

## Оценка времени накопления электромагнитной энергии в капле воды при ее облучении лазерным излучением инфракрасного диапазона

© В.И. Тригуб

(Поступило в Редакцию 30 октября 2008 г. В окончательной редакции 18 марта 2009 г.)

Получено численное значение времени накопления электромагнитной энергии в капле воды при ее облучении лазерным излучением инфракрасного диапазона с учетом энергии взаимодействия между молекулами воды и оптических характеристик капли воды. Вычисленное значение времени накопления электромагнитной энергии хорошо согласуется с экспериментальным.

Актуальность лазерного нагрева и испарения частиц, диспергированных в газе, обусловлена в первую очередь высокой эффективностью нагрева частиц по сравнению с другими источниками нагрева. Кроме того, лазерный нагрев частиц происходит без нагрева газовой фазы, в которой они диспергированы. Это уникальное свойство лазерных источников делает их практически незаменимыми в современных технологиях, где необходимо создавать парогазовые среды с заданными свойствами. Интерес к проблеме лазерного нагрева дисперсных систем возник практически с момента появления лазеров. Однако из-за первоначально низкого КПД лазеров подобные технологии не могли быть эффективными, так как даже высокий КПД нагрева частиц лазерным излучением при низком КПД лазеров не приводит к повышению общей эффективности процесса нагрева.

Актуальность лазерного нагрева и испарения частиц, диспергированных в газе, обусловлена не только современной возможностью повышения эффективности уже существующих технологий (из-за более высокого КПД лазеров), но и открывающейся перспективой повышения КПД нагрева частиц. Последнее зависит от степени понимания физики нагрева и испарения частиц. С практической точки зрения, представляет интерес рассмотрение лазерного нагрева и испарения оптически прозрачных сферических частиц, диспергированных в газе. В соответствии с экспериментальной работой [1], такие частицы представляют собой сферические резонаторы с очень высокой добротностью. Однако ни в одной из работ по лазерному нагреву и испарению частиц, диспергированных в газе, исследования подобных частиц с учетом этого факта не проводились.

В экспериментальной работе [2] было показано, что капля воды при облучении ее высокоинтенсивным светом накапливает электромагнитную энергию. В работе [3] было показано, что аккумуляция электромагнитной энергии каплей воды [2] и оптически прозрачной сферической частицей [1] схожа. Следовательно, изучение аккумуляции электромагнитной энергии каплей воды поможет понять физику накопления электромагнитной энергии оптически прозрачной сферической частицей, ее нагрев и испарение. Это может способствовать созданию дисперсных сред из сферических, оптически

прозрачных частиц, обладающих высоким КПД лазерного нагрева.

Эксперименты на каплях воды менее затратны, чем на частицах, но выделение из них общих результатов и распространение их на сферические частицы требуют хорошего знания особенностей накопления электромагнитной энергии и нагрева каплей воды с учетом их молекулярной структуры. Следует отметить также, что лазерный нагрев и испарение каплей воды представляют самостоятельный интерес как с прикладной, так и с научной точки зрения.

Как выяснилось [3], физика нагрева и испарения каплей воды еще не совсем ясна. Аккумуляция электромагнитной энергии каплей воды, приводящая к дальнейшему ее нагреву и испарению, не может быть понята без осмысления поведения молекул воды в электрическом поле напряженности, сравнимым с внутриатомным. Поскольку теоретических работ, позволяющих разъяснить эту проблему, нет, теоретические исследования, приведенные в настоящей работе, посвящены именно этой теме.

Для оценки времени накопления электромагнитной энергии в капле воды при ее облучении лазерным инфракрасным излучением необходимо проанализировать поведение молекул воды в электрическом поле напряженности, сравнимым с внутриатомным, поскольку именно величина напряженности поля способствует снижению потенциального барьера для электронов, связанных с атомом. Поведение молекулы воды в электрическом поле определяется ее строением [4]. Молекула  $H_2O$  отличается сложным распределением электронной плотности. Характеристики этой молекулы определяются в основном гибридизацией атома O [4]. Две гибридные орбитали образуют ковалентную связь с атомами H, а на двух других расположены неподеленные электронные пары атома O, которые оказывают влияние на суммарный дипольный момент молекулы  $H_2O$  и участвуют в образовании водородной связи. Следует отметить, что если контролируются какие-либо силы, то всегда речь идет о радиусе их действия. В настоящее время общепринято, что радиус действия водородной связи составляет  $\sim 3\chi$  ( $\chi \sim 10^{-10}$  m) [4].

Поскольку водородная связь в значительной мере образуется за счет электростатического взаимодействия,

благодаря которому положительные и отрицательные заряды одной молекулы притягиваются к отрицательным и положительным зарядам другой молекулы, то целесообразно оценить величину напряженности электрического поля двух диполей (молекул воды), сблизившихся на расстояние  $\sim 3 \cdot 10^{-10}$  м, соответствующее длине водородной связи [4].

Для удобства расчетов введем масштаб:  $\chi \sim 10^{-10}$  м, тогда длину водородной связи можно записать как  $\sim 3\chi$ . Учитывая, что поле в каждой точке пространства будет представлять собой суперпозицию полей, создаваемых точечными зарядами, получим формулу

$$E = 6p\chi/4\pi\epsilon_0[(3\chi)^2 - (\chi/2)^2]^2, \quad (1)$$

где  $(1/\epsilon_0) = 4\pi \cdot 9 \cdot 10^9$  F/m,  $p = 1.86 \cdot 10^{-29}$  C · м — дипольный момент молекулы воды [4].

Подставив численные значения в (1), получим  $E \sim 10^{10}$  V/m. Эта величина электрического поля достаточна для миграции протона от одной молекулы воды к другой, поскольку напряженность электрического поля сравнима с напряженностью внутриатомного поля, определяющего силы связи электрона с ядром в атоме [5], что неизбежно приводит к отрыву протона, который устремляется к ближайшей молекуле воды путем туннелирования через потенциальный барьер, имеющий место между молекулами воды [4]. Оценим величину потенциального барьера, который необходимо преодолеть протону. Для этого запишем уравнение Шредингера с учетом следующих правил Бернала—Фаулера [6]:

а) одной водородной связи должен соответствовать только один протон (совершенство водородных связей);

б) каждый атом кислорода связан с четырьмя атомами водорода, находящимися на линиях, соединяющих этот атом с соседними атомами кислорода;

в) электрический дипольный момент может образовываться, только если оба атома водорода примыкают к кислороду с одной и той же стороны.

С учетом вышеперечисленных правил Бернала—Фаулера можно рассмотреть одномерный случай уравнения Шредингера [7] для оценки возможности туннелирования протона:

$$(\nu^2\psi/\nu x^2) = -(8\pi^2m/h^2)[\epsilon - W(x)]\psi, \quad (2)$$

где  $\epsilon$  — полная энергия протона,  $W$  — потенциальная энергия (барьер),  $h$  — постоянная Планка,  $m$  — масса протона,  $\psi$  — волновая функция.

Для исследования эффекта туннелирования протона предположим, что барьер прямоугольный, а его высота  $W_0 \gg \epsilon$ . Такое приближение оправдано, поскольку наша теория — качественная. Тогда уравнение (2) переписывается как

$$(\nu^2\psi/\nu x^2) = (8\pi^2m/h^2)W_0\psi. \quad (3)$$

Решение уравнения (3) будет иметь вид

$$\psi = \psi_0 \exp[-(2mW_0)^{1/2}(2\pi x/h)]. \quad (4)$$

Используя функцию (4), оценим мнимый импульс внутри барьера:

$$p = -(h/2\pi) \left[ \int \psi(\nu\psi/\nu x) dx / \int \psi^2 dx \right] = (2mW_0)^{1/2}, \quad (5)$$

где интегрирование проводилось в интервале от нуля до  $\chi$ .

С учетом (5) и (4) решение уравнения (3) может быть записано как

$$\psi = \psi_0 \exp(-2\pi p x/h). \quad (6)$$

Амплитуда  $\psi_0$  функции (6) может быть найдена из условия нормировки при интегрировании в интервале от нуля до бесконечности:

$$\int \psi^2 dx = 1. \quad (7)$$

После интегрирования (7) получим

$$\psi_0^2 = 1. \quad (8)$$

Вероятность прохождения протона через потенциальный барьер шириной  $\chi$  запишется как

$$w_1 = \int \psi^2 dx \quad (9)$$

при интегрировании в интервале от  $\chi$  до бесконечности.

Из (9), с учетом (8), получим

$$w_1 = \exp(-4\pi p \chi/h). \quad (10)$$

Для численной оценки  $W_0$  воспользуемся формулой де Бройля [7]

$$\lambda = (h/p). \quad (11)$$

Поскольку протон может преодолеть барьер только при условии, что длина волны де Бройля превышает ширину барьера (или равна ширине барьера)  $\chi$ , то с учетом этого условия, а также с учетом формул (5) и (11) получим

$$W_0 = (h^2/2m\chi^2) = 1.3 \cdot 10^{-20} \text{ J } (\sim 0.1 \text{ eV}).$$

Однако этот результат справедлив, если барьер прямоугольный. В реальном случае барьер сужен к верху, поэтому его численное значение может доходить до 0.2 eV [4]. Далее в расчетах будет использоваться это значение.

Как уже было отмечено выше, при сближении диполей (молекул воды) на расстояние, равное радиусу действия водородной связи ( $3\chi$ ), напряженность электрического поля двух диполей составляет  $\sim 10^{10}$  V/m. Это электрическое поле будет снижать величину барьера [7]. Оценим величину напряженности электрического поля, позволяющую снизить барьер  $W_0$  на четверть (т.е. на величину, благоприятную для туннелирования протона):

$$E_0 = (3W_0/4e\chi) = 1.5 \cdot 10^9 \text{ V/m}. \quad (12)$$

Необходимо также отметить, что приближение протона к ядру атома кислорода приводит к увеличению по абсолютной величине отрицательной по знаку потенциальной энергии, пропорциональной  $1/\chi$  (где  $\chi$  — расстояние между зарядами), но одновременно, согласно принципу неопределенности Гейзенберга [7], растет импульс протона как  $1/\chi$ , т.е. кинетическая энергия протона растет по закону  $1/\chi^2$ . Следовательно, на некотором минимальном расстоянии  $\chi$  протона от ядра атома кислорода полная энергия протона принимает минимальное значение [8]. Иными словами, на линии, соединяющей два атома кислорода (принадлежащих разным молекулам воды), протон имеет два устойчивых равновесных положения, в одном из которых он находится на расстоянии  $\sim \chi$ , а в другом на расстоянии  $\sim 2\chi$  от своего атома кислорода [4].

Поскольку длина водородной связи, как уже указывалось выше,  $\sim 3\chi$ , то расстояние между устойчивыми состояниями протона в водородной связи составляет  $\sim \chi$ . Таким образом, потенциальная энергия протона для случая водородной связи имеет вид кривой с двумя минимумами, отвечающими двум возможным равновесным положениям протона. Поэтому перезарядка диполей (молекул воды) обусловлена изменением положения ковалентной и водородной связи молекул воды после туннелирования протона сквозь потенциальный барьер, ширина которого составляет  $\sim \chi$ .

Предложенная модель согласуется с общими представлениями о водородной связи [4], а также согласуется с правилами Бернала–Фаулера.

Пусть два диполя с дипольными моментами  $\xi_1 = ed_1$  и  $\xi_2 = ed_2$  находятся друг от друга на расстоянии  $R$ , причем  $R > d_1, d_2$ . Тогда энергия взаимодействия диполей может быть записана как

$$U = \sum U_j, \quad (13)$$

где  $j = 1, \dots, 6$ ,  $U_j = (s_j e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_j)$ , сигнатура кулоновского взаимодействия:  $s_j = \{1; 1; -1; -1; -1; -1\}$ ,  $r_j = \{R, R + d_2 - d_1, R + d_2, R - d_1, d_1, d_2\}$ .

Однако формула (13) не годится для описания взаимодействия двух молекул воды как диполей, поскольку в ней не учтена возможность туннелирования протонов. Действительно, если положение зарядов в процессе взаимодействия меняется случайным образом, то энергию их взаимодействия необходимо записать в виде математического ожидания [9]. Кроме того, следует также учесть, что перескок протона в сторону соседней молекулы воды возможен, если эту молекулу покинет протон.

Поскольку масса атома кислорода намного превышает массу протона, а время перескока протона мало ( $10^{-12} - 10^{-13}$ ) s [4], то можно считать, что в процессе перескока протона из одного устойчивого состояния в другое расстояние между атомами кислорода соседних молекул воды не изменяется. Протон в водородной связи не локализован, а как бы „размазан“ в пространстве

между кислородными атомами, поскольку вероятность его нахождения вблизи каждого атома кислорода одинакова, т.е. вероятность нахождения протона в одном из двух равновероятных состояний равна  $1/2$  [9].

Все вышесказанное позволяет преобразовать формулу (13) к виду [9]:

$$U_0 = \sum w_j U_j, \quad (14)$$

где  $j = 1 \dots 6$ ,  $U_j = s_j e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_j$ ,  $w_j = w_{1j} w_{2j}$  — вероятность нахождения протона между двумя атомами кислорода [9],  $w_{1j} = \{1; (1/2)(1/2); 1/2; 1/2; 1/2; 1/2\}$  — вероятность нахождения заряженных частиц в устойчивых состояниях (для протона — это два равновероятных состояния, а для кислорода — одно),  $w_{2j} = \exp(-4\pi p\chi/h)$  — вероятность туннелирования протона сквозь потенциальный барьер (10). Использование формулы (10) в (14) оправдано в квазиклассическом приближении [7]. Сигнатура кулоновского взаимодействия  $s_j = \{1; 1; -1; -1; -1; -1\}$  в (14) осталась прежней, как и в (13). Кроме того, в формуле (14) учтено, применительно к молекулам воды, следующее:  $r_j = \{R = 3\chi, R - l - d_1 = \chi, R - l = 2\chi, R - d_1 = 2\chi, d_1 = \chi, l = \chi\}$ . Также учтено при получении (14), что  $d_2$  стремится к бесконечности при уходе протона от соседней молекулы воды.

Оценим величину водородной связи по формуле (14). После проведения операции суммирования и учета значений вероятностей формула (14) примет следующий вид:

$$U_0 = (e^2 / 4\pi\epsilon_0) \{ (1/3\chi) - [5 \exp(-\delta) / 4\chi] \}, \quad (15)$$

где  $\delta = (4\pi p\chi/h)$ .

Из (2), с учетом условия (12), получим [7]:

$$p = (1/2)(2mW_0)^{1/2}. \quad (16)$$

Параметр  $\delta$  при учете (16) примет значение, равное единице. Подставив численные значения с учетом (16) в выражение (15), получим

$$U_0 = 3.2 \cdot 10^{-20} \text{ J}. \quad (17)$$

Этот результат хорошо согласуется с экспериментом [10].

Необходимо отметить, что закон сохранения энергии требует учета еще и энергии двух устойчивых состояний протона  $2\Phi_0$ . Однако поскольку величина  $2\Phi_0 = (h^2 / 16m\chi^2) = 1.3 \cdot 10^{-21} \text{ J}$  [8] значительно меньше числового значения  $U_0$ , то ею можно пренебречь.

Известно [4], что молекула воды в жидкой фазе способна соединяться водородными связями с четырьмя ближайшими к ней другими молекулами воды, что обусловлено четырьмя полюсами зарядов в молекуле, расположенных в вершинах тетраэдра: двух отрицательных, созданных избытком электронной плотности в местах расположения неподеленных пар электронов,

и двух положительных, созданных недостатком электронной плотности в областях расположения протонов. С другой стороны, общепринято [4], в соответствии с правилами Бернала—Фаулера, что для водородной связи характерна четкая направленность в пространстве, т.е. если зафиксировать одну молекулу  $\text{H}_2\text{O}$  в некоторой точке пространства и провести вокруг нее гипотетическую сферу, радиус которой равен длине водородной связи  $\rho = 3\chi$ , то лишь в определенных точках этой сферы смогут располагаться другие молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , образующие с исходной молекулой водородную связь. Следовательно, в соответствии с вышесказанным можно записать аналитическое выражение для концентрации водородных связей:

$$\mu = 4/(4\pi\rho^3/3) = (3/\pi\rho^3) = 3.5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}. \quad (18)$$

Из эксперимента, проведенного в работе [2], следует, что испарение капли воды начинается только спустя  $\tau = 0.5 \text{ с}$  с момента начала ее облучения потоком мощности лазерного инфракрасного излучения  $W = 4 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$ . Запишем закон сохранения энергии при испарении капли воды под действием лазерного инфракрасного излучения с учетом формул (17) и (18):

$$\mu U_0 = (W\tau/l_0), \quad (19)$$

где  $l_0$  — толщина приповерхностной области капли, в которой накапливается электромагнитная энергия при облучении капли лазерным излучением.

В работе [11] было показано, что с учетом оптических характеристик сферического диэлектрического резонатора значение  $l_0$  может быть оценено по формуле

$$l_0 = r_0 \{ \text{Arsh}(n) - [(n^2 - 1)^{1/2}/n] \},$$

где  $r_0$  — радиус сферического резонатора,  $n = (n_2/n_1)$ ,  $n_2$  — показатель преломления воды,  $n_1$  — показатель преломления воздуха.

Для  $r_0 = 0.5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$  и  $n_2 = 1.33$ ,  $n_1 = 1$  имеем  $l_0 \sim 200 \mu\text{м}$ .

После подстановки в (19) численных значений параметров  $\mu$ ,  $U_0$ ,  $W$  и  $l_0$  получим значение времени накопления электромагнитного излучения в капле воды при ее облучении лазерным излучением инфракрасного диапазона  $\tau \sim 0.5 \text{ с}$ . Полученное значение хорошо совпадает с экспериментальным [2].

## Список литературы

- [1] Garrett C.G.B., Kaiser W., Bond W.L. // Phys. Rev. 1961. Vol. 124. N 6. P. 1807–1809.
- [2] Рудаш В.К., Бисярин В.П., Ильин Н.М. и др. // Квант. электрон. 1973. Т. 17. N 3. С. 21–26.
- [3] Тригуб В.И. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 4. С. 120–123.
- [4] Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. АН УССР. Институт теоретической физики. Киев: Наукова думка, 1991. 672 с.
- [5] Качмарек Ф. Введение в физику лазеров. М.: Мир, 1981. 540 с.
- [6] Bernal J.D., Fowler R.H. // Chem. Phys. 1933. Vol. 1. N 8. P. 515–548.
- [7] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Наука, 1989. 768 с.
- [8] Базь А.И., Зельдович Я.Б., Переломов А.М. Рассеяние, реакции распада в нерелятивистской квантовой механике. М.: Наука, 1966. 334 с.
- [9] Вентцель Е.С. Теория вероятностей. М.: Наука, 1964. 564 с.
- [10] Коношная Ю.П. Открытия советских ученых. Ч. 2. М.: Московский университет, 1988. 232 с.
- [11] Тригуб В.И. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 2. С. 150–152.