О РОЛИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ЭФФЕКТЕ СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОЛЛАПСИРУЮЩИХ ПУЗЫРЬКОВ

В.А.Борисенок¹, **С.Ю.Седов**^{1,2}

E-mail: vaborisenok@mephi.ru, SYuSedov@vniief.ru,

¹ Саровский физико-технический институт НИЯУ МИФИ, г. Саров Нижегородской обл., ул. Духова, 6

² Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Россия, Нижегородская обл., г.Саров Нижегородской обл.

Введение

При исследовании сонолюминесценции (СЛ) - явления импульсного испускания света коллапсирующими пузырьками газа (пара, парогазовой смеси) в жидкости, подверженной периодическому акустическому воздействию – используют две модели: модель динамики пузырька и модель образования источника излучения. Наиболее развита модель динамики, которая точно описывает эксперимент в течение 99,5% акустического цикла [1,2]. Менее успешно обстоит дело с разработкой моделей образования источника излучения (далее – модели СЛ). За некоторым исключением их условно можно разделить на две группы - тепловые и электрические. В каждой из них излучателем является некая высокотемпературная зона. Термины «тепловая» и «электрическая» указывают на предполагаемый механизм образования зоны. Тепловые модели основаны на предположениях о способе нагрева газа. В электрических моделях излучателем является плазма в канале пробоя в газе или жидкости. Большинство известных моделей рассмотрено в обзорах [1-5]. Там же даны результаты анализа моделей и показана несостоятельность некоторых из них. Наиболее часто используются сегодня для объяснения результатов экспериментов две тепловые модели: модель безударного сжатия (МБС) и модель ударной волны (МУВ). В рамках МБС излучатель адиабатически сжатый газ внутри пузырька с температурой ~1эВ и плотностью ~1 г·см⁻³[3]. Размеры высокотемпературной зоны совпадают с минимальными размерами пузырька. В МУВ горячая зона образуется в результате отражения от центра сферической ударной волны, которая формируется в газе на этапе сжатия пузырька, когда скорость стенки становится больше числа Maxa. Радиус зоны менее 0,1 Rc (Rc – минимальный радиус пузырька). Излучателем является плазма с плотностью ~10г·см⁻³ и температурой до 10 кэВ [6,7].

Некоторые из электрических моделей основаны на предложении, что коллапс пузырька асимметричен и за счет этого образуются струйки воды. В работе [8] источник света – искровые разряды вокруг водяной струи; в [9] – электрические разряды в трещинах, образующихся в воде при столкновении струи газа со стенкой пузырька. В модели [4,10], развитой для многопузырьковой СЛ, источник излучения – канал электрического пробоя в газе; электрическое поле здесь генерируется при деформации пузырьков в акустическом поле. Авторы [11,12] полагают, что фотоны излучаются атомами благородных газов, растворенных в воде, которые переведены в возбужденные состояния электронами, ускоренными в приповерхностном слое воды электрическим полем, формирующимся за счет флексоэлектрического эффекта. В работах [13,14] предложена поляризационная модель (ПМ), в основу которой положено предложение о существовании двух источников излучения: теплового и электрического. Первый из них – адиабатически нагретый газ внутри пузырька; второй (основной) – каналы пробоя в в жидкости.

В обзоре [5] проведено тестирование моделей СЛ на результатах экспериментов. Приведены аргументы в пользу поляризационной модели СЛ.

В настоящей работе, в плане развития роли электрического источника в эффекте СЛ, проведены оценки напряженности электрического поля в приповерхностном слое жидкости при коллапсе пузырька. В качестве причины образования электрического поля рассмотрены двойной электрический слой (ДЭС): тонкий поверхностный слой пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака, образующийся в окрестности границы раздела двух фаз [15], поляризация жидкости при действии градиента давления (флексоэлектрический эффект, ФЭ) [16] и термоэлектрический эффект (ТЭ) [51,52]. В заключение предложены эксперименты для верификации поляризационной модели.

1. Динамика пузырька

Рассмотрим условия образования ДЭС и проявления ФЭ в течение акустического цикла пузырька. Выберем, для определенности, систему вода – воздух, эксперимент с которой при частоте

акустического поля $f_a = 26$ кГц и его амплитуде $p_a = 1,3$ атм описан в [1]. Следуя [1], выделим на зависимости радиуса пузырька от времени R(t) несколько стадий в течение акустического цикла в установившемся режиме:

- стадия относительно медленного расширения пузырька как реакция на разрежение звукового поля ($t_1 \approx 15$ мкс);

- стадия достижения максимального радиуса *Rm* за счет инерции пузырька (t₂≈ 5 мкс);

- стадия коллапса (время сжатия от 0,5 *Rm* до минимального радиуса *Rc*, t_c≈ 0,5 мкс);

- стадия колебаний пузырька около равновесного состояния с радиусом R_0 (период $t_{\rm I}$ = 1 мкс).

По порядку величины радиус пузырька на разных стадиях акустического цикла равен: $Rc \approx 0,5$ мкм, $R_0 \approx 5$ мкм, $Rm \approx 50$ мкм. На последней стадии коллапса ($R_0 \rightarrow Rc$) скорость стенки пузырька может достигать ~ 4М (М – число Маха). На этот стадии (длительность 5-10 нс) генерируется вспышка света и формируется ударная волна в жидкости [1].

С момента образования пузырька и, следовательно, появления межфазной поверхности жидкость – пар или жидкость – парогазовая смесь (если газ растворен в жидкости), в такой системе будет формироваться двойной электрический слой (ДЭС).

На стадии расширения пузырька перепад давлений в воде порядка 1атм ее плотность постоянна. Приведенные данные показывают, что на стадии расширения ДЭС будет образовываться в термодинамически квазиравновесном состоянии.

После коллапса внутренняя граница области пузырька начинает двигаться от зоны коллапса, образуя в конечном счете ударную волну (УВ) в жидкости [17].

Для оценки градиента давления необходимо знать величину давления на стенке пузырька p_w в жидкости и размер зоны повышенного давления. В литературе есть достаточно многочисленные расчетные данные для давления в газе p_g внутри пузырька. Например, в [19,20] расчет проведен для аргона, азота и их смесей. Получены: $p_g \sim 70$ кбар для азота, $p_g \sim 40$ кбар для аргона при $p_a=1,4$ атм. В этих работах использована модифицированная модель Ван-дер-Ваальса для индивидуальных и смесевых веществ [21]. В работе [18] для системы вода-аргон получены значения $p_g = 35-60$ кбар при $p_a=1,28-1,39$ атм, что хорошо согласуется с давлением во фронте УВ в воде, зарегистрированной в этой работе.

Исходя из приведенных данных, предположим, что давление на стенке равно давлению в газе, и примем, для оценок, p_w =10-100 кбар для типичного при исследовании ОПСЛ диапазона ρ_a =1,1-1,5 атм (водные системы, нормальные начальные условия). В этом случае оценка градиента давления при размере зоны повышенного давления 1-2 мкм (порядка размера пузырька) дает значения 10^{15} - 10^{16} Па/м.

С другой стороны, как отмечено в работе [7] со ссылками на [22,23], давление в не поджатой жидкости (p_0 =1 атм) в окрестности стенки коллапсирующего пузырька может достигать величины свыше 100 ГПа с соответствующим ростом температуры всего в несколько градусов в предположении адиабатического сжатия. В этом случае оценка величины градиента дает значение ~10¹⁷ Па/м.

Образование зоны высокого давления должно вызвать проявление флексоэлектрического эффекта, связанного с градиентом давления. Вследствие наличия большого градиента температуры у поверхности пузырька свой вклад в поляризацию дает также термоэлектрический эффект [51,52]. Рассмотрим названные эффекты как потенциальные источники формирования электрического поля в жидкости на стадии сжатия пузырька.

2. Двойной электрический слой на границе раздела жидкость – газ

В литературе нет единой точки зрения на структуру ДЭС. Наиболее используемая модель: двойной электрический слой состоит из слоя Гельмгольца – слоя ориентированных диполей, примыкающего к поверхности раздела – и диффузного слоя, который формируется под действием поля ориентированных диполей из ионов H⁺ и OH⁻ [24,25]. Механизм ориентации у разных авторов разный: в [26] это диполь-квадрупольное взаимодействие; в [15] в рамках квантово-статистического подхода – флуктуационная поляризация, обусловленная тепловым движением молекул. Мы придерживаемся подхода [26].

Согласно [15,25,26] диполи ориентированы таким образом, что ионы О оказываются направленными наружу, а H⁺ - внутрь жидкости. При такой ориентации скачок потенциала на границе раздела положителен. В [15,26] ориентированы все молекулы поверхности, в [25] – 3-4% от этой величины.

Приведенная информация показывает что ДЭС исследован в недостаточной степени, данные о нем иногда противоречивы. Для дальнейшего рассмотрения будем использовать характеристики ДЭС, которых придерживаются большинство авторов:

- ДЭС состоит из слоя Гельмгольца и диффузного слоя. Толщина слоя Гельмгольца равна длине ОН связи молекулы воды, толщина диффузного слоя составляет ≤ 1 мкм при нормальных условиях;

- в слое Гельмгольца дипольные моменты всех молекул поверхности ориентированы перпендикулярно поверхности раздела ионами кислорода в газ.

3. Флексоэлектрический эффект

Флексоэлектрический эффект (ФЭ) определяют как электрическую реакцию диэлектрической конденсированной среды (поляризацию) на воздействие градиента деформации [16]. В одномерном случае:

$$\mathbf{P}_f = \gamma \nabla \mathbf{\mathcal{E}} = \gamma \cdot \beta \nabla \mathbf{p} \tag{1}$$

где P_f - поляризация, ε - упругая деформация, γ - флексоэлектрический коэффициент, β - сжимаемость среды, р - давление.

ФЭ присущ всем диэлектрикам и описывает возникновение поляризации в непьезоэлектрической среде под действием механического воздействия. При описании флексоэлектрического эффекта используют также выражение для напряженности электрического поля E_f, которое является следствием (1):

$$E_f = \frac{\gamma \beta}{\varepsilon \varepsilon_0} \nabla p \equiv f \nabla p, \qquad (2)$$

где є и є₀ – диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая постоянная, *f* - флексоэлектрический коэффициент, р - давление.

Для твердого тела ФЭ исследован и теоретически и экспериментально. Результаты теоретических исследований наиболее полно изложены в [16]. Показано, что флексоэлектрический коэффициент имеет порядок величины e/a (е – заряд электрона, а – период решетки) - ~10⁻⁹ Кл·м⁻¹. Отметим, что в [16] рассмотрены только ионные кристаллы. Данные об исследованиях ФЭ в жидких диэлектриках отсутствуют. Нам известны только работы [34,35], в которых проведены теоретические оценки коэффициента f по порядку величины для воды. Авторы рассмотрели два возможных механизма поляризации диэлектриков: смещение зарядов и упорядочение диполей (ориентационную поляризацию). Оценка f при первом типе поляризации проведена с использованием в качестве модельного вещества ионных кристаллов. Учет второго типа поляризация за счет смещения, так как диэлектрическая проницаемость полярных диэлектриков значительно больше, чем неполярных. В результате получено: $f \sim 10^{-7}$ В/Па, $\gamma \sim 10^{-7}$ Кл/м. По нашему мнению, предложенный в [34,35] не учтено влияние теплового движения молекул при определении поляризации.

В нашей работе [36] предложен другой подход оценки коэффициентов Φ Э, основанный на результатах исследования поляризации диэлектриков электрическим полем и поляризации конденсированной диэлектрической среды в неоднородном поле сил фронта ударной волны (ударной поляризации). В рамках модели молекулы в виде гантели получены аналитические выражения для ориентационной поляризации и коэффициента флексоэлектрического эффекта с учетом температуры. Флексоэлектрический коэффициент f у нас оказался равен:

$$f = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \cdot \frac{\pi_0 n}{3k_B T} 2R_{OH} \cos \frac{\vartheta}{2} \cdot \left(V_H - \frac{m_H}{m_O} V_O \right), \qquad \vec{E} = f \cdot \nabla p \,.$$

Он связывает величину напряженности электрического поля \vec{E} и градиента давления: $\vec{E} = f \cdot \nabla p$. Здесь $V_H = \frac{4\pi}{3} R_H^3$, $V_O = \frac{4\pi}{3} R_O^3$, $R_H = 5.3 \cdot 10^{-11}$ м, $R_O = 6.0 \cdot 10^{-11}$ м, $R_{OH} = 9.572 \cdot 10^{-11}$ м, R_H радиус атома водорода, R_O - радиус атома кислорода, R_{OH} - расстояние между атомами кислорода и водорода, m_H и m_O - массы молекул водорода и кислорода, \mathcal{G} - геометрический угол раствора ядер водорода в молекуле воды ($\mathcal{G} = 104.52^{\circ}$), k_B -постоянная Больцмана, T - температура. Для молекулы воды дипольный момент $\pi_0 = 6.19 \cdot 10^{-30}$ Кл · M, концентрация молекул $n = 3.346 \cdot 10^{28}$ м⁻³ [43]. В частности, для воды при нормальной температуре коэффициент $\Phi \Im \gamma = 3,7 \cdot 10^{-12}$ Кл · M^{-1} , что на пять порядков величины меньше значения, полученного в [34,35], и на два – три порядка величины меньше теоретических оценок для твердого тела [16]. Тестирование подхода [36] на результатах экспериментов по измерению ударной поляризации в воде и нитробензоле показали адекватность его использования для оценки величины поляризации жидкостей в неоднородных полях давлений, в том числе, в ударных волнах.

4. Термоэлектрический эффект

Термоэлектрический эффект – это возникновение электрического поля в полярной жидкости при перепаде в ней температуры. Это эффект, как нам известно, численно предсказан в публикации [51]. Работа [51] посвящена моделированию теплопереноса в воде методами молекулярной динамики. В расчетах применена "Central Force Model" (модель центральной силы). Посчитанная диэлектрическая проницаемость воды в рамках "Central Force Model" $\varepsilon = 82$ мало отличается от экспериментального значения $\varepsilon = 78,3$. В рамках этой модели показано возникновение электрического поля за счет действия градиента температуры.

Нас интересуют теоретические оценки величины термоэлектрического эффекта, которые можно использовать, не прибегая непосредственно к методам молекулярной динамики. Такие оценки можно сделать аналогично рассмотрению флексоэлектрического эффекта.

Суть термоэлектрического эффекта на микроскопическом уровне, следуя публикации [52], заключается в том, что за счет градиента температуры у полярной несимметричной молекулы появляется разница в значении свободной энергии молекулы при различных ориентациях (углах α) относительно градиента температуры. Поэтому у молекул появляется выделенное направление. Для молекулы опять воспользуемся так называемой гантельной моделью (dumbbell model). Свободную энергию в пересчете на одну молекулу, представленную в виде жесткого ротатора, запишем как:

$$G_{tot} = -k_B s \cdot (T_1 \cdot d_1^2 + T_2 \cdot d_1^2) - \pi_0 E \cos \alpha ,$$

где d_1 и d_2 - диаметры концов молекулы (диаметры двух шаров гантели). Здесь $T_1 \approx T + \frac{l}{2} \cos \alpha \cdot \nabla_x T$, $T_2 \approx T - \frac{l}{2} \cos \alpha \cdot \nabla_x T$, s - численный параметр, который извлекается из молекулярно-динамических расчетов [51]. Для воды он равен $s = 5 \cdot 10^{22} \,\mathrm{m}^{-2}$ [52]. Усреднение ориентации молекулы по направлениям с учетом фактора $\exp\left(-\frac{G_{tot}}{k_B T}\right)$ дает значение электрического

поля E_g за счет термоэлектрического эффекта:

$$\vec{E}_{g} = -\frac{\frac{n}{6\varepsilon_{0}}sl^{3}\pi_{0}}{1 + \frac{n}{3k_{B}T\varepsilon_{0}}\pi_{0}^{2}}\frac{\chi - 1}{\chi + 1}\frac{\nabla T}{T}, \quad \vec{E} = g \cdot \nabla T, \quad g = -\frac{\frac{n}{6\varepsilon_{0}}sl^{3}\pi_{0}}{1 + \frac{n}{3k_{B}T\varepsilon_{0}}\pi_{0}^{2}}\frac{\chi - 1}{\chi + 1}\frac{1}{T},$$

где $l = d_1 + d_2$, $\chi = \frac{d_2}{d_1} = \frac{R_2}{R_1}$ ($R_2 > R_1$). Вывод этого выражения см. в [52], он аналогичен выводу

для величины электрического поля E_f в случае флексоэлектрического эффекта [36], когда применяется усреднение ориентации гантели по фактору Больцмана. Величину g можно назвать термоэлектрическим коэффициентом.

5. Электрическое поле пузырька

Принимаем, что область электрического поля в жидкости формируется за счет всех описанных ранее эффектов: двойного электрического слоя, флексоэлектрического эффекта и термоэлектрического эффекта.

Механизм эволюции ДЭС на стадии сжатия пузырька предложен в [37]. Согласно этой работе при уменьшении площади поверхности пузырька уменьшается и количество ориентированных молекул в поверхностном слое. Оценим этот эффект для рассматриваемого случая: Rmax = 50 мкм, Rmin=0,5 мкм.

При Rmax вода находится при нормальных условиях, ее плотность $\rho_0 = 1$ г·см⁻³, объемная и поверхностная плотность молекул равны Nv = $3,3\cdot10^{22}$ см⁻³ и Ns $\simeq 10^{15}$ см⁻². Площадь поверхности пузырька Smax = $3\cdot10^{-4}$ см² и, следовательно поверхностный слой состоит из Nm = Ns · Smax = $3\cdot10^{11}$ молекул воды. Вокруг коллапсирующего пузырька образуется зона высокого давления с большим

градиентом. Давления в ней при нормальных начальных условиях и $p_a \approx 1,3-1,4$ атм составляют 3-6 ГПа [18]. В экспериментах по ударно-волновому сжатию показано, что плотность воды при таких давлениях имеет значения $\rho_p = 1,45 - 1,59 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [38]. Если взять для оценок значение $\rho_p = 1,5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, то поверхностная плотность молекул составит $Ns_{min} = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Т.е. почти все молекулы (около 10^{11} молекул) при коллапсе «выдавлены» из поверхностного слоя и распределяются в объеме в соответствии с создавшимся градиентом плотности, что соответствует воззрениям [37].

Если рассматривать этот процесс на последней стадии коллапса длительностью равной времени ориентационной релаксации τ_d то молекулы, вытесненные из поверхностного слоя будут сохранять выделенное направление, т.е. образуется "облако" ориентированных молекул. Для оценок его можно представить как сферический конденсатор с расстоянием между «обкладками» Lp:

$$Lp = \int_{t_{R_c-\tau_d}}^{t_{R_c}} V(t)dt = \overline{V} \cdot \tau_d,$$
(3)

Где t_{R_c} – момент времени достижения минимального радиуса, V – скорость стенки пузырька.

 τ_d в формуле (3) – характерное время коллективного релаксационного процесса (макроскопическое время релаксации).

Оценим его по формулам Дебая [39]:

$$\frac{\tau_{\rm d}}{\tau_{\rm s}} = \frac{\epsilon + 2}{\epsilon_{\infty} + 2}$$
(4)
$$\tau_{\rm s} = \frac{4\pi a^3 \eta}{\kappa T}$$
(5)

где τ_s – время переориентации одного диполя, ϵ и ϵ_{∞} - статическая и высокочастотная диэлектрическая проницаемость, а – размер молекулы, η - динамическая вязкость, к – постоянная Больцмана, T – температура.

В работе [40] методом частотной диэлектрической спектроскопии при T=298 К получены значения τ_d =8,5 nc и τ_s = 1 nc, их отношение τ_d/τ_s = 8,5. Расчет по (4) при ε = 78,25 [41] и ε_{∞} = 6,3 [42] дает значение τ_d/τ_s = 9,7. Величина τ_s , рассчитанная по формуле (5) при T = 298 К (a=0,0957 нм (длина водородной связи) [43], η = 0,89·10⁻³ Па·с [44]) составила τ_s = 2,4 nc. Несмотря на отличие τ_s от экспериментального значения, приведенные данные указывают на возможность использования формул Дебая для оценки времен релаксации воды по порядку величины.

Как показано ранее, на стадии сжатия пузырька у поверхности раздела в воде образуется зона повышенного давления, величина которого, может составлять 3-6 ГПа. Определение вязкости воды при повышенных давлениях проведены разными методами. Однако полученные данные немногочисленны и противоречивы. Так, в работе [45] при использовании закона Вальдена получено такое же значение вязкости как при нормальных условиях: $\eta = 10^{-3}$ Па·с ($P_w = 7$ ГПа). В [46] вязкость при $P_w = 31$ ГПа примерно одинакова для ряда металлов и воды и составляет $\eta \simeq 10^3$ Па·с. Повидимому, наиболее прямой метод определения η по ускорению проводника цилиндрической формы в среде за фронтом УВ использован в работе [47]. Здесь при $P_w = 6,5$ ГПа получено $\eta = 2$ Па·с. Авторы работы [33] определяли вязкость по ширине фронта УВ. При $P_w = 10$ ГПа получено $\eta = 20$ Па·с. Использование этого значения вязкости позволило описать экспериментальную зависимость ударной поляризации от времени [33].

Учитывая, что рассмотренные выше методы определения η в основном косвенные, оценим ее величину в интересующем нас интервал давления 3-6 ГПа следующим образом. В качестве опорного значения примем значение $\eta = 2 \, \Pi a \cdot c \, (P_w = 6,5 \, \Gamma \Pi a)$, определённое наиболее прямым методом [33]. Далее, предположив, что вязкость есть линейная функция давления, получим грубую оценку для η :

 η = 0,9 Па·с (P=3 ГПа) и η = 1,8 Па·с (P = 6 ГПа).

Расчет времен релаксации с учетом этих значений по формулам (4), (5) дает:

— $\tau_s = 2,4$ нс, $\tau_d = 23$ нс при P = 3 ГПа;

— $\tau_s = 4,8$ нс, $\tau_d = 46$ нс при P = 6 ГПа;

Расчет проведен при комнатной температуре. Согласно расчетным работам [22,23] рост температуры воды в окрестности стенки пузырька может быть незначительным.

Согласно [1], скорость стенки пузырька на последней стадии коллапса достигает значений 1000-1500 м.с.⁻¹. Для оценки расстояния между обкладками сферического конденсатора по формуле (3) примем скорость стенки пузырька $\overline{V} = 10^3$ м/с. Тогда, с учетом рассчитанных τ_d , получим $L_p = 3$ мкм (P = 3 ГПа) и $L_p = 46$ мкм (P = 6 ГПа).

Оценим напряженность электрического поля в воде для рассматриваемого эксперимента: $p_0 = 1$ атм, $p_a = 1,3$ атм, $f_a = 26$ кГц, $R_0 = 5$ мкм. Для оценки электрического поля, формируемого за счет эволюции ДЭС, используем выражение:

$$E_{\rm gac} = \frac{\sigma}{\varepsilon \varepsilon_0} = \frac{\varepsilon N s_{min}}{\varepsilon \varepsilon_0}, \tag{6}$$

где σ - плотность заряда на стенке пузырька, ε и ε_0 – диэлектрическая проницаемость воды и диэлектрическая постоянная, e - заряд электрона, Ns_{min} – поверхностная плотность диполей.С учетом ранее определенного значения $Ns_{min} \approx 10^{19} \text{ м}^{-2}$ получим $E_{дэс} \simeq 10^9 \text{ В/м}$. Учет кривизны поверхности не меняет порядок оценки.

Оценка напряженности поля, возникающего за счет флексоэлектрического эффекта (формула (2)), дала значение $E_{\phi_3} \simeq 10^5$ В/м при $\nabla p = 10^{17}$ Па/м. коэффициент *f* определен исходя из значения γ =3,7·10⁻¹² Кл/м [36] и сжимаемости воды $\beta = 4,5 \cdot 10^{-10}$ Па⁻¹ [44]. Полученная величина E_{ϕ_3} на четыре порядка величины меньше $E_{g_{35}}$.

Какую напряженность электрического поля может давать термоэлектрический эффект, открытый в численном эксперименте [51]? По данным из [51,52] можно сделать оценки этого поля. При температурном градиенте $\nabla_r T \sim \frac{10^4 \ ^0 K}{10^{-6} \ M}$ электрическое поле в воде достигает величины $E_{T^3} \sim 10^8$ В/м. Такой температурный градиент достигается вблизи поверхности пузырька, если температура газа в нем $\sim 10^4 \ ^0 K$. Таким образом, термоэлектрический эффект вполне может

приводить к большим значениям электрического поля порядка пробойных значений. Все же, следует отметить, что этот эффект еще почти не изучен. Этот эффект нуждается в экспериментальном подтверждении.

Проведенные оценки показали, что на последней стадии сжатия пузырька в окрестности его стенки в воде может сформироваться зона с высоким значением напряженности электрического поля. Поле формируется за счет эволюции двойного электрического слоя, радиальный размер области в зависимости от начальных условий может достигать несколько десятков мкм, а напряженность вблизи поверхности раздела – до 10⁹ В/м. Это значение на два порядка величины превышает электрическую прочность воды при нормальных условиях [32]. Вектор напряженности поля, как было показано ранее, направлен в сторону газа. Наши оценки, по-видимому, можно рассматривать в целом как мажорантные, а результаты, полученные с их использованием для СЛ, желательно проверить экспериментально. Постановка некоторых таких экспериментов дана ниже.

5. Источники излучения в поляризационной модели сонолюминесценции

Как сказано выше, в основу поляризационной модели положено предположение о существовании двух источников излучения: теплового и электрического [13,14]. Первый из них – адиабатически нагретый при коллапсе газ внутри пузырька; второй – каналы электрического пробоя в жидкости. Можно полагать, что тепловой источник основной и возможно единственный в случае неполярных жидкостей. В системах с полярными жидкостями «работают» оба источника. Отметим, что с помощью одного теплового источника излучения трудно объяснить всю совокупность экспериментальных данных. Одним из аргументов здесь является наблюдение стабильной ОПСЛ в системе вода - N₂ при пониженной температуре (~7-9 °C) в диапазоне акустических давлений 1,3-1,4 атм [27,28].

Формирование электрического поля в жидкости при коллапсе пузырька, вектор напряженности которого направлен к его центру, создает условие для ускорения электронов. Электроны ускоряются в направлении от центра, увеличивая кинетическую энергию. По достижении энергией значения равного потенциала ионизации молекул жидкости создаются условия для образования электронной лавины за счет ударной ионизации. Расстояние l_e, по прохождении которых энергия электрона становится равной потенциалу ионизации воды (I=12,6 эВ для пара [44], I=6,5 эВ для жидкости) при рассмотрении ее как аморфного полупроводника [29] и времена t_e, которые нужно для этого затратить при условии равноускоренного движения, приведены в таблице 1. Для расчета энергии использовано известное выражение:

$$l_{e} = \frac{I}{eE},$$
(7),

где I – потенциал ионизации.

Таблица 1. Характеристики движения электронов в воде

Е, В/м	l _e , нм I=12,6 эВ	l _e , нм I=6,5 эВ	t _e ,c I=12,6 3B, I=6,5 3B
10^{9}	7,8	3,9	~10 ⁻¹⁴
10^{8}	78	39	~10 ⁻¹³
10^{7}	780	390	~10 ⁻¹²

Исходя из данных таблицы 1, можно предположить, что электронная лавина может образовываться уже при размерах области поля $l_p \simeq 1$ мкм, этом случае при напряженности $E \ge 10^8$ В/м, где выполняется условие $l_p \gg l_e$. В этом случае возможно и развитие электрического пробоя в жидкости по лавинному механизму. Эти процессы должны сопровождаться свечением за счет рекомбинации, тормозного излучения и электронных переходов в возбужденных атомах и молекулах.

6. Источники электронов

Для «работы» рассмотренных источников излучения нужны свободные электроны. Одним из возможных источников электронов безусловно является плазма, образующаяся при коллапсе пузырька за счет тепловой ионизации газа (парогазовой смеси). Свободные электроны могут попадать в область электрического поля в жидкости. Следовательно в системах с полярными жидкостями возможно действие обоих источников излучения.

Авторы [35], в соответствии с данными литературы [29,30], считают воду аморфным полупроводником с шириной запрещенной зоны 6,5 эВ, электронная проводимость которого растет с ростом температуры. Согласно [35], на последней стадии коллапса за счет высокой температуры газа близлежащий слой воды прогревается до высокой температуры, что может приводить к образованию свободных электронов.

Авторы [35] в своих оценках учитывали только температуру. Как известно, связь электронов с атомами может быть разорвана, кроме температуры, действием света, ионизирующего излучения, давления и сильного электрического поля. Ранее показано, что два последних фактора имеют место при коллапсе пузырька. Отметим также, что вода и другие полярные жидкости в окрестности границы раздела с газом представляют собой упорядоченные структуры за счет образования ДЭС и его эволюции при коллапсе пузырька, что может сказаться на их полупроводниковых свойствах. В работах, рассматривающих воду как аморфный полупроводник этот фактор не принимался во внимание.

Проведем оценки эффективности воды как эмиттера электронов. Следуя [29,30] будем считать воду аморфным полупроводником с шириной запрещенной зоны при нормальных условиях $E_{go} = 6,5-6,9$ эВ. Предположим, что на последней стадии коллапса на воду в окрестности границы раздела действуют:

- высокое давление Р_w = 3-6 ГПа при Т≈const;

- сильное электрическое поле до 10⁹ В/м.

- высокая температура (нагрев от газа) и ее градиент.

Совместное воздействие на воду давления и температуры может привести к значительному уменьшению ширины запрещенной зоны.

При воздействии на полупроводник электрического поля возможно высвобождение электронов из валентной зоны (ионизация полем). Для квантово-механического туннелирования электрона Зинер [49] использовал простое выражение для вероятности ионизации твердых диэлектриков:

$$W_{E} = \frac{eEd}{h} exp(-\beta), \qquad (9)$$

где е – заряд электрона, Е – напряженность электрического поля, d – постоянная решетки, $h=2\pi\hbar$ - постоянная Планка. Формула (9) получена при условии:

$$\beta = \frac{m_{ef} d \cdot E_{go}^2}{4e\hbar^2 E} >> 1$$

Здесь m_{ef} – эффективная масса электрона. Концентрацию свободных электронов оценим по формуле:

$$\mathbf{n}_{\mathrm{eE}} = \mathbf{W}_{\mathrm{E}} \cdot \mathbf{n}_{\mathrm{val}} \cdot \boldsymbol{\tau}, \tag{10}$$

где n_{val} – концентрация валентных электронов, τ - длительность последней стадии сжатия пузырька.

Мы провели оценки n_{eE} для воды при двух значениях E_{go} . При расчете принято $m_{ef} = m_e$, $\tau = 1$ нс, n_{val} – концентрация молекул воды. При Ego=6,7 эВ плотность свободных электронов составляет $n_{eE} = 1.78 \cdot 10^{21}$ м⁻³ при $E = 5 \cdot 10^8$ В/м и $n_{eE} = 9.3 \cdot 10^{27}$ м⁻³ при $E=10^9$ В/м. Размеры эффективного шарового слоя воды (т.е. области поля) примем равными Rmin = 0,5 мкм, Rmax = 1,5 мкм. Объем слоя V = $1,3 \cdot 10^{-17}$ м³. Таким образом, при $E = 5 \cdot 10^8$ В/м образуется N~ 10^4 электронов, при $E=10^9$ образуется N~ 10^{10} электронов.

На последней стадии коллапса, длительность которой ~1нс, возможен нагрев слоя жидкости от газа до значительной температуры. Концентрация свободных электронов в этом процессе описывается формулой [50]:

$$n_{eT} = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{\mu - E_g}{k_B T}\right)$$
(11)

где *K_B* – постоянная Больцмана, µ - химический потенциал. Подставив в (11) выражение для химического потенциала в виде

$$\mu = \frac{1}{2} E_{go} + \frac{3}{4} K_B T \ln(\frac{m_{ef}}{m_e}) \quad [50],$$

получим формулу для оценки n_{eT}:

$$n_{eT} = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \ \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T} \right)$$
(12)

Здесь принято $m_{ef} = m_e$. Результаты расчетов при двух значениях E_{go} приведены на рисунках.

В случае температуры газа 17130 ⁰*K* и времени процесса $\tau \sim 10^{-9}$ с прогревается шаровой слой воды объемом ~ $\Delta V \sim 8\pi R^2 \sqrt{\chi\tau}$. Число электронов за счет тепловой ионизации $N = n_{eT} \Delta V \le 10^8$ при Еgo=6,7 эВ, объем прогретого слоя при этом ~ 10^{-18} м³.

Отметим, что приведенные оценки общего числа электронов весьма грубые, и будут впоследствии уточняться. Однако существенно, что N>>1000.



Пробой воды вполне возможен вблизи поверхности пузырька. Время развития пробоя оценим как $\tau_b \sim 10 \cdot \tau_r$, где τ_r - время пробега электронов между столкновениями. Это время равно по порядку величины $\tau_r \approx \sqrt{\frac{2m_e l_r}{eE}}$, где m_e - масса электрона, l_r - длина пробега. Это время очень мало. Даже для газа в пузырьке при параметрах $l_r \sim 10^{-7}$ м и $E \sim 10^6 \frac{B}{M}$ время τ_b составляет величину ~ 10^{-11} с [32].

7. Постановка экспериментов по тестированию поляризационной модели.

По нашему мнению, наиболее наглядным будет эксперимент по сравнению структуры источников света в полярных и неполярных жидкостях. Жидкости должны иметь близкие характеристики, входящие в уравнения движения. В качестве таковых мы предлагаем пропанол и додекан. Характеристики жидкостей приведены в табл.2. Данные взяты из справочной литературы и соответствуют нормальным условиям, если нет других указаний.

Жидкость Параметр	Вода	Пропанол	Додекан
Химическая брутто формула	H ₂ O	C ₃ H ₈ O	C ₁₂ H ₂₆
Плотность, г·см ⁻³	1,0	0,8	0,75
Температура плавления, °С	0	-127	-9,6
Температура кипения, °С	100	97,4	216,3
Давление паров, Торр	17,5	14,7-20°C 27,5-30°C 55,5-40°C	1-52°C 1-91,6°C
Дипольный момент, Д	1,84	1,78	0
Удельное сопротивление, Ом·м	(1-4)·10 ⁴ дистиллированная	$2,9.10^3$	
Поверхностное натяжение, $10^3 \text{ H} \cdot \text{м}^{-1}$	72,8	26,0	25,5
Динамическая вязкость, 10 ⁻³ Па·с	1,05	2,2	1,49
Скорость звука, км с-1	1,4	1,35	1,3
Диэлектрическая проницаемость	78,3		2,0

Таблица 2. Характеристики жидкостей

Нами приведены расчеты термодинамических параметров аргона и степени его ионизации в системах пропанол-аргон и додекан-аргон по методике [17,18] с одинаковыми исходными данными: $P_0=1$ атм, $P_a=1,4$ атм, $f_a=25\kappa\Gamma\mu$, $R_0=5$ мкм, $T_0=293$ К. Результаты расчетов даны в табл.3 для справки в табл. 2 и 3 приведены также данные для воды.

Жидкость	Газ	R_c/R_0	T _G , K	Р _G ,ГПа	α_{G}	Литература
Вода	Ar	0,141	17130	3,99	9.10^{-3}	[17]
Додекан	Ar	0,129	19500	5,25	$1,78 \cdot 10^{-2}$	Настоящая
$C_{12}H_{26}$						работа
Пропан	Ar	0,133	18600	4,49	$1,4\cdot 10^{-2}$	Настоящая
C ₃ H ₈ O						работа

Таблица 3. Значения величин при максимальном сжатии

Из таблицы 3 следует, что в рассматриваемых системах параметры достаточно близки: максимальное различие для степени ионизации α_G не превышает 30%. Абсолютные значения параметров указывают на то, что в выбранных системах могут быть созданы условия для «работы» теплового (все жидкости) и электрического (вода, пропанол) источников излучения. Наблюдаемая в экспериментах структура источников, согласно поляризационной гипотезе должна быть следующей:

- в системе додекан – аргон это шар с диаметром не превышающим минимального радиуса пузырька;

- в системе полярная жидкость-аргон источник должен содержать дополнительную часть, формируемую пробоями в жидкости.

Заключение

В основу поляризационной модели сонолюминесценции положено предположение о существовании двух источников излучения: теплового и электрического. Первый из них – адиабатически нагретый при коллапсе газ внутри пузырька; второй – каналы электрического пробоя в жидкости.

Для излучения света нужны свободные электроны. Одним из источников электронов является плазма, образующаяся при коллапсе пузырька за счет тепловой ионизации газа. Свободные электроны могут попадать из области электрического поля в жидкости в газ и наоборот. Следовательно, в системах с полярными жидкостями возможно совместное действие обоих источников излучения. В этих системах сонолюминесценция наиболее интенсивна.

Для корректного описания сонолюминесценции следует учитывать эффекты, приводящие к поляризации молекул полярной жидкости вблизи поверхности раздела, а именно:

1) "распухание" двойного электрического слоя;

2) флексоэлектрический эффект;

3) термоэлектрический эффект.

По нашим оценкам, эффект 1 может приводить к высоким значениям электрического поля ~ 10^9 В/м, близких к пробивному. Эффект 2 приводит к полю величиной ~ 10^5 В/м, Эффект 3 может генерировать поле величиной ~ 10^8 В/м и более, но он пока мало изучен.

Отметим, что сильная зависимость интенсивности СЛ от начальной температуры воды, возможно, связана с 1) увеличением коэффициента вязкости воды при понижении температуры T,

2) зависимостями флексоэлектрического и термоэлектрического коэффициентов типа $f \sim \frac{1}{T}$,

$$g \sim \frac{1}{T}.$$

Итак, в докладе показано, что для построения корректной модели сонолюминесценции нужно использовать методы неравновесной термодинамики, учитывающие эффекты, связанные не только с термодинамическими величинами (давление, плотность, температура), но и их градиентами. Эти эффекты приводят к поляризации жидкости, возникновению электрического поля и свободных электронов. Отметим, что эти электрические явления имеют место в общем случае деформаций, в том числе и для сферически симметричного сжатия пузырька. То есть, электрические пробои возможны и в случае сферической симметрии пузырька.

Список литературы

1.Barber B.P., Hiller R.A., Lofstedt R., Putterman S.J., Weninger K.R. Defining the unknowns of sonoluminescence // Phys. Rep. 1997. V. 281. № 2. P. 65–143.

2. Lauterborn W., Kurz T. Physics of bubble oscillation // Rep. Prog. Phys. 2010. V. 73. P. 106501.

3.Brenner V.P., Hilgenfeld S., Lohse D. Single_bubble sonoluminescence // Rev. Mod. Phys. 2002. V. 74. №2. P. 425–484.

4.Маргулис М.А. Сонолюминесценция // УФН. 2000. Т. 170. № 3. С. 263–284.

5.Борисёнок В.А. Сонолюминесценция: эксперименты и модели (обзор)// АЖ, 2015, том 61, № 3, с. 333–360.

6.Moss W.C., Clarke D.B., White J.W., Young D.A. Hydrodynamic simulations of bubble collapse and picosecond sonoluminescence // Phys. Fluids. 1994. V. 6. № 9. P. 2979–2985.

7.Nigmatulin R.I., Akhatov I.S., Topolnikov A.S., Bolotnova R.Kh., Vakhitova N.K., Lahey Jr.R.T., Talelyarkhan R.P. Theory of supercompression of vapor bubbles and nanoscale thermonuclear fusion // Phys. Fluids. 2005. V. 17. P. 107106.

8.Lepoint T., Pauw D.D., Lepoint–Mullie F., Goldman M., Goldman A. Sonoluminescence: an alternative electrohydrodynamic hypothesis // J. Acoust. Soc. Am. 1997. V. 101. P. 2012–2030.

9. Prosperetti A.J. New mechanism for sonoluminescence //J. Acoust. Soc. Am. 1997. V. 101. P. 2003–2007. 10. Маргулис М.А., Маргулис И.М. О механизме свечения при акустической и лазерной кавитации // Акуст. журн. Т. 33. № 3. С. 454–457.

11.Garcia N., Levanyuk A.P., Osipov V.V. Scenario of the electric breakdown and UV radiation spectra at single bubble sonoluminescence // Pis'ma v ZhETF. 1999. V. 70. № 7. P. 428–433.

12. Garsia N., Levanyuk A.P., Osipov V.V. Nature of sonoluminescence: noble gas radiation excited by hot electrons in cold water // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. №2. P. 2168–2176.

13.Borisenok V.A. Sonoluminescence: two sources of light // Phys. Lett. A. 2008. V. 372. P. 3496-3500.

14.Борисёнок В.А. Сонолюминесценция – два источника света / Материалы международной конференции "Харитоновские научные чтения". Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 678–687. 15.Салем Р.Р. Теория двойного слоя. М.: Физматлит, 2003.

16. Таганцев А.К. Пиро-, пьезо-, флексоэлектрический эффекты в ионных кристаллах. УФН.1987.Т.153.вып.3.С.423-448.

17.Sikovich J.R., Anderson P.A., Sampathkumar A., Gaitan D.F., Pishchalnikov Yu.A., Holt R.G. Outcomes of the collapse of a large bubble in water at high ambient pressure. Phys. Rev. E. 2017. V.95. 043101. 18.Pecha R., Compf B. Microimplosions: cavitation collapse and shock wave emission on nanosecond time scale. Phys.Rev.Lett.2000.V.84.N.6.P.1328-1330.

19.Борисенок В.А., Медведев А.Б. Расчет термодинамических параметров и степени ионизации аргона при сонолюминесценции. Ядерная физика и инжниринг. 2014.Т.5.С.44-48. Borisenok V.A., 20.Борисенок В.А., Медведев А.Б. Расчет термодинамические параметров и степени ионизации азота и его смесей с аргоном в условиях типичных для однопузырьковой сонолюминесценции. Ядерная физика и инжиниринг. 2017.

21.Медведев А.Б. Модификация модели Ван-дер-Ваальса для плотных состояний // Ударные волны и экстремальные состояния вещества. Под редакцией В.Е. Фортова, Л.В. Альтшулера, Р.Ф. Трунина и А.И. Фунтикова. М.:Наука. 2000. С. 315-341.

22.L. Rayleigh. On the pressure development in a liquid during the collapse of a spherical cavity. Philos.Mag. 1917.V.34.P.94.

23.Harvey A.H., Peskin A.P., Sanford A.K. NIST, ASTMEIAPSW Standart Reference Database 10.1996. 24. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М:Химия, Колос С. 2006.

25.Леб Л.Б. Статическая электризация. М.: Государственное энергетическое издательство. 1963. 26.Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука.1975.

27. Levinsen M.T., Dam J.S. Stable single-bubble sonoluminescence without the presence of noble gases. Europhysics letters. 2007. V.80.27004.

28. Holzfuss J., Levinsen M.T. Stability of a sonoluminescing nitrogen bubble in cgilled water. Phys. Rev. E. 2008. V.77. 046304.

29. Boyle J.W., Chormley J.A., Hochanadel C.S., Riley J.A. Production of hydrated electrons by flash photolytic of liquid water with light in the first continuum. J. Phys. Chem. 1969. V.73. P.2886. 30. Coe J.V., Earhart A.D., Cohen M.H. Using cluster studies to approach the electronic structure of bulk water: reassessing the vacuum level conduction band edge and band gap of water. J.Chem.Phys. 1997.V.107.№16.P.6023.

31. Физические величины. Справочник. Под редакцией И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат.1991

32.Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев. Вища школа. 1980.

33.Skryl Yu., Belak A.A., Kuklya M.M. Shock – induced polarization in distilled water. // Phys. Rev. B. 2007. V.76. 064107.

34.Garcia N., Levanyuk A.P., Osipov V.V. Scenario of the electric breakdown and UV radiation spectra at single bubble sonoluminescence // Pis'ma v ZhETF. 1999. V. 70. № 7. P. 428–433.

35.Garsia N., Levanyuk A.P., Osipov V.V. Nature of sonoluminescence: noble gas radiation excited by hot electrons in cold water // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. №2. P. 2168–2176.

36.Седов С.Ю., Борисенок В.А. Флексоэлектрический эффект и ударная поляризация в полярных жидкостях. Ядерная физика и инжиниринг. 2019.

37.Смородов Е.А. Динамика кавитационного пузырька в полярной жидкости. Письма в ЖТФ. 2006. Т.32.вып.8.С.34-40.

 Экспериментальные данные по ударноволновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ. Под редакцией Р.Ф. Трунина. Саров. РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2006.
 Дебай П Полярные молекулы. М.: ГТТИ. 1931.

40.Barthel J., Bachhuber K., Buchner R., Hetzenauer H. Dielectric spectra of some common solvents in the microwave region. Water and alcohols. Chem. Phys. Lett. 1990. V. 165. N4. P. 369-373.

41.Краткий справочник физико-химических величин. Под. Ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия.1983.

42.Buchner K., Bartel J., Stanber J. The dielectric relaxation of water between 0C and 35C. Chem. Phys. Lett. 1999. V. 306. P. 57-63.

43. Зацепина Г.Н. Свойства и структура воды. М: МГУ. 1974.

44. Таблицы физических величин. Справочник. Под редакцией И.К. Кикоина. М.: Атомиздат. 1976.

45.Hamman S.D. The viscosity of water under shock compression. J. Appl. Phys. 1969. V.40.P.913.

46.Сахаров А.Д., Зайдель Р.М., Минеев В.Н., Олейник А.Т. Экспериментальное исследование устойчивости ударной волны и механических свойств вещества при высоких давлениях и температурах. ДАН СССР. 1964. Т.159. №5. С.1019.

47.Altshuler L.V. Viscosity of water and glucerin behind a shock wave front. Shock compression of condensed matter. Ed. Schmidt S.C., Dick R.D., Forbes J.W. and Tasker D.G. Elsevier science publ. 1992. 48.Medvedev A.B. Calculation of the thermodynamic parameters and the degree of ionization of argon at sonoluminescense. Physics of atomic nuclei.2015.V.78.P.1435-1439.

49. Zener C. Proc. Roy. Soc. (A), V.145, P.523, 1934.

50. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников В.Л. Физика полупроводников. М: Наука. 1977.

51. Fernando Bresme, Anders Lervik, Dick Bedeaux and Signe Kjelstrup. Water Polarization under Thermal Gradients // Physical Review Letters, 101, 020602 (2008).

52. Alpha A. Lee.arXiv:1510.06354v2 [cond-mat.stat-mech] 7 Dec 2016.

Сведения об авторах

С.Ю.Седов - ВНИИЭФ, ИТМФ, отдел 6408, старший научный сотрудник, 12.04.1963. В.А.Борисёнок – СарФТИ, доктор физико-математических наук, зам. директора по научной работе, 30.07.47