

## ВЛАСТИВОСТІ ПЛИНУ ДВОРІВНЕВИХ АТОМІВ, ЧАСТИНА З ЯКИХ ПЕРЕБУВАЄ У ЗБУДЖЕНОМУ СТАНІ. КАВІТАЦІЯ

О. В. Держко<sup>1</sup>, В. М. Мигаль<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізики конденсованих систем НАН України,  
вул. Свенціцького, 1, Львів–11, 79011

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
кафедра теоретичної фізики, вул. Драгоманова, 12, Львів, 79005

(Отримано 22 вересня 2006 р.)

Метод функціонала густини застосовано до вивчення властивостей плинду дворівневих атомів, частина з яких перебуває у збудженому стані. Зокрема проаналізовано утворення пари в розтягненій рідині (явище кавітації). Для цього розраховано величину кавітаційного бар'єра (тобто енергетичного бар'єра для утворення бульбашки пари критичного розміру в розтягненій рідині) і досліджено, як на цю величину впливає наявність збуджених атомів.

**Ключові слова:** кавітація, кавітаційний бар'єр, резонансне опромінення, метод функціонала густини.

PACS numbers: 64.70.Fx, 82.65.Dp, 62.60.Nh, 64.60.Qb

Якщо рідину розтягувати, то вона втрачає суцільність: у ній утворюються ділянки, заповнені парою (бульбашки пари). Це явище кавітації, яке досить поширене в природі і вивченню якого присвячено багато праць інженерів, фізиків, хеміків, біологів протягом останнього століття [1,2]. Кавітація включає цілу низку процесів від зародження бульбашки пари до її затраскування.

Предметом нашого дослідження є виникнення кавітації. Ми вивчимо, як відбувається такий процес в однорідній рідині дворівневих атомів, частина з яких перебуває у збудженому (електронному) стані (наприклад, у результаті резонансного опромінення). Наявність збуджених атомів приводить до змін у міжатомних взаємодіях, що своєю чергою впливає на зародкоутворення бульбашки пари в розтягненій рідині.

Слід підкреслити, що ця система є, взагалі кажучи, нерівноважною (кількість атомів у збудженому

стані визначається не рівноважним розподілом, а зовнішніми умовами і є заданим зовнішнім параметром). Проте вона все-таки має рівноважні властивості для заданої концентрації збуджених атомів, бо час встановлення рівноваги за поступальними ступенями вільності набагато менший за тривалість життя збудженого стану. Особливість рівноважних властивостей такої системи зумовлена резонансними взаємодіями, які виникають у системі тотожних різнозбуджених атомів.

Рівноважні властивості плинду атомів, частина з яких збуджена, вивчали різні дослідники протягом останніх кількох десятиліть [3–10]. На основі аналізу внеску далекосяжних резонансних диполь–дипольних взаємодій у другий віряльний коефіцієнт газу атомів, частина з яких перебуває у збудженому стані, можна запропонувати такий функціонал великого термодинамічного потенціалу [10]:

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = F_{CS}[\rho(\mathbf{r})] - \frac{6\sigma^3 a(c_1, T)}{\pi} \int_{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \geq 2\sigma} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^6} - \mu \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1). \quad (1)$$

Тут

$$F_{CS}[\rho(\mathbf{r})] = kT \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) \left( \ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r}_1)) + \frac{-1 + 6v\rho(\mathbf{r}_1) - 4v^2\rho^2(\mathbf{r}_1)}{(1 - v\rho(\mathbf{r}_1))^2} \right) \quad (2)$$

є функціоналом вільної енергії Гельмгольца, який ураховує короткосяжне відштовхування атомів у локальному наближенні Карнагана–Старлінга,  $\Lambda$  — довжина теплової хвилі де Бройля атома,  $v = 4\pi\sigma^3/3$ , а  $\sigma$  — радіус атома. Далі, другий доданок у (1) враховує далекосяжну взаємодію в системі атомів, частина з яких перебуває у збудженому стані; при цьому

$$a(c_1, T) = \frac{1}{32} a^2 v (E_1 - E_0) \left( c_0 - c_1 + 2c_0 c_1 \frac{E_1 - E_0}{kT} \right), \quad (3)$$

$c_0$  і  $c_1 = 1 - c_0$  — концентрації атомів в основному та збудженому станах,  $a = (d^2/\sigma^3) / (E_1 - E_0)$  — безрозмірний параметр, що характеризує дворівневий атом,  $d$  — величина електричного дипольного моменту переходу між основним і збудженим станами атома, а  $E_1 - E_0$  — енергія збудження атома. Нарешті  $\mu$  у (1) є хемічним потенціалом атомів.

У методі функціонала густини [11] шукають такий профіль густини  $\rho(\mathbf{r})$ , який мінімізує функціонал (1). Для цього слід розв'язати щодо  $\rho(\mathbf{r})$  таке рівняння:

$$kT \ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r}_1)) + kT \frac{8v\rho(\mathbf{r}_1) - 9v^2\rho^2(\mathbf{r}_1) + 3v^3\rho^3(\mathbf{r}_1)}{(1 - v\rho(\mathbf{r}_1))^3} - \frac{12\sigma^3 a(c_1, T)}{\pi} \int_{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \geq 2\sigma} d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^6} - \mu = 0. \quad (4)$$

Значення функціонала густини для профілю густини  $\rho(\mathbf{r})$ , що задовольняє рівняння (4) і є значенням великого термодинамічного потенціалу системи  $\Omega(T, \mu, V)$ .

У безрозмірній формі функціонал великого термодинамічного потенціалу (1) і рівняння для рівноважної густини (4) мають вигляд

$$\begin{aligned} \frac{\Omega[\rho(\mathbf{r})]}{E_1 - E_0} &= \frac{3\tau}{4\pi} \int d\rho_1 \eta(\rho_1) \left( \ln \left( \frac{\Lambda^3}{v} \eta(\rho_1) \right) + \frac{-1 + 6\eta(\rho_1) - 4\eta^2(\rho_1)}{(1 - \eta(\rho_1))^2} \right) \\ &\quad - \frac{9\alpha(c_1, \tau)}{2\pi^2} \int_{|\rho_1 - \rho_2| \geq 2} d\rho_1 d\rho_2 \frac{\eta(\rho_1)\eta(\rho_2)}{|\rho_1 - \rho_2|^6} - \frac{3\mu}{4\pi(E_1 - E_0)} \int d\rho_1 \eta(\rho_1); \quad (5) \\ \alpha(c_1, \tau) &= \frac{a^2}{32} \left( c_0 - c_1 + \frac{2c_0c_1}{\tau} \right) \end{aligned}$$

і

$$\begin{aligned} \tau \ln \left( \frac{\Lambda^3}{v} \eta(\rho_1) \right) + \tau \frac{8\eta(\rho_1) - 9\eta^2(\rho_1) + 3\eta^3(\rho_1)}{(1 - \eta(\rho_1))^3} \\ - \frac{12\alpha(c_1, \tau)}{\pi} \int_{|\rho_1 - \rho_2| \geq 2} d\rho_2 \frac{\eta(\rho_2)}{|\rho_1 - \rho_2|^6} - \frac{\mu}{E_1 - E_0} = 0 \quad (6) \end{aligned}$$

відповідно; тут  $\eta = v\rho$  є безрозмірною густиною. Параметр  $a$  є єдиним параметром, що характеризує дворівневий атом; для простоти далі покладемо  $a = 1$ . Ми також покладемо без утрати загальності  $\Lambda^3/v = 1$ . Окрім випадку, коли всі атоми перебувають в основному стані, тобто  $c_1 = 0$ , розглядатимемо також випадок, коли частина атомів перебуває у збудженому стані; при цьому для конкретності братимемо  $c_1 = 0.00006$  (0.006% атомів перебуває у збудженому стані).

Мікроскопічний підхід до вивчення кавітації з використанням методу функціонала густини розвинув Д. Окстобі [12]. Методику розрахунків для функціоналів типу (1) докладно описано в наших попередніх працях [10, 13] (порівняймо формули (1) і (4) з формулами (2.26) і (2.27) зі статті О. В. Держка, В. М. Мигалья, Журн. фіз. досл. **1**, 402 (1997)). Тому далі наведемо лише результати обчислень на основі (5) і (6), не вдаючись у деталі розрахунків, які можна знайти у працях [10, 11, 13].

Почнімо з фазової діаграми пара-рідина (деталі

див. у наших попередніх статтях [10]). На рис. 1 (рис. 2) наведено дві ізотерми в області великих густин: обидві стосуються температури  $\tau = 0.8\tau_c(0) \approx 0.00235822$  ( $\tau = 0.6\tau_c(0) \approx 0.00176866$ ), але різних концентрацій збуджених атомів  $c_1 = 0$  (жирна крива) і  $c_1 = 0.00006$  (тонка крива). Рівняння стану, яке дає такі результати, впливає з (5), (6), коли  $\eta(\rho) = \eta$ . Горизонтальні ділянки ізотерм збудовані за правилом Максвелла. Крайні точки цих горизонтальних ділянок визначають криву співіснування двох фаз пари й рідини (бінодаль), а мінімум/максимум ізотерми — спінодаль. Рис. 1 і рис. 2 дають уявлення про зміни фазової діаграми з появою збуджених атомів у області великих густин. Нас цікавитимуть далі макроскопічні властивості плин у існуванні двох фаз плин у рідини та пари в області великих густин.

Для знаходження кавітаційного бар'єра в межах теорії, що використовує капілярне наближення, потрібно знати коефіцієнт поверхневого натягу. Розглядаючи неоднорідний плин у циліндричній посудині при  $T < T_c$  у вигляді двох фаз у рівновазі

з плоскою міжфазною поверхнею при тиску  $p_0(T)$  і значенні хемічного потенціалу  $\mu_0(T)$  і знаходячи залежний від висоти розв'язок  $\rho(z)$  рівняння для рівноважної густини, визначаємо коефіцієнт поверхневого натягу  $\gamma$  (див. [10]) Зокрема, для безрозмірного коефіцієнта поверхневого натягу  $\Gamma = \gamma\sigma^2/(E_1 - E_0)$  маємо  $\Gamma \approx 0.00037372$  і  $\Gamma \approx 0.00051195$  при  $c_1 = 0$  і  $c_1 = 0.00006$ , якщо  $\tau = 0.8\tau_c(0)$ . Якщо  $\tau = 0.6\tau_c(0)$ , то маємо  $\Gamma \approx 0.00106899$  при  $c_1 = 0$  і  $\Gamma \approx 0.00131544$  при  $c_1 = 0.00006$ . Знаючи коефіцієнт

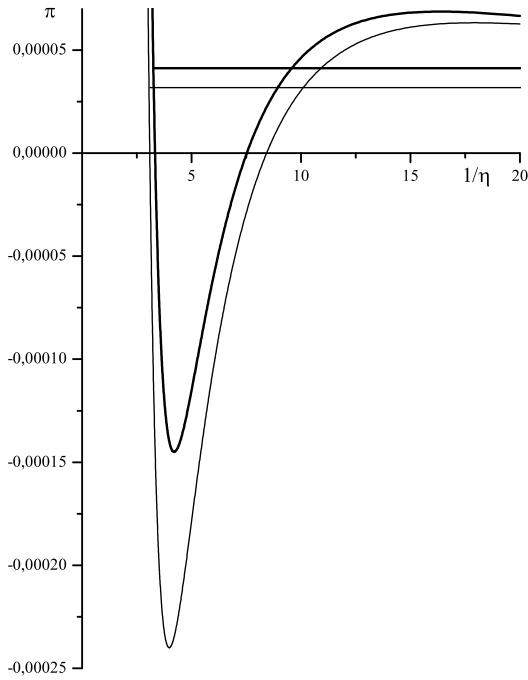


Рис. 1. Ізотерми  $\pi(1/\eta)$  при  $\tau = 0.8\tau_c(0)$ . Жирні криві відповідають  $c_1 = 0$ , а тонкі криві відповідають  $c_1 = 0.00006$  ( $= 0.006\%$ ). Ліва кінцева точка горизонтальної ділянки ізотерми (їй відповідає тиск  $\pi_0(\tau)$ ) дає густину рідини  $\eta_l$ . Права кінцева точка горизонтальної ділянки ізотерми (вона є поза межами вибраних тут значень густини) дає густину пари  $\eta_v$ .

поверхневого натягу, можна обчислити енергію, необхідну для утворення бульбашки пари критичного розміру (з радіусом Томсона) у розтягненій рідині, тобто кавітаційний бар'єр для фазового переходу рідини в пару, скориставшись капілярним наближенням [11–13]. У результаті матимемо

$$A^{cl} = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta p)^2}; \quad (7)$$

тут  $\Delta p = p - p_0(T) < 0$ ,  $p$  є тиском (метастабільної) розтягнутої рідини, а  $p_0(T)$  є значенням рівноважного тиску при температурі  $T$ . Результати розрахунку на основі (7) наведено на рис. 3 і рис. 4 (штрихові лінії).

Нарешті перейдімо до мікроскопічного розгляду в методі функціонала густини для двох фаз, що не перебувають у рівновазі. А саме, розглянемо метастабільну розтягнену рідину у сферичній посудині радіусом  $\mathcal{R}$  при температурі  $T < T_c$  і тиску  $p = p_0(T) + \Delta p < p_0(T)$ . Припустімо, що в центрі посудини є сферична крапля пари, і проаналізуємо профіль густини та значення великого термодинамічного потенціалу цього двофазного плинину. Цей аналіз дає змогу на основі значення великого термодинамічного потенціалу такого метастабільного двофазного плинину  $\Omega(T, \mu, V)$  обчислити кавітаційний бар'єр для фазового переходу рідини в пару

$$A = \Omega(T, \mu, V) - \left(-p\frac{4}{3}\pi\mathcal{R}^3\right). \quad (8)$$

Результати розрахунку на основі (8) наведено на рис. 3 і рис. 4 (суцільні лінії).

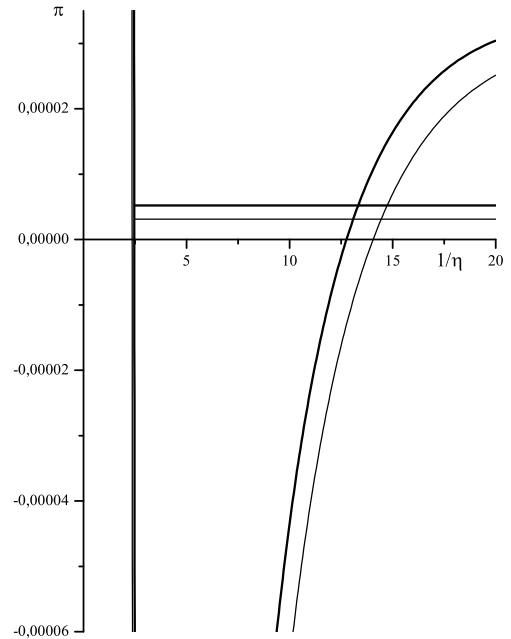


Рис. 2. Те саме, що на рис. 1, для нижчої температури  $\tau = 0.6\tau_c(0)$ .

Типове обчислення виглядає так. Візьмімо, наприклад,  $\tau = 0.8\tau_c(0) \approx 0.00235822$  і  $c_1 = 0$ . При таких значеннях параметрів рівноважне значення тиску є  $\pi_0(0.8\tau_c(0), c_1 = 0) \approx 0.00004118$ , а рівноважне значення хемічного потенціалу є  $\mu_0(0.8\tau_c(0), c_1 = 0)/(E_1 - E_0) \approx -0.00996108$  (рівноважне значення густин  $\eta_l \approx 0.30719568$  і  $\eta_v \approx 0.02172324$ ). Зменшимо тепер хемічний потенціал на  $0.0002$ , тобто покладемо значення хемічного потенціалу рівним  $-0.00996108 - 0.0002$ . Для однорідного плинину з температурою  $\tau = 0.8\tau_c(0) \approx 0.00235822$  це нове значення хемічного потенціалу відповідає густині  $\eta \approx 0.29652860$  ( $1/\eta \approx 3.372356$ ) і тискові  $\pi \approx -0.00001923$ . У так розтяг-

неній метастабільній рідині кавітаційний бар'єр можна обчислити згідно з (7); його величина є  $A^{cl}/kT = \alpha^{cl}/\tau \approx 187.6280$ . У методі ж функціонала густини слід знайти спочатку профіль густини, який відповідає бульбашці пари в розтягненій рідині, і знайти відповідне йому значення великого термодинамічного потенціалу, яке і є значенням  $\Omega(T, \mu, V)$  у формулі (8) (див. [12, 13]). Для цього розв'язуємо рівняння для профілю густини ітераціями, починаючи зі сходинкоподібного профілю з радіусом бульбашки пари  $r^{(0)}/2\sigma = 12.81$  (для цих значень термодинамічних параметрів). У результаті знаходимо "стійке" значення великого термодинамічного потенціалу "на полиці", і згідно з (8)  $A/kT = \alpha/\tau \approx 187.21$ . Так знайдено дві точки  $A/kT = \alpha/\tau$  для значення  $1/\eta \approx 3.372356$  на кривих 1 і 2 на рис. 3. Описані обчислення повторюємо для інших значень  $1/\eta$ , змінюючи значення хемічного потенціалу.

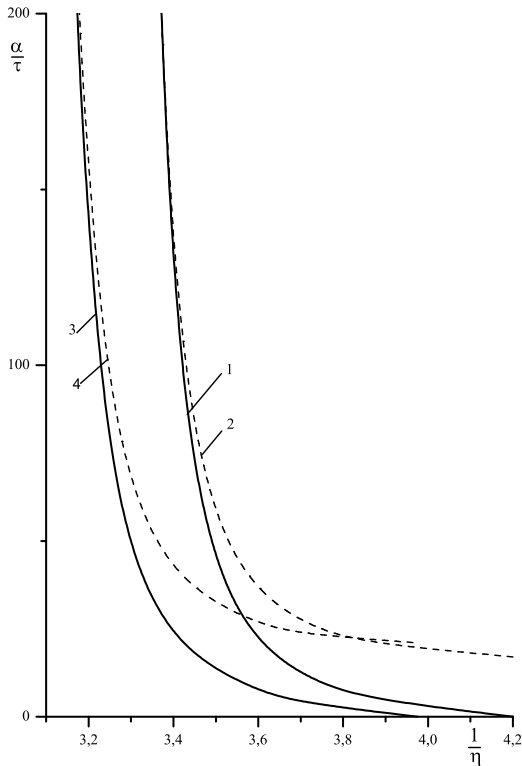


Рис. 3. Залежність кавітаційного бар'єра для фазового переходу рідини в пару при температурі  $\tau = 0.8\tau_c(0)$  для двох концентрацій  $c_1 = 0$  (криві 1 і 2) та  $c_1 = 0.00006$  (криві 3 і 4). Криві 2 та 4 отримані на основі (7). Криві 1 та 3 одержані мікроскопічним методом розрахунку кавітаційного бар'єра на основі (8).

Далі, нехай є плин при цій ж температурі  $\tau = 0.8\tau_c(0) \approx 0.00235822$ , але  $c_1 = 0.00006$ . Знайдемо величину кавітаційного бар'єра як функцію густини в такому плинні. Рівноважне значення тиску є  $\pi_0(0.8\tau_c(0), c_1 = 0.00006) \approx 0.00003179$ , рівноважне значення хемічного потенціалу є  $\mu_0(0.8\tau_c(0), c_1 =$

$0.00006)/(E_1 - E_0) \approx -0.01049448$ , рівноважне значення густин  $\eta_l \approx 0.32745048462651$  і  $\eta_v \approx 0.01596816659482$ . Зменшимо хемічний потенціал на 0.0004, тобто покладемо значення хемічного потенціалу рівним  $-0.01049448 - 0.0004$ . Для однорідного плину з температурою  $\tau = 0.8\tau_c(0) \approx 0.00235822$  це нове значення хемічного потенціалу відповідає густині  $\eta \approx 0.30947924$  ( $1/\eta \approx 3.231235$ ) і тискові  $\pi \approx -0.00009580$ . Величина кавітаційного бар'єра в так розтягненій метастабільній рідині, згідно з (7), є  $A^{cl}/kT = \alpha^{cl}/\tau \approx 106.1327$ . У методі функціонала густини, почавши зі сходинкоподібного профілю з радіусом бульбашки пари  $r^{(0)}/2\sigma = 7.893$  (для цих значень термодинамічних параметрів), знаходимо, згідно з (8),  $A/kT = \alpha/\tau \approx 88.5388$ . Так знайдено дві точки  $A/kT = \alpha/\tau$  для  $1/\eta \approx 3.231235$  на кривих 3 і 4 на рис. 3. Такі ж обчислення повторюємо для інших значень  $1/\eta$ , змінюючи значення хемічного потенціалу.

Результати описаних обчислень для нижчої температури  $\tau = 0.6\tau_c(0)$  зображено на рис. 4.

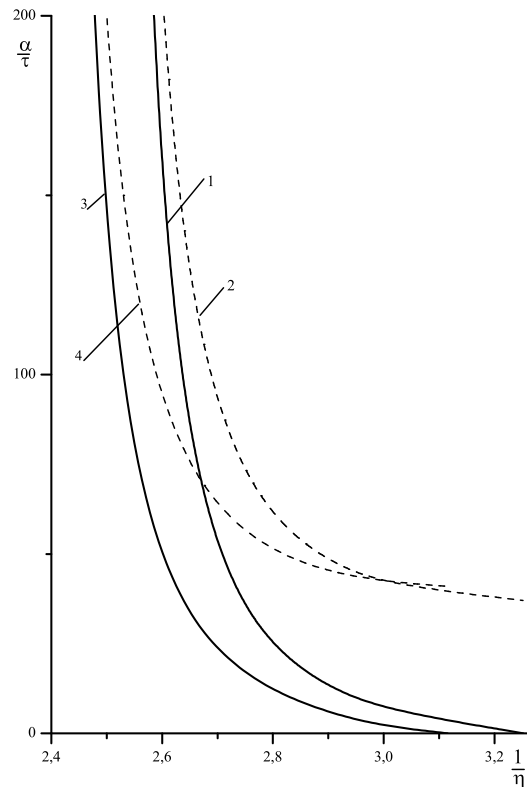


Рис. 4. Те саме, що на рис. 3, для нижчої температури  $\tau = 0.6\tau_c(0)$ .

Перейдімо до обговорення отриманих результатів. Нагадаємо, що ймовірність флюктуації, у результаті якої в розтягненій рідині утворюється бульбашка пари критичного розміру, пропорційна  $\exp(-A/kT)$ , де  $A$  — величина кавітаційного бар'єра для рідини у цих умовах. На рис. 3 і рис. 4 показано концентраційну

залежність кавітаційного бар'єра для фазового переходу рідини у пару для двох температур  $\tau = 0.8\tau_c(0)$  (рис. 3) та  $\tau = 0.6\tau_c(0)$  (рис. 4). При цьому показано як результати, отримані в межах капілярного наближення (7) (штрихові криві), так і результати, одержані методом функціонала густини (8) (суцільні криві). Капілярне наближення переоцінює значення кавітаційного бар'єра: при наближенні до спінодалі він мав би обернутися в нуль.

Висновок, який можна зробити з наведених результатів, полягає в тому, що для заданої температури значення кавітаційного бар'єра в рідині зі збудженими атомами є меншим, аніж у рідині без збуджених атомів.

Розвинуту схему статистико-механічних обчислень можна використати для мікроскопічного аналізу зміни стійкості рідини щодо кавітації в умовах, коли можливе збудження атомів (молекул).

- 
- [1] И. Пирсол, *Кавитация* (Мир, Москва, 1975).  
 [2] Р. Кнэпп, Дж. Дейли, Ф. Хэммит, *Кавитация* (Мир, Москва, 1974).  
 [3] В. Н. Мальнев, С. И. Пекар, Журн. эксп. теор. физ. **51**, 1811 (1966);  
 В. Н. Мальнев, Журн. эксп. теор. физ. **56**, 1325 (1969);  
 В. Н. Мальнев, С. И. Пекар, Журн. эксп. теор. физ. **58**, 1113 (1970).  
 [4] Ю. А. Вдовин, Журн. эксп. теор. физ. **54**, 445 (1968).  
 [5] С. М. Борцайкин, Л. П. Кудрин, В. М. Новиков, Журн. эксп. теор. физ. **60**, 83 (1971).  
 [6] Т. М. Махвиладзе, М. Е. Сарычев, Журн. эксп. теор. физ. **71**, 1592 (1976).  
 [7] I. R. Yukhnovskii, O. V. Derzhko, R. R. Levitskii, Physica A **203**, 381 (1994);  
 O. Derzhko, R. Levitskii, O. Chernyavskii, Condens. Matter Phys. (Lviv) **6**, 35 (1995).  
 [8] A. Ishikawa, T. Ogawa, V. I. Sugakov, Phys. Rev. B **64**, 144301 (2001);  
 A. Ishikawa, T. Ogawa, Phys. Rev. E **65**, 026131 (2002).  
 [9] V. N. Malnev, R. A. Naryshkin, Ukr. J. Phys. **50**, 333 (2005).  
 [10] О. В. Держко, В. М. Мигаль, Журн. фіз. досл. **9**, 156 (2005);  
 O. Derzhko, V. Myhal, Condens. Matter Phys. (Lviv) **9**, 703 (2006).  
 [11] R. Evans, Adv. Phys. **28**, 143 (1979);  
 Дж. Роулинсон, Б. Уидом, *Молекулярная теория капиллярности* (Мир, Москва, 1986);  
*Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, edited by D. Henderson (Marcel Dekker, New York, 1992);  
 О. В. Держко, В. М. Мигаль, *Вибрані питання теорії неоднорідних класичних плиннів: Текст лекцій* (ЛДУ імені Івана Франка, Львів, 1999).  
 [12] D. W. Oxtoby, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 7627 (1992).  
 [13] О. В. Держко, В. М. Мигаль, Журн. фіз. досл. **1**, 402 (1997);  
 О. В. Держко, В. М. Мигаль, Журн. фіз. досл. **2**, 339 (1998);  
 О. В. Держко, В. М. Мигаль, Журн. фіз. досл. **4**, 424 (2000);  
 O. V. Derzhko, V. M. Myhal, J. Mol. Liq. **92**, 15 (2001).

**THE PROPERTIES OF A FLUID OF TWO-LEVEL ATOMS,  
 A PART OF WHICH IS EXCITED. CAVITATION**

O. V. Derzhko<sup>1</sup>, V. M. Myhal<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
 1 Svientsitskii St., Lviv, UA-79011, Ukraine*

<sup>2</sup>*The Ivan Franko National University of Lviv, Department for Theoretical Physics,  
 12 Drahomanov St., UA-79005, Ukraine*

The density functional approach has been applied to the study of the properties of a fluid of two-level atoms, a part of which is excited. In particular, a process of the appearance of vapour in the extended liquid (cavitation) has been analyzed. For this purpose, a value of the cavitation barrier (i. e. the energy barrier for the appearance of a bubble of the critical size in the extended liquid) has been calculated and the influence of the excited atoms on this quantity has been examined.