределиться по сколько-нибудь большому ансамблю частиц жидкости (для этого нужно время, заметно превышающее $\tau \sim 10^{-12}$ с – время релаксации энергии в жидкости); следовательно, скорости

этих M частиц определяются полученной ими энергией от частицы пара и не подчиняются равновесному распределению Максвелла.

Первый сценарий можно назвать равновесным, так как горячий пар лишь локально повышает температуру жидкости. Пар с температурой T_G , конденсируясь на жидкости, имеющей температуру T , передает свою энергию поверхностному слою, температура которого повышается и становится равной $C \cdot T$ ($1 \leq C < T_G/T$). Если до взаимодействия с паром доля частиц, способных испариться, была пропорциональна (4.5.9), то после контакта с горячим паром, аналогичным образом

$$w(U) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{1}{2}, \frac{U}{kCT}\right). \quad (4.5.13)$$

Такой механизм инициирования испарения является, в общем-то, равновесным: конденсирующийся пар лишь локально перегревает жидкость. Подобный анализ, фактически, пригоден только для коэффициента C , незначительно превышающего единицу: в этом случае конденсирующийся пар лишь немного повышает локальную температуру жидкости. Другими словами, частицы жидкости получают от пара незначительную энергию, и вероятность их вылета повышается незначительно.

Куда более интересен второй из описанных выше сценариев, когда бомбардировка горячим паром приводит к мгновенному вылету молекул жидкости с ее поверхности. В этом случае можно ожидать довольно интересного эффекта: при весьма высокой кинетической энергии налетающей молекулы она может вызвать испарение сразу нескольких частиц жидкости. Таким образом, при конденсации весьма горячего пара можно ожидать, что поток испарения (поток массы испарившихся частиц) превысит поток конденсации. При этом можно ожидать, что температура жидкости не вырастет слишком сильно, так как большая часть энергии, подводимой из пара на поверхность жидкости, затрачивается на испарение.

Для того чтобы выяснить условия повышения потока испарения вследствие конденсации – т.е. условия, при которых поток конденсации

инициирует дополнительный поток испарения, – запишем уравнение сохранения энергии для участвующих в этом процессе частиц пара и жидкости. Молекула с кинетической энергией E^* далеко от поверхности влетает в жидкость, то есть в итоге приобретает полную энергию на поверхности жидкости $E^* + U$. Эта дополнительная энергия диссипирует среди M частиц жидкости, каждая из которых до удара обладала кинетической энергией E_l . Тогда кинетическая энергия одной из этих M частиц будет равна $(E^* + U + ME_l) / M$. Эта энергия равномерно распределена по трем степеням свободы, поэтому, чтобы частица могла преодолеть энергию связи, вылетая из жидкости вдоль одной оси координат, необходимо выполнение условия

$$\frac{E^* + U + ME_l}{3M} > U. \quad (4.5.14)$$

Из (4.5.14) можно получить минимальное значение кинетической энергии налетающей на поверхность частицы пара (т.е. при $M = 1$):

$$E_{\min}^* = 2U - E_l. \quad (4.5.15)$$

Например, для аргона $U \sim 10^3$ К, и для температура налетающих частиц должна быть около 2000 К.

Полученные нами аналитические выражения, однако, не могут описать полную картину рассматриваемого явления. Для более четкого представления об обсуждаемом процессе желательно привести детальную картину явления, т.е. провести численное моделирование.

В данном случае используется описанный в начале этого раздела расчетный код, однако с несколько иным количеством частиц (3350 атомов аргона на медной подложке из 150 атомов) и более «узкой» расчетной областью: 36x2x2 нм (рис. 4.5.13).

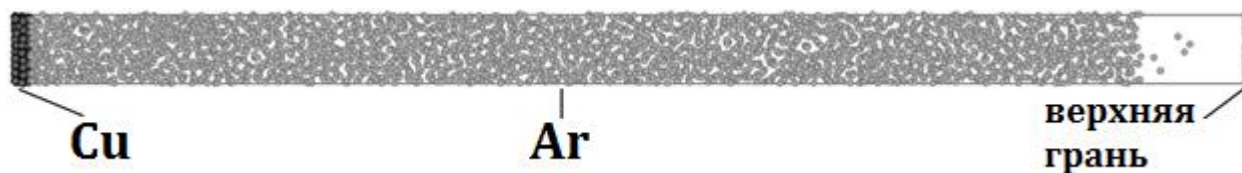


Рис. 4.5.13. Расчетная область (повернуто).

Граничные условия на верхней (свободной) поверхности выставляются следующим образом:

- 1) частица, достигшая верхней грани, выбывает из расчета (считается испарившейся и более не взаимодействует с остальными частицами);
- 2) со стороны свободной поверхности жидкость бомбардируется одиночными частицами аргона; скорости этих частиц подчиняются максвелловскому распределению с температурой газа T_G .

Таким образом моделируется взаимодействие холодной жидкости (с температурой 95 K) с горячим паром (газом), имеющим в наших расчетах температуру 10^3 K, $5 \cdot 10^3$ K, 10^4 K.

Рассмотрим процесс на примере одного из режимов (рис. 4.5.14), где температура газа $T_G = 5000$ K.

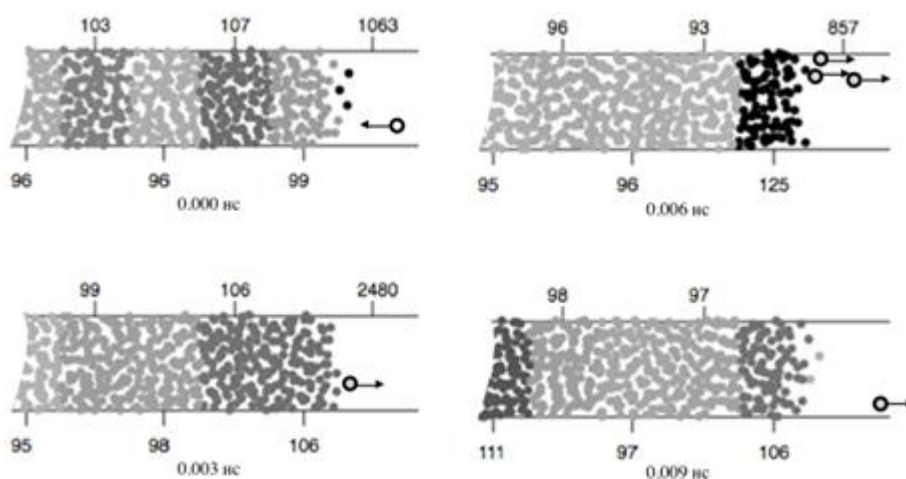


Рис. 4.5.14. Раскадровка вылета частиц из жидкости после конденсации. Значения на границах – $2/3$ от средней кинетической энергии частиц в данном сечении.

Частица пара, имеющая изначально высокую энергию, прилетает в жидкость, вследствие чего энергия этой жидкости повышается весьма заметно в весьма ограниченной области (в момент времени 0.006 нс можно наблюдать слой жидкости с энергией 125 К). Как было указано выше, подобный «перегрев» связан с тем, что лишь несколько частиц жидкости – расположенных рядом с точкой удара – приняли на себя кинетическую энергию налетающей частицы. Частицы, энергия которых выросла особенно сильно, испаряются (три частицы на рис. 4.5.14). Уже через 0.009 нс жидкость практически термализуется: почти повсюду средняя энергия частиц выравнивается.

Описанный выше процесс наблюдается для режимов с высокой температурой пара, заметно превышающей 1000 К, т.е. для 5000 К и 10^4 К; для задачи о конденсации пара с температурой 10^3 К наблюдается обычный механизм испарения, который мы выше назвали равновесным. В целом, все это означает, что приведенные нами выше оценки (формулы (4.5.14, 4.5.15)) достаточно разумны.

В итоге можно заключить, что – как показывают аналитические оценки и численное моделирование, – горячий пар (имеющий температуру 5000 – 10000 К) даже при относительно небольшом давлении (порядка 1 МПа) способен существенно инициировать поток испарения. Плотность потока массы с поверхности жидкости увеличивается при этом $\sim$ в 3–4 раза по сравнению с «простым» испарением при данной температуре, плотность потока энергии увеличивается на порядок, хотя – это стоит подчеркнуть еще раз – температура жидкости в целом практически не изменяется [149]: данный режим инициированного испарения мы назвали неравновесным.

4.5.6. Взрывное вскипание жидкости

В случае, когда объем жидкости сильно перегрет, могут иметь место специфические эффекты. В частности, если в схлопывающемся пузыре

достигается высокая температура, слой жидкости вокруг него окажется сильно перегрет – и тогда процесс испарения окажется неординарным: быстрым и захватывающим большой объем жидкости.

В такой постановке мы приходим к задаче о так называемом взрывном вскипании (взрывном парообразовании) жидкости, исследуемой по сей день как экспериментально [181,182], так и теоретически [183,184]. В последнем случае поведение перегретого объема жидкости обычно рассматривается рядом с твердой поверхностью: таким образом легко описывать и «регулировать» процесс в численном моделировании. Отметим, что в подобных задачах могут рассматриваться любые, сколь угодно высокие температуры, в связи с чем необходимо обсудить некоторые особенности теоретического описания фазовых переходов – конкретнее, парообразования.

«Статические» представления о фазовых переходах в жидкости могут быть сформулированы следующим образом:

- 1) жидкость нагревается до температуры насыщения T_s , после чего дальнейший подвод теплоты приводит к парообразованию;
- 2) нагреть жидкость сколько-нибудь выше температуры T_s практически невозможно, так как метастабильные состояния обладают слабой устойчивостью;
- 3) в точке контакта жидкости и твердого тела температура фаз одинакова;
- 4) из перечисленного следует, что жидкость не может контактировать с твердым телом, нагретым выше критической температуры и т.п.

Такие представления справедливы только для достаточно больших времен, когда наступает равновесие между фазами. На малых временах все приведенные выше соображения нарушаются, если не вдаваться в терминологические нюансы: например, считать, что жидкость – агрегатное состояние вещества, т.е. равновесная среда по определению. В последнем случае мы оговоримся, что понимаем под жидкостью конденсированную среду со значением плотности, характерным для жидкой фазы.

Итак, жидкость может быть локально и на коротких промежутках времени перегрета весьма сильно. Например, при контакте с весьма сильно перегретой поверхностью будут нарушаться все четыре приведенные выше утверждения: в первый момент времени температура жидкости не равна температуре твердого тела, затем жидкость начинает нагреваться (а твердое тело – охлаждаться), область нагрева будет распространяться дальше вглубь жидкости (от твердого тела), при этом частицы жидкости будут стремиться «растолкаться»: перейти в более разреженное состояние (в пар), но получится у них это сравнительно нескоро. Все это будет происходить при температурах поверхности заметно выше критической.

Данные весьма нестационарные и неравновесные процессы приводят к экстремальным явлениям (в частности, к паровому взрыву). С теоретической точки зрения, разница между «обычным» испарением и «взрывным» заключается в следующем: в первом процессе тепло «спокойно» передается от твердой стенки к поверхности испарения через слой жидкости, во втором процессе интенсивный процесс парообразования начинается непосредственно на твердой стенке, «внутри жидкости»; в последнем случае температура стенки может значительно превышать критическую температуру.

Далее мы исследуем взрывное вскипание путем численного моделирования. Для начала жидкость и пар (аргон) приводятся в состояние равновесия при температуре 100 К (критическая температура аргона – $T_{cr} = 150$ К). Затем температура стенки резко (мгновенно) повышается до высокого значения; мы рассматриваем 200 К, 225 К, 250 К, 300 К, 400 К. В зависимости от температуры стенки реализуется тот или иной режим испарения; конкретнее, при температуре 200 К реализуется обыкновенное испарение, при остальных температурах – взрывное. Следовательно, мы можем заключить, что температура поверхности, при которой начинается взрывное вскипание, лежит между 200 К и 225 К.

Процесс обычного испарения в такой системе показан на рис. 4.5.15. Несмотря на столь высокую температуру стенки $T > T_{cr}$, процесс испарения не носит описанного выше характера «взрывного», хотя и весьма интенсивен, так как прогрев значительный объем жидкости.

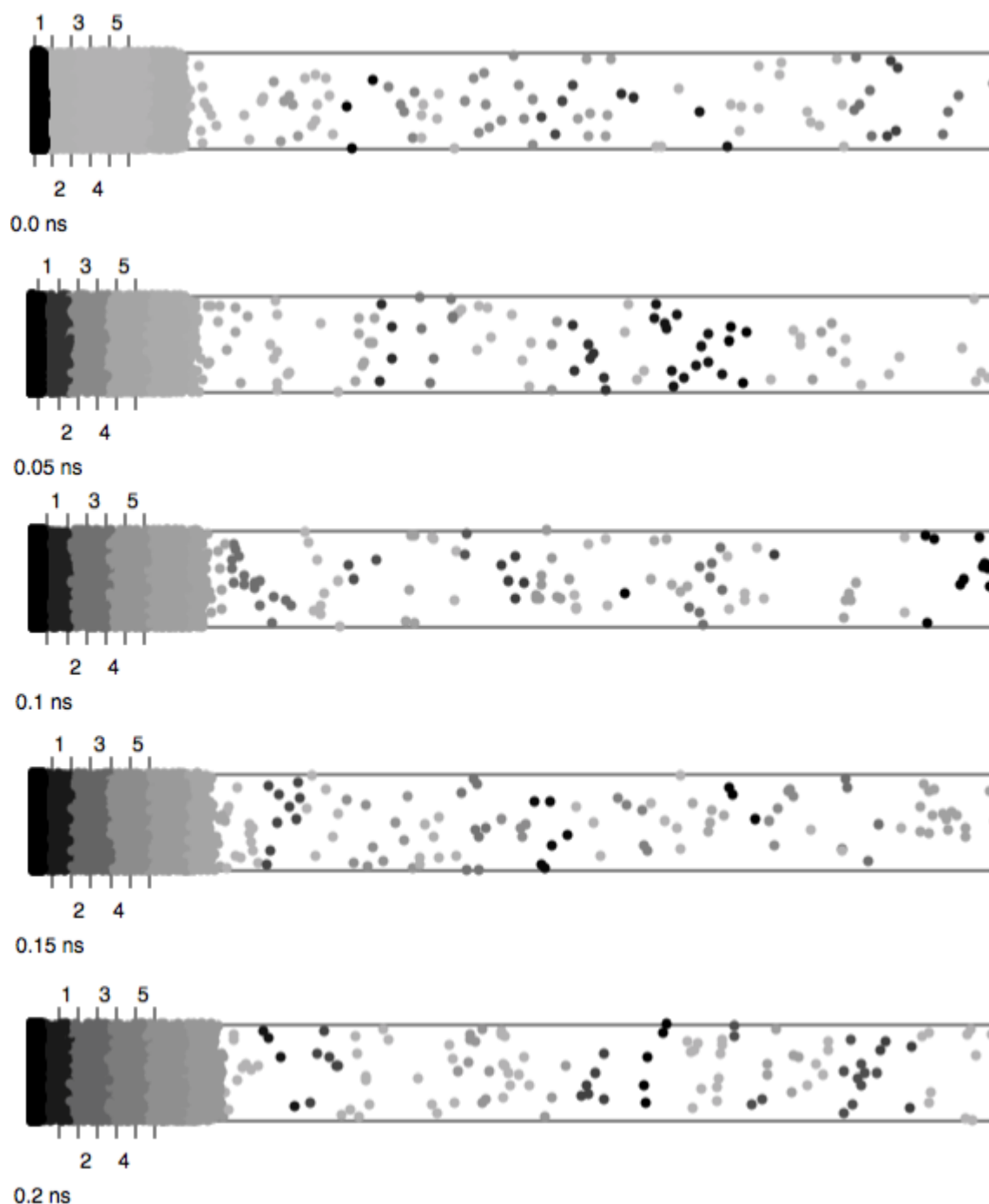


Рис. 4.5.15. Кипение аргона на поверхности с температурой 200 К.

Изменение температуры со временем в различных слоях жидкости показано на рис. 4.5.16; координата z отсчитывается от центра масс наружу от стенки, так что слой с $z=-4$ нм соответствует приблизительно твердой поверхности. Как видим, температура в значительном по толщине слое весьма высокая, и испарение идет, фактически, в объеме; можно обратить внимание на рис. 4.5.15, как «разбухает» жидкость.

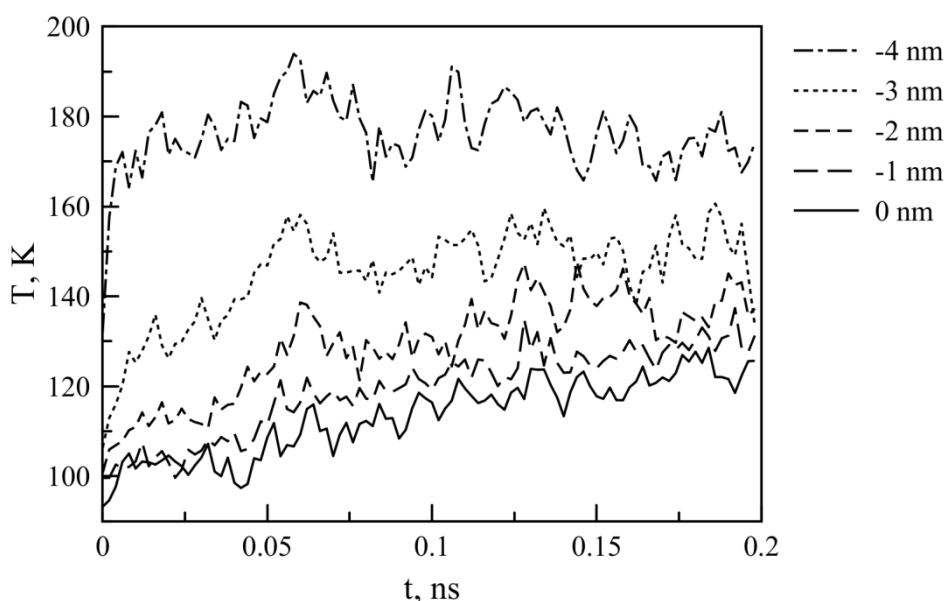


Рис. 4.5.16. Изменение температуры в различных слоях жидкости.

Взрывное вскипание возникает при более высоких температурах стенки. Процесс показан на рис. 4.5.17 (температура поверхности 400 K), и его кардинальные отличия от показанного на рис. 4.5.15 очевидны: в данном случае жидкость отскакивает от поверхности, причем скорость отскока достигает 120 м/с. Температура в различных слоях жидкости показана на рис. 18; самое интересное здесь — колоссальный градиент температуры: ~ 150 K на расстоянии ~ 1 нм. Следует, оговориться, что в данном случае под температурой здесь понимается просто средняя кинетическая энергия частиц, так как система сильно неравновесна.

Можно отметить, что максимальная температура жидкости здесь ~ 350 K, то есть ниже, чем температура стенки (400 K). С другой стороны, здесь по-прежнему проводится усреднение по слою толщиной 1 нм, и при усреднении

по более тонкому слою это значение, возможно, получилось бы выше. Однако с учетом масштаба взаимодействия атомов аргона ~ 0.3 нм такое усреднение не имело бы большого смысла.

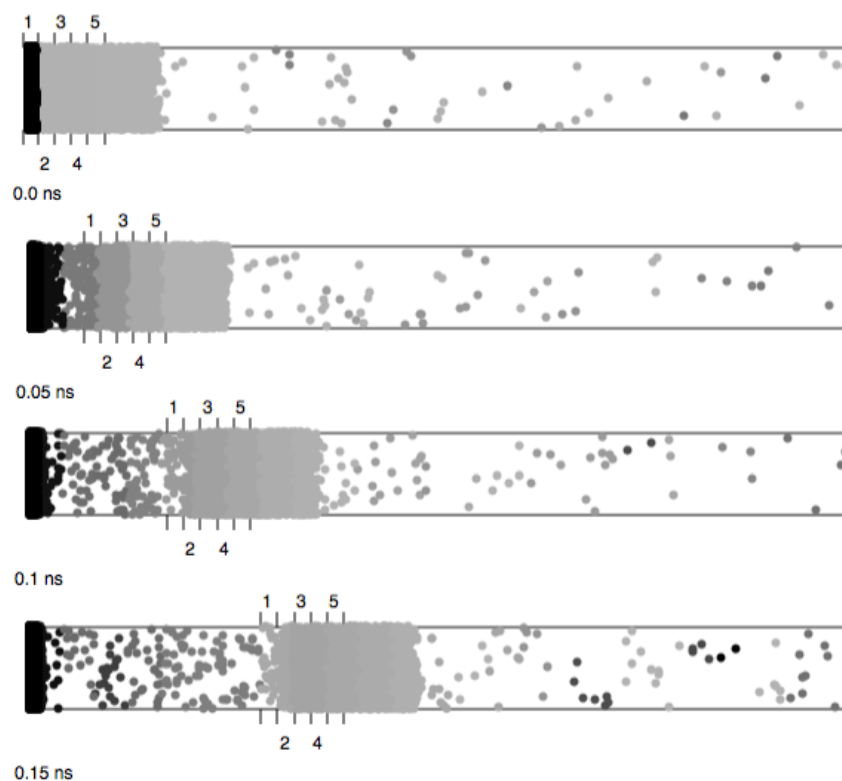


Рис. 4.5.17. Взрывное вскипание на поверхности с температурой 400 К: жидкость отскакивает от твердой поверхности.

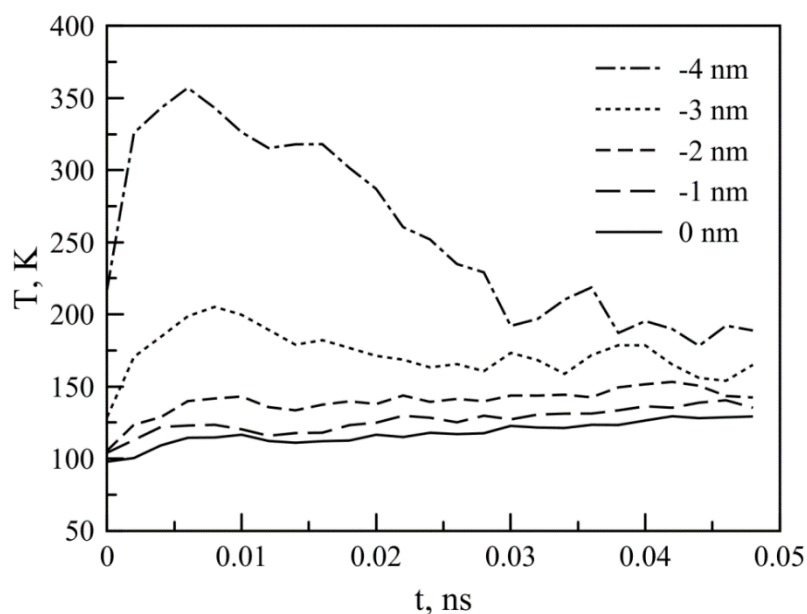


Рис. 4.5.18. Изменение температуры в различных слоях жидкости при взрывном вскипании.

Завершая рассмотрение взрывного вскипания, хотелось бы отметить, что многое здесь зависит и от скорости «подачи температуры» на стенку. В реальности невозможно нагреть стенку с бесконечной скоростью, а при плавном нагреве жидкость будет прогреваться постепенно, сравнительно медленно передавая тепло к свободной поверхности. Однако, безусловно, рассмотренный здесь механизм «отскока» жидкости от стенки при взрывном вскипании имеет прямое отношение к паровому взрыву и смежным вопросам.

Одной из смежных физических задач является «мгновенное» касание жидкостью нагретой стенки. Если в предыдущей постановке в начальный момент времени жидкость покоилась на стенке, температура которой мгновенно повышалась до сверхкритического значения, то сейчас мы рассмотрим процесс, в котором жидкость налетает на уже нагретую стенку.

Один из вопросов, ответ на который, вообще говоря, неочевиден: может ли вообще жидкость в таких условиях коснуться стенки, или процесс испарения со внутренней (обращенной к стенке) поверхности жидкости создаст «паровую подушку», которая не допустит такого касания.

Так как численное моделирование принципиально ограничено количеством рассматриваемых частиц, в нашей задаче невозможно направить к стенке значительную массу жидкости. Таким образом, мы как бы рассматриваем ограничение «снизу»: если твердой стенки «сумеет» коснуться рассматриваемая нами небольшая масса жидкости, то более существенная масса, обладающая большей инерцией, – и подавно.

Процесс касания показан на рис. 4.5.19. Жидкость с температурой 100 К направлялась на стенку с температурой 400 К со скоростью 40 м/с. Контакт достигался успешно, после чего жидкость прогревалась, и мы получали, фактически, ранее рассмотренную задачу.

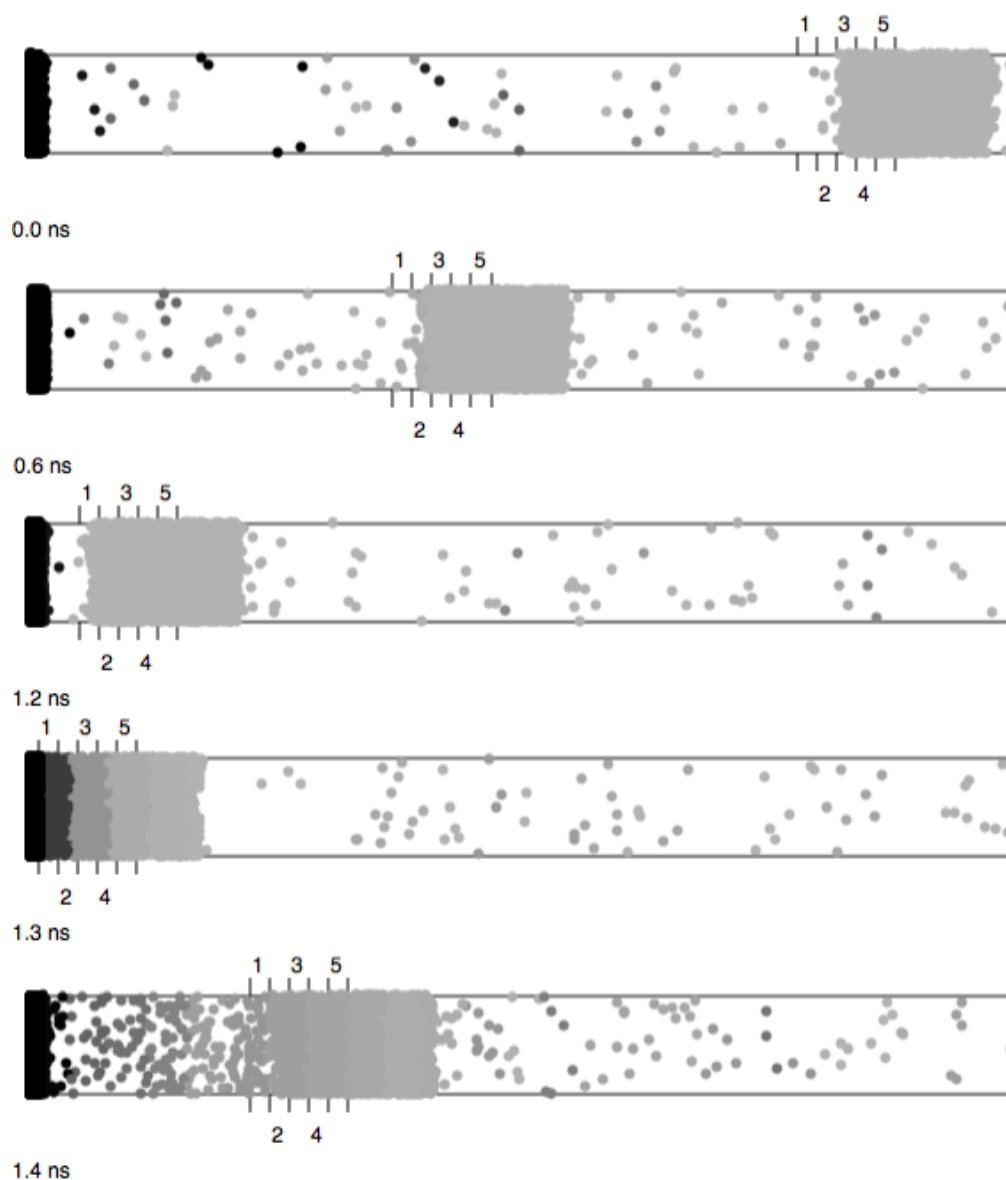


Рис. 4.5.19. Жидкость (100 K) налетает на стенку (400 K).

Время контакта, как видно, составило ~ 0.1 нс; безусловно, большая масса жидкости контактировала бы дольше. Стоит отметить, что по порядку величины эта величина вполне согласуется со значениями, полученными выше для «старта жидкости с места». На рис. 4.5.20 показана зависимость температуры от времени в различных сечениях; эти результаты также коррелируют с решением предыдущей задачи.

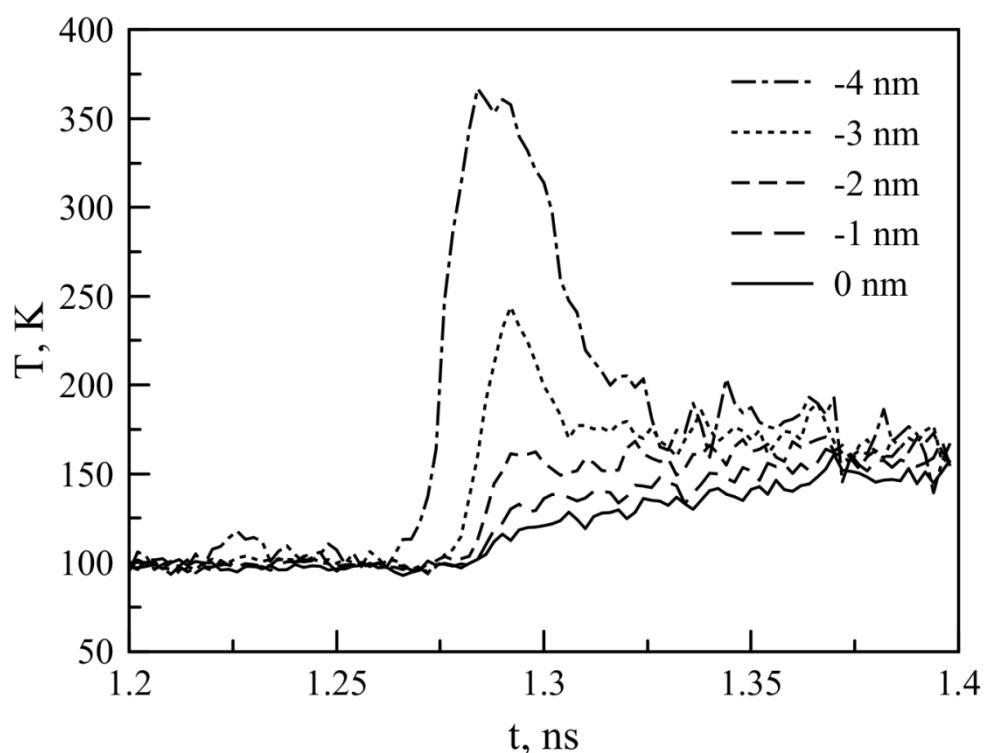


Рис. 4.5.20. Изменение температуры жидкости в различных слоях.

Итак, сильно перегретый объем жидкости ведет себя принципиально иначе, нежели жидкость, спокойно испаряющаяся с поверхности. Если фазовый переход происходит «внутри» жидкости, возникающие силы могут быть настолько значительны, что способны перемещать ее массу. Чтобы этот процесс мог реализоваться, необходима термическая неоднородность под поверхностью жидкости. Наиболее просто это реализуется на твердой поверхности, однако в том случае, если происходит интенсивный объемный нагрев жидкости каким-либо излучением, данный эффект тоже не исключен. В частности, для корпускулярного излучения сечение ионизационного поглощения растет с уменьшением энергии частицы [185], т.е. можно ожидать, что слой жидкости окажется сильнее перегрет на некоторой глубине, а не на самой ее поверхности. Следовательно, если жидкость бомбардируется заряженными частицами с весьма высокой энергией (например, от пузыря, наполненного плазмой), можно попробовать учесть и подобные эффекты.

В любом случае, испарение объема жидкости, перегретого до высокой температуры, будет происходить иначе, чем «обычное», поверхностное парообразование.

4.6. Выводы

В данной главе рассмотрена динамика поверхности раздела фаз, а также кинетические процессы на ней. Основное внимание уделялось определению условий, в которых возможно достижение высоких скоростей коллапса пузырей и значительных температур внутри них. Как следует из рассмотрения, и то, и другое возможно при перепаде давлений порядка 10 атмосфер.

Для рассмотрения процессов испарения жидкости в условиях ее контакта с весьма горячим паром (с температурой несколько тысяч кельвин) сначала было необходимо полностью описать процесс испарения как таковой. Построенное нами аналитическое решение основывается на представлениях о вылете с поверхности жидкости частиц, преодолевающих ненулевую энергию связи. Полученные аналитические выражения для распределения частиц по энергиям полностью согласуются с результатами численных экспериментов. Кроме того, из представленной теоретической модели автоматически следует значение коэффициента испарения ~ 0.8 , которое чаще всего и встречается в современной литературе.

Далее были рассмотрены более сложные процессы испарения, которые имеют место при контакте жидкости с чрезвычайно нагретыми телами. В случае контакта жидкости с паром, имеющим температуру $\sim 10^3$ К, будет иметь место эффект «индуцированного испарения», когда атомы вылетают из жидкости вследствие их бомбардировки атомами пара; в этом случае поток конденсации не уменьшает, а, напротив, увеличивает массу пара.

Также весьма интересно поведение перегретого слоя жидкости. Возможны два предельных случая:

- 1) сильное испарение жидкости с ее свободной поверхности, которое, в принципе, можно интерпретировать и как объемный фазовый переход (атомы всего объема жидкости «летят, куда могут», т.е. преимущественно в сторону свободной поверхности); визуально это выглядит как раздувающийся объем жидкости, с поверхности которого идет интенсивное испарение;
- 2) жидкость отскакивает от нагретой твердой стенки, превращаясь в некий «жидкий снаряд»; в данном случае испарение по большей части идет со стороны жидкости, обращенной к стенке.

Эти эффекты могли бы наблюдаться и в процессе течения жидкости в узком канале, когда образуются светящиеся пузырьки, подобные показанному на рис. 2.6.2. Если бы образовавшаяся в этом пузырьке плазма имела термический характер, результаты, полученные в настоящей главе, имели бы прямое приложение к этой фотографии. Однако, вследствие результатов, изложенных в главе 3, результаты настоящей главы носят в этом смысле перспективный характер. Следует подчеркнуть, что при иных режимных параметрах, при более интенсивном схлопывании пузырьков, рассмотрение интенсивного неравновесного испарения представляется необходимым условием корректного описания физического процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертационной работе рассмотрены физические эффекты и их математическое описание при протекании жидкости в узких каналах: как в одиночном канале, так и в пористой среде. Для течения в единичном канале рассмотрены возможные причины возникновения свечения, главными из которых является нагрев и электризация; комбинация экспериментальных и теоретических методик выявила трибоэлектрическую природу свечения. При исследовании течения в пористой среде акцент сделан на развитии адекватного математического описания этого явления.

Течение жидкости в пористой среде – в разветвленной сетке каналов – во многом аналогично диффузии: языки жидкости совершают нерегулярные блуждания, и их смещение вдоль выбранной координаты непропорционально времени. Аналогично, как показывают экспериментальные данные, средний квадрат смещения фронта жидкости в пористой среде также непропорционален времени:

$$\overline{x^2} \sim t^\alpha, \alpha \neq 1; \quad (P.1)$$

Следовательно, диффузия носит так называемый аномальный характер. Более того, из опытов следует, что показатель степени α зависит от влагосодержания, и описание подобного процесса требует специфического нелинейного математического аппарата.

В работе последовательно развито описание аномальной диффузии с помощью дробно-дифференциального уравнения с переменным порядком производной по времени. Физические основания подобного подхода заключаются в немарковской природе случайных блужданий, то есть в корреляции последовательных смещений. Для жидкости в пористой среде это приводит к тому, что параметр α в (P.1) растет с ростом влагосодержания. С математической точки зрения, это означает, что при выводе уравнения диффузии методом Эйнштейна необходимо разлагать

искомую функцию в ряд Тейлора по времени с требованием обязательного выполнения (Р.1). Таким образом получается дробно-дифференциальное уравнение для конвективно-диффузионного переноса, которое можно упростить для конкретных случаев.

Из полученного уравнения следует соотношение Нернста–Эйнштейна для аномального переноса, которое удовлетворяет общим соображениям об особенностях конвективно-диффузионного переноса в аномальных процессах, и переход в известный аналог для случая обычной диффузии. Решение дробно-дифференциального уравнения диффузии хорошо согласуется с различными экспериментальными данными.

При течении жидкости в пористой среде давно известен электрокинетический эффект: электризация среды вследствие интенсивного трения. Можно ожидать, что подобный эффект должен наблюдаться и для течения жидкости в одиночном канале, и представляет интерес выяснить, в какой степени упомянутый эффект соотносится с так называемой гидродинамической люминесценцией: свечением жидкости при протекании ее в узком канале.

Гидролюминесценция, по крайней мере по внешним признакам, весьма похожа на давно известное явление сонолюминесценции: свечение жидкости при интенсивном ультразвуковом воздействии в зоне интенсивной кавитации. Так как свечение жидкости наблюдается именно в узком сечении канала — в области пониженного давления — аналогию с сонолюминесценцией можно попробовать продолжить и в область физических причин. Для сонолюминесценции в настоящий момент более-менее активно обсуждаются две возможные причины ее возникновения: рост температуры в кавитационных пузырях на стадии их схлопывания либо электризация среды с последующими газовыми разрядами внутри пузырьков. Следовательно, вообще говоря, можно ожидать подобных эффектов и в случае гидролюминесценции. И действительно, многие наблюдаемые особенности гидролюминесценции и сонолюминесценции похожи.

В данной диссертационной работе изложены результаты систематического экспериментального исследования гидродинамической люминесценции, а также отдельные результаты, касающиеся сонолюминесценции; последние необходимы лишь для сравнения исследуемых явлений в некоторых частных аспектах и не являются самостоятельной целью исследований. В работе описано наблюдаемое излучение отдельных жидкостей в оптическом диапазоне, а также отсутствие какого-либо рентгеновского излучения в диапазоне от 1 до 70 кэВ и гамма-излучения от 100 кэВ до 3 МэВ.

Спектроскопический анализ гидролюминесценции показал, что она состоит из следующих компонентов:

- 1) излучение азота и кислорода из воздушных пузырьков;
- 2) излучение продуктов диссоциации вещества (для воды: линии водорода и полосы гидроксила);
- 3) собственная люминесценция вещества (для масла).

Спектроскопическая диагностика плазмы показала сильную неравновесность исследуемой среды. Температура электронов в пузырьковой плазме превышает 1 эВ; указать более точно это значение затруднительно, так как результат зависит от используемой теоретической модели (по некоторым оценкам, возможны температуры и ~ 10 эВ). Колебательная температура молекул ~ 4000 К, вращательная ~ 300 К. Отсюда следует, что в пузырьках образуется сильно неравновесная плазма в холодном газе. Источник этой плазмы – электрические разряды, причина которых – заряды, образовавшиеся при трении жидкости о стенки канала.

Следует отметить, что электризация жидкости регистрируется также и при ультразвуковом воздействии на нее – в условиях, когда наблюдается сонолюминесценция. Однако сделать однозначное заключение о том, что какие-либо электрические эффекты являются причиной сонолюминесценции, на данный момент нельзя. Более того, например, люминесценция масла И-40А наблюдается в различных условиях: при возбуждении его ультрафиолетом, в электрическом разряде, при гидродинамической

люминесценции, – однако наблюдать его сонолюминесценцию не удалось. Таким образом, возможно, механизм сонолюминесценции иной и достаточно специфический.

Альтернативной версией возникновения свечения в пузырьках является сильный их разогрев при схлопывании. Динамика пузырьков, приводящая к возникновению в них высоких температур и сложных кинетических процессов на их поверхности, в данной работе исследуется теоретически. Как показывает анализ, вообще говоря, можно ожидать при схлопывании пузырьков и высоких скоростей стенок пузыря, и высоких температур внутри самих пузырей, причем в некоторых теоретических моделях второе определяется первым. Однако высокая температура газа внутри пузырька требует постановки несколько иной задачи, учитывающей переменность массы пара за счет фазового перехода на границе раздела «жидкость–пар».

Кинетика испарения жидкости в неравновесных условиях представляет интерес в любом случае: и применительно к динамике пузырьков, внутри которых находится горячий газ, и как самостоятельная проблема. Решение этой задачи возможно двумя способами: численным моделированием методом молекулярной динамики либо сугубо аналитическими методами. В работе использованы оба подхода.

В данной работе получено теоретическое описание процесса испарения, главным результатом которого являются аналитические функции для распределения атомов по энергиям. Один из интересных фактов заключается в том, что даже на поверхности испаряющейся жидкости распределение атомов хорошо согласуется с максвелловским. Также получено распределение атомов по энергии связи на поверхности жидкости; результаты согласуются как с нашими численными расчетами, так и с расчетами других авторов. С помощью указанных результатов получено выражение для уноса массы с испаряющейся поверхности, требуемое для уточнения описания динамики пузырька с помощью уравнения Рэлея.

Также рассмотрен механизм индуцированного испарения, при котором поток конденсации приводит не к уменьшению массы пара, а, напротив, к его увеличению: вследствие того, что падающий на поверхность атом выбивает оттуда более одной частицы. Оценки, согласующиеся с численным экспериментом, показывают, что подобный эффект наступает при температуре пара порядка тысяч кельвин – как раз при таких температурах, которые, теоретически, могут быть достигнуты в схлопывающемся пузыре.

В итоге, в данной диссертационной работе рассмотрен комплекс физических явлений, сопровождающих течение жидкости в узких каналах. Полученные результаты, на наш взгляд, представляют интерес не только применительно к данной – сравнительно узкой – задаче, но и могут быть использованы для исследования и описания иных нестационарных процессов в многофазных средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galembeck F. et al. Friction, tribochemistry and triboelectricity: recent progress and perspectives// RSC Adv. V. 4 (2014). 64280.
2. Pel L. et al. Water absorption in a fired-clay brick observed by NMR scanning// J. Phys. D: Appl. Phys. V. 28 (1995). P. 675–680.
3. Taylor S.C. et al. Anomalous water transport properties of Portland and blended cement-based materials// J. Mat. Sci. Let. V. 18 (1999). P. 1925–1927.
4. Lockington D.A., Parlange J.-Y. Anomalous water absorption in porous materials// J. Phys. D.: Appl. Phys. V. 36 (2003). P. 760–767.
5. Kuntz M., Lavallee P. Experimental evidence and theoretical analysis of anomalous diffusion during water infiltration in porous building materials// J. Phys. D.: Appl. Phys. V. 34 (2001). P. 2547–2554.
6. Abd El-Ghany El Abd, Milczarek J. J. Neutron radiography study of water absorption in porous building materials: anomalous diffusion analysis// J. Phys. D.: Appl. Phys. V. 37 (2003). P. 2305–2313.
7. Carpenter T.A. et al. Capillary water migration in rock: process and material properties examined by NMR imaging// Mat. Struct. V. 26 (1993). P. 286–292.
8. Hazrati K. et al. Determination of isothermal unsaturated capillary flow in high performance cement mortars by NMR imaging// Mat. Struct. V. 35 (2002). P. 614–622.
9. El Abd A., Abdel-Monem A.M., Kansouh W.A. Experimental determination of moisture distributions in fired clay brick using ^{252}Cf source: a neutron transmission study// Appl. Rad. Isot. V. 74 (2013). P. 78–85.
10. Espinosa-Paredes G., Polo-Labbarrios M.A., Alvarez-Ramirez J. Anomalous diffusion process in nuclear reactors// Ann. Nucl. Energy. V. 54 (2013). P. 227–232.

11. Moghaddam N.M., Afarideh H., Espinosa-Paredes G. Modifying the neutron diffusion equation using spatial fractional operators and developed diffusion coefficients// *Prog. Nucl. Energy*. V. 83 (2015). P. 59–72.
12. Самко С.Г., Килбас А.А., Маричев О.И. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения. Минск: Наука и техника, 1987. 688 с.
13. West B.J., Bologna M., Grigolini P. *Physics of fractal operators*. Springer, 2003. 354 p.
14. Giona M., Roman H.E. Fractional diffusion equation on fractals: one-dimensional case and asymptotic behavior// *J. Phys. A: Math. Gen.* V. 25 (1992). P. 2093–2105.
15. Roman H.E., Giona M. Fractional diffusion equation on fractals: three-dimensional case and scattering function// *J. Phys. A: Math. Gen.* V. 25 (1992), P. 2107–2117.
16. Roman H.E., Alemany P.A. Continuous-time random walks and the fractional diffusion equation// *J. Phys. A: Math. Gen.* V. 27 (1994). P. 3407–3410.
17. Scalas E., Gorenflo R., Mainardi F., Raberto M. Revisiting the derivation of the fractional diffusion equation// *Fractals*. V. 11 (2003). P. 281–289.
18. Qiuhua Zeng, Houqiang Li. Diffusion equation for disordered fractal media// *Fractals*. V. 8 (2000). P. 117–121.
19. Gerasimov D.N., Kondratieva V.A., Sinkevich O.A. Anomalous non-self-similar infiltration and fractional diffusion equation// *Physica D: Nonlinear Phenomena*. V. 239 (2010). P. 1593-1597.
20. Su N. *Fractional calculus for hydrology, soil science and geomechanics*. CRC Press, 2021. 358 p.
21. Hunter, R. J. *Zeta Potential in Colloid Science*. Academic Press, 1981. 386 p.
22. Masliyah, J. H. *Electrokinetic transport phenomena*. Alberta, 1994. 363 p.

- 23.Маргулис М.А., Пильгунов В.Н. Свечение и электризация при течении диэлектрических жидкостей в узких каналах//ЖФХ. Т. 83 (2009). С. 1585–1590.
- 24.Frenzel, H., and H. Schultes. Luminescenz in ultraschallbeschikten Wasser. Kurze Mitteilung// Zeitschrift für Physikalische Chemie. B27(1934). P. 421–424.
- 25.Gaitan D.F. et al. Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable, cavitation bubble// J. Acoust. Soc. Am. V. 91 (1992). P. 3166–3183.
- 26.Маргулис М.А. Сонолюминесценция// УФН. Т. 170 (2000). С. 263–287.
- 27.Peterson F.B., Anderson T.P. Light emission from hydrodynamic cavitation// Phys. Fluids. V. 10 (1967). P. 874–879.
- 28.Вербанов В.С. и др. Сонолюминесценция, возникающая при гидродинамической кавитации. 1. Основные закономерности процесса// ЖФХ. Т. 64 (1990). С. 3357–3361.
- 29.Бирюков Д.А., Герасимов Д.Н., Юрин Е.И. Спектр излучения баллистического геля после пролета пули// Письма в ЖТФ. Т. 48 (2022). С. 14–16.
- 30.Noltingk B.E., Neppiras E.A. Cavitation produced by ultrasonics// Proc. Phys. Soc. V. 63 (1950). P. 674–685.
- 31.Suslick K.S., Flannigan D.J. Inside a collapsing bubble: sonoluminescence and the conditions during cavitation// Ann. Rev. Phys. Chem. V. 59 (2008). P. 659–683.
- 32.Козлов П.В., Романенко Ю.В. Исследование временных характеристик излучения ударно нагретого воздуха// Физика-химическая кинетика в газовой динамике. Т. 15 (2014). С. 1–8.
- 33.Supponen O. et al. Luminescence from cavitation bubbles deformed in uniform pressure gradients// Phys. Rev. E. V. 96 (2017). 033114.
- 34.Lavrov B.P. Mysteries and unknowns of single bubble sonoluminescence from viewpoint of plasma spectroscopy// APP spring meeting ‘Diagnostic of non-equilibrium high-pressure plasmas’; book of papers. P. 241–245.

- 35.Френкель Я.И. Об электрических явлениях, связанных с кавитацией, обусловленной ультразвуковыми колебаниями в жидкости// ЖФХ. Т.14 (1940). С. 305–308.
- 36.Константинов В.А. Об электрических разрядах при кавитации// ДАН СССР. Т. LVI (1947). С. 259–260.
- 37.Левшин В.Л., Ржевкин С.Н. К вопросу о механизме свечения жидкостей при воздействии ультразвука// ДАН СССР. Т. XVI (1937). С. 407–412.
- 38.Маргулис М.А., Маргулис И.М. Современное состояние теории локальной электризации кавитационных пузырьков// ЖФХ. Т. 81 (2007). С. 136–147.
- 39.Колдамасов А.И. Плазменное образование в кавитирующей диэлектрической жидкости// ЖТФ. Т. 61 (1991). С. 188–190.
- 40.Герценштейн С.Я., Монахов А.А. Электризация и свечение жидкости в коаксиальном канале с диэлектрическими стенками// Изв. РАН: Механика жидкости и газа. 2009, №3. С. 114–119.
- 41.Маргулис М.А., Пильгунов В.Н. Свечение и электризация при течении диэлектрических жидкостей в узком канале// ЖФХ. Т. 83 (2009). С. 1585–1590.
- 42.Полянский В.А., Панкратьева И.Л. Образование сильных электрических полей при течении жидкости в узких каналах// ДАН. Т. 403 (2005). С. 619–622.
- 43.Торшин Ю.В. Физические процессы формирования электрического пробоя конденсированных диэлектриков. М.: Энергоатомиздат, 2008. 212 с.
- 44.Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М.: Наука, 1971. 155 с.
- 45.Cheng S. et al. Evaporation of Lennard–Jones fluids// J. Chem. Phys. V. 134 (2011). 224704.

46. Frezzotti A. Non-equilibrium structure of the vapor-liquid interface of a binary fluid// AIP Conf. Proc. V. 1333 (2011). P. 161 – 166.
47. Kon M., Kobayashi K., Watanabe M. Molecular simulation of evaporation mass flux during net evaporation/condensation// AIP Conf. Proc. V. 1786 (2016). 110001.
48. Kobayashi K. et al. Molecular dynamics study on evaporation and reflection of monoatomic molecules to construct kinetic boundary condition in vapor–liquid equilibria// Heat Mass Transfer. V. 52 (2016). 1851.
49. Varilly P., Chandler D. Water evaporation: a transition path sampling study// J. Phys. Chem. B. V. 117 (2013). P. 1419–1428.
50. Storey B.D., Szeri A.J. Water vapour, sonoluminescence and sonochemistry// Proc. R. Soc. Lond. A. V. 456 (2000). P. 1685–1709.
51. An Yu, Xie Chong-Guo, Ying Chong-Fu. Effect of water vapour to temperature inside sonoluminescing bubble// Chin. Phys. Lett. V. 20 (2003). P. 575–578.
52. Yuan Li. Sonochemical effects on single-bubble sonoluminescence// Phys. Rev. E. V. 72 (2005). 046309.
53. Аганин А.А., Халитова Т.Ф., Хисматуллина Н.А. Расчет сильного сжатия сферического парового пузырька в жидкости// Вычислительные технологии. Т. 13 (2008). №6. С. 17–27.
54. Gerasimov D.N., Morgunova S.B. Detecting chaos in time series// V. 1683 (2020). 022014.
55. Belyaev I.A., Biryukov D.A., Gerasimov D.N., Yurin E.I. On-off intermittency and hard turbulence in the flow of fluid in the magnetic field// Chaos. V. 29 (2019). 083119.
56. Carey A.E. et al. Non-Fickian ionic diffusion across high-concentration gradients// Wat. Res. Res. V. 31 (1995). P. 2213–2218.
57. Yoshikawa S., Rose D.J. Anomalous diffusion of a plasma across a magnetic field// Phys. Fluids. V. 5 (1962). P. 334–340.

58. Metzler R., Jeon J.-H., Cherstvy A.G. Non-Brownian diffusion in lipid membranes: experiments and simulations// *Biochim. Biophys. Acta*. V. 1858 (2016). P. 2451–2467.
59. Kuntz M., Lavalley P.L. Anomalous diffusion is the rule in concentration-dependent diffusion processes// *J. Phys. D.: Appl. Phys.* V. 37 (2004). P. 1.5–1.8.
60. Oliveira F.A. et al. Anomalous diffusion: a basic mechanism for the evolution of inhomogeneous systems// *Front. Phys.* V. 7 (2019). 18.
61. Cambioni F., Sokolov I.M. Normal and anomalous diffusion in random potential landscapes// *Phys. Rev. E*. V. 85 (2012). 050104(R).
62. Silva M. Asymptotic properties of a bold random walk// *Phys. Rev. E*. V. 90 (2014). 022121.
63. Thiel F., Sokolov I.M. Effective-medium approximation for lattice random walks with long-range jumps// *Phys. Rev. E*. V. 94 (2016). 012135.
64. O'Shaughnessy B., Procaccia I. Analytical solutions for diffusion on fractal objects// *Phys. Rev. Lett.* V. 54 (1985). P. 455–458.
65. Compte A., Jou D. Non-equilibrium thermodynamics and anomalous diffusion// *J. Phys. A.: Math. Gen.* V. 29 (1996). P. 4321–4329.
66. Кроновер Р.М. Фракталы и хаос в динамических системах// М.: Постмаркет, 2000. 352 с.
67. Application of fractional calculus in physics/ Ed. R. Hilfer. World Scientific Publishing Co. 2000. 463 p.
68. Bouchard J.-P., Georges A. Anomalous diffusion in disordered media: statistical mechanisms, models and physical applications// *Phys. Rep.* V. 95 (1990). P. 127–293.
69. Drammond I.T., Horgan R.R., da Silva Santos C.A. Effective drift and diffusivity in non-Gaussian random gradient flows// *J. Phys. A.: Math. Gen.* V. 31 (1998). P. 1341–1352,

70. Dean D.S., Drammond I.T., Horgan R.R. Effective transport properties for diffusion in random media// J. Stat. Mech. Theory Exp. V. 2007 (2007). P07013.
71. Shen S. et al. Numerical simulation of anomalous infiltration in porous media// Numer. Algor. V. 68 (2015). P. 443–454.
72. Biryukov D.A., Gerasimov D.N. Triboluminescence of Liquid Dielectrics: on a Way to Discover the Nature of Sonoluminescence// book chapter in “Triboluminescence: Theory, Synthesis, and Application”, ed. D.O. Olawale, O.O.I. Okoli, R.S. Fontenot, W.A. Hollerman. Springer, 2016. 454 p.
73. Грим Г. Уширение спектральных линий в плазме. М.: Мир. 1978, 492 с.
74. Kovacs I. Rotational structure in the spectra of diatomic molecules. Budapest: Akademiai Kiado, 1969. 320 p.
75. Очкин В.Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2010. 592 с.
76. Корнилова А.А. и др. Ударно-кавитационный механизм генерации рентгеновского излучения при кавитации быстрой струи воды// ВМУ. Серия 3. Физика, Астрономия. 2010. №1. С. 46–50.
77. Скоков В.Н. и др. Динамика флуктуаций и $1/f$ спектры при акустической кавитации жидкостей// Акустический журнал. Т. 53 (2007). С. 168–172.
78. Корнилова А.А. и др. Генерация интенсивного направленного излучения при быстром течении струи жидкости сквозь узкие диэлектрические каналы// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. №3. С. 55–60.
79. Корнилова А.А. и др. Генерация рентгеновского излучения при пузырьковой кавитации быстрой струи жидкости в диэлектрических каналах// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. №4. С. 17–26.

- 80.Высоцкий В.И., Корнилова А.А., Сысоев Н.Н. Рентгеновское излучение при кавитации быстрой струи жидкости// Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. Т. 2 (2010). С. 57–69.
- 81.Монахов А.А. Гидродинамический источник рентгеновского излучения// ДАН. Т. 450 (2013). С. 662–664.
- 82.Taleyarkhan R.P. et al. Evidence for Nuclear emissions during acoustic cavitation// Science. V. 292 (2002). P. 1868–1873.
- 83.Taleyarkhan R.P. et al. Additional evidence of nuclear emissions during acoustic cavitation// Phys. Rev. E. V. 69 (2004). 036109.
- 84.Taleyarkhan R.P. et al. Nuclear emissions during self-nucleated acoustic Cavitation// Phys. Rev. Lett. V. 96 (2006). 034301.
- 85.Shapira D., Saltmarsh M. Nuclear Fusion in collapsing bubbles – is it there? An attempt to repeat the observation of nuclear emissions from sonoluminescence// Phys. Rev. Lett. V. 89 (2002). 104302.
- 86.Lipson A.G. Comment on “Nuclear emissions during self-nucleated acoustic cavitation”// Phys. Rev. Lett. V. 97 (2006). 149401.
- 87.Naranjo B.. Comment on “Nuclear emissions during self-nucleated acoustic cavitation”// Phys. Rev. Lett. V. 97 (2006). 149403.
- 88.Говердовский А.А., Имшенник В.С., Смирнов В.П. О перспективах термоядерной энергетики на основе кавитации пузырей// УФН. Т. 183 (2013). С. 445–448.
- 89.Qing Z. et al. Experimental characterization of hydrogen/argon cascaded arc plasma source// Rev. Sci. Instrum. V. 65 (1994). P. 1469–1471.
- 90.Bousrih S. et al. Hydrogen/argon plasma jet with methane addition// Plasma Chem. Plasma Process. V. 15 (1995). P. 333–351.
- 91.Grinyas T. et al. Probe temperature measurements and optical emission spectroscopy in vacuum plasma spraying process control// Mater. Sci. V. 13 (2007). P. 346–350.

92. Yanguas-Gil A. et al. Optical and electrical characterization of an atmospheric pressure microplasma jet for Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ mixtures// J. Appl. Phys. V. 101 (2007). 103307.
93. Schultze M. et al. A robust method to measure metastable and resonant state densities from emission spectra in argon and argon-diluted low pressure plasmas// J. Phys. D. Appl. Phys. V. 41 (2008). 065206.
94. Gavare Z., Revalde G. Skudra A. Plasma temperature determination of hydrogen containing high-frequency electrodeless lamps by intensity distribution measurements of hydrogen molecular band// Int. J. Spectrosc. V. 2010 (2010). 804506.
95. Sarani A., Nikiforov A. Yu., Leys C. Atmospheric pressure plasma jet in Ar and Ar/H₂O mixtures: optical emission spectroscopy and temperature measurements// Phys. Plasmas. V. 17 (2010). 063504.
96. Дунаев А.В. Обзор спектров излучения плазмы хлора, хлороводорода, аргона и водорода// Микроэлектроника. Т. 44 (2015). С. 202–206.
97. Fierbrandt M. et al. Measurement of Ar resonance and metastable level number densities in argon containing plasmas// J. Phys. D. Appl. Phys. V. 50 (2017). 355202.
98. Bogaerts A., Gijbels R. Effect of small amounts of hydrogen added to argon glow discharges: hybrid Monte Carlo – fluid model// Phys. Rev. E. V. 65 (2002), 056402.
99. Laidani N. et al. Argon–hydrogen rf plasma study for carbon film deposition// J. Phys. D. Appl. Phys. V. 37 (2004). P. 2593–2606.
100. Musa G. et al. The m-effect in argon–hydrogen gas mixtures// J. Optoelectron. Adv. Mater. V. 6 (2004). P. 459–464.
101. Colombo V., Ghedini E. Sanibondi P. Two-temperature thermodynamic and transport properties of argon–hydrogen and nitrogen–hydrogen plasmas// J. Phys. D. Appl. Phys. V. 42 (2009). 055213.
102. Sode M., Schwarz-Selinger T., Jacob W. Ion chemistry in H₂–Ar low temperature plasmas// J. Appl. Phys. V. 114 (2013). 063302.

103. Astakhov D.I. et al. Exploring the electron density in plasma induced by EUV radiation: II. numerical studies in argon and hydrogen// J. Phys. D. Appl. Phys. V. 49 (2016). 295204.
104. Yanguas-Gil A., Cotrino J., Gonzalez-Elipe A.R. Measuring the electron temperature by optical emission spectroscopy in two temperature plasmas at atmospheric pressure: a critical approach// J. Appl. Phys. V. 99 (2006). 033104.
105. Garammon A.A., et al. Spectroscopic study of argon DC glow discharge// IEEE Trans. Plasma Sci. V. 35 (2007). P. 1–6.
106. Anketell J., Learner R.C.M. Vibration rotation interaction in OH and the transition moment// Proc. R. Soc. A. V. 301 (1967). P. 355–361.
107. Abila P.A., Trassy C. Rotational temperatures and LTE in argon ICP// Microchim. Acta. V. 99 (1989). P. 159–168.
108. Singh M. Vibrational transition probabilities, r-centroids and pe-curves for OH and PN// Astrophys. Space Sci. V. 138 (1987). P. 79–86.
109. Saleh Z.A., Al-Amiedy D.H., Chiad B.T. Franck–Condon factor and dissociation energy for OH free radical// Atti Della “Fondazione Giorgio Ronchi”, 2005. P. 439–442 (V. LX. № 3).
110. Ndiaye A.A., et al., Nonequilibrium vibrational excitation of OH radicals generated during multibubble cavitation in water// J. Phys. Chem. A. V. 116 (2012). P. 4860–4867.
111. Suslick K.S. et al. Extreme conditions during multibubble cavitation: sonoluminescence as a spectroscopic probe// Ultrason. Sonochem. V. 18 (2011). P. 842–846.
112. Carrington T., Angular momentum distribution and emission spectrum of OH in the photodissociation of H₂O// J. Chem. Phys. V. 41 (1964). P. 2012–2018.
113. Bruggeman P. et al. Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy// Plasma Sources Sci. Technol. V. 18 (2009). 025017.

114. Bruggeman P. et al. Electronic quenching of OH (A) by water in atmospheric pressure plasmas and its influence on the gas temperature determination by OH(A–X) emission// Plasma Sources Sci. Technol. V. 19 (2010). 015016.
115. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982. 375 с.
116. Электронная база данных NIST: <https://www.nist.gov>.
117. Tukhbatullin A.A., Sharipov G.L., Gerasimov D.N. Luminescence of reaction products of mechanochemical decomposition for some gaseous hydrocarbons C_xH_y during tribodestruction of cerium and terbium salts// J. Lumin. V. 197 (2018). P. 335–338.
118. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматлит, 2008. 656 с.
119. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 592 с.
120. Florescu-Mitchell A.B., Mitchell J.B.A. Dissociative recombination// Phys. Rep. V. 430 (2006). P. 277–374.
121. Abdoulanziz A. et al. Theoretical study of ArH^+ dissociative recombination and electron-impact vibrational excitation// Mon. Not. Roy. Astron. Soc. V. 479 (2018). P. 2415–2420.
122. Бирюков Д.А. и др. Электрическое поле внутри воздушного пузырька при гидродинамической люминесценции// ТВТ. Т. 51 (2013). С. 629–637.
123. Беляев И.А., Бирюков Д.А., Герасимов Д.Н. Спектроскопия кавитирующей жидкости в оптическом и рентгеновском диапазоне// Т. 125 (2018). С. 39–45.
124. Ермолаева Н.В., Голубков Ю.В. Определение молекулярного состава индустриального масла И-40А//Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2011. №3. С. 49–53.

125. Казанкин О.Н. и др. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. 192 с.
126. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. Л.: Химия. 344 с.
127. Bruggeman P.J. et al. Plasma–liquid interactions: a review and roadmap// Plasma Sources Science and Technology. V. 25 (2016). 053002.
128. Ramli N.A.H. et al. Review on the development of plasma discharge in liquid solution// AIP Conference Proceedings. V. 1824 (2017). 030015.
129. Curie D. Luminescence in crystals. John Wiley & Sons, 1963. 332 p.
130. Luminescent Materials// Kitai A., ed. John Wiley & Sons, Ltd. 2008. 278 p.
131. Helbig V. The Stark Effect of the hydrogen Balmer α -line – a versatile tool for plasma diagnostics// AIP Conference Proceedings. V. 812 (2006). P. 88.
132. Kielkopf J.F., Allard N.F. Shift and width of the Balmer series H_{α} line at high electron density in a laser-produced plasma// Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. V. 47 (2014). 155701.
133. Wang S.-B., Lei G.-J., Liu D.-P., Yang S.-Z. Balmer-alpha and Balmer-beta Stark intensity profiles for high-power hydrogen inductively coupled plasmas// Chinese Physics B. V. 7 (2014). 075201.
134. Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М.: Физматлит, 1960. 564 с.
135. Григоров А.Б., Наглюк И.С. Диэлектрические свойства моторных масел// Автомобильный транспорт. 2009. №25. С. 167–170.
136. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 424 с.
137. Gaertner M.R., Maxfield B.W. Direct electromagnetic generation of ultrasound in conducting liquids// Phys. Rev. Lett. V. 26 (1971). P. 119–121.

138. Бирюков Д.А., Герасимов Д.Н., Синкевич О.А. Электризация жидкости при сонолюминесценции// Письма в ЖТФ. Т. 40 (2014). С. 90–94.
139. Бирюков Д.А., Герасимов Д.Н. Изменение температуры жидкости в процессе многопузырьковой сонолюминесценции// Тепловые процессы в технике. Т. 9 (2017). С. 113–117.
140. Бирюков Д.А., Вальяно Г.Е., Герасимов Д.Н. Повреждения поверхности ультразвукового волновода при кавитации, сопровождавшейся сонолюминесценцией// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. №2. С. 92–95.
141. Борисенок В.А. Сонолюминесценция: эксперименты и модели (обзор)// Акустический журнал. Т. 61 (2015). С. 333–360.
142. Brenner M.P., Hilgenfeldt S., Lohse D. Single-bubble sonoluminescence// Rev. Mod. Phys. V. 74 (2002). P. 425–484.
143. Rayleigh O.M.F.R.S. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity// Phil. Mag. V.34 (1917). P. 94–98.
144. Biryukov D.A., Gerasimov D.N., Yurin E.I. Cavitation and associated phenomena. CRC Press, 2022. 380 p.
145. Козлов В.В. Тепловое равновесие по Гиббсу и Пуанкаре. Москва–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2002. 320 с.
146. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука, 1973. 424 с.
147. Герасимов Д.Н., Юрин Е.И. параметры, определяющие кинетические процессы на поверхности испарения// ТВТ. Т. 53 (2015). С. 530–537.
148. Золотарев В.М. Одномерные устойчивые распределения. М.: Наука, 1983. 304 с.
149. Gerasimov D.N., Yurin E.I. Kinetics of Evaporation. Springer, 2018. 321 p.

150. Лавенда Б. Статистическая физика. Вероятностный подход. М.: Мир, 1999. 432 с.
151. Alty T., Nicoll F.H. The interchange of molecules between a liquid and its vapor// Canadian J. Res. V. 4 (1931). P. 547–558.
152. Alty T. Reflection of vapor molecules at liquid surface// Proc. Royal Soc. Lon. Ser. A. V. 131 (1931). P. 554–564.
153. Alty T. The maximum rate of evaporation of water// Phil. Mag. J. Sci. V. 15 (1933). P. 82–103.
154. Bonacci J.C. et al. The evaporation and condensation coefficient of water, ice and carbon tetrachloride// Chem. Eng. Sci. V. 31 (1976). P. 609–617.
155. Chodes N., Warner J., Gagin A. A determination of the condensation coefficient of water from the growth rate of small cloud droplets// J. Atm. Sci. V. 31 (1974). P. 1351–1357.
156. Delaney L.J., Houston R.W., Eagleton L.C. The rate of vaporization of water and ice// Chem. Eng. Sci. V. 19 (1964). P. 105–114.
157. Finklestein Y., Tamir A. Interfacial heat transfer coefficients of various vapors in direct contact condensation// Chem. Eng. J. V. 12 (1976). P. 199–209.
158. Hagen D.E. et al. Condensation coefficient measurement for water in the UMR cloud condensation chamber// J. Atm. Sci. V. 46 (1989). P. 803–816.
159. Hickman K.C.D. Maximum evaporation coefficient of water// Ind. Eng. Chem. V. 46 (1954). P. 1442–1446.
160. Jamieson D.T. Condensation coefficient of water// Nature. V. 202 (1964). P. 583.
161. Li Y.Q. et al. Mass and thermal accommodation coefficients of $H_2O(g)$ on liquid water as a function of temperature// J. Phys. Chem. A. V. 105 (2001). P.1062710634.

162. Levine N.E. Experimental determination of the condensation coefficient of water// V. 78 (1973). P. 6266–6271.
163. Maa J.R. Evaporation coefficient of liquids// Ind. Eng. Chem. Comm. V. 6 (1967). P. 504–518.
164. Mills A.F., Seban R.A. The condensation coefficient of water// Int. J. Heat Mass Transfer. V. 10 (1967). P. 1815–1827.
165. Nabavain K., Bromley L.A. Condensation coefficient of water// Chem. Eng. Sci. V. 18 (1963). P. 651–660.
166. Narusawa U., Springer G.S. Measurements of evaporation rates of water// V. 50 (1975). P. 392–395.
167. Shaw R.S., Lamb D. Experimental determination of the thermal accommodation and condensation coefficients of water// J. Chem. Phys. V. 111 (1999). P. 10659–10663.
168. Sinnarwalla A.M., Alofs D.J., Carstens J.C. Measurement of growth rate to determine condensation coefficients for water drops grown on natural cloud nuclei// J. Atm. Sci. V. 32 (1975). P.592–599.
169. Smith J.D. et al. Raman thermometry measurements of free evaporation from liquid water droplets// J. Am. Chem. Soc. V. 128 (2006). P. 12892–12898.
170. Tamir A., Hasson D. Evaporation and condensation coefficient of water// Chem. Eng. J. V. 2 (1971). P. 200–211.
171. Vietti M.A., Fastook J.L. Water droplet growth in a carbon dioxide atmosphere: a case for small sticking coefficient// J. Chem. Phys. V. 65 (1976). P. 174–178.
172. Wakeshima H., Takata K. Growth of droplets and condensation coefficients of some liquids// Jap. J. Appl. Phys. V. 2 (1963). P. 792–797.
173. Winkler P.M. et al. Condensation of water vapor: experimental determination of mass and thermal accommodation coefficients// J. Geophys. Res. V. 111 (2006). D19202.

174. Zientara M. et al. Temperature dependence of the evaporation coefficient of water in air and nitrogen under atmospheric pressure: study in water droplets// J. Phys. Chem. A. V. 112 (2008). P. 5152–5158.
175. Yasuoka K., Matsumoto M., Kataoka Y. Dynamics near a liquid surface: mechanisms of evaporation and condensation// J. Mol. Liq. V. 65/66 (1995). P. 329–332.
176. Жаховский В.В., Анисимов С.И. Численное испарение жидкости методом молекулярной динамики// ЖЭТФ. Т. 111 (1997). С. 1328–1346.
177. Tsuruta T., Tanaka H., Masuoka T. Condensation/evaporation coefficient and velocity distributions at liquid–vapor interface// Int. J. Heat Mass Transfer. V. 42 (1999). P. 4107–4116.
178. Lorentz, H. A. Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase// Annalen der Physik. V. 248 (1881). P. 127–136.
179. Berthelot, D. Sur le mélange des gaz// Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, V. 126 (1898), P. 1703–1855.
180. Анисимов С.И., Жаховский В.В. Об испарении жидкости// Письма в ЖЭТФ. Т. 57 (1993). С. 91–94.
181. Ануфриев И.С. и др. Условия взрывного парообразования на границе раздела сред в неоднородной капле// Письма в ЖТФ. Т.41 (2015). С. 98–104.
182. Lyu S. et al. On explosive boiling of a multicomponent Leidenfrost drop// PNAS. V. 118 (2021). E2016107118.
183. Wang W. et al. Numerical experiments on evaporation and explosive boiling of ultra-thin liquid argon film on aluminum nanostructure substrate// Nanoscale research letters. V. 10 (2015). 10:158.
184. Liao M.-J., Duan L.-Q. Explosive boiling of liquid argon films on flat and nanostructured surfaces// Numerical heat transfer, Part A: Applications. V. 78 (2020). P. 94–105.

185. Смирнов С.Н., Герасимов Д.Н. Радиационная экология. Физика ионизирующих излучений. М.: Издательский дом МЭИ, 2006. 326 с.