

03;07;12

Испарение капель воды миллиметрового диапазона размеров в поле излучения инфракрасного лазера

© В.И. Тригуб

Нижегородский государственный технический университет,
603600 Нижний Новгород, Россия

(Поступило в Редакцию 1 ноября 2004 г. В окончательной редакции 31 августа 2005 г.)

Качественные теоретические оценки показывают, что процесс испарения больших капель воды ($\sim 10^{-3}$ м) в поле лазерного инфракрасного излучения на длине волны $16.6 \mu\text{м}$ с потоком мощности $(4-12) \cdot 10^5 \text{ W/m}^2$ хорошо описывается моделью объемного оптического резонатора. Показано, что за испарение в этом случае ответственны поверхностные электромагнитные волны, а испарение воды обусловлено разрушением водородных связей в поле лазерного излучения ($\sim 3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$). Теоретические оценки хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

PACS: 42.62.-b, 92.40.Je

Теоретические аспекты испарения больших капель воды под воздействием инфракрасного лазерного излучения рассматривались в работах [1,2]. В работе [2] отмечалось, что результаты расчетов, проведенные в [1], имеют существенное расхождение с экспериментом. Сущность проблемы построения модели испарения большой капли воды в поле лазерного излучения изложена в работе [2]. На основе экспериментальных результатов работы [1] в [2] был сделан вывод, что испарение больших капель определяется оптическими характеристиками капель. В частности, было предложено рассматривать каплю воды как сферический диэлектрический оптический резонатор. В настоящей работе мы более детально обоснуем эту точку зрения.

В работе [1] было отмечено, что облучение большой капли воды (диаметром $\sim 10^{-3}$ м [1]) осуществляется лазерным излучением мощностью $(4-12) \cdot 10^5 \text{ W/m}^2$ с длиной волны $10.6 \mu\text{м}$. В этом случае нагрев и испарение капли воды можно описать в общем виде системой уравнений [3]:

$$\frac{4}{3} \pi r^2 \rho c \frac{dT}{dt} = \pi r^2 W \Omega - M - Lk, \quad (1)$$

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{k}{4\pi r^2 \rho}, \quad (2)$$

где T, ρ, c — температура, плотность и теплоемкость капли соответственно; W — интенсивность лазерного излучения; Ω — фактор поглощения; L — удельная теплота испарения; M — поток энергии с поверхности капли за счет теплопроводности, газодинамического движения пара с поверхности капли; $\pi r^2 W \Omega$ — мощность излучения, поглощаемая каплей; Lk — энергетические затраты на испарение; t — время.

В начальный момент времени облучения теплоотводом и испарением капли можно пренебречь, поэтому

уравнения (1) можно записать как [3]

$$T = \frac{3}{4} \frac{W \Omega t_0}{\rho c r_0}, \quad (3)$$

где r_0 — радиус капли в начальный момент времени облучения; t_0 — время облучения капли.

Из эксперимента, изложенного в работе [1], следует, что испарение капли начинается только спустя 0.5 s с момента начала облучения. С другой стороны, в этой же работе предполагается, что Ω учитывает степень поглощения каплей электромагнитной энергии. Тогда при поглощении энергии без потерь ($\Omega \approx 1$) и при значении параметров: $\rho \approx 10^3 \text{ kg/m}^3$, $c \approx 4 \cdot 10^3 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$, $r_0 \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, $W \approx 4 \cdot 10^5 \text{ W/m}^2$ имеем температуру нагрева капли 102°C (если начальная температура капли 27°C). Однако эта величина температуры капли недостаточно высока для испарения, поскольку мы не учитывали потери излучения (например, при отражении).

В работе [1] было экспериментально доказано, что к.п.д. нагрева капли лазерным излучением не превышает 72%. При расчете температуры по формуле (3) мы учитывали, что электромагнитная энергия распределена равномерно по всему объему капли. Так как в эксперименте [1] испарение капли наблюдалось, следовательно должен существовать механизм захвата и накопления энергии каплей, как отмечалось в работе [2]. Это возможно, если капля воды является оптическим объемным резонатором с высокой добротностью [2].

Поскольку накопление и распределение электромагнитной энергии в диэлектрике зависит от его физических свойств, то для аргументации предлагаемой модели необходимо проанализировать поведение воды в поле лазерного инфракрасного излучения. Известно, что структура воды определяется строением ее молекулы [4]. Молекула H_2O отличается сложным распределением электронной плотности. Характеристики молекулы H_2O определяются в основном гибридной атомной О. Две гибридные орбитали образуют ковалентную связь с атомами Н, а на двух других расположены неподеленные

электронные пары атома О, которые оказывают влияние на суммарный дипольный момент молекулы H_2O и участвуют в образовании водородных связей. Водородная связь между молекулами воды возникает из-за смещения атома водорода в сторону атома кислорода соседней молекулы воды, в результате чего появляется некомпенсированный положительный заряд вблизи ядра Н, связывающий два ядра О, вблизи которых имеется избыточный отрицательный заряд. Такая поляризация воды способствует обмену протонами между молекулами воды. Эта точка зрения является общепринятой в настоящее время [4]. Энергия водородной связи составляет порядка $\approx 0.2 \text{ eV}$ ($3.2 \cdot 10^{-20} \text{ J}$), что на один-два порядка меньше энергии ковалентной связи ($1-10 \text{ eV}$, но больше тепловой энергии при комнатной температуре (300 K) $\sim 0.03 \text{ eV}$). Следовательно, водородные связи являются слабыми при комнатной температуре, поэтому ассоциаты молекул воды, формируемые за счет водородных связей, постоянно образуются, распадаются и вновь образуются в различных конфигурациях. Такая перегруппировка происходит примерно через каждые $10^{-9}-10^{-12} \text{ s}$, что затрудняет исследование структуры воды и ее ассоциатов. Время перегруппировки примерно соответствует времени перехода протона от одной молекулы воды в другую; при этом обеспечивается протонная проводимость. Потенциальная энергия протона для случая водородной связи имеет вид кривой с двумя минимумами, отвечающими двум возможным равновесным положениям протона. Поэтому перезарядка диполей обусловлена изменением положения ковалентной и водородной связей молекул воды после туннелирования протона сквозь потенциальный барьер. В настоящее время считается, что частота миграции протона составляет $10^9-10^{12} \text{ s}^{-1}$ [4]. Водородная связь обеспечивает высокую диэлектрическую проницаемость воды. Относительная диэлектрическая проницаемость воды ($\epsilon = 81$) на много превышает диэлектрическую проницаемость других жидкостей, не обладающих водородной связью. Их относительная диэлектрическая проницаемость не более 10 [5]. Под воздействием электрических полей высоких частот $10^{12}-10^{13} \text{ s}^{-1}$ диполи воды должны терять возможность переориентировки. Это обусловлено тем, что при изменении значения и направления напряженности внешнего электрического поля с частотой $\omega \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ поляризация P отстает от напряженности E . В этом случае диэлектрическая проницаемость ϵ является комплексной величиной:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2.$$

Действительная и мнимая часть этого выражения могут быть представлены в общем случае соотношениями вида [6]

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (4)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\tau\omega}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (5)$$

где $\tau = \frac{1}{\Delta} \exp(U_0/kT)$ — время релаксации, U_0 — высота потенциального барьера, k — постоянная Больцмана, T — температура, Δ — частота колебаний системы относительно положения равновесия; ϵ_0 и ϵ_∞ — действительные значения диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$ при $\omega = 0$ и $\omega \rightarrow \infty$. С учетом (4) и (5) добротность диэлектрической среды можно записать как

$$Q = \frac{\epsilon_0 + \epsilon_\infty\omega^2\tau^2}{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega\tau}.$$

При $\omega \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $\Delta \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\tau \approx 4 \cdot 10^{-11} \text{ s}$, $\epsilon_\infty \approx 5$ и $\epsilon_0 \approx 81$ имеем $Q \approx 10^3$. Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } a \approx 10^{-3}$.

Следовательно, каплю воды в поле лазерного излучения ($3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$) можно рассматривать как диэлектрическую сферу. В случае электромагнитных волн формальное решение граничной задачи о типах колебаний диэлектрической сферы изложено в известной монографии [7]. Если колебания диэлектрической сферы длятся очень долго, то такую систему можно рассматривать как резонатор [8]. Добротность Q_R резонатора является мерой отклонения системы от идеальной. Чем больше Q_R , тем выше резонансный отклик. Число мод для резонатора произвольной формы в интервале частот $\Delta\omega$ можно оценить по формуле Рэлея–Джинса [8]:

$$\Delta N = \left(\frac{32\pi^2}{3C^2} \right) \omega^2 \Delta\omega \cdot \Sigma,$$

где ω — частота излучения, $\Delta\omega$ — интервал частот, Σ — объем резонатора, C — скорость света. В нашем случае $\Delta N \approx 10^{12}$ при $\Delta\omega \approx 10^9 \text{ s}^{-1}$.

Из полученных оценок видно, что число мод резонатора зависит от его размеров. Однако формула Рэлея–Джинса не учитывает добротность мод. Хорошо известно, что моды с высокой добротностью отнимают энергию у мод с низкой добротностью [9], подобно тому, как происходит переход энергии от одного связанного маятника к другому.

В сферическом резонаторе можно выделить два основных типа внутренних колебаний: кольцевые и радиальные. Известно, что моды кольцевого типа колебаний обладают более высокой добротностью, то позволяют им отнимать энергию у мод с более низкой добротностью — радиальных [9]. Добротность этих типов колебаний обусловлена энергетическими потерями при отражении от поверхности диэлектрической сферы, т.е. зависит от угла, под которым волна падает на границу сферы. Если волна падает на поверхность сферы под углом φ к радиусу сферы (направление радиуса совпадает с направлением нормали) большим угла полного внутреннего отражения φ_0 , т.е. $\sin \varphi > n_2^{-1}$, где n_2 — показатель преломления сферы (показатель преломления воздуха $n_1 = 1$), то волна будет полностью отражаться от границы сферы и не выйдет наружу. Если же волна падает на поверхность сферы под углом меньшим угла полного внутреннего отражения, то волна

будет выходить через поверхность сферы. Ясно, что если волна падает на поверхность сферы по радиусу, то ее энергетические потери будут больше, чем у волны, падающей под углом $\sin \varphi > n_2^{-1}$. Следовательно, добротность кольцевых типов колебаний выше, чем радиальных. Сферические объемные диэлектрические оптические резонаторы способны генерировать поверхностные типы колебаний. Этот тип колебаний впервые был исследован Рэлеем [10]. Условия формирования поверхностных типов колебаний такие же, что и для кольцевых. Как показано теоретически и экспериментально в работе [11], поверхностные типы колебаний обладают огромной добротностью. Представляет интерес тот факт, что лазерная генерация наблюдалась для диэлектрической сферы из $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$ размером ≈ 1 мм, причем сфера не была покрыта специальным отражающим металлическим или диэлектрическим покрытием. Таким образом, в работе [11] была экспериментально доказана возможность выделения поверхностных типов колебаний в сферических резонаторах.

Необходимо отметить, что высокая теплоемкость воды также обусловлена наличием водородных связей: чтобы увеличить температуру воды, нужно потратить энергию на разрыв водородных связей. В высокочастотном электромагнитном поле ($\approx 3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$) разрушаются водородные связи. Это можно объяснить следующим. Поскольку в электромагнитном поле присутствует магнитная составляющая, то она должна препятствовать туннелированию протона: при воздействии магнитного поля на воду на протон действует сила Лоренца. Эта сила отклоняет протон от направления движения к точке, в которую частица попала бы через промежуток времени $10^{-9} - 10^{-12} \text{ s}$, при отсутствии магнитного поля. Поэтому в высокочастотном электромагнитном поле ($\approx 3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$) молекулы воды связаны между собой только за счет сил Ван-дер-Ваальса. В этом случае для оценки энергии связи справедлива формула, предложенная в работе [2]:

$$\theta = \frac{\delta}{\mu S},$$

где δ — коэффициент поверхностного натяжения воды, μ — концентрация молекул воды в капле, S — среднее расстояние между молекулами воды в приповерхностной области капли.

Разрушение водородных связей приводит к снижению величины теплоемкости воды. Этот эффект позволяет скомпенсировать энергетические потери, неизбежные при облучении капли воды лазерным излучением в начальный момент времени (см. (3)). Таким образом, нагрев капли воды обусловлен снижением теплоемкости воды в поле лазерного излучения в приповерхностной области [2].

Для проведения расчетов предположим, что форма капли воды является строго сферической, т.е. тонкая стекловолоконная нить, на которой подвешена капля в воздушной среде [1], и гравитационное поле не оказывают существенного влияния на форму капли.

Покажем, что для эксперимента, изложенного в работе [1], наше предположение оправдано. Для этого запишем условие отрыва капли от нити:

$$mg = 2\pi\gamma\delta,$$

где γ — радиус стекловолоконной нити ($\gamma = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ [1]), g — ускорение свободного падения, m — масса капли.

Условие отрыва может быть переписано в виде

$$\left[\frac{r_0^2}{\frac{3}{2} \left(\frac{\delta}{\rho g} \right)} \right] = \left(\frac{\gamma}{r_0} \right) = 6 \cdot 10^{-2},$$

откуда $r_0 < \left(\frac{\delta}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} = R$.

Таким образом, мы показали, что радиус капли меньше критического R , при котором имеет место существенная деформация [12].

С учетом экспериментальных результатов, изложенных в работе [1], испарение больших капель воды, в поле лазерного излучения, происходит в квазистационарном, по температуре, режиме $dT/dt \approx 0$; причем теплоотвод, за счет потока энергии M с поверхности капли, не значителен по сравнению с поглощением каплей излучения и ее испарением. Таким образом, уравнение (1) может быть представлено в виде

$$\pi r^2 W \Omega \approx Lk. \quad (6)$$

Уравнения (2) и (6) позволяют получить уравнение для скорости испарения большой капли воды

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{4} \cdot \frac{w\Omega}{L\rho}, \quad (7)$$

где $\xi = r_0 - r$.

Если каплю воды рассматривать как сферический оптический резонатор [2], то фактор поглощения Ω в уравнении (7) должен иметь вид

$$\Omega = \frac{q}{2B}, \quad (8)$$

где $q = \exp[-0.2(|\beta| - 1)]$, β — комплексный показатель преломления; $B = 3\alpha - \alpha^2 + \alpha^3$, $\alpha = \{\text{arcsh}(n) - [\frac{(n^2-1)}{n}]^{\frac{1}{2}}\}$, $n = \frac{n_2}{n_1}$, n_2 — показатель преломления сферы (воды), n_1 — показатель преломления воздуха. Коэффициент B учитывает оптические свойства диэлектрического резонатора.

В единицах измерения, выбранных в [1], уравнение (7) может быть записано как

$$\frac{d\xi}{dt} \approx 7.8 \cdot 10^{-4} W, \text{ mm/s.} \quad (9)$$

Это уравнение хорошо согласуется с уравнением, найденным по методу наименьших квадратов в работе [1]. Из уравнения (9) следует, что испарение капли воды под воздействием лазерного облучения определяется в основном поглощением световой энергии.

Закон сохранения энергии, при испарении капли воды под действием лазерного инфракрасного излучения, можно записать как

$$U_0 \mu = \frac{W t_0}{l_0}, \quad (10)$$

где U_0 — энергия водородной связи, l_0 — предельная толщина тонкого приповерхностного слоя в капле, устанавливающая величину области накопления электромагнитного излучения, при которой выполняется соотношение (10).

Из соотношения (10) при $W \approx 4 \cdot 10^5 \text{ W/m}^2$, $\mu \approx 3 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ (мы учли, что молекулы воды образуют димеры), $U_0 \approx 3.2 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $t_0 \approx 0.5 \text{ s}$ следует $l_0 \approx 200 \mu\text{m}$.

Полученное значение величины l_0 позволяет оценить напряженность магнитного поля [13]:

$$H = \sqrt{\frac{2W}{\mu_0 l_0}} \approx 6 \cdot 10^7 \text{ A/m},$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Gн/м}$ — магнитная постоянная. Магнитную проницаемость принимаем равной единице.

Для оценки напряженности электрического поля воспользуемся формулой [13]:

$$E = \frac{\mu_0 C}{n_2} H \approx 10^{10} \text{ V/m}, \quad (11)$$

где C — скорость света, n_2 — показатель преломления воды.

Величина напряженности электрического поля (11) сравнима с напряженностью внутриатомного поля, определяющего силы связи электрона с ядром в атоме [9]. При напряженности электрического поля 10^{10} V/m и частоте $3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ становится существенной электронная поляризация молекул воды, совершающаяся за время $10^{-14} - 10^{-15} \text{ s}$ [6]. В таком поле происходит снижение потенциального барьера для электронов, связанных с атомом [13]. Время туннельного перехода электрона равно

$$f \approx \frac{\sqrt{2} h}{2\pi \Psi_i},$$

где Ψ_i — энергия ионизации, h — постоянная Планка.

Учитывая, что для молекулы воды $\Psi_i \approx 13 \text{ eV}$ [5], получим $f \approx 7 \cdot 10^{-17} \text{ s}$. Это время короче периода колебаний электромагнитной волны ($t^* \approx 1.6 \cdot 10^{-14} \text{ s}$), следовательно электрическое поле волны можно считать неизменным в течение туннельного перехода.

Необходимо отметить, что l_0 может быть получена также с учетом оптических характеристик сферического резонатора:

$$l_0 = r_0 \left[\operatorname{arcsch}(n) - \left[\frac{(n^2 - 1)}{n} \right]^{\frac{1}{2}} \right] \approx 170 \mu\text{m}. \quad (12)$$

Сравнивая численные значения l_0 , полученные по формулам (10) и (12), можно сделать вывод, что сферический диэлектрический резонатор, каким является

капля воды, обеспечивает необходимую для накопления электромагнитной энергии толщину приповерхностного слоя.

Движение ионов в высокочастотных электрических и магнитных полях высокой напряженности способствует разрыву водородных связей в тонком приповерхностном слое l_0 , поскольку при $E \approx 10^{10} \text{ V/m}$, $t^* \approx 1.6 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ и $m^* \approx 2 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ имеем:

$$U_0 \approx \frac{m^* v^2}{2} \approx \frac{e^2 E^2 t^{*2}}{m^*},$$

где e — заряд электрона, m^* — масса иона, v — скорость иона.

Таким образом, можно сделать вывод, что временная зависимость изменения радиуса капли (7) в исследуемом нами интервале величин плотности потока лазерного излучения определяется в основном величиной, поглощаемой каплей световой энергии. Этот вывод полностью согласуется с экспериментальными результатами [1]. Такой механизм испарения возможен только в том случае, если в капле имеют место поверхностные электромагнитные волны, а испарение воды обусловлено разрушением водородных связей в поле лазерного излучения ($\approx 3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$).

Список литературы

- [1] Рудаиш В.К., Бисярин В.П., Ильин Н.М. и др. // Квант. электрон. 1973. № 3 (17). С. 21–26.
- [2] Тригуб В.И., Болдыревский П.Б. // ЖТФ. 2001. Вып. 1. Т. 71. С. 134–135.
- [3] Игошин В.И., Курочкин В.И., Пичугин С.Ю. // Тр. ФИАН. Т. 198. М.: Наука, 1989. С. 24–40.
- [4] Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. АНУССР. Институт теоретической физики. Киев: Наукова думка, 1991. 672 с.
- [5] Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: справочник / Под ред. А.П. Бабичева, И.С. Григорьева, Е.З. Меймехова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [6] Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1982. 300 с.
- [7] Стрэттон Дж. Теория электромагнетизма. М.: Гостехиздат, 1946. 554 с.
- [8] Солимено С., Крозиньяни Б., Ди Порто П. Дифракция и волноводное распределение оптического излучения. М.: Мир, 1989. 662 с.
- [9] Страховский Г.М., Успенский А.В. Основы квантовой электроники. М.: Высшая школа, 1979. 303 с.
- [10] Rayleigh (Lord) // Phil. Mag. 1914. Vol. 27. P. 100.
- [11] Garrett C.G.B., Kaiser W., Bond W.L. // Phys. Rev. 1961. Vol. 124. № 6. P. 1807–1809.
- [12] Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Госиздат. Физ.-мат. литературы, 1959. 699 с.
- [13] Качмарек Ф. Введение в физику лазеров. М.: Мир, 1981. 540 с.