

PACS numbers: 34.35.+a, 43.35.Hl, 47.61.Cb, 68.03.-g, 73.30.+y, 78.60.Mq, 79.70.+q

Емісійна стійкість нанопор та сонолюмінесценція в рідинах

С. С. Каїм

*Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2,
65082 Одеса, Україна*

В рамках кореляційної теорії неоднорідних простих рідин розраховується робота виходу атомів з рідини в середину сферичної нанопори. Загальний вираз для ефективного одноатомового потенціалу середніх сил у рідині з порою одержано на основі аналізу першого рівняння ланцюжка рівнянь Боголюбова–Борна–Гріна–Кірквуда–Івона (ББГКІ) для функцій розподілу атомів. У Фаулеровому наближенні виконано модельний розрахунок для розмірнозалежного ефективного одноатомового потенціалу середніх сил, який враховує парні міжатомові взаємодії та кореляції. Одержано вираз для роботи виходу атомів з поверхні пори. В термінах роботи виходу атомів з рідини в пору сформульовано критерій емісійної стійкості поверхні пори, який залежить від розміру пори та термодинамічних параметрів рідини. Одержаний критерій емісійної стійкості застосовано до вивчення явища сонолюмінесценції в простих рідинах. Виконано модельні розрахунки ефективного одноатомового потенціалу середніх сил в порі в умовах виходу сферично симетричної ударної хвилі з рідини на поверхню пори. Можливість емісії атомів з поверхні пори з надтепловими швидкостями в таких умовах може призводити до утворення сферично симетричного, збіжного до центру пори потоку атомів. Імплозія потоку атомів у центрі пори призводить до ударного збудження та йонізації атомів і наступної рекомбінації з електромагнетним випромінням у вигляді спалаху.

Within the scope of the correlation theory of inhomogeneous simple liquids, the atom work function from liquid inside a spherical nanopore is calculated. General expression for effective single-atom potential of mean force is obtained on the basis of analysis of first equation of the Bogolubov–Born–Green–Kirkwood–Yvon chain of equations for atoms' distribution functions. Within the Fowler approximation, simulation of the size-dependent single-atom potential is performed that takes into account the pair interatomic interaction and correlations. The expression for atom work function from pore surface is derived. The criterion of emission stability of pore surface, which depends on thermodynamic properties of liquid, is formulated in terms of atom work function from liquid into the pore. The obtained criterion of emis-

sion stability is applied to study sonoluminescence phenomenon in simple liquids. The simulations of the effective single-atom potential of mean forces in the pore are performed under condition of spherically symmetric shock wave front run out from liquid into pore surface. Possibility of atoms emission from pore surface with hyper-thermal velocities under such conditions may lead to formation of spherically symmetric atom stream convergent to the pore centre. Implosion of atom stream in pore centre causes the impact excitation and ionization of atoms, and subsequent recombination with flash electromagnetic radiation.

В рамках корреляционной теории неоднородных простых жидкостей рассчитывается работа выхода атомов из жидкости внутрь сферической поры. Общее выражение для эффективного одноатомного потенциала средних сил получено на основе анализа первого уравнения цепочки уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ) для функций распределения атомов. В приближении Фаулера выполнен модельный расчет размерно-зависимого одноатомного потенциала, который учитывает парные межатомные взаимодействия и корреляции. Получено выражение для работы выхода атомов с поверхности поры. В терминах работы выхода атомов из жидкости в пору сформулирован критерий эмиссионной устойчивости поверхности поры, который зависит от термодинамических параметров жидкости. Полученный критерий эмиссионной устойчивости применен к изучению явления сонолюминесценции в простых жидкостях. Выполнены модельные расчеты эффективного одноатомного потенциала средних сил в поре в условиях выхода сферически симметричной ударной волны из жидкости на поверхность поры. Возможность эмиссии атомов с поверхности поры со сверхтепловыми скоростями в таких условиях может приводить к образованию сферически симметричного, сходящегося к центру поры потока атомов. Импульсия потока атомов в центре поры приводит к ударному возбуждению и ионизации атомов и последующей рекомбинации с электромагнитным излучением в виде вспышки.

Ключові слова: нанопори, емісія атомів, робота виходу атомів, критерій стійкості, механізм сонолюмінесценції.

(Отримано 7 квітня 2009 р.)

1. ВСТУП

Явище багатобульбашкової сонолюмінесценції в рідинах (multibubble sonoluminescence—MBSL) відоме від 30-х років [1, 2]. Під дією змінних акустичних полів в рідинах виникають кавітаційні бульбашки, захлипування яких супроводжується випроміненням світла в широкому частотному діапазоні, який бере початок від ультрафіолетового випромінення і займає весь видимий діапазон (200–700 нм). Протягом останніх двох десятиліть предметом інтенсивних експериментальних та теоретичних досліджень стало явище однобульбашкової сонолюмінесценції в рідинах (single bubble

sonoluminescence—SBSL) відкрите авторами [3, 4]. Оскільки в явищі SBSL досліджується одна бульбашка, то це дозволяє в більш контрольованих умовах деталізувати як умови виникнення, так і наслідки явища та наблизитися до розуміння механізму сонолюмінесценції. Спостережуваний радіус бульбашки в явищі SBSL змінюється в границях від $R_{\max} \sim 50$ мкм до $R_{\min} \sim 0,5$ мкм. Часовий масштаб світлового спалаху в явищі SBSL менший 50 пс. Область, з якої відбувається випромінення світла, має нанометрові розміри. На відміну від MBSL спектри SBSL не містять чітких спектральних ліній. Експериментально одержувані оптичні спектри можна інтерпретувати використовуючи різні моделі для стану речовини в явищі сонолюмінесценції та процесів, що призводять до явища.

Аналіза спектрів сонолюмінесценції в різних рідинах з використанням моделю чорного тіла приводить до висновку, що температури, які відповідають таким спектрам, мають величини порядку декількох десятків тисяч градусів [5, 6]. Спостереження атомових і молекулярних спектрів SBSL у розчинах H_2SO_4 з домішками Ne, Ar, Kr, Xe привело авторів [7, 8] до висновку про нетеплову природу збуджених станів Ar, Ar^+ , Ne, Ne^+ , Kr, Kr^+ , Xe, Xe^+ , яким відповідають енергії від 8,3 еВ (для Xe) до 37,1 еВ (для Ar^+). Енергія дисоціації молекул O_2 вдвічі менша енергії їх йонізації, а присутність йонів O_2^+ також вказує на швидкий нетепловий механізм їх генерації [7, 8]. Механізм явища сонолюмінесценції, незважаючи на колосальні зусилля експериментаторів і теоретиків, залишається неясним.

Детальний огляд стану експериментальних досліджень явища SBSL та можливих теоретичних моделей для його пояснення наведено в [9]. Основні труднощі опису комплексу явищ SBSL пов'язані з необхідністю пояснення: 1) екстремально коротких часів випромінення світла; 2) механізму перетворення енергії гідродинамічного руху з низькою густиною кінетичної енергії в енергію нанорозмірного плазмового згустку з високою енергією взаємного руху та взаємодій частинок; 3) часового випередження випромінення світла з центральної частини пори моменту досягнення мінімального розміру пори [10]; 4) суттєвого посилення явища SBSL в розчинах з домішками інертних газів; 5) високої стабільності SBSL в часі, коли реалізуються мільйони циклів без помітних змін характеристик явища; 6) посилення явища SBSL з підвищенням сферичної симетрії пор. Висока концентрація енергії в явищах сонолюмінесценції призводить до високотемпературних хемічних перетворень та утворення різноманітних нанорозмірних структур [11]. Останнім часом доведена можливість контрольованого створення наноструктур за допомогою сонохемічних метод. В роботі [12] синтезовано пористі сферичні наночастинки Cu_2O з структурою, контрольованою за допомогою концентрацій різних складових розчину та часу дії звукових полів.

Механізми та кінетика сонохемічного утворення наноструктур в явищі кавітації залишаються недослідженими, оскільки просторові та часові масштаби явищ утворення наноструктур такі ж самі, як і у випадку SBSL. Очевидно також, що існує зв'язок механізмів явищ сонолюмінесценції та утворення наноструктур, але він залишається невідомим. Пікосекундний та нанометрові масштаби сонолюмінесценції та утворення наноструктур в рідинах вказують на сильно нерівноважний характер явищ та їх молекулярно-кінетичну природу. Хоча початковий етап таких явищ зв'язаний з гідродинамічними течіями стисливої рідини, але на певних етапах розвитку явища в дію вступають молекулярно-кінетичні механізми, які в основному визначаються парними міжчастинковими взаємодіями та кореляціями. Тому традиційні спроби пояснення SBSL в рамках якимось чином підправлених гідродинамічних підходів не можуть врахувати молекулярну динаміку в рідині при тисках порядку сотень тисяч атмосфер та на проміжках часу порядку пікосекунд.

В роботі [13] було запропоновано двостадійний емісійно-ударний механізм сонолюмінесценції в рідинах. На першій стадії відбувається сферично-симетричний стиск рідини з порою, яке призводить до таких умов на поверхні пори, які відповідають від'ємній роботі виходу атомів з поверхні пори. Емісія атомів в середину пори при таких умовах у приповерхневому прошарку може відбутися при виході ударної хвилі на поверхню пори. На другому етапі емітований сферично-симетричний потік атомів з надтепловими швидкостями призводить до ударної імплузії в центрі пори та утворення плазмового згустку. Наведені в [13] оцінки та експериментальні дані з характеристик ударних хвиль в рідинах та часові залежності радіуса пори [10] вказують на початковий емісійний етап явища SBSL. Емісійні властивості поверхні рідини в екстремальних умовах стиску досліджувалися в [13] на прикладі пласкої поверхні. Оскільки явище SBSL відбувається в порах нанометрових розмірів, то актуальною є задача дослідження емісійних властивостей поверхні нанопори в рідині при явному врахуванні кривини поверхні.

Інший аспект розвитку теорії нанопор в рідинах пов'язаний з необхідністю побудови мікроскопічної теорії зародкоутворення нової фази в рідинах. Знання механізмів утворення зародків нової фази у конденсованих системах та їх росту мають велике значення для багатьох галузей сучасної науки та технологій. Сучасний розвиток теорії зародкоутворення пов'язаний з виходом за рамки класичного термодинамічного підходу [14–16] і побудовою для різних систем кінетичних механізмів утворення нової фази [17]. Одночастинкові процеси відіграють визначальну роль у процесах зародкоутворення нової фази та формуванні структури нової фази. Зародки нової фази в процесі формування проходять етап нанометрових розмірів. Характер та скерованість кінетичних процесів зародкоутворення ви-

значаються поведінкою окремих атомових частинок у самоузгодженому полі неоднорідного в нанометровому масштабі конденсованого середовища, поведінкою системи зародків, які виявляють тенденції до коалесценції.

Труднощі теоретичного опису явища SBSL пов'язані також з необхідністю розвитку молекулярно-кінетичних моделей структури та еволюції ударних хвиль в конденсованих середовищах. Для опису поширення ударних хвиль в газових системах найбільш розвинений молекулярно-кінетичний підхід базується на використанні Больцманового рівняння [18–20]. У випадку конденсованих середовищ для аналізу результатів ударно-хвильових експериментів використовується макроскопічний термодинамічний підхід та відповідно рівняння для законів збереження маси, імпульсу та енергії при переході через фронт ударної хвилі [19, 21]. Труднощі аналізу еволюції та структури ударних хвиль у випадку конденсованих середовищ обумовлені відсутністю надійно встановленого рівняння стану для тисків порядку сотень тисяч атмосфер, невідомими залишаються також кінетичні коефіцієнти конденсованих середовищ при високих густинах та температурах. Але саме така ситуація властива для явища SBSL. Опис явища SBSL в термінах макроскопічної теорії збіжних сферичних ударних хвиль пов'язаний також з необхідністю аналізу питань стійкості таких хвиль та фізичних границь, що обмежують кумуляційні процеси.

Значного прогресу в дослідженні молекулярно-кінетичних механізмів поширення ударних хвиль в конденсованих середовищах досягнуто при використанні молекулярно-динамічного моделювання з використанням суперкомп'ютерів. В сучасних молекулярно-динамічних експериментах використовуються сотні мільйонів та мільярди взаємодіючих атомових частинок. Наприклад, поширення плоских ударних хвиль в дефектних металах та супроводжуючих таке поширення ефектів пластичності, зародження та росту дефектів, фазові перетворення тверде тіло–тверде тіло, руйнування пористих матеріалів, викиду матеріалу з вільної поверхні твердого тіла досліджувалися в [22]. Молекулярно-динамічне моделювання стиску газового пухирця стінками, які рухаються та моделюють рух поверхні рідини в явищі SBSL відповідно до гідродинамічного рішення Реллея–Плессета [6], реалізовано в роботі [23]. Інертний газ в середині пухирця моделювався системою твердих сфер, кількість яких обиралася рівною мільйону. На стінках обиралися умови дзеркального відбиття, радіус пухирця змінювався в 10 разів. Можливість йонізації та втрати енергії твердими сферами враховувалася умовою віднімання теплової енергії порядку 10 eV від пар твердих сфер, які зіштовхуються з енергією, що перевищує енергію йонізації. Найбільші одержані значення температури для різних інертних газів змінюються від $40 \cdot 10^3$ К для Ne до $500 \cdot 10^3$ К для Xe. Екстремальні пара-

метри газу в центрі пухирця досягаються не при мінімальних значеннях його радіуса, а на стадії розширення після досягнення мінімальних розмірів [23], що не відповідає експерименту.

Оскільки явище SBSL відбувається в неоднорідній та сильно нерівноважній системі на молекулярному рівні, то методи опису такого явища повинні спиратися на найбільш загальні підходи нерівноважної статистичної механіки. На даний час найбільш універсальною методою, яка не має обмежень на ступінь неоднорідності та ступінь нерівноважності описуваних клясичних та квантових систем є метода кінетичних Боголюбових рівнянь для функцій розподілу груп атомів (молекул) [24]. Практичне використання Боголюбової методи пов'язане з необхідністю «розчеплення» функцій розподілу вищих порядків та представлення їх за допомогою функцій розподілу більш низьких порядків. У випадку рівноважних статистичних систем відповідні рівняння Боголюбова–Борна–Гріна–Кірквуда–Івона (ББГКІ) враховують всі умови термодинамічної та механічної рівноваги для багатофазових систем. Розв'язання кінетичних Боголюбових рівнянь, навіть для одночастинкових функцій розподілу, представляє значні математичні труднощі. Однак дослідження тенденцій розвитку нерівноважних систем можна здійснити при використанні системи рівнянь ББГКІ при заданих «початкових» функціях розподілу груп частинок. Такий підхід використано в даній роботі для аналізу полів, створюваних молекулярною системою парно взаємодіючих клясичних частинок при заданих модельних неоднорідних розподілах густини числа атомів на фронтах сферичних ударних хвиль, що виходять на поверхню пори. Використання першого рівняння системи рівнянь ББГКІ дозволяє провести аналізу умов механічної рівноваги для окремих атомів на поверхні пори в колективно-му(середньому) полі, яке визначається парними міжатомовими взаємодіями та кореляціями. Таке поле може призвести при певних умовах до емісійної нестійкості поверхні пори по відношенню до явища емісії окремих атомів. В роботі побудовано критерій емісійної нестійкості поверхні пори та досліджено умови реалізації такої нестійкості в умовах, що відповідають явищу SBSL.

2. ЕФЕКТИВНИЙ ОДНОАТОМОВИЙ ПОТЕНЦІЯЛ СЕРЕДНЬОЇ СИЛИ

Нехай маємо просту неоднорідну рідину, атоми якої взаємодіють за допомогою парних центральних сил. Гамільтоніян такої системи можна записати у вигляді

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \Phi(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|), \quad (1)$$

де \mathbf{P}_i , M — імпульс та маса атома; $\Phi(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)$ — енергія взаємодіяння двох атомів; N — кількість атомів у неоднорідній рідині. У рамках кореляційної теорії рідин функції розподілу груп атомів задовольняють системі рівнянь ББГКІ [24–29]. Для неоднорідних рідин важливим є перше рівняння з ланцюжка рівнянь ББГКІ для унарної функції розподілу атомів, рівняння для якої запишеться [24–29]

$$k_B T \bar{\nabla}_1 F_1(\mathbf{R}_1) + \frac{1}{v_0} \int d^3 R_2 F_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \bar{\nabla}_1 \Phi(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|) = 0, \quad (2)$$

де $F_1(\mathbf{R}_1)$, $F_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ — унарна та бінарна функції розподілу атомів; k_B , T — Больцманнова стала та абсолютна температура рідини; v_0 — об'єм, що приходить на один атом рідини. Поділимо рівняння (2) на $F_1(\mathbf{R}_1)$ і запишемо його у вигляді

$$\bar{\nabla}_1 \ln(F_1(\mathbf{R}_1)) = -\frac{1}{v_0 k_B T} \int d^3 R_2 \frac{F_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)}{F_1(\mathbf{R}_1)} \bar{\nabla}_1 \Phi(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|). \quad (3)$$

Права частина (3) відповідає середній силі, що діє на виділену частинку, за координатами якої розраховується градієнт. Така середня сила має потенціалний характер і їй можна поставити у відповідність потенціал середньої сили [28, 29].

Далі розглянемо потенціал середньої сили у випадку сферичної пори в простій рідині. Початок системи координат розмістимо в центрі сферичної пори. Будемо вважати, що унарна функція розподілу атомів залежить тільки від віддалі до центру пори R_1 . Для парної функції розподілу використаємо наступне представлення

$$F_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = F_1(R_1) F_1(R_2) g(R_1, R_2, |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|), \quad (4)$$

де функція $g(R_1, R_2, |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|)$ враховує парні міжатомові кореляції в неоднорідній рідині. Після підставлення представлення (4) до рівняння (3) та інтегрування за змінною R_1 у границях $[R, \infty)$ для унарної функції розподілу $F_1(R)$ одержуємо:

$$F_1(R) = \exp[-U(R)/k_B T], \quad (5)$$

де потенціал середньої сили

$$U(R) = -\frac{1}{v_0} \int_R^\infty dR_1 \int d^3 R_2 F_1(R_2) g(R_1, R_2, |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|) \frac{\partial \Phi(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|)}{\partial R_1}. \quad (6)$$

При одержанні виразу (6) враховано, що $F_1(\infty) = 1$ (значення $F_1(R)$ в однорідній рідині далеко від поверхні пори). Одержаний зв'язок (5) унарної функції розподілу $F_1(R)$ та потенціалу середньої сили від-

повідасе Больцманновому розподілу для атомів у потенціалі середніх сил, який є залежним від $F_1(R_2)$. Тому (5) та (6) разом породжують нелінійне рівняння для унарної функції розподілу при відомих потенціалі парної взаємодії та парної кореляційної функції в неоднорідній рідині. Але співвідношення (6) можна також використати і для розрахунків потенціалу середньої сили при відомих $F_1(R)$, $g(R_1, R_2, |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|)$ та $\Phi(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|)$. Такі розрахунки мають сенс навіть при використанні моделей для вказаних функцій. Це обумовлено тим, що: 1) потенціал $U(R)$ повністю враховує механічний та термодинамічний баланс на рівні окремих частинок з урахуванням колективного поля оточення; 2) за допомогою $U(R)$ можна віднайти ознаки втрати механічної рівноваги в неоднорідній рідині та сформулювати критерії її граничної механічної стійкості.

У виразі (6) виконаємо заміну змінних при інтегруванні. Оберемо напрямок осі OZ вздовж вектора \mathbf{R}_1 . Введемо до розгляду новий вектор $\mathbf{R}_{12} \equiv \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$. Тоді

$$\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_{12}, \quad d^3 R_2 = d^3 R_{12}, \quad R_2 = \left[R_1^2 + R_{12}^2 + 2R_1 R_{12} \cos \Theta \right]^{1/2},$$

де Θ — кут, який утворює вектор \mathbf{R}_{12} з віссю OZ . Похідна від потенціалу парної взаємодії в (6) може бути записана як

$$\frac{\partial}{\partial R_1} \Phi(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|) = \frac{\partial}{\partial R_{12}} \Phi(R_{12}) \frac{\partial R_{12}}{\partial R_1} = -\cos \Theta \frac{\partial}{\partial R_{12}} \Phi(R_{12}).$$

Враховуючи заміни та переходячи до сферичної системи координат, вираз (6) запишемо

$$U(R) = -\frac{1}{v_0} \int_R^\infty dR_1 \int_0^\infty dR_{12} R_{12}^2 \int_0^\pi \sin \Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\phi F_1 \left(\left[R_1^2 + R_{12}^2 + 2R_1 R_{12} \cos \Theta \right]^{1/2} \right) \times \\ \times g \left(R_1, \left[R_1^2 + R_{12}^2 + 2R_1 R_{12} \cos \Theta \right]^{1/2}, R_{12} \right) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} (-\cos \Theta). \quad (7)$$

Одержаний загальний вираз для потенціалу середніх сил (7) придатний для довільних сферично-симетричних розподілів густини атомів та парних функцій кореляцій. Сучасний стан теорії неоднорідних рідин не дозволяє розраховувати унарну функцію розподілу атомів в рідині з порою, тим паче функцію парних кореляцій. Тому в подальшому розрахунку для рідини з порою радіуса a оберемо наступні моделі для вказаних функцій

$$F_1(R) = \Theta(R - a), \quad \Theta(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0, \\ 0, & x < 0, \end{cases} \quad g(R_1, R_2, R_{12}) \equiv F_2(R_{12}),$$

де $F_2(R_{12})$ — парна функція розподілу атомів в однорідній рідині. Обрані моделі аналогічні Фаулеровому наближенню при розрахун-

ках рівноважних, властивих пласкій поверхні рідини [30]. Наближення для $F_1(R)$ визначає, що постульовано відсутність газової фази в середині пори, а густина рідини залишається незмінною аж до поверхні пори. З урахуванням прийнятих наближень вираз (7) запишеться

$$U(R) = \frac{-1}{v_0} \int_R^\infty dR_1 \int_0^\infty dR_{12} R_{12}^2 \int_0^\pi \sin \Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\phi \Theta \left((R_1^2 + R_{12}^2 + 2R_1 R_{12} \cos \Theta)^{1/2} - a \right) \times \\ \times F_2(R_{12}) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} (-\cos \Theta). \quad (8)$$

Після інтегрування за змінною ϕ та після підставлення $\cos \Theta = x$ для (8) одержуємо:

$$U(R) = -\frac{2\pi}{v_0} \times \\ \times \int_R^\infty dR_1 \int_0^\infty dR_{12} R_{12}^2 \int_{-1}^1 dx \Theta \left(\left[R_1^2 + R_{12}^2 + 2R_1 R_{12} x \right]^{1/2} - a \right) F_2(R_{12}) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} (-x). \quad (9)$$

За змінною x в (9) можна виконати інтегрування:

$$\int_{-1}^1 dx \Theta \left(\left[R_1^2 + R_{12}^2 + 2R_1 R_{12} x \right]^{1/2} - a \right) (-x) = \\ = \Theta(R_{12} + R_1 - a) \Theta(a - |R_{12} - R_1|) \frac{\left[a^2 - (R_1 + R_{12})^2 \right] \left[a^2 - (R_1 - R_{12})^2 \right]}{8R_1^2 R_{12}^2}. \quad (10)$$

З урахуванням (10) вираз (9) запишеться як

$$U(R) = \frac{-2\pi}{v_0} \int_R^\infty dR_1 \int_0^\infty dR_{12} R_{12}^2 F_2(R_{12}) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} \Theta(R_{12} + R_1 - a) \Theta(a - |R_{12} - R_1|) \times \\ \times \frac{\left[a^2 - (R_1 + R_{12})^2 \right] \left[a^2 - (R_1 - R_{12})^2 \right]}{8R_1^2 R_{12}^2}. \quad (11)$$

В (11) інтеграл за змінною R_1 може бути розрахований в явному вигляді. Наявність добутку двох Хевісайдових Θ -функцій при інтегруванні призводить до подрібнення виразу для такого інтегралу:

$$\int_R^\infty dR_1 \Theta(R_{12} + R_1 - a) \Theta(a - |R_{12} - R_1|) \frac{\left[a^2 - (R_1 + R_{12})^2 \right] \left[a^2 - (R_1 - R_{12})^2 \right]}{8R_1^2 R_{12}^2} = \\ = \Theta(a - R) \Theta(R_{12} - a + R) \Theta(R - R_{12} + a) \left[G(a, R_{12}, a) - G(R, R_{12}, a) \right] +$$

$$\begin{aligned}
& +\Theta(a-R)\Theta(R_{12}-a+R)\Theta(R_{12}-R-a)\Theta(2a-R_{12})\times \\
& \quad \times [G(a, R_{12}, a) - G(R_{12}-a, R_{12}, a)] + \\
& +\Theta(a-R)\Theta(a-R-R_{12})[G(a, R_{12}, a) - G(a-R_{12}, R_{12}, a)] + \\
& \quad +\Theta(a-R)\Theta(2a-R_{12})[G(a+R_{12}, R_{12}, a) - G(a, R_{12}, a)] + \\
& +\Theta(a-R)\Theta(-2a+R_{12})[G(a+R_{12}, R_{12}, a) - G(R_{12}-a, R_{12}, a)] + \\
& +\Theta(R-a)\Theta(R_{12}+a-R)\Theta(R-R_{12}+a)[G(R_{12}+a, R_{12}, a) - G(R, R_{12}, a)] + \\
& +\Theta(R-a)\Theta(R_{12}-a+R)[G(R_{12}+a, R_{12}, a) - G(R_{12}-a, R_{12}, a)], \quad (12)
\end{aligned}$$

де використано позначення для наступної функції трьох змінних:

$$G(x, y, z) \equiv \frac{1}{8y^2} \left[x^3/3 - 2x(y^2 + z^2) - (z^2 - y^2)^2/x \right]. \quad (13)$$

Вираз для потенціалу середніх сил в середині та зовні пори при врахуванні (12) можна записати так:

$$\begin{aligned}
U(R) = & -\frac{2\pi}{v_0} \times \\
& \times \left\{ \Theta(a-R) \int_{a-R}^{a+R} dR_{12} R_{12}^2 F_2(R_{12}) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} [G(a, R_{12}, a) - G(R, R_{12}, a)] + \right. \\
& +\Theta(a-R) \int_{a+R}^{2a} dR_{12} R_{12}^2 F_2(R_{12}) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} [G(a, R_{12}, a) - G(R_{12}-a, R_{12}, a)] + \\
& +\Theta(a-R) \int_0^{a-R} dR_{12} R_{12}^2 F_2(R_{12}) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} [G(a, R_{12}, a) - G(a-R_{12}, R_{12}, a)] + \\
& +\Theta(a-R) \int_0^{2a} dR_{12} R_{12}^2 F_2(R_{12}) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} [G(a+R_{12}, R_{12}, a) - G(a, R_{12}, a)] + \\
& +\Theta(a-R) \int_{2a}^{\infty} dR_{12} R_{12}^2 F_2(R_{12}) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} [G(a+R_{12}, R_{12}, a) - G(R_{12}-a, R_{12}, a)] + \\
& +\Theta(R-a) \int_{R-a}^{R+a} dR_{12} R_{12}^2 F_2(R_{12}) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} [G(a+R_{12}, R_{12}, a) - G(R, R_{12}, a)] + \\
& \left. +\Theta(R-a) \int_{a+R}^{\infty} dR_{12} R_{12}^2 F_2(R_{12}) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} [G(a+R_{12}, R_{12}, a) - G(R_{12}-a, R_{12}, a)] \right\}. \quad (14)
\end{aligned}$$

Потенціал середніх сил в центрі пори одержуємо з виразу (14)

як граничний випадок при $R = 0$:

$$\begin{aligned}
 U(0) = & -\frac{2\pi}{v_0} \times \\
 & \times \left\{ \int_a^{2a} dR_{12} R_{12}^2 F_2(R_{12}) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} [G(a, R_{12}, a) - G(R_{12} - a, R_{12}, a)] + \right. \\
 & + \int_0^a dR_{12} R_{12}^2 F_2(R_{12}) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} [G(a, R_{12}, a) - G(a - R_{12}, R_{12}, a)] + \\
 & + \int_0^{2a} dR_{12} R_{12}^2 F_2(R_{12}) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} [G(a + R_{12}, R_{12}, a) - G(a, R_{12}, a)] + \\
 & \left. + \int_{2a}^{\infty} dR_{12} R_{12}^2 F_2(R_{12}) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} [G(a + R_{12}, R_{12}, a) - G(R_{12} - a, R_{12}, a)] \right\}. \quad (15)
 \end{aligned}$$

З урахуванням явного вигляду функції (13) для потенціалу середніх сил в центрі пори (15) одержуємо:

$$U(0) = \frac{4\pi}{3v_0} \int_0^{\infty} dR R^3 F_2(R) \frac{\partial \Phi(R)}{\partial R} + \frac{4\pi}{3v_0} \int_a^{\infty} dR F_2(R) \frac{\partial \Phi(R)}{\partial R} (a^3 - R^3). \quad (16)$$

В граничному випадку, коли радіус пори прямує до нескінченності, для потенціалу середніх сил в центрі пори одержуємо вираз

$$\lim_{a \rightarrow \infty} U(0) = \frac{4\pi}{3v_0} \int_0^{\infty} dR R^3 F_2(R) \frac{\partial \Phi(R)}{\partial R}, \quad (17)$$

який відповідає значенню потенціалу створюваного пласкою напівобмеженою рідиною на нескінченності.

В іншому граничному випадку, який відповідає значенню потенціалу (14) на великих віддальх від центру пори, за допомогою (14) одержуємо:

$$U(\infty) = \lim_{R \rightarrow \infty} U(R) = 0. \quad (18)$$

Таке значення потенціалу $U(\infty)$ відповідає значенню унарної функції розподілу $F_1(\infty) = 1$.

3. РОБОТА ВИХОДУ АТОМІВ ТА КРИТЕРІЙ ЕМІСІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ПОРИ

Роботу виходу атому з рідини в центр пори можна визначити як різницю значень потенціалу середніх сил в центрі пори та на не-

скінченності:

$$A = U(0) - U(\infty). \quad (19)$$

З урахуванням (16) та (18) одержуємо:

$$A = \frac{4\pi}{3v_0} \int_0^\infty dRR^3 F_2(R) \frac{\partial\Phi(R)}{\partial R} + \frac{4\pi}{3v_0} \int_a^\infty dRF_2(R) \frac{\partial\Phi(R)}{\partial R} (a^3 - R^3). \quad (20)$$

Якщо радіус пори прямує до нуля, то робота виходу атомів у центр пори також прямує до нуля. Перший доданок в (20) точно співпадає з роботою виходу атомів з напівобмеженої рідини з плоскою поверхнею у вакуум. Другий доданок враховує кривину поверхні пори.

За допомогою виразу (14) можна розрахувати значення потенціалу середніх сил на поверхні пори:

$$U(a) = \frac{2\pi}{3v_0} \int_0^\infty dRR^3 F_2(R) \frac{\partial\Phi(R)}{\partial R} - \frac{2\pi}{v_0} \left\{ \frac{1}{3} \int_{2a}^\infty dRF_2(R) \frac{\partial\Phi(R)}{\partial R} (R^3 - 2a^3) + \frac{1}{8a} \int_0^{2a} dRR^4 F_2(R) \frac{\partial\Phi(R)}{\partial R} \right\}. \quad (21)$$

Для граничного значення потенціалу (21) у випадку, коли радіус пори прямує до нескінченності (потенціал на поверхні напівобмеженої рідини), одержуємо:

$$\lim_{a \rightarrow \infty} U(a) = \frac{2\pi}{3v_0} \int_0^\infty dRR^3 F_2(R) \frac{\partial\Phi(R)}{\partial R}. \quad (22)$$

Одержане граничне значення потенціалу (22) відповідає половині граничного значення $\lim_{a \rightarrow \infty} U(0)$, тобто половині значення потенціалу створюваного напівобмеженою рідиною на нескінченності.

Одержані вирази для потенціалів середніх сил, роботи виходу атомів з рідини в пору, залежать від термодинамічних параметрів рідини. Ніяких обмежень на значення потенціалів середніх сил та роботу виходу атомів, що виникали б при виконанні законів збереження, немає. Профіль одноатомового потенціалу середніх сил може бути таким, який відповідає силам, що діють на атом у напрямку рідини, але може бути і таким, який відповідає виштовхувальним силам (умова емісії атомів). Границі емісійної стійкості поверхні пори відповідає умова рівності роботи виходу атомів з рідини у середину пори та характерної теплової кінетичної енергії атомів $A = k_B T$. Тому критерій емісійної стійкості пори з урахуванням (20) можна записати у вигляді

$$\frac{4\pi}{3v_0} \int_0^{\infty} dRR^3 F_2(R) \frac{\partial \Phi(R)}{\partial R} + \frac{4\pi}{3v_0} \int_a^{\infty} dRF_2(R) \frac{\partial \Phi(R)}{\partial R} (a^3 - R^3) = k_B T. \quad (23)$$

Одержаний критерій емісійної стійкості пори (23) узагальнює відомий аналітичний критерій стійкості однорідної рідини І. Фішера в граничних точках І-го типу [26, 31, 32]. На відміну від критерію І. Фішера в лівій частині (23) присутній другий доданок, який враховує кривину поверхні пори. Критерій стійкості може бути виконаним як за рахунок вибору термодинамічних параметрів рідини з порою, так і за рахунок вибору розміру пори. Робота виходу атомів з напівобмеженої рідини у вакуум [13] відповідає першому доданку в лівій частині (23):

$$A_{l-v} = \frac{4\pi}{3v_0} \int_0^{\infty} dRR^3 F_2(R) \frac{\partial \Phi(R)}{\partial R}.$$

4. РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЬНИХ РОЗРАХУНКІВ

Моделльні розрахунки виконувалися для сферичних пор у рідкому аргоні. Потенціал парної взаємодії атомів описувався за допомогою потенціалу Леннард-Джонса з параметрами $\epsilon = 124$ К, $\sigma = 3,418$ Å. Функція парного розподілу атомів обиралася у формі Уікса-Чандлера-Андерсона [33, 34]. Профіль густини атомів у порі обирався відповідно до використаного Фаулерового моделю. Постулювалося відсутність атомів газової фази в середині пори. Обрані модельні представлення не відповідають умовам термодинамічної рівноваги пори в рідині, але дозволяють дослідити енергетику процесів, що супроводжують створення та рушійні сили кінетичної стадії еволюції пори в рідині. Оскільки визначальними для еволюції профілю густини атомів у неоднорідній системі є одночастинкові процеси, то найбільший інтерес представляють ефективні одноатомові потенціали, що діють на окремі атоми рідини в середині та навколо пори.

На рисунку 1 в площині v - T показано експериментальні криві рівноваги рідина-газ (крива АКГ), рівноваги рідина-кристал (крива ВС) та ізохори AD, KE вздовж яких буде досліджено розмірні залежності одноатомового потенціалу середніх сил $U(R)$. Експериментальні дані для ліній рівноваги взято з [35] та [26].

Температурна залежність потенціалу середньої сили в центрі нанопор різних радіусів $U(0)$ вздовж лінії рівноваги рідина-газ (крива АК на рис. 1) представлено на рис. 2. Для порівняння дано також температурну залежність значень одноатомового потенціалу на нескінченності у випадку пласкої поверхні (крива 4). Як видно з рисунку, розмірна залежність потенціалу суттєва для радіусів пор

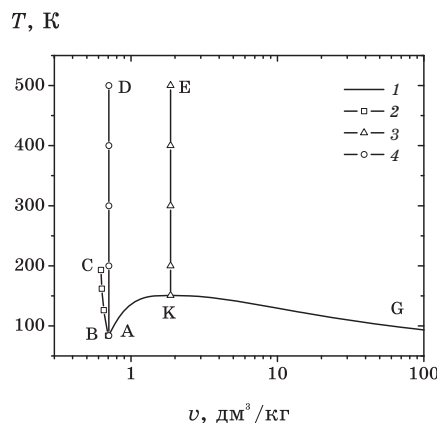


Рис. 1. v - T площина для аргону. Лінії: 1 (АКГ) — лінія рівноваги рідина-газ, стани А ($v = 0,7068$ дм³/кг) та К ($v = 1,867$ дм³/кг) відповідають потрійній та критичній точкам; 2 (BC) — лінія рівноваги рідина-кристал, стан В відповідає потрійній точці ($v = 0,6979$ дм³/кг); 3 (KE) — ізохора; 4 (AD) — ізохора.

$a \leq 20a_B$, де $a_B = 0,05291773$ нм — Борів радіус. Для більших радіусів потенціал в центрі пори $U(0)$ практично нечутливий до значень радіуса пори. Для радіуса $a = 10a_B$ потенціал $U(0)$ набуває від'ємних або невеликих додатніх значень. Це визначає абсолютну нестійкість пори по відношенню до емісії окремих атомів в середину пори. Середньої кінетичної енергії атома в рідині, що оточує пору, достатньо щоб досягти центру пори. Тому якщо таку пору в якийсь спосіб було би створено, то за час порядку a/V_T , де V_T — середня теплова швидкість атомів, пора зникне за рахунок процесів емісії атомів.

На рисунку 3 показано температурні залежності потенціалу середньої сили на поверхні нанопор різних радіусів $U(a)$, розраховані вздовж лінії рівноваги рідина-газ (крива АК на рис. 1). Як видно з рисунку, на поверхні пори ефекти її кривини більш суттєві в порівнянні з центром пори. Для пори радіуса $a = 10a_B$ потенціал $U(a)$ приймає поблизу потрійної точки від'ємні значення. Це означає, що довільний атом з рідини зовні пори може легко досягти поверхні пори, а в подальшому бути емітованим до центру пори. Відзначимо, що з рис. 2 та 3 впливає зростання емісійної стійкості пори з зростанням її радіуса на кривій рівноваги рідина-газ.

Залежності потенціалу середньої сили $U(R)$ в середині та зовні пори в потрійній точці рідкого аргону (точка А на рис. 1) для різних радіусів пори показані на рис. 4. З зростанням радіуса пори потенціал $U(R)$ демонструє зростання емісійної стійкості пори. Хоча центральна частина пори радіуса $a = 20a_B$ практично недосяжна

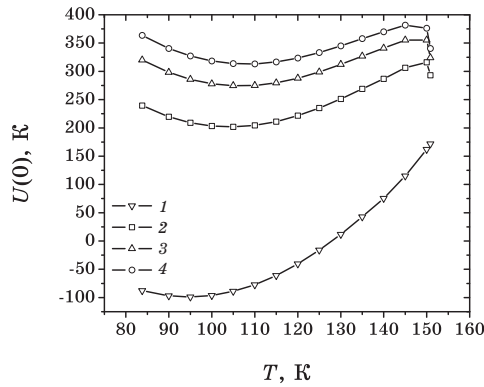


Рис. 2. Температурна залежність потенціалу середньої сили в центрі нанопори в Ag вздовж лінії рівноваги рідина–газ (крива АК на рис. 1). Розміри нанопор: 1 — $a = 10a_B$; 2 — $a = 15a_B$; 3 — $a = 20a_B$; 4 — $a \rightarrow \infty$ (пласка поверхня).

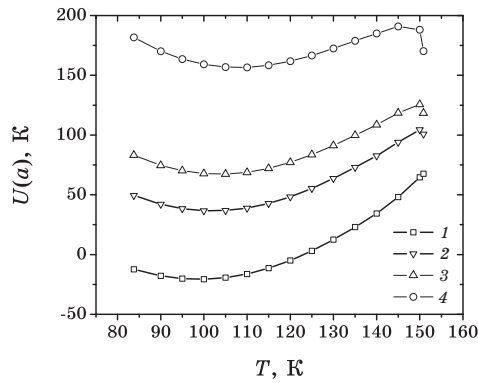


Рис. 3. Температурна залежність потенціалу середньої сили на поверхні нанопори в Ag вздовж лінії рівноваги рідина–газ (крива АК на рис. 1). Розміри нанопор: 1 — $a = 10a_B$; 2 — $a = 15a_B$; 3 — $a = 20a_B$; 4 — $a \rightarrow \infty$ (на поверхні напівобмеженої рідини).

для атомів з тепловою енергією, але приповерхневий прошарок товщиною $\sim 10a_B$ є легко досяжним. Тому в цілому пора радіуса $a = 20a_B$ буде теж нестійкою по відношенню до емісії окремих атомів, але в приповерхневий прошарок.

На рисунку 5 показані залежності потенціалу середньої сили $U(R)$ в середині та зовні пори в критичній точці Ag (точка К на рис. 1) для різних радіусів пори. Для всіх значень радіусів пор потенціал $U(R)$ зростає в напрямку центру пори. З порівняння з аналогічними залежностями потенціалу $U(R)$ в потрійній точці (рис. 4) видно, що емісійна стійкість пор в критичній точці вища ніж в потрійній точці.

Моделльні розрахунки залежності потенціалу середньої сили

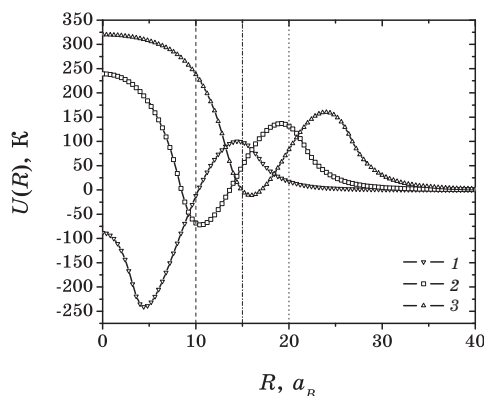


Рис. 4. Залежність потенціалу середньої сили $U(R)$ в середині та зовні пори в потрійній точці Ar (точка А на рис. 1) для різних радіусів пори. Розміри нанопор: 1 — $a = 10a_B$; 2 — $a = 15a_B$; 3 — $a = 10a_B$.

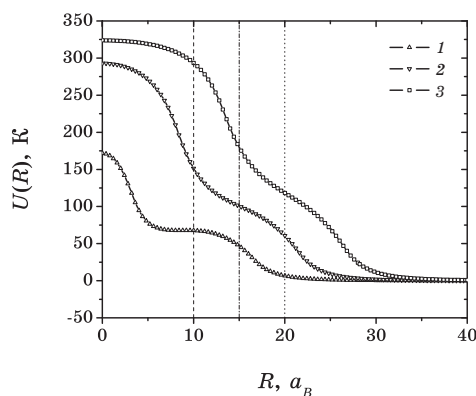


Рис. 5. Залежність потенціалу середньої сили $U(R)$ в середині та зовні пори в критичній точці Ar (точка К на рис. 1: $\nu = 1,867 \text{ дм}^3/\text{кг}$, $T = 150,86 \text{ К}$) для різних радіусів пори. Розміри нанопор: 1 — $a = 10a_B$; 2 — $a = 15a_B$; 3 — $a = 20a_B$.

$U(R)$ в середині та зовні пори радіусом $a = 10a_B$ в Ar вздовж лінії рівноваги рідина–кристал представлено на рис. 6.

Для всіх значень термодинамічних параметрів на лінії рівноваги значення $U(R)$ при $R < a$ від'ємні, що вказує на емісійну нестійкість пор такого розміру. Зі збільшенням температури та зменшенням питомого об'єму глибина потенціальної ями в середині пори значно зростає. Тому створена будь-яким способом пора за таких умов буде закриватися шляхом емісії атомів з поверхні. Одержувана атомами кінетична енергія може значно перевищувати їх теплову енергію.

Розрахунки залежності $U(R)$ для пори радіуса $a = 10a_B$ в Ar

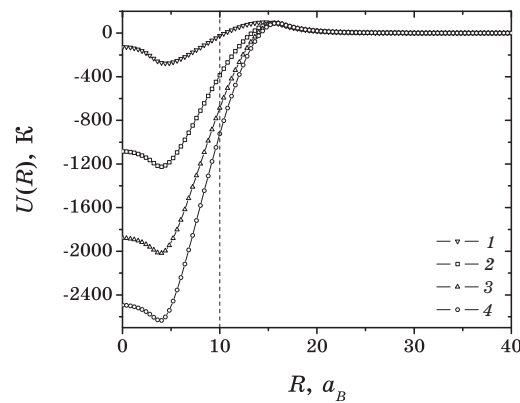


Рис. 6. Залежність потенціалу середньої сили $U(R)$ в середині та зовні пори радіуса $a = 10a_B$ в Ar вздовж лінії рівноваги рідина–кристал (лінія BC на рис. 1). Лініям відповідають параметри рідини: 1 — $\nu = 0,6979$ дм³/кг, $T = 83,9$ К; 2 — $\nu = 0,6527$ дм³/кг, $T = 126,3$ К; 3 — $\nu = 0,6331$ дм³/кг, $T = 162,0$ К; 4 — $\nu = 0,6241$ дм³/кг, $T = 193,1$ К.

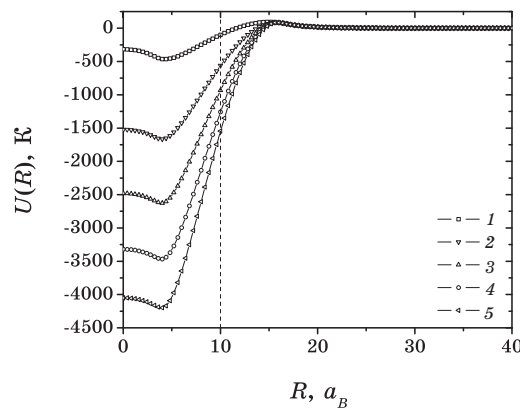


Рис. 7. Залежність потенціалу середньої сили $U(R)$ в середині та зовні пори радіуса $a = 10a_B$ в Ar вздовж ізохори при $\nu = 0,7068$ дм³/кг (лінія AD на рис. 1). Лініям відповідають параметри рідини: 1 — $T = 100$ К; 2 — $T = 200$ К; 3 — $T = 300$ К; 4 — $T = 400$ К; 5 — $T = 500$ К.

вздовж ізохори AD (рис. 1), що виходить з потрібної точки, при різних значеннях температури представлені на рис. 7. В середині пори при $R < a$ значення потенціалу $U(R)$ від'ємні, що означає емісійну нестійкість пори.

З підвищенням температури глибина потенціальної ями значно зростає. Емітовані атоми з поверхні пори можуть набувати надтеплові енергії. Розрахунки залежності $U(R)$ вздовж ізохори KE (рис. 1), для пори з радіусом $a = 10a_B$ в Ar, представлено на рис. 8. З зростан-

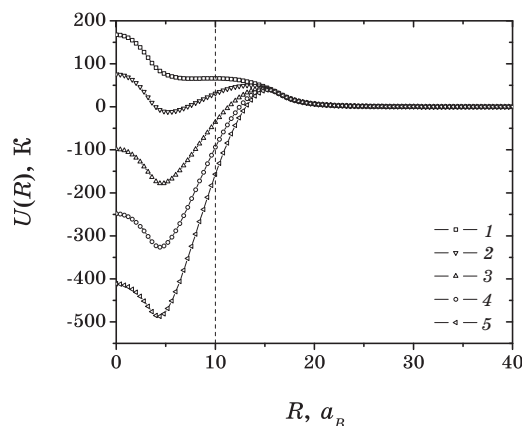


Рис. 8. Залежність потенціалу середньої сили $U(R)$ в середині та зовні пори радіуса $a = 10a_B$ в Ar вздовж ізохори при $v = 1,867 \text{ дм}^3/\text{кг}$ (лінія КЕ на рис. 1). Лініям відповідають параметри рідини: 1 — $T = 150,86 \text{ К}$; 2 — $T = 200 \text{ К}$; 3 — $T = 300 \text{ К}$; 4 — $T = 400 \text{ К}$; 5 — $T = 500 \text{ К}$.

ням температури характер залежності $U(R)$ в середині пори змінюється. Якщо в критичній точці в середині пори був потенціальний бар'єр, то з підвищенням температури в середині пори утворюється потенціальна яма значної глибини, тобто з зростанням температури поверхня пори стає джерелом емітованих атомів з надтепловими енергіями. З рисунків 2–8 можна зробити висновок, що з зменшенням розміру пори емісійна стійкість її зменшується.

Проведені модельні розрахунки потенціалу середніх сил в рідині, що містить пору, вказують на можливість емісії атомів в середину пори з надтепловими енергіями, що значно перевищують теплові енергії атомів. Такий ефект емісії атомів в середину пори за своїми ознаками відповідає ефекту імплозії — «вибуху всередину», але на відміну від хемічних вибухів, емісія атомів відбувається внаслідок дії колективного поля середніх сил створюваного в неоднорідній рідині і має фізичну природу.

4. ЕНЕРГЕТИКА ОДНОАТОМОВИХ ПРОЦЕСІВ В ЯВИЩІ СОНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

В явищі сонолюмінесценції відбувається перетворення енергії механічного руху (звукового поля) в енергію електромагнетного випромінювання. При колапсі пори концентрація енергії збільшується у 10^{12} разів [6]. Процес концентрації енергії в явищі сонолюмінесценції містить багато невідомого. Найбільш важкими для пояснення є питання: 1) механізм випромінювання світла; 2) тривалість світлового спалаху; 3) сильна залежність інтенсивності та спектру випромі-

нення від температури рідини. Наприклад, при зменшенні температури води від 35°C до 0°C інтенсивність випроміненого світла збільшується в 200 разів [36]. В процесі зменшення розмірів пор відбувається також збільшення густини та температури рідини оточуючої пору. Прошарок рідини оточуючої пору, діє як толоч, що радіально стискує газ у порі. Прямих експериментальних даних про стан прошарку рідини навколо пори немає. В деяких теоріях джерелом світла вважають не власне пору, а рідину, що оточує її [6]. Так в роботі [37] запропоновано механізм сонолюмінесценції, в якому при досягненні порою мінімального розміру вона різко стає нестискуваною при досягненні Ван дер Ваальсового об'єму. При цьому відбувається генерація ударної хвилі в оточуючій рідині і генерація ультрафіолетового та видимого світла. Вважається, що така генерація відбувається внаслідок перетворення існуючого в рідині інфрачервоного випромінення в ультрафіолетове та видиме світло при різкому стиску рідини та зміщенні спектра [37]. Фізичною границею можливого стиску рідини згідно з феноменологічною Ван дер Ваальсовою теорією рідини вважають досягнення рідиною питомого об'єму, що відповідає Ван дер Ваальсовому об'єму [26, 37].

Оскільки стан рідини, оточуючої пору, при стиску пори залишається невідомим, то в рамках нашого підходу розрахуємо одноатомовий потенціал середньої сили та роботу виходу атомів з поверхні пори при заданих температурах рідини як функцію питомого об'єму рідини. В процесі різкого стиску рідинна може потрапити в метастабільну область термодинамічних змінних. Будемо нехтувати можливими процесами зародкоутворення кристалічної або аморфної фази. Ясно, що при певних значеннях питомого об'єму теорія рідини Уікса-Чандлера-Андерсона перестане бути застосовуваною. Це відбудеться при таких значеннях питомих об'ємів та температур, при яких перший мінімум парної функції розподілу атомів досягне нульового значення. Будемо вважати, що при значеннях термодинамічних параметрів, які відповідають такій умові, досягається максимально можливий ступінь стиску рідини. На відміну від Ван дер Ваальсової теорії рідини нами використовується реалістичний потенціал Леннард-Джонса та враховується опис парних міжатомових кореляцій в рамках найкращої на даний час мікроскопічної теорії рідини Уікса-Чандлера-Андерсона.

На рисунку 9 показано залежності роботи виходу атома з пласкої поверхні рідкого аргону A_{l-v} у вакуум, значення потенціалу середніх сил $U(0)$ в центрі пори радіуса $a = 20a_B$ і на поверхні пори $U(a)$ як функцій питомого об'єму, який змінюється в межах $v \in [0,48; 0,6979]$ дм³/кг при температурі потрійної точки $T = 83,78$ К. Як видно з рис. 9 вплив кривини поверхні пори на значення потенціалу $U(0)$ в порівнянні з абсолютними значеннями A_{l-v} незначний. Найбільших значень різниця $A_{l-v} - U(0)$ сягає при найбільшому стиску рідини і

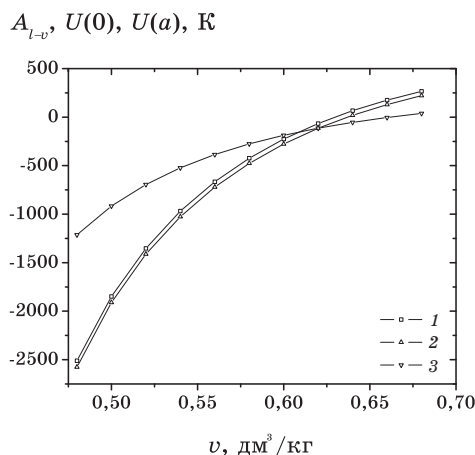


Рис. 9. Залежності роботи виходу атомів з пласкої поверхні A_{l-v} (крива 1), потенціалу середньої сили $U(0)$ в центрі пори радіуса $a = 20a_B$ (крива 2) та потенціалу середньої сили $U(a)$ на поверхні пори (крива 3) від питомого об'єму рідини при температурі $T = 83,78 \text{ K}$.

дорівнює $\approx 65 \text{ K}$. Це означає, що при значних стисках рідини в процесі колапсу пори, практично можна нехтувати відмінністю значень потенціалу $U(0)$ від значень роботи виходу атомів з пласкої поверхні A_{l-v} .

На рисунку 10 у змінних $v-p$ (питомий об'єм–тиск) показано положення кривої граничного стиску рідкого аргону при обраній зміні температури $T \in [83,78; 850] \text{ K}$, тиск при цьому змінюється в границях $p \in [5808; 108404] \text{ бар}$. Питомий об'єм рідини на кривій гра-

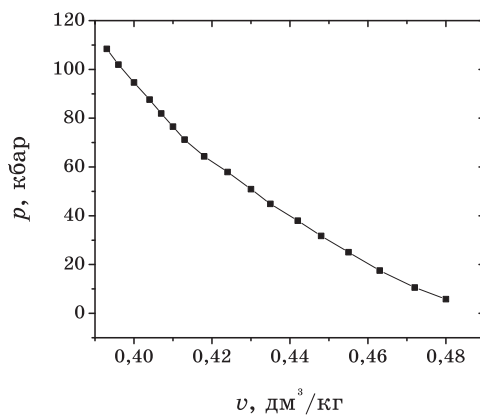


Рис. 10. Залежність тиску в рідині p від питомого об'єму v при граничних параметрах стиску: $v \in [0,393; 0,48] \text{ dm}^3/\text{kg}$, $T \in [83,78; 850] \text{ K}$.

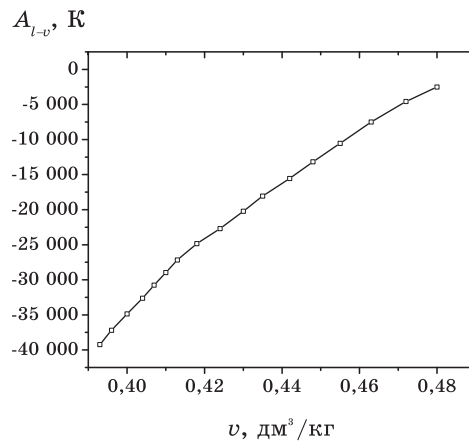


Рис. 11. Залежність роботи виходу атомів з плоскої поверхні A_{l-v} від питомого об'єму рідини при граничних параметрах стиску: $v \in [0,393; 0,48]$ $\text{дм}^3/\text{кг}$, $T \in [83,78; 850]$ К .

ничного стиску змінюється в границях $v \in [0,393; 0,48]$ $\text{дм}^3/\text{кг}$.

На рисунку 11 показано залежність роботи виходу атомів з напівобмеженого рідкого аргону A_{l-v} при термодинамічних параметрах, що відповідають граничній лінії стиску. Робота виходу атомів, виражена в градусах Кельвіна, змінюється в межах $T \in [-2510; -38826]$ К , а в еВ змінюється в границях $A_{l-v} \in [-0,2163; -3,3798]$ еВ. Слід відзначити суттєву зміну роботи виходу атомів зі зростанням температури. Наприклад, при підвищенні температури аргону від 83,78 К до 110 К вздовж граничної кривої, робота виходу A_{l-v} змінює значення від -2510 К до -4580 К . Розрахована крива граничного стиску відповідає умові досягнення першим мінімумом парної функції розподілу нульового значення. Така умова відповідає максимальному можливому стиску рідини в рамках теорії Уікса–Чандлера–Андерсона.

З наведених модельних розрахунків роботи виходу атомів з напівобмеженої рідини витікає висновок про можливість реалізації станів рідини з від'ємними значеннями роботи виходу атомів. Такі стани відповідають можливості емісії атомів з надтепловими енергіями з поверхні рідини. Ясно, що експериментальна реалізація рідини в таких станах та з відкритою поверхнею можлива тільки у сильно нерівноважних умовах. Потік емітованих з поверхні пори атомів буде спрямований до центру пори, поблизу якого може відбутися зіткнення протилежно спрямованих потоків. При лобовому зіткненні пари атомів з однаковою кінетичною енергією ефективна енергія зіткнення збільшується вчетверо. Така еволюція емітованих атомів відповідає явищу фізичної імплузії. Якщо енергія зіткнення стає рівною енергії збудження або йонізації атомів, то такі

непружні процеси відбудуться при парних зіткненнях атомів. Процеси йонізації призведуть до появи згустку не повністю йонізованої плазми.

На відміну від явища імплозії широко використовуваного в енергетичних пристроях, в нашому випадку енергія потоку атомів одержується за рахунок поля середніх сил в неоднорідній рідині і не вимагає жодних хемічних реакцій. Ефективність емісійного механізму як джерела потоків збіжних до центру пори атомів буде найбільшою для сферично-симетричної форми пори. Відхилення форми пори від сферично-симетричної будуть призводити до «розмиття» в часі та просторі ударного механізму збудження атомів. З експериментів відомо, що ефективність явища сонолюмінесценції збільшується зі зростанням симетрії пори і є найбільшою для сферично-симетричних пор. Факт підвищення ефективності явища сонолюмінесценції з наближенням форми пори до сферичної представляє значні труднощі для багатьох теорій, в яких постулюються механізми пов'язані з несиметричністю пори, наприклад в теоріях пов'язаних з постульованими електричними розрядами, з емісією струменя з поверхні пори та зіткнення його з протилежною частиною поверхні пори та виникаючого при цьому явища фрактолюмінесценції [9].

З рисунку 11 витікає, що вимога досягнення максимально сприятливих для явища сонолюмінесценції термодинамічних умов відповідає збільшенню температури, тиску та зменшенню питомого об'єму рідини. Вибір нами рідкого аргону для моделювання обумовлений тим, що це одна з добре вивчених рідин і є фактично тестовою системою у всіх мікроскопічних теоріях рідкого стану.

Найкраще явище сонолюмінесценції виявляється у водних розчинах інертних газів, що і є однією з найбільших загадок явища сонолюмінесценції. Сильна залежність явища сонолюмінесценції у водних розчинах інертних газів від температури також залишається непоясненою. Парадоксальним виглядає сильне зростання інтенсивності випроміненого світла при зниженні температури водних розчинів. З наших модельних розрахунків для рідкого аргону витікає, що якщо розглядати емісію атомів гранично стискуваною рідиною як джерело явища сонолюмінесценції, то ефективність явища зростає з зростанням температури. Але вода має аномальні властивості в порівнянні з класичними простими рідинами. Так при температурі 46°C стисливість води сягає мінімального значення і при зниженні температури від 46°C до 0°C стисливість води на відміну від простих рідин зростає [38]. Стисливість рідкого аргону зменшується зі зменшенням температури, тобто температурна залежність стисливості аргону виявляє тенденцію протилежну до стисливості води. Тому можливо, що модельні розрахунки роботи виходу домішкових атомів з поверхні гранично стискуваної води зможуть по-

яснити аномальні температурні залежності сонолюмінесценції у водних розчинах. На даний час немає усталених мікроскопічних уявлень про взаємодію пар молекул води та відповідно парні кореляційні функції. Однією з теорій структури води, найбільш близькою до теорії клясичних рідин, структура води моделюється у вигляді суміші атомів водню та кисню в пропорції 2:1, енергії взаємодії яких обрано так, щоб врахувати можливість утворення молекул води [38]. Якщо вибрати такий модель води, то для дослідження явища сонолюмінесценції у водних розчинах в рамках нашого підходу є необхідною побудова теорії роботи виходу атомів різних сортів з багатокомпонентних рідин.

Ще одним явищем, яке має значні труднощі для пояснення сонолюмінесценції у водних розчинах, є насичення пори домішковими інертними газами [9]. В рамках нашого підходу таке явище можна було би пояснити значною відмінністю роботи виходу атомів домішкових газів з поверхні пори та власне молекул води. Але доказ такого твердження вимагає мікроскопічних розрахунків парціальних робіт виходу атомів та молекул з поверхні розчину.

В рамках розвиненого підходу знаходить пояснення утворення струменів рідини у випадку колапсу кавітаційних пор поблизу твердої поверхні. Поверхня твердого тіла внаслідок взаємодії з атомами рідини з порою порушує сферичну симетрію потенціалу середніх сил. Причому найбільше викривлення еквіпотенціальних поверхонь потенціалу середніх сил відбувається в частині пори найближче розташованої до твердої поверхні. Тому при колапсі пори в напрямку твердого тіла виникає некомпенсований потік атомів з надтепловими енергіями. Внаслідок зіткнення такого швидкісного потоку атомів з поверхнею твердого тіла виникають явища ударного руйнування поверхні. Така точка зору вимагає розрахунків роботи виходу атомів з поверхні пори поблизу твердого тіла в залежності від розміру пори, віддалі до поверхні твердого тіла та термодинамічних параметрів рідини у фазі стискування.

5. ОБГОВОРЕННЯ ТА ВИСНОВКИ

Сонолюмінесценція є сильно нелінійним динамічним явищем, яке має місце у нанометровому та пікосекундному масштабах і супроводжується процесами збудження та йонізації атомів. Такі процеси вимагають кумуляції звукової енергії до рівнів, що сягають десятків електронвольтів. Незважаючи на значний інтерес до процесів кумуляції енергії залишаються до кінця нез'ясованими фізичні механізми, що обмежують такі процеси [39]. В роботі [39] стверджується, що «Естественное ограничение кумуляции из-за атомизма (отличия реальных сред от сплошных) всегда очень слабо». У нашій задачі, оскільки в явищі сонолюмінесценції відбуваються процеси на атомовому

рівні (збудження та йонізація), то ясно що на певному етапі стиску конденсованого середовища опис процесів з використанням рівнянь механіки суцільного середовища буде неадекватним. Використаний в даній роботі підхід базується на рівняннях ББГКІ, які описують властивості конденсованих систем на молекулярно-кінетичному рівні. Одержаний висновок про можливість емісії атомів з поверхні пори в стискуваній рідині вказує на можливий емісійний механізм обмеження кумуляції енергії в стискуваній рідині з порою, який цілком відсутній в теоріях, що базуються на рівняннях механіки суцільного середовища та термодинаміки. Опис явища емісії атомів вимагає підходів, які в явному вигляді враховують атомістичність будови конденсованого середовища. Тому до висновків про можливість необмеженої кумуляції, одержаних в рамках механіки суцільного середовища, слід відноситися обережно. При значних стисках рідини ми виходимо з області застосовності рівнянь механіки суцільних середовищ і потрапляємо в область молекулярної динаміки та атомової фізики, в якій треба враховувати інші можливості пов'язані якраз з атомістичністю середовища.

Розвинений в даній роботі підхід до аналізу енергетики одноатомових процесів в середині пори нанометрових розмірів може бути використаний в задачах кінетики утворення нової фази. В загальному для розвитку теорії кінетики утворення нової фази в довільних конденсованих середовищах результати з кінетики таких явищ у клясичних простих рідинах виступають в якості необхідного початкового та тестового кроку [40]. Модельні розрахунки вказують на суттєву розмірну залежність одноатомового потенціалу середніх сил в Ar тільки для розмірів пор порядку декількох міжатомових віддалей. Саме такі розміри пор є визначальними для напрямку процесів зародкоутворення. Тому в кінетичних теоріях зародкоутворення є необхідним врахування немонотонних радіальних залежностей одноатомового потенціалу середніх сил, який виступає рушійною силою по відношенню до рухів окремих атомів. Такий одноатомовий потенціал сильно залежить від термодинамічних параметрів рідини і може носити як виштовхувальний по відношенню до поверхні пори так і притягувальний характер. Але від цього суттєво залежить напрямок еволюції пори. В задачах сонолюмінесценції при значних стисках рідини та мінімальних розмірах пор порядку 500 нм відмінністю потенціалу середніх сил у порі від потенціалу середніх сил пласкої поверхні рідини можна практично нехтувати (рис. 9). Цей факт спрощує аналіз механізму сонолюмінесценції.

В жодній з існуючих теорій не пояснюється немонотонна залежність спостережуваного радіуса пори у фазі її колапсу та часового випередження світловим спалахом моменту досягнення мінімального розміру пори [10]. Немонотонність часової залежності радіуса пори полягає в зміні режиму стиску пори на розширення на дуже короткий проміжок часу та подальшого стиску пори аж до досяг-

нення нею мінімального розміру. Оскільки маса рідини суттєво перевищує масу газу в середині пори, то така особливість свідчить про пересилання поверхні рідини значного імпульсу, спрямованого проти напрямку руху рідини, що призводить до зупинки поверхні рідини, короткочасного розширення пори та наступного стиску аж до досягнення порою мінімального розміру. Закон збереження імпульсу вимагає одночасного пересилання імпульсу, спрямованого в середину пори. Такий імпульс якраз і може бути переданий емітованому з поверхні пори потоку атомів. Емісія атомів виникає внаслідок дії внутрішніх сил у сильно стискуваній рідині і відповідає закону збереження імпульсу. Спусковим механізмом для такої емісії міг би бути вихід на поверхню пори сферичної ударної хвилі, яка створює додатковий стиск рідини [13]. На користь такої можливості вказують характерні тривалості світлових спалахів, які в різних експериментах на різних речовинах продовжуються від декількох десятків до сотні пікосекунд.

Дослідження методом відбиття світла від фронту ударної хвилі у конденсованих середовищах, включаючи рідини, вказують, що при стиску рідини ударною хвилею стрибок густини відбувається в прошарку товщиною $d \leq 10$ нм [41]. Якщо для оцінки прийняти швидкість поширення ударної хвилі в рідині $D \sim 1$ км/с, то час проходження фронтом ударної хвилі приповерхневого прошарку товщиною d відбувається за час $\tau = d/D \approx 10$ пс. Такі проміжки часу за порядком величини відповідають спостережуваним часам світлових спалахів у явищі сонолюмінесценції. Емітований з поверхні пори потік атомів буде збіжним до центру пори. Зіткнення зустрічних потоків атомів поблизу центра пори при достатній кінетичній енергії атомів призведе до ударних збуджень атомів та можливо їх йонізації. Ясно, що одержана оцінка для величини τ швидше відповідає часу зіткнення збіжних потоків атомів. Час емісії світла ударно збудженими атомами та час рекомбінації йонів та електронів у випадку ударної йонізації будуть визначати час висвітлення «гарячої точки» поблизу центру пори, який не може бути меншим часу зіткнення потоків атомів τ . В результаті зіткнення збіжних потоків атомів на час порядку τ в центрі пори виникає ударно збуджений та йонізований плазмовий згусток, який випромінює світло, однією зі складових якого є компонента, що виникає в результаті гальмівного випромінювання при зіткненнях пар атомів, атомів і йонів та електронів. Такий плазмовий згусток і є тим імпульсивним сонохемічним реактором, в якому утворюються наноструктури. Дослідження кінетики процесів збудження та йонізації збіжних сферично-симетричних потоків атомів в залежності від їх енергії та їх просторових профілів густини є окремою задачею.

В рамках розвинутого підходу можна по-новому розглядати механізм утворення «гарячих точок» в явищі детонації конденсованих вибухових речовин (як твердих, так і рідких) та поширення у них де-

тонаційних хвиль. Експериментально існування «гарячих точок» надійно встановлено, але понад 50 років залишається неясним механізм їх дії. На стадії ініціації детонації «гарячі точки» утворюються при проходженні пласкої ударної хвилі достатньої інтенсивності через конденсовану вибухову речовину. В експериментах та молекулярно-динамічному моделюванні показано зв'язок «гарячих точок» та наявності пор. На фронті ударної хвилі відбувається значний стиск речовини до тисків, що складають десятки та сотні кілобарів. Різко неоднорідний стиск призводить до пластифікації та флюїдизації конденсованої системи. Тому при зустрічі фронту ударної хвилі з нанопорою створюються умови для реалізації станів флюїдизованої системи з від'ємною роботою виходу. Такі стани навіть у деформованій порі призведуть до викиду молекулярних потоків з надтепловими швидкостями у напрямках центрів льокальної кривини поверхні пори. Зіткнення атомів збіжних потоків атомів між собою, або з поверхнею пори призведуть до ударних процесів збудження та розвалу молекул. А такі стани якраз і є необхідними для реалізації хемічних реакцій. Зауважимо, що початок хемічних реакцій проходитиме при температурах, які недостатні для активації цих реакцій. Ефективність зазначеного механізму буде найвищою якраз для нанометрових пор, оскільки для них буде найвищою збіжність потоків атомів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. N. Marinenco and J. J. Trillat, *Proc. R. Acad. Sci. Amsterdam*, **196**: 858 (1933).
2. H. Frenzel and H. Schultes, *Z. Phys. Chem. Abt. B*, **27B**: 421 (1934).
3. D. F. Gaitan and L. A. Crum, *Frontiers of Nonlinear Acoustics. 12th ISNA* (Eds. M. F. Hamilton and D. T. Blackstock) (London: Elsevier Appl. Sci.: 1990), p. 459.
4. D. F. Gaitan, L. A. Crum, C. C. Church, and R. A. Roy, *J. Acoust. Soc. Am.*, **91**: 3166 (1992).
5. R. Hiller, S. J. Putterman, and B. P. Barber, *Phys. Rev. Lett.*, **69**: 1182 (1992).
6. K. S. Suslick, *Encyclopaedia of Physical Science and Technology* (Ed. R. A. Meyers) (San Diego: Academic Press: 2001), vol. **17**, p. 363.
7. D. J. Flannigen and K. S. Suslick, *Nature*, **434**: 52 (2005).
8. D. J. Flannigen and K. S. Suslick, *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 044301 (2005).
9. M. P. Brenner, S. Hilgenfeldt, and D. Lohse, *Reviews of Modern Physics*, **74**, No. 2: 425 (2002).
10. B. P. Barber and S. J. Putterman, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, No. 26: 3839 (1992).
11. A. Gedanken, *Ultrasonics Sonochemistry*, **11**: 47 (2004).
12. L. Xu, L.-P. Jiang, and J.-J. Zhu, *Nanotechnology*, **20**: 045605 (2009).
13. Я. С. Каїм, С. Д. Каїм, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **4**, № 3: 537 (2006).
14. M. Folmer and A. Weber, *Z. Phys. Chem.*, **119**: 277 (1926).
15. V. R. Becker and W. Döring, *Ann. Phys.*, **24**: 719 (1935).
16. Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ*, **12**: 525 (1942).
17. *Nucleation Theory and Applications* (Ed. J. W. P. Schmelzer) (Weinheim: Wi-

- ley–VCH Verlag GmbH&Co. K GaA: 2005).
18. К. Черчиньяни, *Теория и приложения уравнения Больцмана* (Москва: Мир: 1978).
 19. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (Москва: Наука: 1966).
 20. J. M. Montanero, M. López de Haro, V. Garzo, and A. Santos, *Phys. Rev. E*, **58**: 7319 (1998).
 21. В. Е. Фортов, *УФН*, **177**: 347 (2007).
 22. Т. К. Гёрманн, М. И. Баскес, Ф. Дж. Чими, Дж. Э. Хаммерберг, Б. Л. Холиан, К. Кадо, П. С. Ломдал, Р. Равело, С. Валон, *Труды IX Забабахинских научных чтений (ЗНЧ-2007)* (Снежинск: Издательство РФЯЦ-ВНИИТФ: 2007); <http://www.vniitf.ru/rig/konfer/9zst/s5/5-6.pdf>.
 23. S. J. Ruuth, S. Putterman, and B. Merriman, *Phys. Rev. E*, **66**: 036310 (2002); arXiv:physics/0104062 v1 20 Apr 2001.
 24. Н. Н. Боголюбов, *Проблемы динамической теории в статистической физике* (Москва–Ленинград: ГИТТЛ: 1946).
 25. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, *Молекулярная теория газов и жидкостей* (Москва: Издательство иностранной литературы: 1961).
 26. И. З. Фишер, *Статистическая теория жидкостей* (Москва: Физматгиз: 1961).
 27. С. Оно, С. Кондо, *Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях* (Москва: Издательство иностранной литературы: 1963).
 28. М. Марч, Н. Тоси, *Движение атомов жидкости* (Москва: Металлургия: 1980).
 29. Ф. М. Куни, *Статистическая физика и термодинамика* (Москва: Наука: 1981).
 30. С. А. Croxton, *Liquid State Physics. A Statistical Mechanical Introduction* (Cambridge: Cambridge University Press: 1974).
 31. И. З. Фишер, *ЖЭТФ*, **28**: 171 (1955).
 32. И. З. Фишер, *ЖЭТФ*, **28**: 437 (1955).
 33. Н. С. Andersen, J. D. Weeks, and D. Chandler, *Phys. Rev. A*, **4**: 1597 (1971).
 34. L. Verlet and J.-J. Weis, , *Phys. Rev. A*, **5**: 939 (1972).
 35. Н. Б. Варгафтик, *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей* (Москва: Наука: 1972).
 36. S. J. Putterman, *Scientific American*, February: 32 (1995).
 37. В. D. Dey and S. Aubry, *Physica D*, **216**: 136 (2006).
 38. Г. Н. Саркисов, *УФН*, **176**: 833 (2006).
 39. Е. И. Забабахин, *Кумуляция и неустойчивость: Сб. научн. статей* (Снежинск: Издательство РФЯЦ-ВНИИТФ: 1998).
 40. Ю. И. Устиновщиков, *Выделение второй фазы в твердых растворах* (Москва: Наука: 1988).
 41. С. Б. Кормер, *УФН*, **94**: 641 (1968).