

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ПРОЦЕССЫ НУКЛЕАЦИИ ВО ВНЕШНИХ ПОЛЯХ****АННОТАЦИЯ**

Рассматриваются общие условия равновесия вещества в неоднородном потенциальном поле сил. Если сила на единицу массы зависит от фазового состояния, то возникает индуцированный полем сдвиг фазового равновесия, и тогда на границе раздела при одинаковых температурах давления и химические потенциалы вещества фаз не совпадают, одна из фаз находится в состоянии, которое при отсутствии поля было бы метастабильным. Такое индуцированное полем фазовое равновесие становится невозможным, когда одна из фаз достигает предельного состояния насыщения или перегрева. В этом случае система скачком переходит в новое диспергированное состояние. Показано, что отмеченные выше особенности фазовых равновесий во внешних полях проявляются в различных физических системах и процессах. Это электрический взрыв проводников, электровзрыв микроострий на поверхности катода, разрушение поверхности диэлектриков быстрыми многозарядными ионами; электрическое поле способствует также образованию зародышей конкурирующей фазы в пересыщенном паре и перегретой жидкости, и, наконец, в переменном электрическом поле возможно существование воды и льда при комнатной температуре.

**1. ВВЕДЕНИЕ**

При воздействии внешних полей в жидкостях возникают объемные и поверхностные силы, которые могут оказывать существенное влияние на термодинамическую устойчивость системы, её теплофизические свойства, термодинамику и кинетику фазовых превращений. Ниже рассмотрены общие условия фазовых равновесий в жидкостях во внешних полях и связанные с наличием внешних воздействий особенности фазовых превращений в глубоко переохлажденном жидком водороде, в жидких проводниках с током (электровзрыв проводников), в диэлектрических жидкостях при воздействии электростатических полей и критических явлений в жидкостях в гравитационном поле (гравитационный или гидростатический эффект), а также эффекты кавитации в микромасштабах и изменение свойств межфазных границ раздела жидкость-газ при внешних воздействиях.

**2. ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ЖИДКОСТЯХ ВО ВНЕШНИХ ПОЛЯХ**

Если в изотропных покоящихся жидкостях неоднородности параметра порядка, вызванные создаваемыми внешним полем объемными силами  $\mathbf{f}$  на размерах порядка корреляционной длины, не превышают его средних флуктуаций, химический потенциал вещества не зависит от градиента парамет-

ра порядка, и при постоянной температуре  $T$  в потенциальном поле объемных сил в каждой из фаз при термодинамическом равновесии выполняются условия:

$$\nabla P = \mathbf{f}(\mathbf{r}); \quad (1)$$

$$\mu(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) = \bar{\mu} = \text{const}, \quad (2)$$

где

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int_0^{\mathbf{r}} \mathbf{v} \mathbf{f} d\mathbf{u}. \quad (3)$$

В двухфазной системе условия фазового равновесия получены путем минимизации полного термодинамического потенциала системы по положению границы раздела фаз при условии сохранения полной массы вещества и объема системы при постоянной температуре [1] и содержат, кроме уравнений (1)–(3) для каждой из фаз, условия на границе их раздела при  $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ :

$$\mu_1 [T, P_1(\mathbf{R})] + \varphi_1(\mathbf{R}) = \mu_2 [T, P_2(\mathbf{R})] + \varphi_2(\mathbf{R}) = \bar{\mu}; \quad (4)$$

$$\Delta P_{12}(\mathbf{R}) = P_1(\mathbf{R}) - P_2(\mathbf{R}) = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \pi_{12}(\mathbf{R}); \quad (5)$$

$$\nabla P_1(\mathbf{R}) = \mathbf{f}_1(\mathbf{R}) \quad ; \quad \nabla P_2(\mathbf{R}) = \mathbf{f}_2(\mathbf{R}). \quad (6)$$

Из уравнений (1)–(6) следует, что при наличии внешних полей в условиях термодинамического равновесия и постоянства полного химического потенциала  $\bar{\mu}$  по системе его часть, соответствующая химическому потенциалу вещества  $\mu(P, T)$ , зависит от  $\mathbf{r}$  и на границе раздела фаз, вообще говоря, испытывает скачок:

$$\Delta \mu_{12}(\mathbf{R}) = \varphi_2(\mathbf{R}) - \varphi_1(\mathbf{R}) = \int_0^{\mathbf{R}} (\mathbf{v}_2 \mathbf{f}_2 - \mathbf{v}_1 \mathbf{f}_1) d\mathbf{u}. \quad (7)$$

С учетом (1) интеграл по координатам в (3) можно заменить интегралом по давлениям и привести уравнение (4) к виду, соответствующему условиям фазовых равновесий при неравных давлениях в фазах:

$$\mu_1(T, P_1 + \pi_1) = \mu_2(T, P_2 + \pi_2) = \bar{\mu}, \quad (8)$$

где  $\pi_1$  и  $\pi_2$  определяются из условий

$$-\int_0^{\mathbf{R}} \mathbf{v}_1 \mathbf{f}_1 d\mathbf{u} = \int_{P_1}^{P_1 + \pi_1} \mathbf{v}_1 dP, \quad (9)$$

$$-\int_0^{\mathbf{R}} v_2 \mathbf{f}_2 d\mathbf{u} = \int_{P_2}^{P_2+\pi_2} v_2 dP, \quad (10)$$

или в иной форме

$$\mu_1 [T, P_1(\mathbf{R})] = \mu_2 [T, P_2(\mathbf{R}) + \pi], \quad (11)$$

где  $\pi$  определяется из уравнения

$$\int_{P_1+\Delta P_{12}}^{P_1+\pi} v_2 dP = -\int_0^{\mathbf{R}} (v_2 \mathbf{f}_2 - v_1 \mathbf{f}_2) d\mathbf{u}. \quad (12)$$

В сочетании с уравнением состояния  $v = f(P, T)$  полученные соотношения определяют состояния фаз при фазовых равновесиях, если параметры  $\pi_1$ ,  $\pi_2$  или  $\pi$ , а также  $\pi_{12}$  известны (рис. 1).

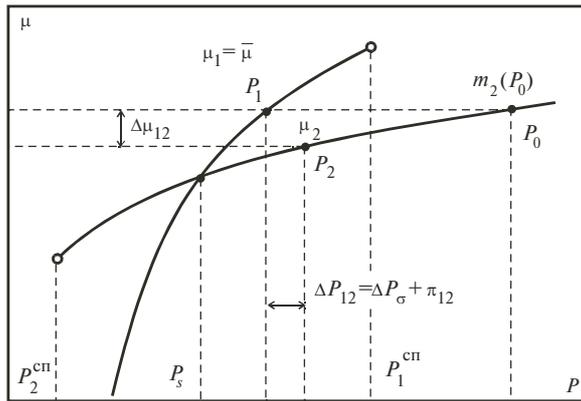


Рис. 1. Условия равновесия жидкость-газ при внешних воздействиях в неоднородных системах

Эти соотношения включают как частный случай при  $\pi = \Delta P_{21} \neq 0$  эффект Пойтинга – смещение параметров фазовых равновесий при одностороннем давлении на фазы. Параметры  $\pi$  и  $\pi_{12}$  определяются характеристиками поля. В гравитационном поле  $\pi = 0$  и  $\pi_{12} = 0$  и скачки  $\Delta\mu_{12}$  и  $\Delta P_{12}$  при плоской границе раздела фаз отсутствуют, поскольку массовые силы не зависят от фазового состояния вещества, т.е.  $v_2 \mathbf{f}_2 = v_1 \mathbf{f}_1$ . Воздействие гравитационного поля на теплофизические характеристики жидкостей при фазовых равновесиях целиком определяется создаваемой им неоднородностью гидростатических давлений и параметра порядка по системе (т.е. напряженностью поля и восприимчивостью (сжимаемостью) среды), а также масштабами усреднения свойств, характерными для данной системы. Воздействие же электрических и магнитных полей приводит не только к неоднородности давлений и параметра порядка по системе, но и к сдвигу параметров фазовых равновесий и скачкам  $\Delta\mu$  и  $\Delta P$  на границе раздела фаз (индуцированное поле равновесие). Существенно, что при индуцированном этими полями равновесии по крайней мере одна из фаз находится в стабильном равновесии с другой при параметрах, соответствующих её метастабильным состояниям в отсутствие поля. Область этих состояний ограничена соответствующими спиноподальными кривыми. При достижении одной из фаз состояний, соответствующих спиноподали, нарушается термодинамическая устойчивость двухфазной сис-

темы вещество-поле при заданном  $\pi$  и система скачком переходит в новое состояние с иными параметрами фаз и иной симметрией, например, путём взаимного диспергирования фаз. При любых конечных значениях  $\pi$  индуцированный полем конфигурационный фазовый переход в двухфазной системе жидкость-пар в поле происходит при  $T < T_c$ , причем разность плотностей фаз остается конечной в точке перехода и с ростом  $\pi$  температура перехода уменьшается. Переход в новое состояние осуществляется скачком в масштабах всей системы. Параметры перехода определяются параметрами спиноподали.

Поскольку при воздействии внешних полей на систему возможна стабилизация метастабильных состояний (индуцированное полем равновесие), эти эффекты могут быть использованы для осуществления химических и фазовых превращений в недоступной в отсутствие воздействий области параметров состояния. Возможность использования внешних воздействий для переохлаждения жидкого водорода до температур его перехода в сверхтекучее состояние рассмотрена в работах [2, 3]. Индуцированные полем фазовые переходы могут проявляться в различных системах. Термодинамическая теория электровзрыва проводников с учетом этих эффектов развита в работах [1, 4–7]. Влияние гравитационного поля на теплофизические свойства веществ вблизи критических точек рассмотрено в [8–10]. Внешние воздействия, изменяющие градиент плотности в межфазном слое, приводят к изменениям поверхностного натяжения в системах жидкость-газ. Эти эффекты исследованы в работах [11–14]. Влияние внешних электрических полей на предельные перегревы и вскипание жидких диэлектриков изучено в работах [15–18]. Кавитация в микромасштабах под действием внешнего электрического поля, инициирующая переход автоэлектронной эмиссии во взрывную на металлических катодах и распыление поверхности диэлектриков налетающими медленными многозарядными ионами, рассмотрена в [19, 20].

### 3. РАВНОВЕСИЕ ВОДЫ И ЛЬДА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Такая возможность рассмотрена в [21]. Она обусловлена как необычными теплофизическими свойствами воды, так и особенностями индуцированного внешним полем фазового перехода жидкость-твердое тело. В переменном электрическом поле порядка ста тысяч герц вода сохраняет высокое значение диэлектрической проницаемости, в то время как диэлектрическая проницаемость льда резко падает до значений  $\sim 3$ . В этих условиях лед и вода могут сосуществовать как две отдельные фазы, если напряженность электрического поля достигает значений  $4 \cdot 10^5$  В/см. Это поле существенно слабее теоретического значения поля, необходимого для выравнивания диполей воды  $> 10^7$  В/см, но несколько больше экспериментальных данных  $(2-8) \cdot 10^4$  В/см,

недавно полученных для ограниченного объема воды, состоящего из трех молекулярных слоев.

Рассмотрим вещество при постоянной температуре в присутствии сильного внешнего электрического поля, которое разделилось на две фазы: фаза 1 (твердое тело) и фаза 2 (жидкость). Границу раздела будем полагать плоской. Конкретизируя условие механического равновесия (5) для этих условий, получим

$$P_1 - \frac{E_1^2}{8\pi} \left( \rho_1 \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \rho_1} \right)_T + \pi_{12} = P_2 - \frac{E_2^2}{8\pi} \left( \rho_2 \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \rho_2} \right)_T. \quad (13)$$

Напряженности поля на границе раздела связаны граничными условиями  $E_1^2 = E_t^2 + E_n^2 \varepsilon_2^2 / \varepsilon_1^2$  и  $E_2^2 = E_t^2 + E_n^2$ . Величина  $\pi_{12}$  определяется как

$$\pi_{12} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{8\pi} \left( E_t^2 + E_n^2 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right). \quad (14)$$

Отметим, что в равновесии разность давлений вещества и электрострикционного давления приближенно остается постоянной и

$$P_0 = P_2 - \frac{E_2^2}{8\pi} \rho_2 \left( \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \rho_2} \right)_T. \quad (15)$$

Кроме того, полные химические потенциалы, включающие дополнительные полевые компоненты, на границе раздела должны быть равны. Последнее условие можно представить в виде

$$\mu_1(P_1, T) - \frac{E_1^2}{8\pi} \left( \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \rho_1} \right)_T = \mu_2(P_2, T) - \frac{E_2^2}{8\pi} \left( \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \rho_2} \right)_T. \quad (16)$$

Будем полагать, что давления  $P_1$ ,  $P_2$  и температура  $T$  не слишком отличаются от соответствующих параметров в тройной точке. Кроме того, используя факт, что химические потенциалы конденсированных фаз практически пропорциональны давлению, мы разложим химические потенциалы  $\mu_1(P_1, T)$  и  $\mu_2(P_2, T)$  в ряд по степеням  $(P - P_s)$  и  $(T - T_s)$  к окрестности тройной точки. Давление в тройной точке равно  $P_s \approx 0.006$  атм, а температура —  $T_s \approx 0$  °С. Используя это разложение, мы получим

$$\mu(P, T) \cong \mu_s + (P - P_s)/\rho - s(T - T_s). \quad (17)$$

Подставляя разложение (17) для обеих фаз в уравнение (16) и выражая значения  $P_1$  и  $P_2$  из уравнений (13) и (15) соответственно, получаем

$$(P_0 - P_s) \left( \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1 \rho_2} \right) - (T - T_s)(s_1 - s_2) = -\pi_{12}. \quad (18)$$

Допуская, что  $E_t = 0$ , и используя (15), перепишем последнее выражение как

$$(P_0 - P_s) \left( \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1 \rho_2} \right) - (T - T_s)(s_1 - s_2) = \frac{E_2^2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \varepsilon_2}{8\pi \varepsilon_1 \rho_1}. \quad (19)$$

Так, при частотах  $\sim 1$  Гц диэлектрические постоянные воды и льда равны примерно 88. При более высоких частотах (100 кГц) диэлектрическая постоянная воды остается высокой, тогда как диэлектрическая постоянная льда падает до значений  $\sim 3$ .

Таким образом, если использовать переменное электрическое поле с частотой порядка  $\sim 10^5$  Гц, можно реализовать условия, когда диэлектрическая постоянная льда будет порядка  $\sim 3$ , а диэлектрическая постоянная воды —  $\sim 88$ . В этом случае можно оценить электрическое поле, обеспечивающее такое индуцированное этим полем равновесие между водой и льдом. Подставляя вышеуказанные значения диэлектрических постоянных, плотностей и энтропий в уравнение (7), находим, что значение поля должно быть равно  $E_2 \approx 4 \cdot 10^5$  В/см. Это значение много меньше теоретически предсказанного значения, выравнивающего диполи воды и превращающего ее в полярный кубический лед ( $> 10^7$  В/см).

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $\varphi(\mathbf{r})$  — потенциал массовой плотности объемных сил  $\mathbf{f}$  ;  
 $v$  — удельный объем;  
 $\mathbf{r}$  — радиус-вектор, отсчитываемый от точки с нулевым полем;  
 $P$  — давление;  
 $\mu$  — химический потенциал вещества;  
 $\bar{\mu}$  — полный химический потенциал системы вещество — поле;  
 $\Delta P_2(\mathbf{R})$  — поверхностное давление на границе раздела фаз, определяемое её кривизной и поверхностной силой;  
 $\pi_{12}$  — поверхностная сила, вызванная воздействием внешнего поля и связанная с резким изменением проницаемости среды;  
 $R_1$  и  $R_2$  — главные радиусы кривизны границы раздела;  
 $\sigma$  — поверхностное натяжение;  
 $P_1, \rho_1$  и  $P_2, \rho_2$  — давления и плотности веществ фаз;  
 $E_1$  и  $E_2$  — напряженность электрического поля на границе раздела фаз;  
 $E_n$  и  $E_t$  — нормальная и тангенциальная компоненты;  
 $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — диэлектрические постоянные для первой и второй сред;  
 $P_0$  — давление в точке, где поле отсутствует;  
 $s$  — удельная энтропия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vorob'ev V. S. and Malysenko S. P. Thermodynamics of phase equilibrium in nonuniform fields // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. № 46. P. 3959-3967.
2. Воробьев В.С., Малышенко С.П. О молекулярном сверхтекучем водороде// Письма в ЖЭТФ. 2000. Т.71. Вып.1. С.59-63.
3. Vorob'ev V.S., Malysenko S.P. Regarding molecular superfluid hydrogen // Journ. Phys.: Condensed Matter. 2000. V.12. P.5071-508.
4. Воробьев В.С., Еронин А.А., Малышенко С.П. Фазовый взрыв проводников// Теплофизика высоких температур. 2001. Т.39. №1. С.101-107.

5. **Воробьев В.С., Малышенко С.П., Ткаченко С.И., Фортв В.Е.** Чем инициируется взрыв проводника с током?//Письма в ЖЭТФ. 2002. Т.75. Вып.8. С. 445-449.
6. **Tkachenko S.I., Vorob'ev V.S., Malysenko S.P.** Parameters of wires during electric explosion// Appl. Phys. Lett. 2003. V.82. №3. P.4047-4049.
7. **Tkachenko S.I., Vorob'ev V.S., Malysenko S.P.** The nucleation mechanism of wire explosion// J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V.37. №3. P.495-500.
8. **Берестов А.Т., Гитерман М.Ш., Малышенко С.П.** Влияние силы тяжести на измерения теплоемкости и положение границы раздела фаз вблизи критической точки// ЖЭТФ. 1969. Т.56. Вып.2. С.642-653.
9. **Берестов А.Т., Малышенко С.П.** О расщеплении максимума и скачка теплоемкости вблизи критической точки// ЖЭТФ. 1970. Т.58. Вып.6. С.2090-2098.
10. **Берестов А.Т., Малышенко С.П.** Гидростатический эффект вблизи критической точки бинарной смеси//Теплофизика высоких температур. 1971. Т.9. №6. С.1187-1193.
11. **Малышенко С.П.** Влияние искривленной границы раздела фаз на поверхностное натяжение и кинетику зародышеобразования в жидкостях// Теплофизика высоких температур. 1994. Т.32. №5. С.718-725.
12. **Malysenko S.P., Dunikov D.O.** On the surface tension corrections in nonuniform and nonequilibrium systems// Internat. Journ. Heat and Mass Transfer. 2002. V.45. P.5201-5208.
13. **Anisimov S.I., Dunikov D.O., Zhakhovskii V.V., Malysenko S.P.** Properties of a liquid-gas interface at high-rate evaporation// Journ. Chem. Phys. 1999. V.110. №17. P.8722-8729.
14. **Dunikov D.O., Malysenko S.P., Zhakhovskii V.V.** Corresponding states law and molecular-dynamic simulations of the Lennard-Jones fluid// Journ. Chem. Phys. 2001. V.115(14). P.6623-6631.
15. **Воробьев В.С., Малышенко С.П.** Образование зародышей новой фазы в электрических полях// ЖЭТФ. 2001. Т. 120. Вып. 4(10). С.863-870.
16. **Vorob'ev V.S., Malysenko S.P.** Why does an external electrical field stimulate formation of new phase nuclei in dielectrics?// Appl. Phys. Lett. 2002. V.80. № 2. P.371-373.
17. **Vorob'ev V.S., Malysenko S.P., Petrin A.B.** The role of an electrode in the formation of new phase nuclei in dielectrics// Journ. Phys. D.: Appl. Phys. 2002. V.36. P.257-266.
18. **Борзенко В.И., Еронин А.А., Леонтьев А.И., Малышенко С.П.** Эффект полевых ловушек в теплообмене при кипении диэлектрических жидкостей во внешних электрических полях//Теплофизика высоких температур. 2004. Т. 42. № 3. С. 456-460.
19. **Воробьев В.С., Малышенко С.П., Ткаченко С.И.** Кавитационная модель взрыва микроострий// Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. Вып. 7. С.503-507.
20. **Воробьев В.С., Лисица В.С., Малышенко С.П.** Кавитационный механизм распыления материалов медленными многозарядными ионами// Письма в ЖЭТФ. 2003. Т.78. С.737-741.
21. **Vorob'ev V.S., Malysenko S.P.** Thermodynamic Equilibrium of Water and Ice at Room Temperature under an Electric Field in Unbounded Media// Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 075701.