

НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В АТМОСФЕРЕ И ОКЕАНЕ

УДК 536.24, 53.043, 535:621.373.826

## Фазовый взрыв водной капли фемтосекундным лазерным импульсом: II. Термодинамические траектории жидкости

Ю.Э. Гейнц, А.А. Землянов\*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 25.02.2009 г.

Проводятся построение и анализ возможных термодинамических траекторий перегретой жидкости в зонах плазмообразования водной частицы для установления динамики фазового состояния вещества. Выполнены оценки массовой доли пара, образующегося при взрывном вскипании различных областей капли.

*Ключевые слова:* фазовый взрыв, оптический пробой, микрочастица, фемтосекундное излучение, опто-термодинамика жидкости.

К настоящему времени анализ физики фазовых переходов в жидкой частице, помещенной в поле лазерного излучения, показывает, что, в принципе, возможно существование двух основных типов термодинамических переходов [1], которые приводят к взрывному вскипанию. Это — *докритическая* и *закритическая* траектории. При взрыве в докритической области термодинамическая траектория вещества всегда пересекает область неустойчивых (метастабильных) состояний и сопровождается скачкообразным изменением термодинамических параметров, что связано с образованием физической границы раздела фаз (термодинамический переход первого рода). Вскипание перегретой жидкости реализуется за счет паровой нуклеации гомогенного и (или) гетерогенного типов и носит взрывной характер.

При закритическом взрыве фазовый путь всегда проходит выше критической точки вещества и линии фазового равновесия (бинодали). Здесь вещество находится в закритическом состоянии и не происходит разделения системы на конденсированную и газообразную фазы. Внутри первоначальной фазы возникают флуктуационные неоднородности, не имеющие поверхностного натяжения. В этой ситуации реализуется непрерывный (однофазовый) переход жидкости в пар, минуя область двухфазных состояний. Для осуществления такой траектории необходимо достижение в жидкости чрезвычайно высоких термодинамических параметров (давления, температуры) [2].

В качестве критерия осуществления того или иного типов взрыва капли выступают величина и скорость тепловыделения в жидкости поглощаемой энергии светового поля. В рассматриваемом здесь случае процесс нагрева жидкости происходит

за счет термализации свободных электронов плазмы, т.е. их безызлучательной рекомбинации с ионами в областях плазмообразования. Кинетическая энергия электронов переходит во внутреннюю энергию жидкости за времена  $\tau_{rec}$ , определяемые скоростью рекомбинации:  $\tau_{rec} = (\rho_e^* \eta_{rec})^{-1}$ , где  $\rho_e^*$  — характерное значение плотности свободных электронов, достигнутое к концу действия лазерного импульса. Принимая  $\rho_e^* \sim 10^{25} \div 10^{26} \text{ м}^{-3}$  в областях оптического пробоя воды,  $\eta_{rec} = 2 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3/\text{с}$  [3], для характерного времени тепловыделения получим оценку:  $\tau_{rec} \sim 5 \cdot 10^{-11} \div 5 \cdot 10^{-12} \text{ с}$ . Сравнивая это время с характерным временем выравнивания давления в объеме капли:  $\tau_{ac} = a_0/c_s$ , где  $c_s$  — скорость звука (в воде при нормальных условиях  $c_s = 1498 \text{ м/с}$ ), получим, что для частиц воды радиусом  $a_0 > 0,1 \text{ мкм}$  процесс диссипации энергии плазмы пробоя во внутреннюю энергию жидкости можно считать *изохорным*, т.е. происходящим без изменения удельного объема воды в областях тепловыделения. Именно такой тип нагрева жидкости, как правило, характерен для ее импульсного облучения ультракоротким лазерным излучением. В рамках рассмотренного в [4] сценария фазового взрыва водной капли микронного размера под действием мощного ультракороткого лазерного излучения рассмотрим графическое представление возможных термодинамических переходов в воде.

На рис. 1 и 2 построен ряд возможных термодинамических траекторий (в двух системах координат) элементарных объемов воды внутри капли, при условии мгновенной передачи им различного количества теплоты от релаксирующей плазмы.

Сами величины приращения удельной внутренней энергии жидкости  $\Delta u = \Delta \epsilon_p$  рассчитывались по [1, выражение (8)] для ряда характерных значений концентрации свободных электронов, которые могут достигаться в «горячих» зонах частицы.

\* Александр Анатольевич Землянов (zaa@iao.ru); Юрий Эльмарович Гейнц (ygeints@iao.ru).

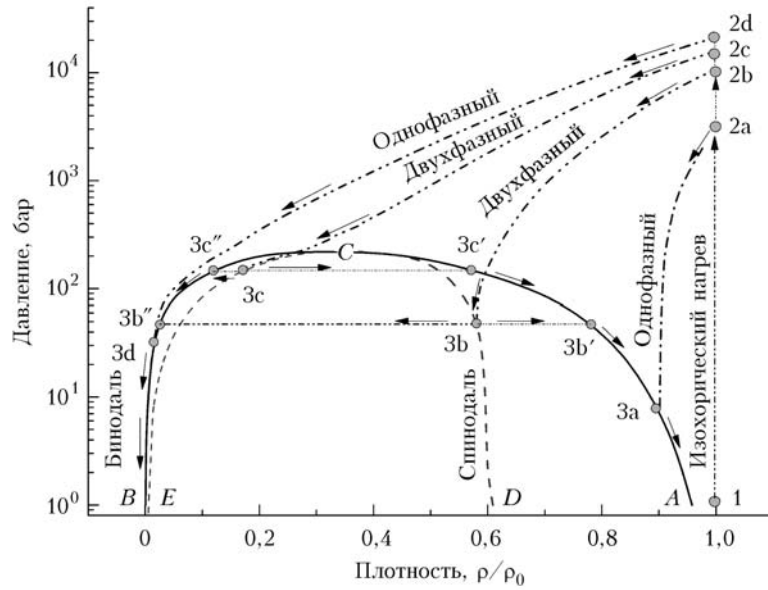


Рис. 1. Термодинамическая диаграмма (в координатах  $p - \rho$ ) фазовых переходов в жидкой воде на стадии теплового взрыва перегретых областей для ряда значений тепловыделения:  $\Delta \epsilon_p / Q_e = 0,23$  (траектории  $2a \rightarrow 3a$ );  $0,6$  ( $2b \rightarrow 3b$ );  $0,75$  ( $2c \rightarrow 3c$ );  $1,15$  ( $2d \rightarrow 3d$ )

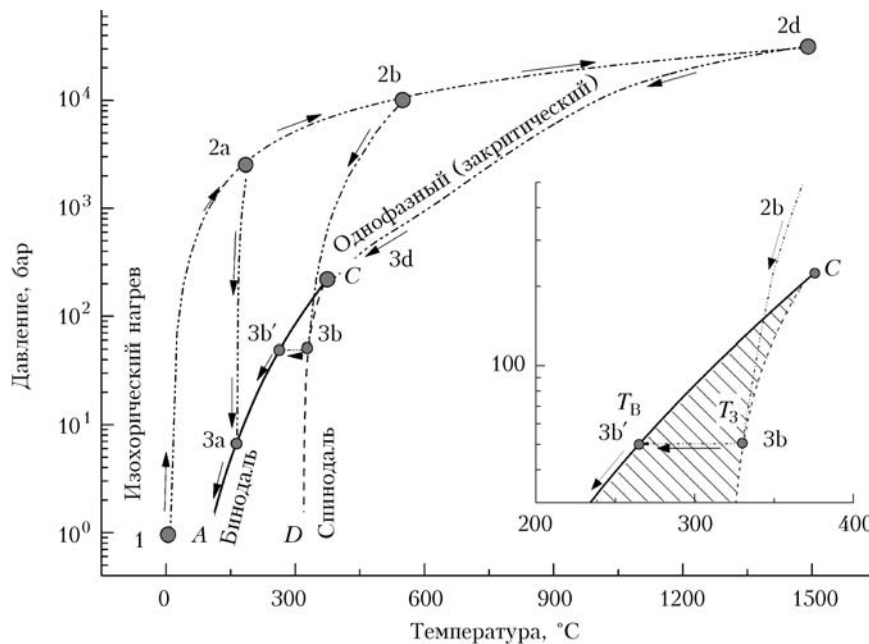


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, в координатах  $p - T$  для конденсированной фазы вещества (показаны не все траектории). Фрагмент – увеличенная часть области метастабильных состояний вещества

На рис. 1, 2 показаны также бинодаль ( $ACB$ ), спинопаль ( $DCE$ ), критическая точка воды ( $C$ ). Цифрами отмечены последовательные термодинамические состояния вещества в процессе его взрывного вскипания: 1 – начальное состояние; 2 – промежуточное состояние после диссипации в жидкость энергии плазмы  $\Delta \epsilon_p$ ; 3 – состояние после адиабатического расширения. ( $2a-2d$ ,  $3a-3d$  – разные пространственные области капли с различным энерговыведением.)

Итак, пусть в единице объема жидкости с исходными термодинамическими параметрами: давле-

нием  $p_1$ , температурой  $T_1$ , плотностью  $\rho_1$  и удельной внутренней энергией  $u_1$  (точка 1 на рис. 1, 2), мгновенно выделяется количество теплоты  $\Delta \epsilon_p$  на единицу массы и жидкость из начального состояния изохорно переходит в состояние, характеризующееся набором термодинамических параметров ( $p_2$ ,  $T_2$ ,  $\rho_2$ ,  $u_2$ ), причем справедливы следующие соотношения:

$$u_2 = u_1 + \Delta \epsilon_p / \rho_1, \quad p_2 > p_1, \quad T_2 > T_1, \quad \rho_2 = \rho_1.$$

Оценку температуры в состоянии 2 при изохорном переходе получим, используя выражение

для внутренней энергии вещества (тепловой составляющей)  $u(T) = \int_0^T c_V dT$ , где  $c_V$  – удельная (истинная) изохорная теплоемкость жидкости. Следовательно, имеем  $T_2 = T_1 + \Delta \epsilon_p / (\rho_1 \bar{c}_V)$ . Здесь  $\bar{c}_V$  – среднее значение теплоемкости в диапазоне температур  $T_1 \leq T \leq T_2$ .

Давление жидкости в состоянии 2 связано с ее внутренней энергией  $u_2$  посредством соотношения  $u_2 = p_2 / (\rho_2 \Gamma(\rho_2))$ , где  $\Gamma$  – коэффициент Грюнайзена (обычно для конденсированных сред хорошим приближением является значение  $\Gamma = 1$  [5]). Таким образом, зная приток энергии  $\Delta \epsilon_p$ , удается рассчитать давление и температуру жидкости в состоянии 2. Данная зависимость приведена на рис. 3.

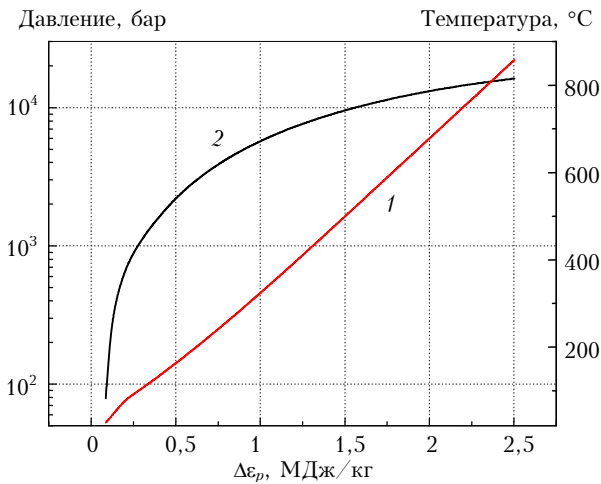


Рис. 3. Зависимость температуры  $T_2$  (1) и давления  $p_2$  (2) воды в состоянии 2 от величины выделившейся в воде удельной энергии  $\Delta \epsilon_p$

Расчеты проведены при учете реальных зависимостей  $c_V(T)$  и  $\Gamma(\rho)$ . В качестве уравнения состояния воды использовано международное уравнение состояния (IAPWS), справедливое в широком диапазоне изменения давления и температуры [6].

Как видно из рис. 3, при удельных энергоскладах порядка теплоты испарения воды  $Q_e$  возможна реализация экстремально высоких термодинамических параметров жидкости. В областях существования плазмы температура и давление воды поднимаются выше соответствующих параметров в критической точке (см. рис. 1, 2, точка С). На термодинамических диаграммах для примера траектория  $1 \rightarrow 2$  показана для трех произвольных пространственных областей капли, характеризующихся различным уровнем энерговыделения.

Дальнейшая эволюция вещества из состояния 2 связана с газодинамическим расширением сжатых горячих областей в окружающую их холодную (буферную) жидкость. В последней возникает ударная волна, а в горячей области распространяется волна разрежения. При этом закритическая жидкость остывает и увеличивается в объеме. Дан-

ный процесс на языке термодинамики описывается законами адиабатической разгрузки сжатого вещества (переходы  $2 \rightarrow 3$  на рис. 1, 2).

Уравнение для адиабаты разгрузки жидкости (изоэнтропы) следует из термодинамического соотношения Гиббса при постоянстве энтропии вещества:

$$du = c_V dT = -pdV = p(T, \rho) \frac{d\rho}{\rho^2}.$$

Построение изоэнтропы, проходящей через заданную точку  $(p_2, \rho_2)$ , на плоскости фазовых состояний производится, например, с помощью последовательных итераций:

$$T_{i+1} = T_i + \frac{p_{i+1} - p_i}{c_V(T_i, p_i) \rho^2(p_i)},$$

начиная со значений  $T_i = T_2$ ;  $p_i = p_2$ . В зависимости от начального состояния 2 вещества возможна реализация качественно иных термодинамических траекторий разгрузки. Рассмотрим их подробнее.

Первая группа траекторий (переходы  $2a \rightarrow 3a$ ,  $2b \rightarrow 3b \rightarrow 3b'(3b'')$ ) возникает при относительно умеренных энерговыделениях ( $\Delta \epsilon_p \leq Q_e$ ) и проходит при несущественном изменении температуры и плотности жидкости вплоть до границы фазового равновесия. В дальнейшем в зависимости от скорости сброса давления жидкость может продолжить движение либо вдоль бинодали, в этом случае реализуется полностью однофазный термодинамический переход  $1 \rightarrow 2a \rightarrow 3a$  (только конденсированная фаза), либо может произойти заход в область метастабильных состояний с последующим вскипанием жидкости в волне разрежения и разделением на конденсированную  $3b \rightarrow 3b'$  и паровую  $3b \rightarrow 3b''$  фазы.

Образование новой фазы (пара) в перегретой жидкости происходит в результате процессов гомогенной и (или) гетерогенной нуклеации и носит взрывной характер [7]. Массовая доля пара  $X_v$ , образованная при взрывном вскипании рассматриваемого объема жидкости и часто называемая *локальной степенью взрывного (ударного) испарения* [1], определяется степенью перегрева от равновесного состояния. Верхняя оценка  $X_v$  может быть получена в предположении, что весь избыток теплозапаса (энтальпии) перегретой жидкости в состоянии 3 уходит на ее изобарное испарение:

$$X_v = c_p(T_3 - T_B) / \bar{Q}_e, \quad (1)$$

где  $c_p$ ,  $\bar{Q}_e$  – удельная изобарная теплоемкость жидкости при температуре  $T_3$  и средняя по диапазону температур удельная теплота испарения жидкости соответственно;  $T_B$  – температура жидкости на бинодали при заданном давлении. Очевидно, что предельное значение взрывной степени испарения реализуется, если адиабата вещества заканчивается на спинодали (точка 3b). И наоборот, для однофазной траектории  $2a \rightarrow 3a$  имеем  $X_v = 0$ , поскольку никакого ударного вскипания здесь не происходит.

Второй тип траекторий (переходы  $2c \rightarrow 3c \rightarrow 3c'$  ( $3c''$ ) и  $2d \rightarrow 3d$ ) характерен для больших энерговкладов в жидкость ( $\Delta \epsilon_p > Q_e$ ) и связан с движением вещества преимущественно в области закритических состояний. Адиабатическая разгрузка нагретого вещества здесь характеризуется широко масштабными изменениями термодинамических параметров жидкости. Само вещество представляет собой конденсированную фазу в закритическом состоянии, которая при достижении бинодали (точка  $3d$ ) за очень короткое время переходит в газообразное состояние. Образовавшийся пар затем остывает в результате своего газодинамического расширения, следуя линии термодинамического равновесия.

Возможен и другой сценарий, когда закритическая траектория вещества проходит через метастабильную область, характеризующую термодинамическое состояние переохлажденного пара (переход  $2c \rightarrow 3c$ ). В этом случае пересечение траектории с бинодалью также приводит к скачкообразному фазовому превращению всей жидкости в пар, который оказывается в пересыщенном состоянии. Как и в ситуации, описанной выше, здесь неизбежно возникнут флуктуации плотности пара, приводящие к появлению капель-зародышей новой фазы, что снимет пересыщение системы ( $3c \rightarrow 3c''$ ) и выделит конденсированную фазу жидкости ( $3c \rightarrow 3c'$ ).

Локальная степень взрывного испарения  $X_v$  (в данном случае правильнее говорить о степени ударной конденсации), определяемая по (1), при таком типе термодинамического движения также будет максимальной при пересечении адиабаты разгрузки спинодали.

Важно отметить, что когда речь идет об определении степени взрывного испарения вдоль однофазной закритической траектории вещества ( $2d \rightarrow 3d$ ), то формула (1) дает противоречивый результат, предсказывая в точке  $3d$  нулевую долю пара. В действительности здесь не происходит вскипания жидкости в обычном смысле, а реализуются качественно иные физические процессы, связанные с изменением симметрии структуры самого вещества при фазовом превращении второго рода (кишение жидкости и конденсация пара относятся к переходам первого рода). При этом происходит полное 100%-е преобразование закритической жидкости в пар.

Для закритического двухфазного типа движения вещества ( $2c \rightarrow 3c \rightarrow 3c'$  ( $3c''$ )) оценки степени взрывного испарения необходимо производить по модифицированной формуле с учетом обратного характера фазового превращения:

$$X_v = 1 - \frac{c_{pv}(T_B - T_3)}{Q_e}, \quad (2)$$

где  $c_{pv}$  — удельная изобарная теплоемкость пара при температуре  $T_3$ . Данное выражение предполагает, что весь избыток тепла, высвобождающийся в результате конденсации пара, идет на увеличение энтальпии оставшейся массы газообразной фазы.

Заметим: термин «локальная» применительно к степени испарения жидкости говорит о том, что

данный параметр оценивается не по всему объему жидкой капли, а только в областях перегрева жидкости, т.е. там, где образуется плазма пробоя. Поэтому часто используют еще и понятие *эффективной (общей) степени испарения*  $X_e$ , которая учитывает как раз соотношение объемов «горячих» зон  $V_{e1e2}$  (см. [1, рис. 6]) в освещенной и теневой полусферах частицы с ее первоначальным объемом  $V_0$ :

$$X_e = X_v \frac{(V_{e1} + V_{e2})}{V_0}.$$

Очевидно, что всегда  $X_e \leq X_v$ .

Расчеты величины  $X_v$ , проведенные по формулам (1), (2), в зависимости от давления жидкости в точке 3 приведены на рис. 4 в виде двух кривых для двух рассмотренных типов термодинамических траекторий вещества: докритической и закритической. В окрестности критической точки воды ( $p_c = 220,6$  бар,  $T_c = 373,9$  °С,  $\rho_c = 322$  кг/м<sup>3</sup>) степень испарения подобно другим дифференциальным характеристикам жидкости терпит разрыв.

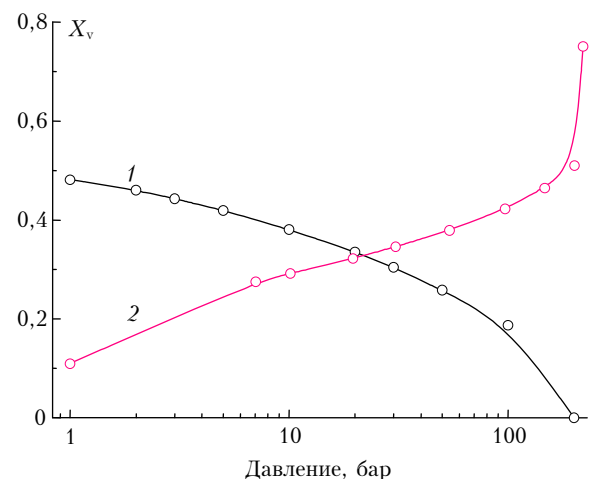


Рис. 4. Локальная степень взрывного испарения жидкости  $X_v$  при докритических (1) и закритических (2) термодинамических траекториях жидкости

Из приведенных данных видно, что при одном и том же давлении жидкости в конце фазы адиабатической релаксации в зависимости от типа термодинамической траектории могут реализоваться совершенно различные значения локальной степени испарения. При этом в соответствии с количеством выделившейся в жидкости энергии плазмы  $\Delta \epsilon_p(\mathbf{r})$  будет сформирован и пространственный профиль степени испарения  $X_v(\mathbf{r})$ . Образующийся внутри перегретых областей жидкой частицы пар характеризуется достаточно высокой температурой (~300 °С) и давлением, достигающим ~200 бар. Газовая полость со столь высокими параметрами в дальнейшем будет стремиться к релаксации до уровня атмосферного давления и способна в процессе своего расширения разрушить поверхность капли и образовать ударную волну в воздухе, которую будет сопровождать облако разлетающегося пароконденсата.

Именно такой тип взрывного разрушения фиксируется в экспериментах с мощным лазерным излучением практически любой длительности [8].

### Заклучение

Таким образом, проведено последовательное рассмотрение динамики оптически прозрачной водной капли в поле мощного УКИ. Теоретически исследован возможный физический сценарий теплового взрыва частицы, индуцированного плазмой оптического пробоя, формирующейся в областях максимальной интенсивности внутреннего оптического поля («горячих зонах»). Приведены результаты численного моделирования пространственно-временной эволюции плотности свободных электронов внутри капли, облученной фемтосекундным лазерным импульсом различной интенсивности. Это позволило рассчитать энергозапас плазменных зон, их конфигурацию и эффективный размер и в итоге применить оптотермодинамический подход для построения фазовых траекторий жидкости и оценки массовой доли пара, образующегося при взрывном вскипании различных областей капли.

1. Гейнц Ю.Э., Землянов А.А. Фазовый взрыв водной капли фемтосекундным лазерным импульсом: I. Ди-

намика оптического пробоя // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22. № 8. С. 725–733.

2. Землянов А.А., Кузиковский А.В., Погодаев В.А., Чистякова Л.К. Микрочастица в интенсивном оптическом поле // Проблемы оптики атмосферы. Новосибирск: Наука, 1982. С. 3–28.
3. Zuev V.E., Zemlyanov A.A., Kopytin Yu.D., Kuzikovskii A.V. High-power laser radiation in atmospheric aerosols. Holland, Dordrecht: D. Reidel Publ. Corp., 1984. 291 p.
4. Vogel A., Noack J., Huttman G., Paltauf G. Mechanisms of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues // Appl. Phys. B. 2005. V. 81. N 8. P. 1015–1047.
5. Скрипов В.П., Синуцын Е.Н., Павлов П.А. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии: Справочник. М.: Атомиздат, 1960. 208 с.
6. Wagner W., Pruss A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. N 2. P. 387–535.
7. Мартынюк М.М. Фазовый взрыв метастабильной жидкости // Физ. горения и взрыва. 1977. Т. 13. № 2. С. 213–229.
8. Lindinger A., Hagen J., Socaciu L.D., Bernhardt T.M., Wöste L., Duft D., Leisner T. Time-resolved explosion dynamics of H<sub>2</sub>O droplets induced by femtosecond laser pulses // Appl. Opt. 2004. V. 43. N 27. P. 5263–5269.

*Geints Yu.E., Zemlyanov A.A. Phase explosion of a water droplet by a femtosecond laser pulse: I. Thermodynamic paths of a liquid.*

Within the framework of the theoretical model of micron-sized water droplet phase explosion upon irradiation by a powerful ultrashort laser radiation the analysis of possible thermodynamic trajectories of superheated liquid in the areas with strong plasma formation inside a particle is presented. Based on these thermodynamic paths the numerical estimations of a water vapor mass fraction released during droplet explosive boiling up are carried out.