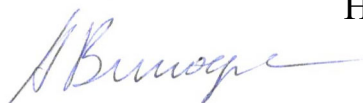


**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук**

На правах рукописи



Виноградов Андрей Владимирович

**НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ РАСПАДА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ
СОСТОЯНИЙ ПРИ КИПЕНИИ И ОБРАЗОВАНИИ ГАЗОВЫХ
ГИДРАТОВ**

01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Екатеринбург - 2019

Оглавление

Оглавление	2
Список основных обозначений и сокращений.....	5
Введение.....	6
Часть 1. Флуктуационные процессы в теплофизических системах.....	16
Глава 1.1. Флуктуации со спектром мощности, обратно пропорциональным частоте	16
1.1.1. Обнаружение пульсаций с $1/f$ спектром в теплофизической системе с кипящим теплоносителем.....	16
1.1.2 Флуктуации со спектром мощности, обратно пропорциональным частоте.....	21
1.1.2.1. Модели $1/f$ -шума	23
Суперпозиция релаксационных процессов.....	24
Теплопроводная модель.....	27
$1/f$ шум как последовательность случайных импульсов	29
Дробное интегрирование белого шума	30
$1/f$ шум как аномальное броуновское движение	32
Самоорганизованная критичность.....	33
1.1.2.2. $1/f$ -шум при неравновесных фазовых переходах.....	36
1.1.2.3. Масштабная инвариантность и устойчивость $1/f$ -флуктуаций в модели неравновесных фазовых переходов.....	43
1.1.2.4. Численное исследование модели $1/f$ -флуктуаций при неравновесных фазовых переходах в пространственно распределенной системе	53
Одномерный случай	53
Двумерный случай.....	61
Глава 1.2. Экспериментальное исследование экстремальных пульсаций в процессах тепломассопереноса с неравновесными фазовыми переходами ...	68
1.2.1. Флуктуации с $1/f$ спектром мощности при переходе от пузырькового к пленочному кипению на проволочном нагревателе	68

1.2.1.1.Методика эксперимента.....	68
Интегральные флуктуации	69
Исследование локальных флуктуаций при кипении на проволочном нагревателе.....	79
1.2.1.2. Масштабные преобразования флуктуаций с $1/f$ -спектром при кипении воды на проволочном нагревателе	83
1.2.1.3. Устойчивость $1/f$ -шума при кипении воды на проволочном нагревателе	86
1.2.1.4. Возможные сценарии перехода к флуктуациям с $1/f$ -спектром .	88
1.2.1.5. Статистика низкочастотных пульсаций с $1/f^\alpha$ спектром мощности в переходных режимах кипения воды	93
1.2.2. Экспериментальное исследование динамики кипения на капиллярно-пористых поверхностях.....	103
1.2.3. Флуктуации при кипении капель на горизонтальной греющей поверхности.....	108
1.2.4. Экспериментальное исследование флуктуаций при акустической кавитации жидкостей	119
1.2.4.1. $1/f$ -шум при акустической кавитации воды	119
1.2.4.2. Масштабные преобразования флуктуаций с $1/f$ -спектром при акустической кавитации воды	123
1.2.4.3. $1/f$ -шум и масштабно-инвариантные свойства флуктуаций при кавитации глицерина и вакуумного масла.....	128
1.2.4.4. Пространственные структуры при акустической кавитации жидкостей	131
1.2.4.5. $1/f^\alpha$ флуктуации и статистика низкочастотных выбросов при акустической кавитации воды	137
Глава 1.3. Экспериментальное исследование флуктуаций при неравновесных фазовых переходах в колебательных режимах горения и при дуговом электрическом разряде	146
1.3.1. Спектры мощности флуктуаций в колебательных режимах горения	146

1.3.2. Спектры мощности флуктуаций при дуговом электрическом разряде	151
Глава 1.4. Стохастический резонансный отклик при кипении воды на проволочном нагревателе.....	156
1.4.1. Стохастический резонанс в нелинейных системах.....	156
1.4.2. Экспериментальное наблюдение стохастического резонанса при кипении на платиновом проволочном нагревателе.	163
Часть 2. Распад метастабильных состояний аморфного льда и получение газовых гидратов.	176
Глава 2.1. Получение аморфного льда.....	177
2.1.1. Кинетика кристаллизации аморфного льда	179
2.1.2 Экспериментальное исследование аморфного льда.	188
Глава 2.2 Общие сведения о газовых гидратах и способах их получения....	193
2.2.1. Строение газовых гидратов	193
2.2.2. Газовые гидраты в природе и методы их добычи	199
2.2.3. Явление самоконсервации.	202
2.2.4. Получение газовых гидратов.....	204
Глава 2.3. Гидраты компонентов природных газов, полученные методом низкотемпературной конденсацией молекулярных пучков	208
2.3.1. Экспериментальная установка для получения и исследования гидратов природного газа полученных низкотемпературной конденсацией молекулярных пучков.....	208
2.3.2. Гидрат метана.....	213
2.3.3. Гидрат этана	220
2.3.4. Гидрат пропана	224
2.3.5. Гидрат диоксида углерода	228
Заключение	237
Список цитированной литературы.....	239

Список основных обозначений и сокращений

АЦП – аналогово-цифровой преобразователь

ВАХ – вольтамперная характеристика

f, ω – частота,

S – спектр мощности,

T – температура,

Φ – потенциал динамической системы,

ϕ, ψ – динамические переменные (параметры порядка),

Δt – шаг интегрирования,

$\Gamma(t)$ – гауссовский δ -коррелированный шум (белый шум),

P – функция распределения амплитуд колебаний,

U – падение напряжения,

I – электрический ток,

D – коэффициент диффузии,

q – плотность теплового потока,

t – время,

τ – коэффициент масштабного преобразования, время,

x – пространственная координата,

σ – стандартное отклонение, поверхностное натяжение,

ξ и ζ – последовательности гауссовских случайных чисел с нулевым средним и стандартным отклонением σ ,

T_g – температура стеклования

T_c – температура кристаллизации

Введение

Актуальность

Элементы современного энергетического оборудования работают в условиях выделения значительного количества энергии в ограниченном пространстве. Высокая энергонапряженность процессов может приводить к возникновению критических режимов тепло-массообмена, которые характеризуются значительными отклонениями от условия равновесия фаз, взрывным характером фазовых превращений, наличием экстремально больших флуктуаций [1–8]. Такие флуктуации возникают в сложных неравновесных системах и проявляются как экстремальные пульсации параметров процесса [4]. Отличительной особенностью экстремальных флуктуаций является то, что функции распределения переменных обладают свойством масштабной инвариантности и имеют степенные «хвосты». Релаксация таких флуктуаций также имеет степенной вид, в отличие от экспоненциальной релаксации флуктуаций в равновесных системах. Другой отличительной чертой больших флуктуаций является поведение спектров мощности. Так, спектр мощности флуктуаций может быть обратно пропорциональным частоте ($1/f$ спектр) [9–28]. Энергия флуктуаций с $1/f$ спектром накапливается на низких частотах, поэтому в системе возможны крупномасштабные выбросы.

Случайные экстремальные пульсации, возникающие в переходных и кризисных режимах тепломассопереноса, влияют на устойчивую работу элементов энергетического оборудования. Поэтому актуальным является установление закономерностей возникновения и устойчивости таких пульсаций, а также выработка рекомендаций для их предотвращения.

Расходящиеся спектры мощности флуктуаций, обнаруженные в радиофизических устройствах [9, 13], встречаются в огромном многообразии систем, в которых возможны крупные катастрофические события [9–28]. Несмотря на многолетние усилия, до сих пор отсутствует общепринятая

картина данного явления и, зачастую, не ясны механизмы, приводящие к флуктуациям с $1/f$ спектром. Чаще всего $1/f$ -шум не всегда удается связать с другими явлениями в тех же системах. Это связано с трудностью экспериментально выделить элементарный источник флуктуаций.

Экспериментально обнаруженные крупномасштабные пульсации с низкочастотной расходимостью спектров мощности, обратно пропорциональной частоте, при неравновесных фазовых переходах различной природы (при переходе воды от пузырькового режима кипения к пленочному, при интенсивной ультразвуковой кавитации, в переходных режимах горения) имеют вид фрактальных временных рядов, обладающих свойством масштабной инвариантности [29– 32].

Помимо пульсаций с $1/f$ спектром в кризисных режимах тепломассопереноса экстремальные пульсации могут возникнуть при нестационарной периодической нагрузке. В этом случае в системе возможен стохастический резонансный отклик [33]. Явление стохастического резонанса заключается в том, что отклик нелинейной системы на периодическое воздействие многократно усиливается при добавлении шумового сигнала [34, 35]. Проявления стохастического резонанса, как и флуктуации с $1/f$ спектром мощности, тесно связаны с явлением перемежаемости в сложных нелинейных системах [36]. В кризисных режимах тепломассопереноса с фазовыми переходами стохастический резонансный отклик и пульсации с $1/f$ спектром мощности означают возможность крупномасштабных экстремальных выбросов в системе. Исследование различных резонансных явлений в энергетических и силовых установках представляет собой актуальную задачу [37].

В сильно неравновесных условиях при распаде метастабильных состояний, наряду с масштабно инвариантными пульсациями, могут возникать пространственные фрактальные структуры [31]. Фрактальные кластеры образуются при неравновесной кристаллизации воды из твердого аморфного состояния [38, 39].

При нагревании неравновесных аморфных слоев может возникнуть взрывная кристаллизация. Взрывная кристаллизация является примером макроскопического проявления флуктуаций в неравновесных системах [5, 6, 8, 38, 39]. Как показали эксперименты, при кристаллизации глубоко переохлажденной твердой аморфной воды, насыщенной газом, могут образовываться газовые гидраты [40]. В условиях глубокой метастабильности лавинообразное зарождение центров кристаллизации захватывает молекулы газа, поэтому не происходит их вытеснения движением фронта кристаллизации. Формированию гидрата способствует слабое химическое сродство гидратообразующего вещества, а также размеры и формы его молекул, соответствующие геометрии полостей образующегося клатратного каркаса.

Гидрат природного газа представляет собой твердое нестехиометрическое кристаллическое соединение, в котором молекулы газа попадают в решетку ледяной кристаллической структуры [41, 42]. В природе гидраты образуются либо в вечной мерзлоте, либо под морским дном в условиях высокого давления и низкой температуры [43, 44]. Считается, что в газогидратных образованиях содержится от $2,0 \cdot 10^{14} \text{ м}^3$ до $1,2 \cdot 10^{17} \text{ м}^3$ метана [45], сравнительно большое количество по сравнению с $1,5 \cdot 10^{14} \text{ м}^3$ метана, который, по оценкам, существует в условных запасах газа [46]. Иными словами запасы природного газа в газогидратном состоянии во много раз превосходят запасы природного газа в других видах. Хотя гидрат природного газа содержит огромные запасы энергии, его добыча является чрезвычайно сложной и практически неосуществима [47].

Вместе с тем, гидраты рассматриваются в качестве своеобразных контейнеров для хранения и транспортировки газа в газогидратном состоянии [42]. Важное место в решении прикладных задач, связанных с газовыми гидратами, занимают усилия, направленные на предупреждение и ликвидацию техногенного гидратообразования в газодобывающем и газоперекачивающем оборудовании [48]. Исследование способов получения,

устойчивости газовых гидратов, в частности, газогидратов компонентов природного газа и водорода является актуальной проблемой энергетики, для совершенствования технологии хранения и транспортировки энергоносителей.

Цель работы

Целью диссертации является комплексное исследование динамики критических и переходных процессов тепломассопереноса при высокоинтенсивных фазовых превращениях, включающее в себя изучение кинетики распада сильно неравновесных метастабильных состояний аморфного льда.

Поставлены и решены следующие задачи

- Создание комплекса экспериментальных установок для регистрации флуктуационных процессов в системах с неравновесными фазовыми переходами. Разработка способов измерений флуктуаций при кипении, кавитации, дуговом разряде, колебательных режимах горения.
- Экспериментальное исследование флуктуационных процессов в кризисных и переходных режимах кипения, ультразвуковой кавитации жидкостей различной вязкости, колебательных режимах горения, дуговом электрическом разряде.
- Экспериментальное обнаружение экстремальных пульсаций с расходящимися спектральными характеристиками (спектр мощности флуктуаций, обратно пропорциональный частоте) в кризисных и переходных процессах тепломассопереноса с неравновесными фазовыми переходами.
- Экспериментальное определение сценариев перехода к флуктуационным процессам с низкочастотной расходимостью спектров мощности при неравновесных фазовых переходах. Определение соотношений между показателями степени частотной зависимости спектров мощности флуктуаций и длительностями низкочастотных выбросов.

- Экспериментальное обнаружение и исследование стохастического резонансного отклика в переходных режимах кипения при периодическом тепловыделении.
- Разработка и апробация нового метода получения гидратов компонентов природного газа при низкотемпературной конденсации молекулярных пучков.
- Исследование условий образования гидратов метана, этана, пропана, диоксида углерода, полученных низкотемпературной конденсацией молекулярных пучков.
- Исследование температурных интервалов устойчивости и условия разложения полученных гидратов.

Научная новизна

- Впервые определены спектральные характеристики флуктуационных процессов в процессах тепломассопереноса с интенсивными фазовыми переходами: при переходе от пузырькового к пленочному кипению на проволочном нагревателе, при акустической кавитации жидкостей, при кипении капель на горизонтальной греющей поверхности, при кипении на капиллярно пористой поверхности, в колебательных режимах горения и дуговом электрическом разряде.
- Установлено, что в переходных режимах спектры мощности флуктуаций изменяются обратно пропорционально частоте. Выявлена масштабная инвариантность $1/f$ флуктуаций. Впервые определены скейлинговые соотношения между показателями степени спектров мощности флуктуаций и длительностями низкочастотных выбросов в кризисных и переходных режимах кипения и при акустической кавитации жидкостей.
- Впервые экспериментально исследовано явление стохастического резонансного отклика в переходных режимах кипения воды при периодическом тепловыделении.

- При распаде сильно метастабильных конденсатов аморфного льда и компонентов природного газа получены гидраты с различной степенью заполнения клатратных полостей, исследованы температурные границы существования метастабильного состояния, влияние скорости нагревания на температуры стеклования и кристаллизации конденсатов, а также диссоциации газовых гидратов.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные результаты развивают представления о случайных пульсациях в сложных статистических системах вдали от термодинамического равновесия. Низкочастотная расхожимость спектров мощности в исследованных системах свидетельствует о возможности крупномасштабных выбросов и говорит о необходимости проведения спектральной диагностики в процессах с развитой флуктуационной природой. Вероятность низкочастотных выбросов большой амплитуды необходимо учитывать при прогнозировании устойчивости различных режимов теплообмена.

Метод неравновесной конденсации молекулярных пучков для получения газовых гидратов является важным для разработки безопасных способов транспортировки и хранения природного газа и способов захоронения диоксида углерода. В перспективе метод может быть использован для получения гидрата водорода и решения проблем хранения и транспортировки водорода.

Методы диссертационного исследования

ИТФ УрО РАН обладает необходимой инструментальной базой для успешного выполнения поставленных задач. В институте существуют экспериментальные установки для исследования пульсационных явлений в кризисных и переходных режимах кипения и при акустической кавитации жидкостей и водных растворов. Методы лазерной фотометрии позволяют

исследовать динамику флуктуаций при акустической кавитации жидкостей и кипении воды. Анализ спектральных характеристик пульсаций позволяет изучать низкочастотные крупномасштабные пульсации в кризисных и переходных режимах кипения и при акустической кавитации жидкостей и водных растворов, а так же предлагает способы подавления таких пульсаций.

Использован экспериментальный метод получения газовых гидратов, основанный на низкотемпературной конденсации молекулярных пучков воды и газа на поверхность, охлажденную до температур ниже точки стеклования аморфного конденсата (Коверда В.П., Решетников А.В., Файзуллин М.З. Патент на изобретение «Способ получения газовых гидратов» №2457010. 27 июля 2012 г). Успешные опыты по получению гидратов метана с высоким содержанием в них газа, а также опыты с другими газами (аргон, двуокись углерода, пропан, этан и др.) свидетельствуют об универсальности предложенного метода. В распоряжении автора имеются апробированные методы исследования стеклования и фазовых превращений в конденсатах по изменению их диэлектрических, механических и тепловых свойств при нагреве. Эти методы позволяют определять температурные границы существования метастабильного состояния, исследовать влияние скорости нагревания на температуры стеклования и кристаллизации конденсатов, а также диссоциации газовых гидратов. Данный подход был успешно применен для изучения устойчивости и релаксации метастабильного состояния аморфных конденсатов воды и простых органических соединений.

Все методики, с помощью которых проводились исследования, апробированы и хорошо зарекомендовали себя.

Положения, выносимые на защиту

- Результаты экспериментальных исследований экстремальных пульсаций в критических и переходных процессах тепломассопереноса с неравновесными фазовыми переходами: в кризисных и переходных

режимах кипения, ультразвуковой кавитации, переходных режимах горения, дуговом электрическом разряде;

- Сценарии перехода к флуктуациям с низкочастотной расходимостью спектров мощности при неравновесных фазовых переходах; соотношения между показателями степени частотной зависимости спектров мощности флуктуаций и длительностями низкочастотных выбросов;
- Результаты исследования стохастического резонансного отклика в переходных режимах кипения воды при периодическом тепловыделении.
- Результаты экспериментальных исследований условий образования гидратов (метана, этана, пропана, диоксида углерода) при кристаллизации газонасыщенных слоев аморфного льда, полученных новым методом низкотемпературной конденсации молекулярных пучков.
- Результаты исследования существования и разложения полученных гидратов, результаты исследования кинетики кристаллизации газонасыщенного аморфного льда.

Степень достоверности научных результатов

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается современными методами исследования. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, подкреплены экспериментальными данными и теоретическими выкладками. Результаты диссертационной работы в полном объеме опубликованы в рецензируемых российских и международных журналах и обсуждались на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора:

Научные результаты, включенные в диссертацию и выносимые на защиту, получены соискателем лично.

Диссертант принимал непосредственное участие в получении и обработке экспериментальных данных, проведении их анализа и

интерпретации, а также формулировании выводов, послуживших основой для выводов диссертации.

Разработка экспериментальных стендов и установок, используемых для получения исходных данных, выполнена автором лично либо при непосредственном участии автора.

Постановка решаемых задач и подготовка основных публикаций проводилась как лично диссертантом, так и совместно с чл.-корр. Ковердой В.П., д.ф.-м.н. Скоковым В.Н., д.ф.-м.н. Файзуллиным М.З..

Апробация работы

Основные результаты работы были доложены на следующих российских и международных конференциях, симпозиумах, совещаниях и т.д.: Школа-семинар под руководством академика А.И. Леонтьева, г. С.-Петербург, 2001 г., г. Рыбинск, 2003 г., г. С.-Петербург, 2007 г., г. Жуковский, 2009 г., г. Звенигород, 2011 г. и 2015 г., г. Орехово-Зуево, 2013 г., VII-VIII Всероссийская конференция молодых ученых, г. Новосибирск, 2002, 2004 гг., Сибирский теплофизический семинар, г. Новосибирск, 2004, 2005, 2014 гг., 3-7 Российская национальная конференция по теплообмену, г. Москва, 2002, 2006, 2010, 2014, 2018 гг., Минский Международный форум по тепло- и массообмену, г. Минск, 2004, 2008, 2012 гг., Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем», г. Москва, 2016 г., Международная конференция «Фазовые превращения в углеводородных флюидах: теория и эксперимент», г. Москва, 2016 г., Всероссийская Школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, г. Екатеринбург, 2008, 2009, 2015 гг., Российская конференция «Метастабильные состояния и флуктуационные явления», г. Екатеринбург, 2005, 2007, 2017 гг., Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ, г. Казань, 2014 г., Всероссийская научно-практическая конференция «Теоретические и

практические аспекты исследований природных и искусственных газовых гидратов», г. Якутск, 2011 г.

Публикации

Материалы диссертации представлены в 38 статьях, опубликованных в реферируемых журналах из списка ВАК, трудах конференций и в тезисах докладов.

Объем и структура работы: Диссертационная работа состоит из введения и двух частей. Первая часть состоит из четырех глав, вторая – из трех и заключения. Общий объем диссертации составляет 270 страниц, 128 рисунков, 2 таблицы. Список цитированной литературы содержит 327 источников.

Часть 1. Флуктуационные процессы в теплофизических системах.

Глава 1.1. Флуктуации со спектром мощности, обратно пропорциональным частоте

1.1.1. Обнаружение пульсаций с $1/f$ спектром в теплофизической системе с кипящим теплоносителем

Кризис кипения является одним из самых интересных и широко изучаемых явлений [3, 49–60]. Его можно охарактеризовать как внезапную потерю контакта жидкости с поверхностью нагрева (высыханием), когда небольшое увеличение теплового потока превращает пузырьковое кипение в кипящую пленку. Достижение критического теплового потока приводит к термическому блокированию и повышению температуры с часто разрушительными последствиями для различных систем. Кризис кипения имеет фундаментальный теоретический интерес, поскольку он представляет собой переход между двумя различными неравновесными динамическими стационарными состояниями, каждый из которых включает в себя поток жидкости, фазовый переход, динамику контактных линий и теплообмен. Это связано с тепловой бистабильностью [50–53], что наблюдается во многих металлах и сверхпроводниках.

Кризис кипения происходит при контакте между жидкостью и смежной твердой поверхностью. Поверхность генерирует тепловой поток q который вызывает перегрев $\Delta T = T - T_s$, где T_s – температура насыщения. При докритических значениях теплового потока отдельные пузырьки высвобождаются с горячей поверхности (зарождение кипения), а при критическом тепловом потоке q_c слой пара внезапно покрывает горячую поверхность. При значениях сверхкритического теплового потока система снова стабилизируется в режиме кипения пленки, где пузырьки высвобождаются из отдельной поверхности жидкого пара [61].

При кипении азота на поверхности тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника можно наблюдать кризис теплового потока, который сопровождается флуктуационными процессами с расходящимися спектральными характеристиками [17, 18].

При пропускании транспортного тока через сверхпроводник выше критического значения, вследствие джоулева тепловыделения развивается тепловая неустойчивость, когда мощность тепловыделения не компенсируется теплоотводом в охладитель. На рис. 1.1 приведена вольтамперная характеристика тонкопленочного мостика высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Участок АВ соответствует сверхпроводящему или устойчивому слаборезистивному состоянию. Участок ВС соответствует появлению теплового домена в сверхпроводящей пленке. Теплообмен с жидким азотом на этом участке осуществляется за счет однофазной конвекции. При свободно конвективном теплообмене слой азота вблизи поверхности ВТСП – нагревателя перегревался. При достижении перегрева в несколько градусов происходило локальное вскипание азота на "слабом" месте образца. Вскипание наблюдалось визуально, при этом, на ВАХ происходил скачок вдоль нагрузочной линии (CD на рис.1.1). Участок DE на рис.1.1 соответствует локальному ("точечному") кипению. В режиме пузырькового кипения на ВАХ наблюдались осцилляции, связанные с осцилляциями теплоотдачи. На рис.1.1 они показаны короткими отрезками (вдоль нагрузочной линии электрической схемы).

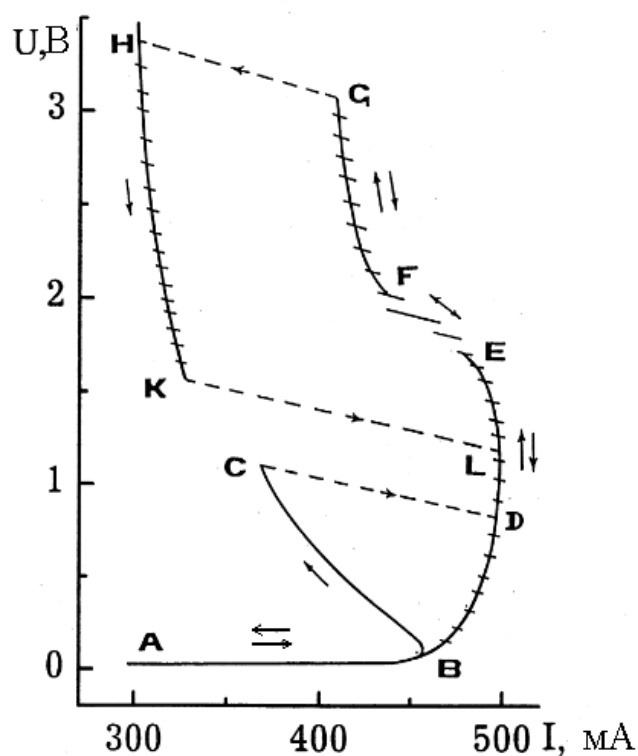


Рис. 1.1. Вольтамперная характеристика тонкопленочного сверхпроводящего мостика.

При фиксированном напряжении источника в тонкопленочном сверхпроводящем элементе формируется стационарный тепловой домен, в котором сосредоточено все тепловыделение. Когда плотность теплового потока достигает критического значения, на поверхности домена происходит переход от пузырькового к пленочному кипению жидкого азота. Вследствие сосредоточения тепловыделения на домене, паровая пленка не может распространиться на всю поверхность сверхпроводника, и очаг пленочного кипения остается локализованным. Переход от пузырькового к пленочному кипению происходит без гистерезиса, т.к. шумового возмущения, связанного со случайными актами отрыва пузырьков от поверхности, оказывается достаточно, чтобы осуществлять перебросы из одного режима кипения в другой. В данной ситуации мы имеем дело с наложением двух неравновесных фазовых переходов: неравновесного фазового перехода,

связанного с переходом от пузырькового режима кипения к пленочному, и перехода, связанного с образованием стационарного теплового домена (локализация тепловыделения на домене). Ясно, что между этими явлениями существует связь, т.е. неравновесные фазовые переходы являются взаимодействующими.

На рис. 1.2 приведены экспериментальные осциллограммы падения напряжения на потенциальных контактах тонкопленочного сверхпроводящего элемента в режиме пузырькового кипения азота (осциллограмма – 2) и в критическом режиме перехода от пузырькового к пленочному кипению (осциллограмма – 1). Функция распределения амплитуд колебаний, соответствующая осциллограмме 1 приведена на рис.1.3.

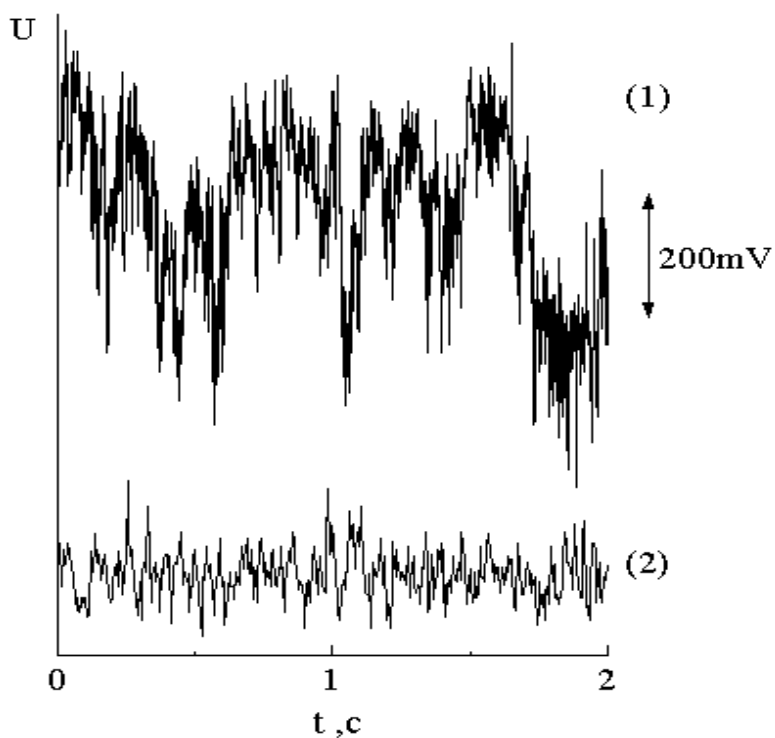


Рис. 1.2. Осциллограммы падения напряжения при кипении азота на поверхности тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников.

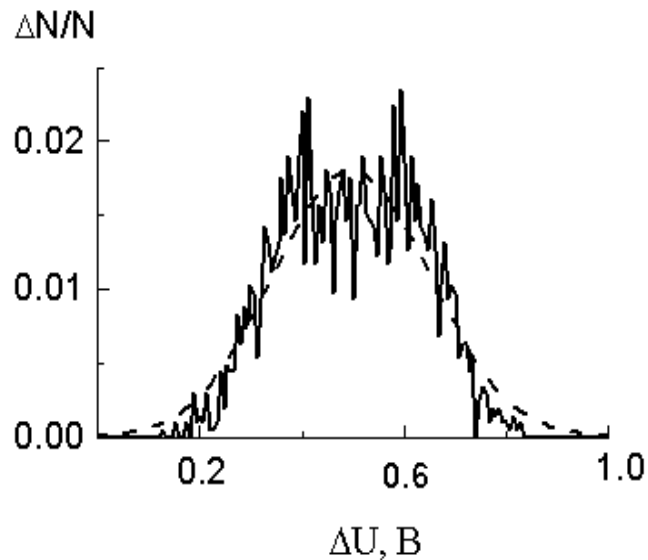


Рис. 1.3. Распределение амплитуд колебаний падения напряжения на сверхпроводящем мостике при локальном кризисе кипения.

Спектр, соответствующий критическому режиму перехода от пузырькового к пленочному кипению, приведен на рис. 1.4. Спектр получен усреднением спектров от 70 осциллограмм, снятых с различной временной дискретизацией. Пунктирная линия на рис. 1.4 соответствует зависимости $\sim 1/f^\alpha$, $\alpha=1.02$. Видно, что на протяжении четырех декад частоты экспериментально наблюдается флуктуации с $1/f$ поведением спектра мощности.

Область нагрузок, в которой наблюдается расходящиеся спектральные характеристики (EF на рис. 1.1) соответствует локальному кризису кипения.

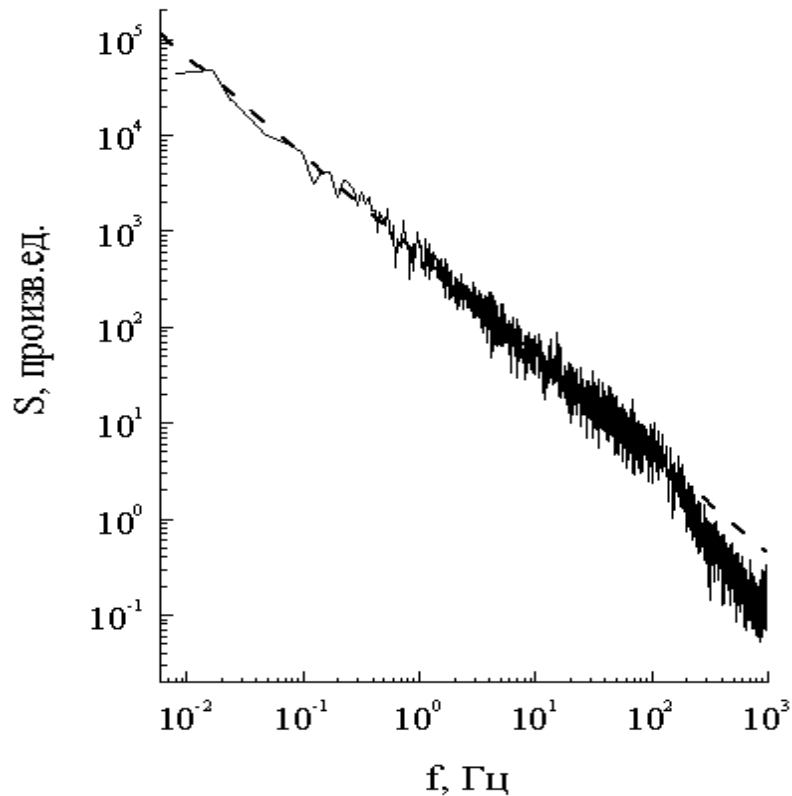


Рис. 1.4. Спектр мощности при локальном кризисе кипения азота на поверхности тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников.

Таким образом, при локальном кризисе кипения азота на поверхности сверхпроводящих пленок экспериментально обнаружены интенсивные флуктуации со спектром мощности обратно пропорциональным частоте.

Флуктуации с $1/f$ поведением спектра мощности ($1/f$ -шум) является широко распространенным в природе явлением.

1.1.2 Флуктуации со спектром мощности, обратно пропорциональным частоте

Впервые флуктуации с $1/f$ – поведением спектра мощности (фликкер-шум) были обнаружены Джонсоном при колебании тока эмиссии электродных ламп в 1925 году [9]. Дальнейшие исследования показали, что такое поведение встречается почти у всех материалов и элементов,

используемых в электронике [10–13, 19–26]. В радиофизических и радиотехнических измерениях шумов в проводниках фиксируется фликкер–шум очень слабой интенсивности (доли микровольт) [27, 28, 62–64]. Зачастую (особенно в металлах) даже не удается регистрировать реализации процессов, а для экспериментальной регистрации спектров используют высокочувствительные амплитудно-частотные анализаторы. Такой шум, конечно, является помехой в радиоэлектронных устройствах, но не является причиной катастрофических событий, приводящим к разрушениям и выходу устройств из строя. В дополнение к научной значимости исследования шума $1/f$ следует отметить шум такого типа в 2D–системе графена [65].

Кроме физики твердого тела $1/f$ –поведение оказалось универсальным типом флуктуаций в системах самой различной природы. Фликкер–шум наблюдается в таких геофизических явлениях как землетрясения [66–68], изменение уровня течения рек [69] и изменение уровня мирового океана [70], колебания глобальной температуры [71, 72]. В астрофизике: во флуктуациях рентгеновского излучения галактик, микроволнового излучения квазаров и солнечных пятен [73–75]. Помимо чисто физических явлений фликкер–шум присутствует в биологии и жизнедеятельности человека: в ритмах сердечной деятельности и деятельности головного мозга, колебаниях инсулина в крови и в нейромембранах [76–82]; в экологических системах: колебании численности популяций [83]. $1/f$ –флуктуации можно обнаружить так же в экономических системах – при колебаниях курсов акций на биржах [84]; в дорожном движении; в информатике – при флуктуациях информационных потоков в сетях Интернет [85, 86]; и даже в музыке [87, 88]. Исследования систем с фликкер–шумом не прекращаются и с каждым годом обнаруживают все новые и новые явления, спектральные характеристики которых изменяются обратно пропорционально частоте [89, 90]. Ежегодно по проблеме выходит до 200 статей. К настоящему времени остается актуальным поиск и исследование систем с расходящимися спектральными характеристиками, а также построение моделей данного явления.

Рассмотрим кратко основные имеющиеся в литературе модели флуктуационных процессов с $1/f$ -поведением спектра мощности.

1.1.2.1. Модели $1/f$ -шума

Спектр мощности определяется отношением среднего квадрата амплитуды сигнала, прошедшего через фильтр с полосой пропускания достаточно малой ширины Δf вблизи частоты f , к ширине полосы Δf . Другой эквивалентный способ определения спектра мощности – через Фурье-преобразования сигнала. Если функцию $x(t)$ можно разложить в интеграл Фурье:

$$x(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x_f(f) e^{2\pi i f t} df, \quad (1.1)$$

где Фурье образ

$$x_f(f) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-2\pi i f t} dt, \quad (1.2)$$

то спектральная плотность процесса определяется как квадрат амплитуды Фурье преобразования:

$$S(f) = |x_f(f)|^2, \quad (1.3)$$

По своему смыслу спектральная плотность характеризует энергию процесса $x(t)$, приходящуюся на единичный интервал частот вблизи частоты f .

Если $x(t)$ стационарный эргодический процесс, то спектральная плотность связана с автокорреляционной функцией теоремой Винера–Хинчина: спектральная плотность есть Фурье-образ автокорреляционной функции:

$$S(f) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} A(\tau) e^{2\pi i f \tau} d\tau. \quad (1.4)$$

Спектр мощности характеризует энергию флуктуационного процесса, приходящуюся на единичный интервал частот вблизи выделенной частоты f . Хорошо известный тепловой или Найквистовский шум не зависит от частоты. Иными словами, при тепловом шуме доля энергии, приходящаяся на различные частоты, одна и та же. Такой шум носит название белого шума или δ –коррелированного шума (т.к. автокорреляционная функция такого процесса имеет вид δ –функции).

Суперпозиция релаксационных процессов

Наиболее широко используемой моделью $1/f$ шума является модель системы независимых источников с экспоненциальным распределением времен релаксации. В этой модели рассматриваются флуктуирующие величины $x(t)$ с нулевым средним значением, спектральная плотность которых имеет лоренцевский вид:

$$S_x(f) = \bar{x}^2 \frac{2\tau}{1 + f^2 \tau^2}, \quad (1.5)$$

где τ – время релаксации флуктуирующей величины $x(t)$. В модели предполагается, что отдельные элементы имеют разные времена релаксации τ и имеется функция распределения значений времен релаксации $\varphi(\tau)$. Далее проводится усреднение спектра по $\varphi(\tau)$:

$$\bar{S}_x(f) = \int_0^{\infty} \bar{x}^2 \frac{2\tau}{1 + f^2 \tau^2} \varphi(\tau) d\tau, \quad (1.6)$$

где средний квадрат (дисперсия) флуктуаций равен

$$\bar{x}^2 = \int_0^{\infty} \bar{S}_x(t) df = \int_0^{\infty} \varphi(\tau) d\tau. \quad (1.7)$$

Если принять предположение, что в некотором интервале τ функция распределения $\varphi(\tau) \sim 1/\tau$, то из (1.6) следует зависимость:

$$\bar{S}_x(f) \sim \frac{1}{f}. \quad (1.8)$$

Требуемое распределение $\varphi(\tau) \sim 1/\tau$ получается, если процессы, ответственные за шум активационные с равномерным распределением энергетических барьеров, то есть

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{kT}}, \quad (1.9)$$

где E – энергия активации, τ_0^{-1} – частота попыток преодолеть активационный барьер. Происхождение флуктуационного процесса с $1/f$ зависимостью спектральной плотности как суперпозиции независимых источников с лоренцевскими спектрами (1.5) иллюстрирует рис.1.5.

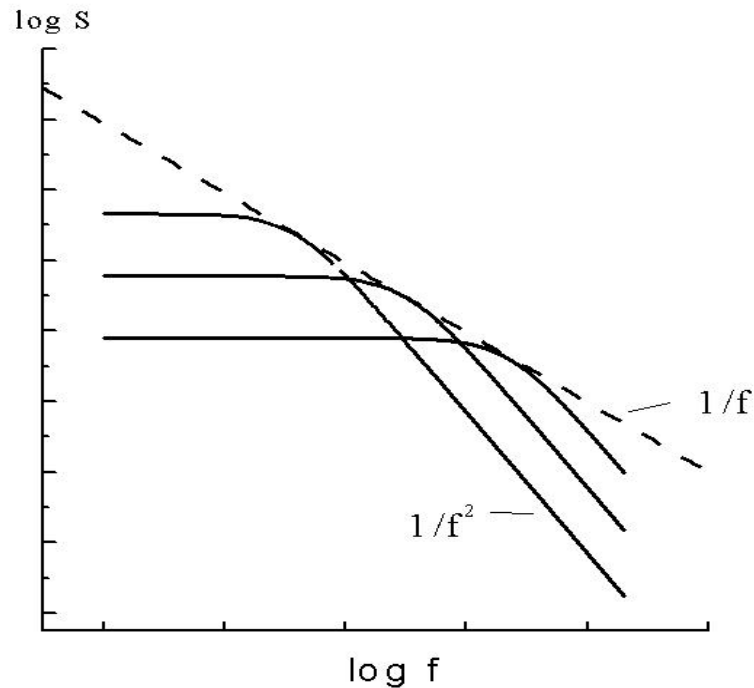


Рис. 1.5. $1/f$ шум как суперпозиция независимых источников с экспоненциальным распределением времен релаксации.

Для появления спектров мощности $1/f$ не обязательно, чтобы функция распределения времен релаксации была непрерывной. Фликкер-шум в ограниченном диапазоне частот можно приближенно промоделировать дискретным набором процессов, когда на одну декаду частоты приходится один релаксационный процесс [12]. Модель экспоненциально широкого распределения времен релаксации впервые была применена Ван дер Зилом для объяснения $1/f$ шума в полупроводниках [13].

К модели экспоненциально широкого распределения времен релаксации примыкает модель двухуровневых систем, предложенная Коганом и Нагаевым [20], а также Датта и Хорном [21]. В этой модели анализируется система с двумя локальными минимумами, разделенными энергетическим барьером. Величина этого барьера может флуктуировать. В [20] рассматривался туннельный переход, а в [21] активационные процессы.

С помощью модели независимых источников с экспоненциальным распределением времен релаксации и модели двухуровневых систем во многих случаях удастся объяснить существование токового $1/f$ шума в твердых телах. Однако, данная модель не является универсальной и не может объяснить широкополосный $1/f$ шум во многих процессах неактивационной природы, когда случайный процесс с $1/f$ спектром мощности нельзя представить как суперпозицию гауссовских случайных процессов с необходимым распределением времен релаксации.

Теплопроводная модель

Другой распространенной моделью $1/f$ шума является модель термических флуктуаций. Попытка объяснить наблюдаемый низкочастотный $1/f$ шум при протекании тока через проводник флуктуациями температуры была предпринята Воссом и Кларком [91]. Теоретическая модель Восса и Кларка была основана на решении уравнения теплопроводности для неограниченного пространства с последующим усреднением по конечному объему резистора. В результате Восс и Кларк получили спектральную плотность флуктуаций температуры степенного вида, которая растет с уменьшением частоты, однако не содержит зависимости $1/f$ в широкой области. Авторы предположили, что реальные резисторы плохо аппроксимируются неограниченным пространством и фактически постулировали существование частотного интервала с $1/f$ зависимостью спектральной плотности.

Возможное происхождение $1/f$ шума за счет механизмов теплопроводности проиллюстрируем следующим примером. Рассмотрим среду, ограниченную плоскостью $x = 0$, через которую извне подводится поток тепла, являющийся заданной функцией времени. Другими словами, имеем уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1.10)$$

с граничными и начальными условиями:

$$-a \frac{\partial T}{\partial x} = q(t) \quad \text{при } x = 0; T = 0 \text{ при } t \rightarrow \infty, x > 0, \quad (1.11)$$

где $q(t)$ – заданная функция времени. Решение уравнения теплопроводности (1.10) с граничными и начальными условиями (1.11) имеет вид [92]:

$$T(x, t) = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\frac{a}{\pi(t-\tau)}} q(\tau) \exp\left\{-\frac{x^2}{4a(t-\tau)}\right\} d\tau. \quad (1.12)$$

На самой плоскости $x = 0$ температура меняется по закону

$$T(x, t) = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\frac{a}{\pi(t-\tau)}} q(\tau) d\tau. \quad (1.13)$$

С математической точки зрения выражение (1.13) представляет свертку функций $1/\sqrt{t}$ и $q(t)$. Спектральная плотность от свертки двух функций равна произведению спектральных плотностей каждой из функций. Спектральная плотность функции $1/\sqrt{t}$ при низких частотах зависит от частоты как $1/f$ (можно показать прямым вычислением Фурье образа). Если принять, что поток на границе флуктуирует как белый шум, т.е. спектральная плотность потока $q(t)$ не зависит от частоты, то мы получим искомую зависимость, что спектр мощности температуры на поверхности имеет $1/f$ вид.

Основным аргументом критики теплопроводных моделей является то, что они предсказывают сильную пространственную корреляцию флуктуаций, в частности, корреляцию флуктуаций сопротивления, измеренного на различных участках проводника. Как показывают эксперименты, такая корреляция часто пренебрежимо мала.

Механизм происхождения фликкер-шума, связанный с переносом тепла за счет теплопроводности, до сих пор широко обсуждается в литературе, в частности, в работах [27, 28] рассматривается возможность появления $1/f$ шума как результат решения уравнения теплопроводности с нелинейной функцией тепловыделения и случайным ланжевеновским источником.

1/f шум как последовательность случайных импульсов

Для получения и объяснения спектра вида $1/f$ иногда используют представление случайного процесса в виде пуассоновской последовательности импульсов. При этом используют различные формы задания импульсов. В первом случае спектр определяется медленным спаданием каждого импульса по закону $1/\sqrt{t}$. Во втором случае спектр определяется распределением длительности импульсов.

Согласно теореме Карсона спектральная плотность случайной последовательности импульсов $x(t)$ при форме единичного импульса, заданного функцией $f(t)$, определяется выражением [4]:

$$S_x(f) = 2\nu \bar{A}^2 F(f), \quad (1.14)$$

где $F(f)$ – преобразование Фурье функции $f(t)$, $\bar{A}^2$ – средний квадрат высоты импульса, ν – средняя частота следования импульсов. Из (1.14) видно, что спектр случайной последовательности импульсов полностью определяется формой отдельного импульса. В частности при форме отдельного импульса $\sim t^{-1/2}$, спектральная плотность

последовательности импульсов при низких частотах будет зависеть от частоты как $1/f$. Физически такая последовательность импульсов может реализовываться при множественном зарождении зародышей новой фазы. Действительно, из уравнений движения межфазной границы можно получить, что релаксация температуры на поверхности зародыша новой фазы имеет вид [8]:

$$T_R = T_s + \frac{T_\infty - T_s}{1 + \beta\sqrt{t}}, \quad (1.15)$$

где T_R – температура поверхности зародыша новой фазы (например, растущего пузыря), T_∞ – температура вдали от зародыша (например, температура перегретой жидкости), T_s – температура на линии насыщения, β – постоянная, зависящая от теплофизических параметров. Из (1.15) видно, что температура на поверхности зародыша, растущего в объеме метастабильной фазы, релаксирует как $t^{-1/2}$. В этом случае в большом ансамбле растущих зародышей можно наблюдать $1/f$ шум.

Кроме формы отдельных импульсов на спектральную плотность последовательности импульсов влияет распределение их длительности. В частности, к $1/f$ поведению спектров может привести последовательность прямоугольных импульсов со степенным распределением их длительности.

Дробное интегрирование белого шума

Случайный процесс со спектральной плотностью типа $1/f$ можно получить формально с помощью процедуры дробного интегрирования белого шума. Из математики известно, что дробным интегралом порядка α от функции $f(t)$ называется величина

$$I_{\alpha} = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_{-\infty}^t (t-\tau)^{\alpha-1} f(\tau) d\tau, \quad (1.16)$$

где $\Gamma(\alpha)$ – гамма функция, параметр α определяет порядок интегрирования.

Процедура, обратная дробному интегрированию, носит название дробного дифференцирования. При $0 < \alpha < 1$ для дробной производной $F^{(\alpha)}$ функции $F(t)$ имеет место формула Маршо:

$$F^{(\alpha)} = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^{\infty} \frac{F(t) - F(t-\tau)}{t^{1+\alpha}} d\tau. \quad (1.17)$$

В частности, дробный интеграл половинного порядка ($\alpha = 1/2$) равен

$$I_{1/2} = \frac{1}{\Gamma(1/2)} \int_{-\infty}^t (t-\tau)^{-1/2} f(\tau) d\tau \quad (1.18)$$

Если в качестве функции $f(t)$ взять белый шум с независимой от частоты спектральной плотностью и воспользоваться теоремой о свертке (спектральная плотность от свертки двух функций равна произведению спектральных плотностей каждой из функций), то получим, что спектр мощности интеграла половинного порядка от белого шума зависит от частоты как $1/f$. Иными словами, фликкер-шум можно формально получить дробным интегрированием белого шума. В этой связи встает вопрос о физической интерпретации процедур дробного интегрирования и дифференцирования. Такие процедуры возникают, в частности, при описании процессов аномальной диффузии на фрактальных структурах. Следует отметить, что формально к процедуре, аналогичной дробному интегрированию, приводит решение теплопроводной задачи (1.11) с

граничными и начальными условиями (1.12) (формула (1.14)). При практическом использовании процедуры дробного интегрирования для моделирования случайных процессов с $1/f$ спектром возникают сложности, связанные с тем, что фликкер–шум имеет “долгую” память. Это приводит к тому, что ряды, которыми при численном интегрировании аппроксимируется интеграл (1.19), медленно сходятся и при их вычислении необходимо вести суммирование от $-\infty$.

1/f шум как аномальное броуновское движение

В работах Климонтовича (см., например, [93]) проводится мысль, что $1/f$ – шум является следствием диффузионного процесса в ограниченной среде и рассматривается как пример аномального броуновского движения. Ограниченность среды означает, что характерное время процесса τ много больше времени диффузии τ_D :

$$\tau \gg \tau_D = \frac{l^2}{D}, \quad (1.19)$$

где D – коэффициент диффузии. В этом случае за время τ частица успевает многократно продиффундировать по всему объему образца V . При этом объем, покрываемый диффундирующей частицей $(D\tau)^{3/2}$, много больше объема системы V . Это дает основание считать размер рассматриваемого образца равным нулю. Климонтовичем сконструирован ланжевеновский источник для кинетического уравнения, описывающего броуновское движение в ограниченной среде и вычислена спектральная плотность флуктуаций, которая в низкочастотной области имеет вид:

$$S(f) = \frac{\pi}{\ln(\tau_{obs}/\tau_D)} \frac{\langle \delta n_v \delta n_v \rangle}{f}, \quad (1.20)$$

где τ_{obs}, τ_D – соответственно время наблюдения и время диффузии ($\tau_{obs}^{-1} \leq f \leq \tau_D^{-1}$), $\langle \delta n_V \delta n_V \rangle$ – одновременной коррелятор плотности, определяемый свойствами системы (например, для идеального газа $\langle \delta n_V \delta n_V \rangle = n/V$). При вычислении спектральной плотности флуктуаций усреднение проводилось по объему $(D\tau)^{3/2}$. Таким образом, рассмотрение диффузии броуновских частиц в ограниченном объеме приводит к зависимости $1/f$ для спектральной плотности флуктуаций. Поскольку диффузионные процессы являются наиболее характерными для заключительной стадии временной релаксации к равновесному состоянию, то отсюда, согласно Климонтовичу, следует универсальность $1/f$ – шума. $1/f$ – шум является диффузионным случайным процессом в ограниченных системах, а его возникновение есть результат перестройки спектра шума вследствие многократной диффузии за времена, значительно превышающие время диффузии.

Кроме $1/f$ – шума в статистических системах зависимость спектральной плотности обратно пропорционально частоте наблюдается и в ряде динамических систем с хаотическим поведением. В настоящее время не совсем ясно, в каком отношении $1/f$ – поведение в динамических системах находится к $1/f$ – шуму в статистических системах.

Самоорганизованная критичность

Интерес к $1/f$ –шуму заметно возрос в связи открытием в 1987 году Баком, Тангом и Визенфельдом явления самоорганизованной критичности [94]. Концепция самоорганизованной критичности была предложена для объяснения фликкер–шума. Присутствие в системе фликкер–шума означает отсутствие выделенного масштаба времени. Отсутствие выделенных пространственных и временных масштабов (пространственно–временная

инвариантность) означает самоподобие флуктуаций. Такое самоподобие характерно для критической точки. Гипотеза Бака, Танга и Визенфельда заключается в том, что $1/f$ поведение спектральной плотности каким-то образом связано с критическим состоянием системы. При этом, в отличие от термодинамической критической точки, система оказывается в критическом состоянии в результате своей эволюции и не нуждается в тонкой подстройке управляющих параметров.

Базовой моделью теории самоорганизованной критичности является куча песка [94–99]. Пусть мы имеем поднос, в центр которого по одной добавляются песчинки. Если на каком-либо участке кучи наклон становится слишком велик, то песчинка соскальзывает вниз, увлекая за собой другие песчинки и срывая тем самым лавину, которая либо затухает, попав в область с небольшим наклоном, либо достигает края подноса, где песчинки сваливаются с него, покидая систему.

Если средний наклон кучи не очень велик, то очередная песчинка, скорее всего, не вызовет значительных изменений. Если наклон очень большой, то добавление одной-единственной песчинки может привести к макроскопическому оползню, в который будет вовлечена большая масса песка. Если наклон имеет некоторое промежуточное значение, то нельзя указать характерный размер лавины, вызываемой добавлением одной песчинки. В этом случае закон распределения лавин по размерам имеет степенной вид (критическое поведение). Масса песка будет флуктуировать со спектральной плотностью $\sim 1/f^\alpha$. Независимо от своего начального состояния куча песка эволюционирует к критическому состоянию, в котором она характеризуется вполне определенным значением среднего наклона. Эта задача может быть сформулирована на языке клеточных автоматов с соответствующим компьютерным моделированием. При моделировании самоорганизованной критичности, как правило, рассматривают клеточный автомат, то есть систему, в которой пространственные и временные координаты могут принимать лишь дискретные значения. Правило перехода

из одного состояния в другое таково, что в момент $t+1$ состояние системы определяется состоянием в момент t и состоянием некоторого числа ближайших соседей в момент времени t .

Наряду с моделированием клеточных автоматов развиваются полевые модели самоорганизованной критичности. Как правило, в таких моделях постулируют дифференциальные уравнения типа уравнения Кардара–Паризи-Жанга или стохастического уравнения Бюргерса [97–99] и исследуют их скэйлинговые свойства. На этом пути удалось описать многие свойства лавин, однако вопрос о том, как система оказывается в критическом состоянии, остается открытым. В настоящее время теория самоорганизованной критичности активно развивается.

Приведенный выше краткий обзор не исчерпывает все, имеющиеся в литературе представления о фликкер–шуме. По данным международного Института научной информации в год публикуется в среднем более 200 работ, посвященных различным частным проблемам $1/f$ шума. Тем не менее, предлагаемые модели в той или иной степени примыкают к перечисленным выше основным представлениям о фликкер–шуме.

Как уже отмечалось, $1/f$ шум, обнаруженный экспериментально при исследовании смены режимов кипения при джоулевом саморазогреве сверхпроводящих пленок, не может быть объяснен, исходя из изложенных выше моделей. Наиболее распространенные модели экспоненциально широкого распределения времен релаксации и двухуровневых систем подразумевают суперпозицию большого числа независимых осцилляторов, каждый из которых обладает лоренцевским спектром мощности (1.5). Строго говоря, эти модели не дают критического поведения системы. Наибольшие возмущения определяются наиболее медленными процессами – осциллятором с максимальным временем релаксации или наибольшей величиной энергетического барьера. В экспериментах был выявлен единственный локализованный источник флуктуаций высокой интенсивности с критическим поведением спектров мощности. Существование источника

таких флуктуаций не может быть объяснено суперпозицией независимых осцилляторов. Сильная пространственная локализация источника не позволяет также напрямую использовать теплопроводные модели, являющиеся в существенной мере распределенными. Что касается полевых моделей самоорганизованной критичности, то они в настоящее время только развиваются. Существующие модели самоорганизованной критичности неплохо описывают динамику и статистику лавин, но испытывают большие трудности при описании и объяснении процессов с $1/f$ поведением спектров мощности.

Поэтому возникла необходимость построения новой модели, которая бы предсказывала возможность генерации фликкер-шума в энергонапряженных процессах с неравновесными фазовыми переходами.

1.1.2.2. $1/f$ -шум при неравновесных фазовых переходах

В Институте теплофизики УрО РАН флуктуации с расходящимися спектральными характеристиками были обнаружены в теплофизических системах при экспериментальном исследовании смены режимов кипения азота на поверхности тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников при джоулевом разогреве [16–18, 100–103]. Был выявлен локализованный источник флуктуаций – зарождение паровых пузырей, который приводил к $1/f$ поведению спектров мощности. Полученные экспериментальные результаты не могли быть объяснены в рамках имевшихся в литературе представлений о фликкер-шуме. Поэтому в работах [100–108] была предложена феноменологическая теория $1/f$ -шума, согласно которой такие флуктуации возникают в результате одновременного протекания и взаимодействия различных неравновесных фазовых переходов в присутствии внешнего нестационарного воздействия – белого шума.

Поясним, что подразумевается под термином “неравновесные фазовые переходы”. Г. Хакен [109, 110] обратил внимание на общность возникновения диссипативных структур и фазовых переходов в равновесной

системе. Это дало ему основание назвать процессы образования диссипативных структур неравновесными фазовыми переходами. Перечислим необходимые условия для возможности возникновения диссипативных структур и, следовательно, неравновесных фазовых переходов.

Диссипативные структуры могут образовываться только в открытых системах. В таких системах возможен приток энергии, компенсирующий потери и обеспечивающий существование упорядоченных состояний. Благодаря этому, наряду с производством энтропии, существует поток “отрицательной” энтропии извне.

Диссипативные структуры возникают в макроскопических системах, т.е. в системах, состоящих из большого числа структурных единиц. Это позволяет использовать уравнения для усредненных по физически бесконечно малому объему функций. Упорядоченное движение в таких системах всегда носит кооперативный характер, т.к. в него вовлекается большое число структурных единиц.

Диссипативные структуры возникают лишь в системах, описываемых нелинейными уравнениями для макроскопических функций. Примером может служить система нелинейных гидродинамических уравнений.

Для возникновения диссипативных структур нелинейные уравнения должны допускать появление при определенных значениях параметров решений, обладающих иной симметрией. Например, переход от равновесного теплопереноса к конвективному движению по ячейкам Бенара.

Неравновесные фазовые переходы гораздо разнообразней, чем равновесные. Они играют существенную роль не только в физических, но и в химических и биологических процессах. Все больше осознается роль неравновесных фазовых переходов и в социальных системах, и в экономике.

Предложенная модель, в отличие от уже существующих, не требовала суперпозиции большого числа случайных источников шума и на качественном уровне позволила объяснить экспериментальные результаты.

Последующие эксперименты, проведенные в том числе в рамках этой диссертации, показали, что $1/f$ -шум действительно может возникать при неравновесных фазовых переходах различной природы. К таким переходам относятся: кризис теплоотдачи при переходе от пузырькового кипения к пленочному на проволочном нагревателе [111–116]; кризис теплоотдачи при кипении капель на горизонтальной греющей поверхности [117–118]; взрывное вскипание струй перегретой жидкости, истекающей через короткий канал из сосудов высокого давления [119–126]; колебательные режимы горения в пористых фитилях в условиях взрывного вскипания горючего вещества перед фронтом реакции [127–129]; дуговой электрический разряд высокого давления [130, 131], а так же акустическая кавитация жидкостей различной вязкости [132–141].

Теория $1/f$ флуктуаций при неравновесных фазовых переходах предложена в работах [101–103, 105, 106]. Простейшие стохастические уравнения, описывающие динамику флуктуаций в сосредоточенной системе, имеют вид:

$$\begin{aligned}\frac{d\phi}{dt} &= -\phi\psi^2 + \psi + \Gamma_1(t) \\ \frac{d\psi}{dt} &= -\phi^2\psi + \lambda\phi + \Gamma_2(t)\end{aligned}\quad (1.21)$$

Здесь ϕ , ψ – динамические переменные (параметры порядка), а Γ_1 и Γ_2 – гауссовы δ -коррелированные шумы (белый шум), которые имеют одинаковые дисперсии. Коэффициент $\lambda > 1$ при переменной ϕ во втором уравнении делает два уравнения системы (1.21) неэквивалентными. Его наличие можно интерпретировать как присутствие в системе (1.21) макропоток. Ниже будем рассматривать случай $\lambda = 2$. Если определить потенциал:

$$\Phi = \frac{1}{2}\phi^2\psi^2 - \phi\psi, \quad (1.22)$$

то систему (1.21) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dt} &= -\frac{\partial\Phi}{\partial\phi} + \Gamma_1(t) \\ \frac{d\psi}{dt} &= -\frac{\partial\Phi}{\partial\psi} + \phi + \Gamma_2(t). \end{aligned} \quad (1.23)$$

Чтобы лучше понять физический смысл потенциала (1.22), сделаем линейное преобразование динамических переменных: $\phi = \eta - \theta$, $\psi = \eta + \theta$, которое соответствует повороту координат потенциала на угол $\pi/4$. В новых переменных потенциал примет вид:

$$\Phi = \frac{1}{2}\eta^4 - \eta^2 + \frac{1}{2}\theta^4 + \theta^2 - \eta^2\theta^2, \quad (1.24)$$

который характерен для взаимодействия докритического (с параметром порядка η) и закритического (с параметром θ) фазовых переходов. Последнее слагаемое в (1.24), пропорциональное $\eta^2\theta^2$, учитывает взаимодействие параметров порядка в самом общем виде.

Для численного интегрирования систему (1.21) при $\lambda=2$ переписывают в виде:

$$\begin{aligned} \phi_{i+1} &= (\phi_i + \psi_i\Delta t)(1 + \psi_i^2\Delta t)^{-1} + \xi_i\Delta t^{0.5} \\ \psi_{i+1} &= (\psi_i + 2\phi_i\Delta t)(1 + \phi_i^2\Delta t)^{-1} + \zeta_i\Delta t^{0.5}, \end{aligned} \quad (1.25)$$

где ξ_i и ζ_i – последовательности гауссовских случайных чисел с нулевым средним и стандартным отклонением σ , которые моделируют внешний белый шум.

На рис.1.6. приведены усредненные спектры мощности флуктуаций ϕ (1.21) и ψ (1.22), полученные из численных решений уравнений (1.25).

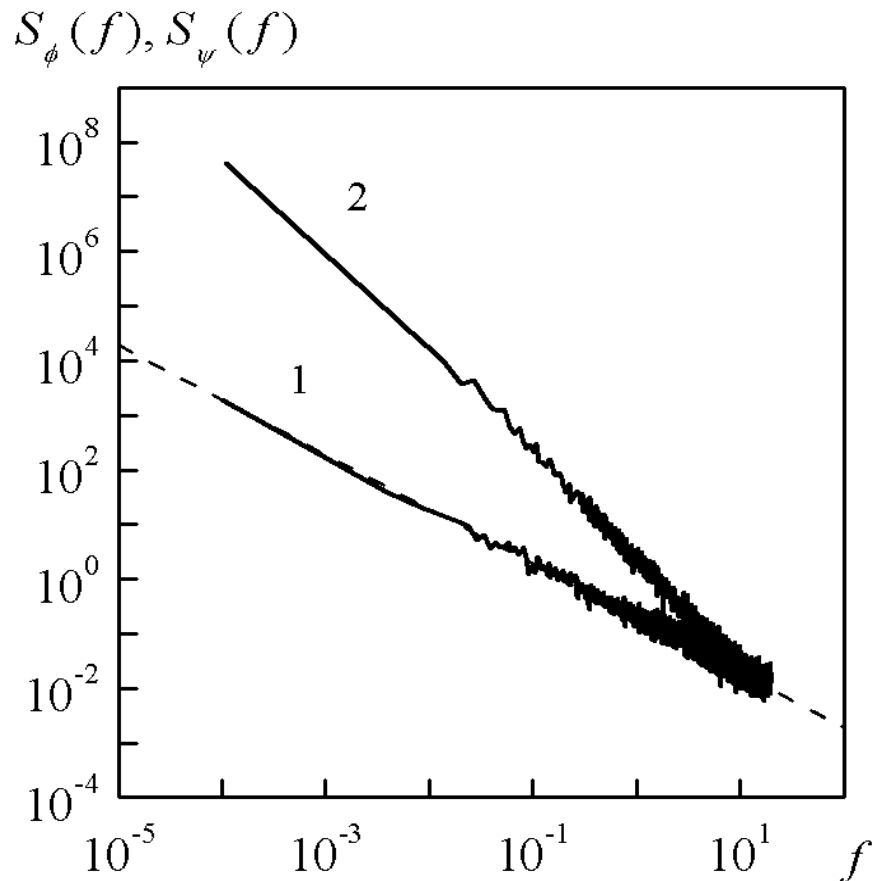


Рис.1.6. Усредненные спектры мощности флуктуаций ϕ (1) и ψ (2), полученные из численных решений уравнений (1.21). Пунктирные линии – зависимости $1/f$ и $1/f^2$.

Система (1.25) хорошо работает в достаточно широком диапазоне изменения средней интенсивности белого шума [101–107]. Это связано с некоторым самосогласованием переменных ϕ_i и ψ_i . Оказалось, что обратная величина функции ψ_i имеет в точности такой же спектр, как и ϕ_i . Чтобы

избежать расходимости при пересечении нулевых значений ψ_i , определим обратную функцию в виде: $\chi_i = \psi_i / (\varepsilon + \psi_i^2)$, где ε – малый параметр (обычно $\varepsilon \approx 0.01 - 0.02$). В этом случае спектры переменных ϕ_i и χ_i совпадают и имеют $1/f$ вид, как показано на рис. 1.7.

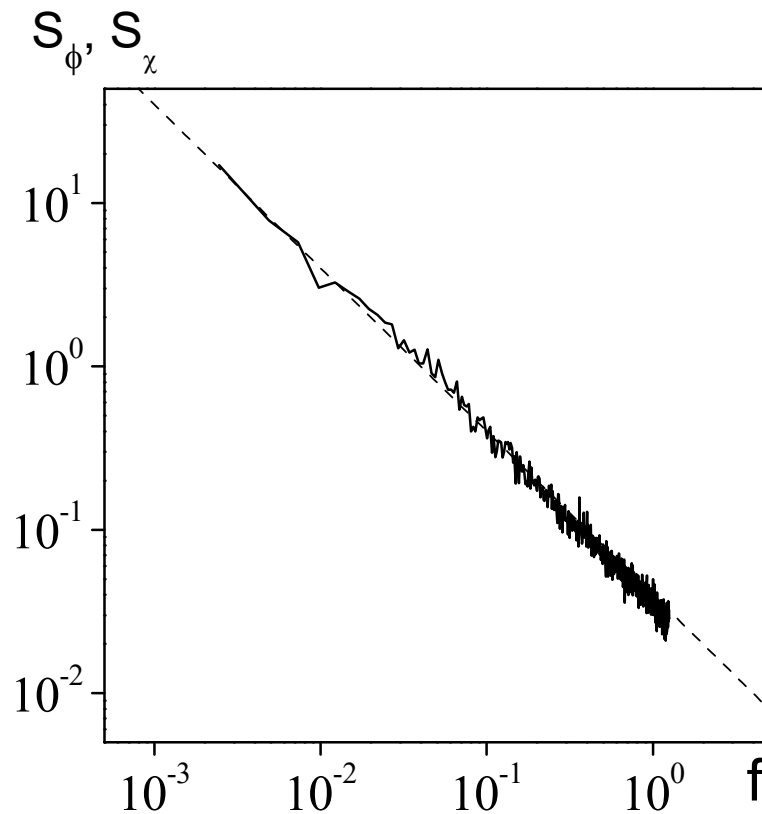


Рис.1.7. Спектральная плотность переменных ϕ_i и χ_i . Пунктирная линия показывает зависимость $S \sim 1/f$.

В отличие от спектров, функции распределения переменных ϕ_i и χ_i различны. На рис.1.8. приведена функция распределения переменной ϕ_i . Она близка к гауссовской, но имеет длинные хвосты больших амплитудных выбросов, которые можно заметить только в полулогарифмических координатах.

Как показывают численные расчеты, функция распределения переменной ϕ_i может быть аппроксимирована выражением:

$$P(\phi) = A \exp\left(-\frac{\phi^2}{2\sigma_\phi}\right) + B \exp\left(-\frac{|\phi|}{\sigma_\phi}\right), \quad (1.26)$$

где A и B константы ($A \gg B$), $\sigma_\phi = 2\sigma dt^{0.5}$ – стандартное отклонение случайного процесса $\phi(t)$. Второе слагаемое в (1.26) как раз и аппроксимирует длинные “хвосты” на фоне гауссовского распределения.

Распределение $P(\chi_i)$ отличается от $P(\phi_i)$ наличием двух максимумов и минимума в нуле (рис.1.8), длинные “хвосты” наблюдаются так же, как и для $P(\phi_i)$.

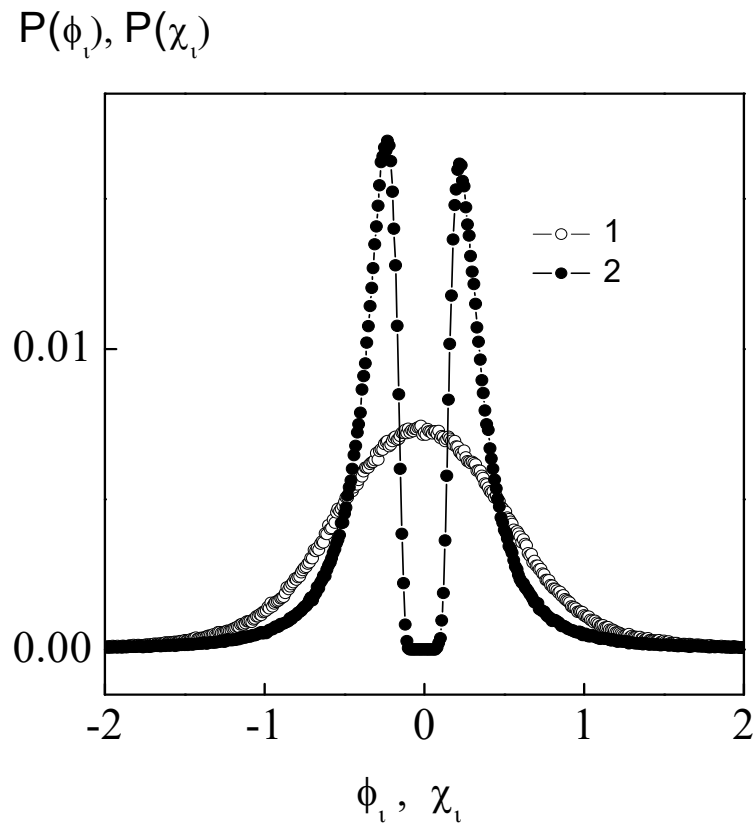


Рис.1.8. Функции распределения переменных $P(\phi_i)$ – 1 и $P(\chi_i)$ – 2.

Таким образом, модель предсказывает возникновение $1/f$ -флуктуаций при неравновесных фазовых переходах. Модель находится в качественном

согласии с экспериментами по кризису кипения на поверхности высокотемпературных сверхпроводящих пленок.

Возникает вопрос о возможности наблюдения $1/f$ -флуктуаций в других системах с неравновесными фазовыми переходами.

1.1.2.3. Масштабная инвариантность и устойчивость $1/f$ -флуктуаций в модели неравновесных фазовых переходов

Как уже говорилось, взаимодействие закритического и докритического неравновесных фазовых переходов может описываться уравнением (1.21). Рассмотрим, как изменяются функции распределения переменных этого уравнения при масштабных преобразованиях реализаций случайных процессов.

Для проведения масштабных преобразований из последовательности экспериментальных реализаций $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$ создадим последовательность огрубленных реализаций $\{y^{(\tau)}\}$ с помощью усреднения по некоторому масштабу времени τ в соответствии с уравнением:

$$y_j^{(\tau)} = \frac{1}{\tau} \sum_{i=\tau j}^{\tau(jN)-1} x_i, \quad 0 \leq j \leq N/\tau, \quad (1.27)$$

где x_i – экспериментальная реализация или стохастическая переменная ($\phi_i \chi_i$ и др.), N – число точек в реализации. Параметр τ называют еще коэффициентом масштабного преобразования. Для первого масштаба реализация $\{y^{(1)}\}$ является просто исходной реализацией. Длина каждой последующей огрубленной реализации уменьшается в τ раз, т.е. содержит N/τ точек. Заметим, что данное масштабное преобразование не меняет частотную зависимость спектра.

Для численной характеристики изменения распределения в результате масштабного преобразования определим величину:

$$H(x) = - \sum_{x_i} p(x_i) \log(p(x_i)), \quad (1.28)$$

где P – функция распределения амплитуд флуктуаций процесса x . Величина $H(x)$ имеет смысл информационной энтропии.

Воспользуемся формулой (1.27). Для первого масштаба реализация $\{y^{(1)}\}$ является просто исходной реализацией. Длина каждой последующей огрубленной реализации уменьшается в τ раз, т.е. содержит N/τ точек. Заметим, что данное масштабное преобразование не меняет частотную зависимость спектра. В случае $\phi_i^{(\tau)}$ и $\chi_i^{(\tau)}$ спектр остается обратно пропорциональным частоте $S \sim 1/f$.

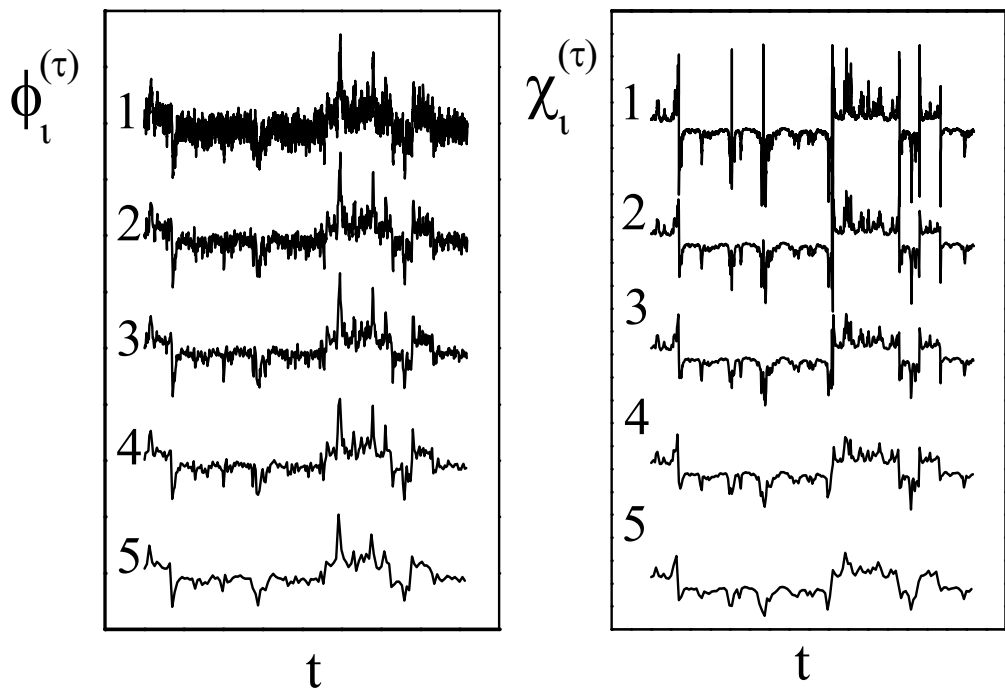


Рис. 1.9. Реализации исходных и огрубленных случайных процессов $\phi_i^{(\tau)}$ и $\chi_i^{(\tau)}$ при коэффициенте масштабного преобразования τ : 1 – 1, 2 – 4, 3 – 8, 4 – 16, 5 – 32.

Реализации исходных и огрубленных случайных процессов приведены на рис. 1.9. Из рисунка видно, что с ростом коэффициента

масштабных преобразований реализации процессов $\phi_i^{(\tau)}$ и $\chi_i^{(\tau)}$ приближаются друг к другу (рис. 1.9). Коэффициент корреляции реализаций процессов $\phi_i^{(\tau)}$ и $\chi_i^{(\tau)}$ при $\tau=32$ составляет более 0.9.

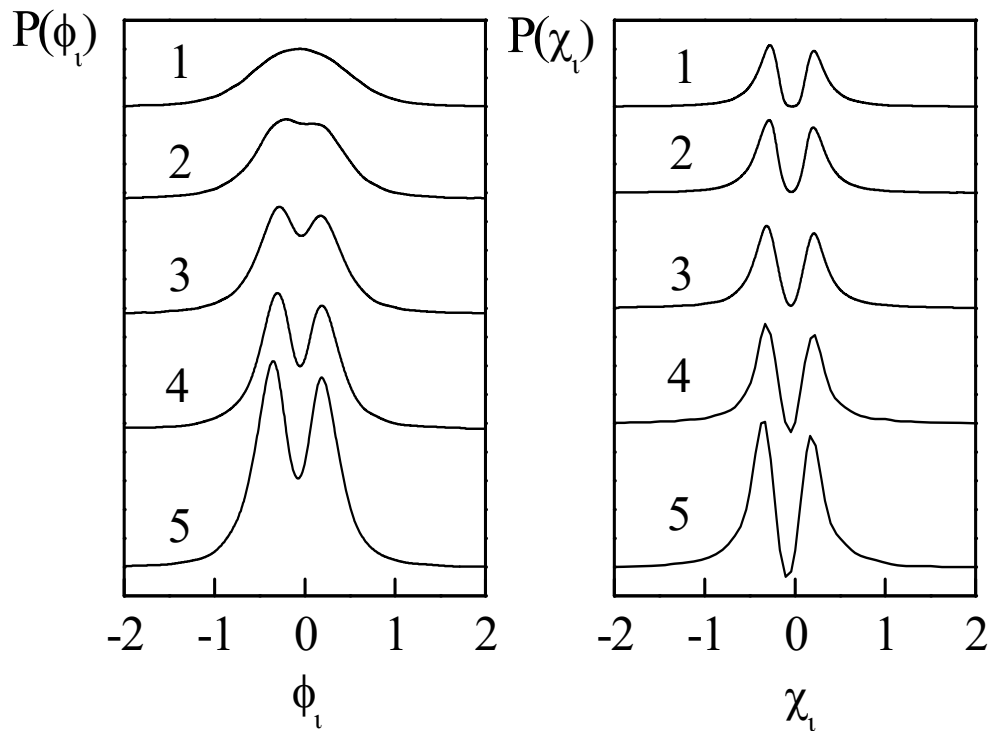


Рис. 1.10. Изменения функций распределения переменных $\phi_i^{(\tau)}$ и $\chi_i^{(\tau)}$ в зависимости от коэффициента масштабного преобразования τ : 1 – 1, 2 – 4, 3 – 8, 4 – 16, 5 – 32.

Изменения функций распределения переменных $\phi_i^{(\tau)}$ и $\chi_i^{(\tau)}$ приведены на рис. 1.10. Функции распределения обоих процессов при $\tau=32$ практически совпадают и аппроксимируются формулой:

$$P(\chi) = C\chi^2 \exp\left(-\frac{|\chi|}{\sigma_\chi}\right), \quad (1.29)$$

где C – нормировочный коэффициент.

Следует заметить, что поведение функции распределения при неравновесных фазовых переходах отличается от поведения функции распределения турбулентных пульсаций, при которых огрубление реализаций приводят к гауссовскому характеру распределения. Нелинейность наиболее выражена для высокочастотной части спектра (см., например, [73]).

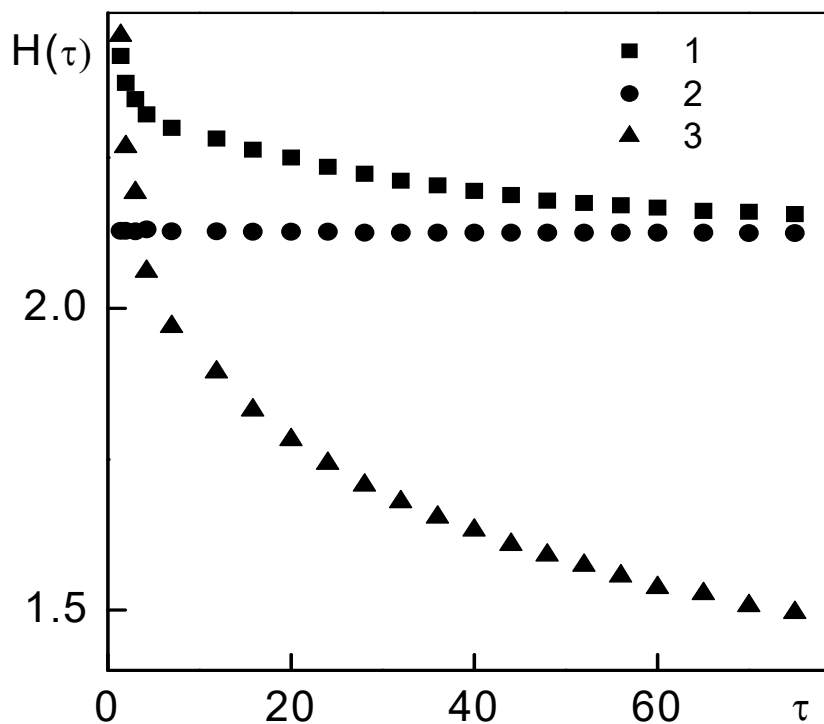


Рис. 1.11. Зависимости энтропии случайных процессов: $\phi_i^{(\tau)} - 1$, $\chi_i^{(\tau)} - 2$ и белого шума – 3, от коэффициента масштабных преобразований τ .

По формуле (1.28) рассчитаем информационную энтропию процесса. Результаты расчета энтропии огрубленных реализаций в зависимости от коэффициента масштабного преобразования τ приведены на рис. 1.11. Из этого рисунка видно, что для случайного процесса $\chi_i^{(\tau)}$ энтропия не зависит от τ (точки 2 на рис. 1.11), как и сама функция распределения, не изменяется.

Функция распределения является масштабно-инвариантной, как и для процессов самоорганизованной критичности. Энтропия случайного процесса $H(\phi_i^{(\tau)})$ с ростом коэффициента масштабного преобразования убывает и стремится к значению $H(\chi_i)$.

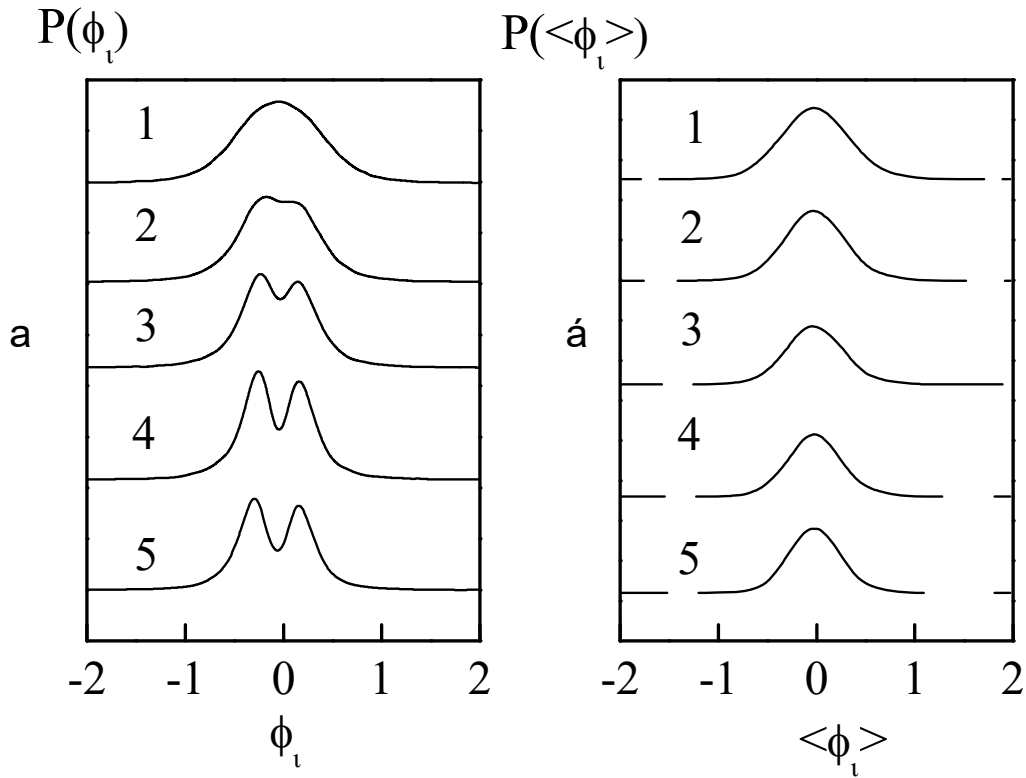


Рис. 1.12. Изменения функций распределения переменной $\phi_i^{(\tau)}$ и усредненной по 8 реализациям функции распределения $\langle \phi_i^{(\tau)} \rangle$, в зависимости от коэффициента масштабного преобразования τ : 1 – 1, 2 – 4, 3 – 8, 4 – 16, 5 – 32;.

Указанные результаты относятся к единичному источнику $1/f$ флуктуаций. Для того чтобы учесть влияние ансамбля независимых источников на результаты, система уравнений (1.21) решалась для нескольких наборов случайных гауссовских чисел. Полученные в результате численного интегрирования реализации усреднялись. Дисперсия флуктуаций для усредненных реализаций была меньше, чем для каждой в отдельности, но

спектр мощности усредненных флуктуаций имел так же, как и отдельные спектры, $1/f$ вид. На рис. 1.12(б) приведены функции распределения переменной $\langle \phi_i^{(\tau)} \rangle$, усредненной по 8 реализациям. Из этого рисунка видно, что в этом случае функция распределения остается самоподобной и при масштабных преобразованиях сохраняется гауссовский характер функций распределения. Данный результат находится в согласии с центральной предельной теоремой. Следует отметить, что гауссовский характер функций распределения при коэффициентах масштабного преобразования, приведенных на рис.1.12, сохраняется при усреднении, начиная уже с четырех реализаций.

Усреднением по различным реализациям можно объяснить наблюдающийся экспериментально гауссовский характер функций распределения $1/f$ флуктуаций.

Для исследования устойчивости в систему (1.21) были введены гармонические возбуждения с частотой ω . Система стохастических уравнений (1.21) в этом случае принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dt} &= -\phi\psi^2 + \psi + \Gamma_1(t) + A_1 \cos \omega t \\ \frac{d\psi}{dt} &= -\phi^2\psi + \lambda\phi + \Gamma_2(t) + A_2 \cos \omega t \end{aligned} \quad (1.30)$$

Или для численного интегрирования:

$$\begin{aligned} \phi_{i+1} &= (\phi_i + \psi_i \Delta t)(1 + \psi_i^2 \Delta t)^{-1} + \xi_i \Delta t^{0.5} + A_1 \cos(\omega i \Delta t) \\ \psi_{i+1} &= (\psi_i + 2\phi_i \Delta t)(1 + \phi_i^2 \Delta t)^{-1} + \zeta_i \Delta t^{0.5} + A_2 \cos(\omega i \Delta t) \end{aligned}, \quad (1.31)$$

где A_1, A_2 – амплитуды внешнего воздействия, ω – частота. На рис. 1.13 приведены спектры мощности флуктуаций ϕ при двух значениях

частоты ω для случая, когда внешнее гармоническое воздействие оказывается только на первое уравнение системы ($A_2=0$), при различных значениях амплитуды A_1 . Из рис. 1.13 видно, что в достаточно широком диапазоне изменения интенсивности гармонического воздействия, характер частотной зависимости спектральной плотности сохраняет вид $1/f$.

В случае, когда гармоническая сила воздействует только на первое уравнение системы (1.31) (этому случаю соответствует рис. 1.13), спектр мощности переменной ψ_i не изменяется (зависимость (1) на рис. 1.14). На спектре мощности переменной χ_i , как и на спектре мощности ϕ_i , появляется пик, соответствующий возмущающей частоте (зависимости (2) и (3) на рис. 1.14). При этом общая зависимость $1/f$ на спектрах переменных ϕ_i и χ_i сохраняется.

В случае, когда шум воздействует на оба уравнения системы (1.30), на спектре переменной появляется характерный пик (зависимость 1 на рис. 1.15).

Аналогичные последнему случаю результаты получаются, когда гармоническое воздействие оказывается только на второе уравнение системы ($A_1=0, A_2 \neq 0$).

Полученные расчетные результаты показывают, что внешнее гармоническое воздействие на систему сохраняет фликкерное поведение спектров мощности в широком диапазоне интенсивностей, что свидетельствует об устойчивости $1/f$ -шума в предложенной математической модели.

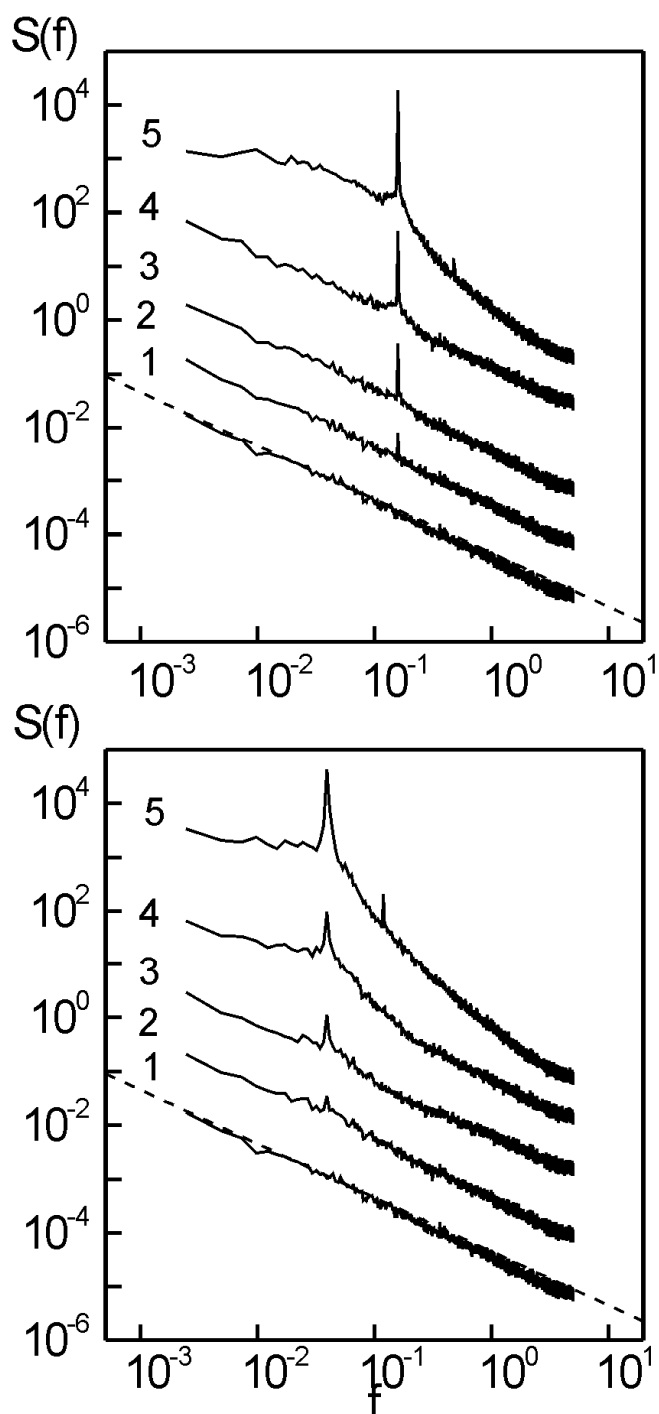


Рис. 1.13. Спектры мощности флуктуаций ϕ при двух значениях частоты ω . $A_2=0$. 1 – $A_1=0$; 2 – $A_1=0.2$; 3 – $A_1=0.5$; 4 – $A_1=1$; 5 – $A_1=2$; Интенсивность гауссовских воздействий $\xi_i=\zeta_i=0.8$.

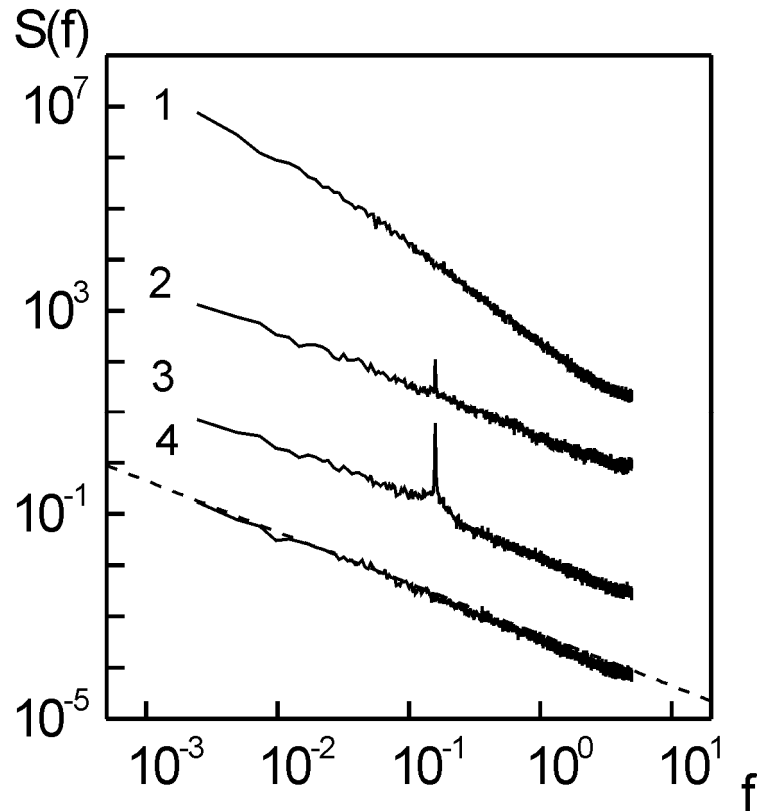


Рис. 1.14. Спектры мощности флуктуаций: 1 – спектр мощности переменной ψ_i , 2 – спектр мощности переменной χ_i при гармоническом воздействии на систему, 3 – спектр мощности переменной ϕ_i при гармоническом воздействии на систему, 4 – спектр мощности переменной ϕ_i в отсутствие гармонического воздействия. Случай $A_2 = 0$.

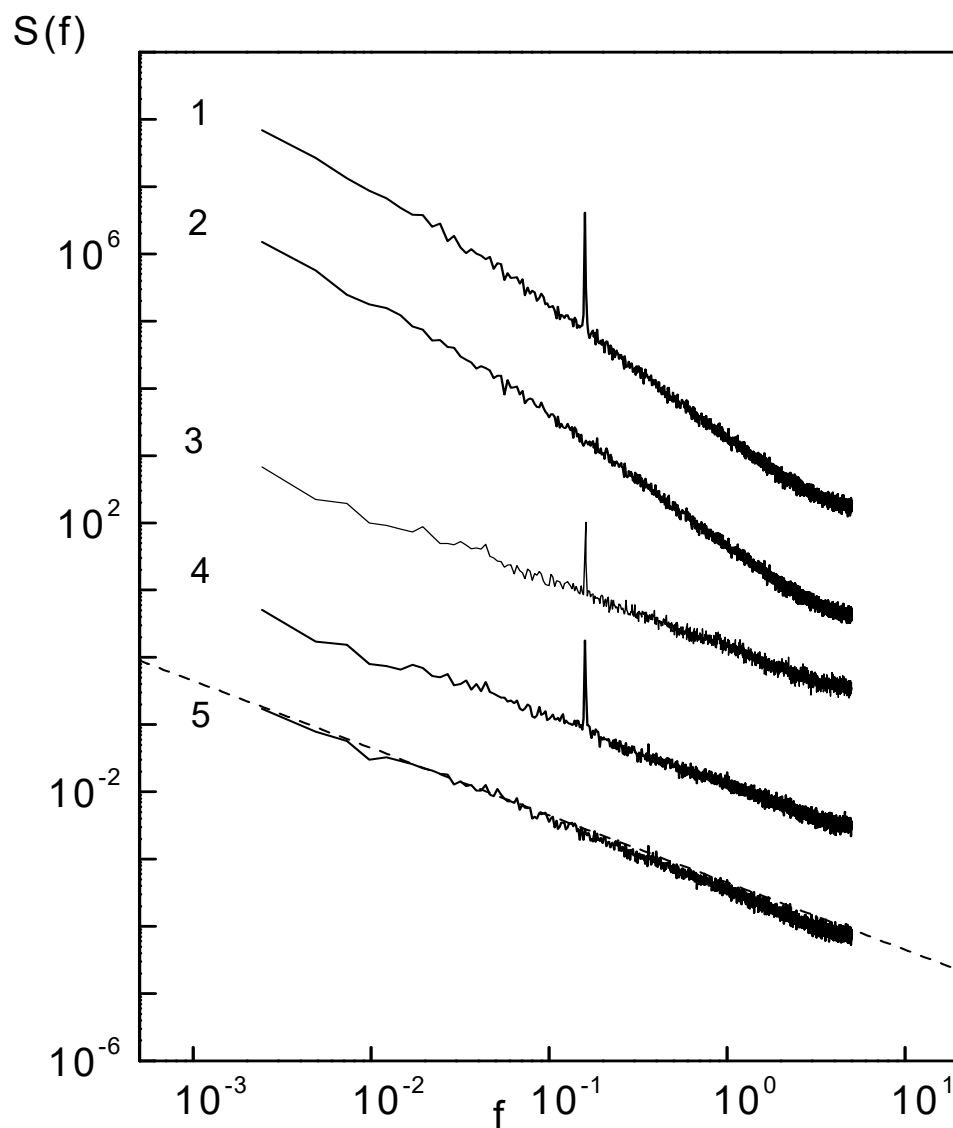


Рис. 1.15. Спектры мощности флуктуаций: 1 – спектр мощности переменной ψ_i при гармоническом воздействии на систему, 2 – спектр мощности переменной ψ_i без гармонического воздействия, 3 – спектр мощности переменной χ_i при гармоническом воздействии на систему, 4 – спектр мощности переменной ϕ_i при гармоническом воздействии на систему, 5 – спектр переменной ϕ_i без гармонического воздействия. Случай $A_2 \neq 0$.

1.1.2.4. Численное исследование модели 1/f-флуктуаций при неравновесных фазовых переходах в пространственно распределенной системе

Одномерный случай

Стохастические уравнения, описывающие динамику флуктуаций при неравновесных фазовых переходах в пространственно распределенной системе в одномерном случае, могут быть записаны в виде [88]:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \phi}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \phi \psi^2 + \psi + \Gamma_1(x, t) \\ \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -\psi \phi^2 + \phi + \Gamma_2(x, t)\end{aligned}, \quad (1.32)$$

где D – коэффициент диффузии, Γ_1, Γ_2 – случайные силы, δ -коррелированные в пространстве и во времени.

Системе (1.32) можно сопоставить потенциал

$$\Phi = \phi^2 \psi^2 - \phi \psi + \frac{1}{2} D (\nabla \phi)^2. \quad (1.33)$$

Динамические уравнения (1.32) описывают броуновское движение в потенциале (1.33). Физический смысл потенциала (1.33) можно раскрыть, если перейти к новым переменным $u=(\phi+\psi)/2$ и $v=(\phi-\psi)/2$, что соответствует повороту фазовой плоскости. В этом случае потенциал Φ примет вид:

$$\Phi = u^4 - u^2 + v^4 + v^2 - 2u^2 v^2 + D(\nabla u)^2 + D(\nabla v)^2 - 2\nabla u \nabla v. \quad (1.34)$$

Такой вид потенциала соответствует пересечению и взаимодействию докритического фазового перехода с параметром порядка u и закритического перехода с параметром порядка v .

Для численного интегрирования с периодическими граничными условиями систему (1.32) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned}\phi_{j,i+1} &= (\phi_{j,i} + c_1 \phi_{j-1,i} \Delta t + c_2 \phi_{j+1,i} \Delta t + \psi_{j,i} \Delta t) (1 + \psi_{j,i}^2 \Delta t + D \Delta t)^{-1} + \xi_{j,i} \Delta t^{0.5}, \\ \psi_{j,i+1} &= (\psi_{j,i} + \phi_{j,i} \Delta t) (1 + \phi_{j,i}^2 \Delta t)^{-1} + \zeta_{j,i} \Delta t^{0.5}\end{aligned}\quad (1.35)$$

где $\xi_{j,i}$ и $\zeta_{j,i}$ – последовательности гауссовских случайных чисел с нулевым средним и стандартным отклонением σ , которые моделируют внешний белый шум, D – коэффициент диффузии. Параметры c_1 и c_2 подбирались $\approx 0.5D$, для устойчивости схемы счета. В отсутствие внешнего шума система (1.32) имеет стационарные решения, определяемые гиперболой $\phi\psi=1$. При наличии внешнего шума в достаточно широких интервалах изменения коэффициента диффузии и интенсивности случайных источников спектр флуктуаций S_ϕ параметра ϕ изменялся как $S_\phi \sim 1/f$. Одновременно с этим частотная зависимость спектра $S_\psi \sim 1/f^2$. На рис. 1.16 приведена частотная зависимость спектральной плотности S_ϕ , полученная для одной из пространственных точек.

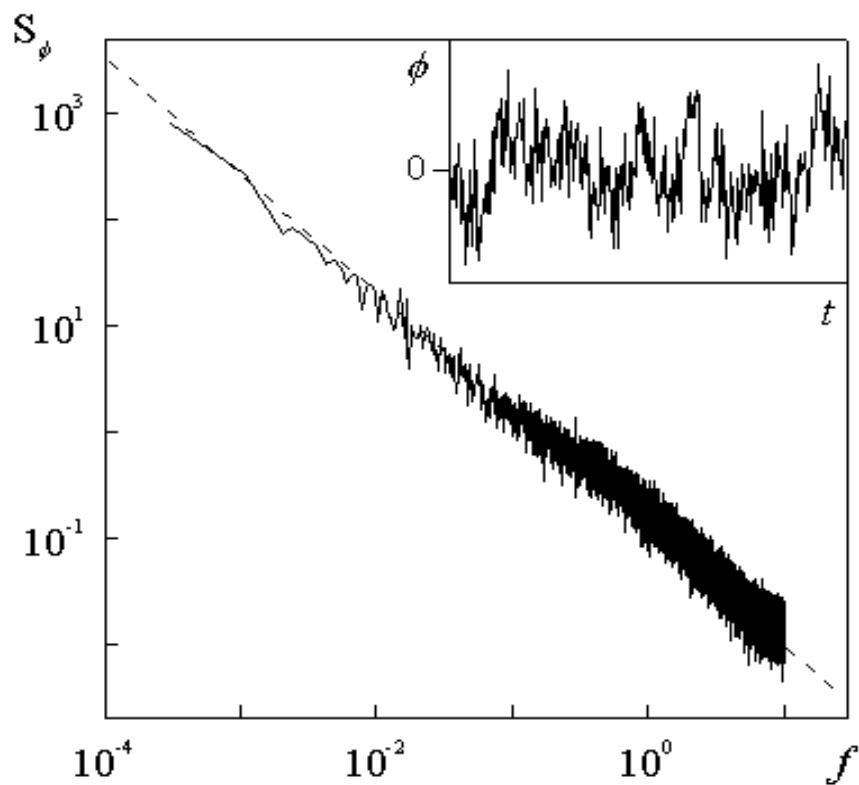


Рис. 1.16. Спектральная плотность флуктуаций ϕ в одной из пространственных точек.

Спектры флуктуаций переменной ϕ во всех пространственных точках также имели характерный $1/f$ – вид, похожий на приведенный на рис. 1.16. На рис. 1.17 приведен график спектральной плотности параметра ϕ , полученный усреднением спектров по всем пространственным точкам. Пунктирная линия на рис. 1.17 соответствует зависимости $S_\phi(f) \sim 1/f$.

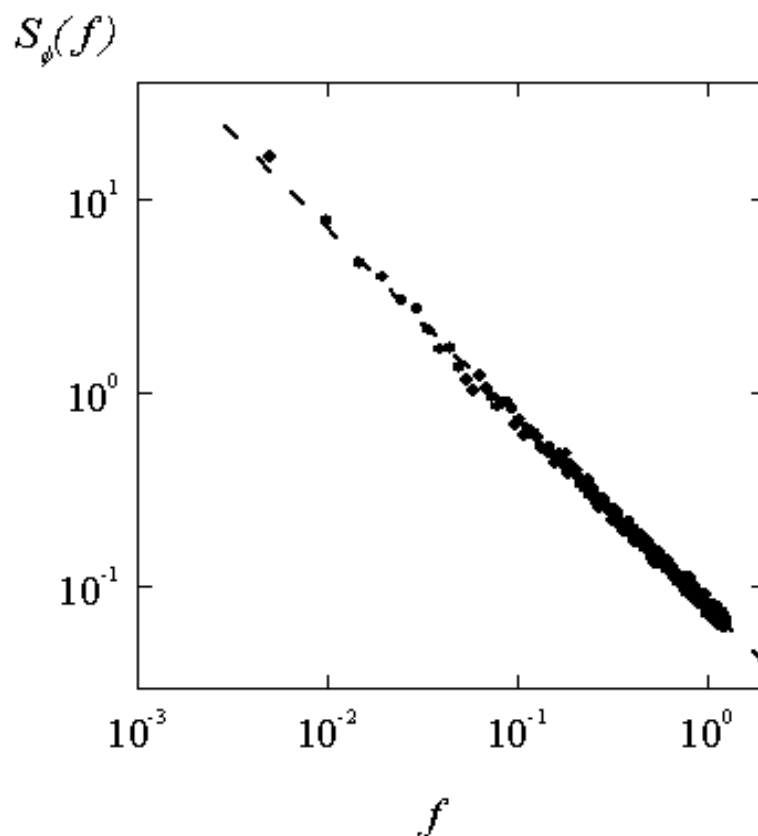


Рис. 1.17. Спектр мощности флуктуаций ϕ , усредненный по всем пространственным точкам.

Несмотря на то, что внешние случайные силы были δ -коррелированные, в решениях системы наблюдаются значительные пространственно-временные корреляции. На рис. 1.18 показано пространственно-временное распределение изменений параметра ϕ . Более светлый фон на рис. 1.18 соответствует более сильным пространственно – временным корреляциям.

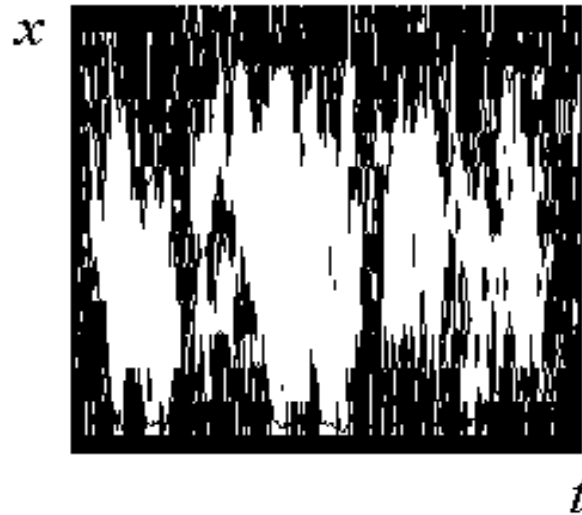


Рис. 1.18. Пространственно-временные корреляции флуктуаций $\phi(x, t)$.

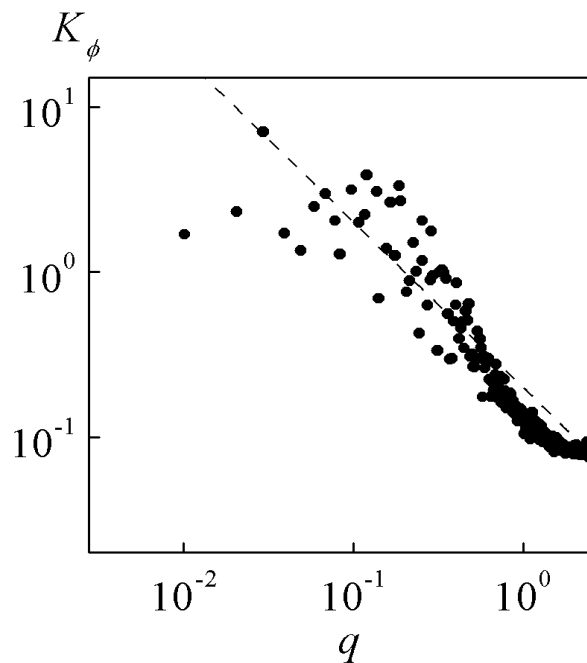


Рис. 1.19. Усредненный структурный фактор параметра ϕ (пространственный “спектр”) на квадратной решетке.

Следует отметить, что в случае пространственно распределенных систем степенные зависимости наблюдаются не только в поведении спектральной плотности временных флуктуаций, но и в поведении структурного фактора (“пространственных спектров”). Известно, что для того, чтобы проследить структурный фактор для N пространственных точек, необходимо рассматривать длины во времени порядка N^2 точек. Это

приводит к тому, что для установившегося пространственного распределения необходимо исследовать очень длинные во времени реализации, что ограничено вычислительными возможностями. На рис. 1.19 приведен усредненный по времени график структурного фактора, полученный Фурье преобразованием пространственной зависимости $\phi(x)$ в фиксированный момент времени t на квадратной “пространственно-временной решетке”, т.е. в случае, когда число шагов интегрирования по времени равно числу шагов интегрирования по пространству. Из рисунка видно, что пространственный спектр имеет лоренцевский вид. Данный вид спектра может быть связан с недостаточностью времени для установления пространственного распределения. Для ускорения процесса установления пространственного распределения на квадратной решетке, в начальные условия вносились пространственные макронеоднородности. Рис. 1.20 соответствует внесенным синусоидальным неоднородностям.

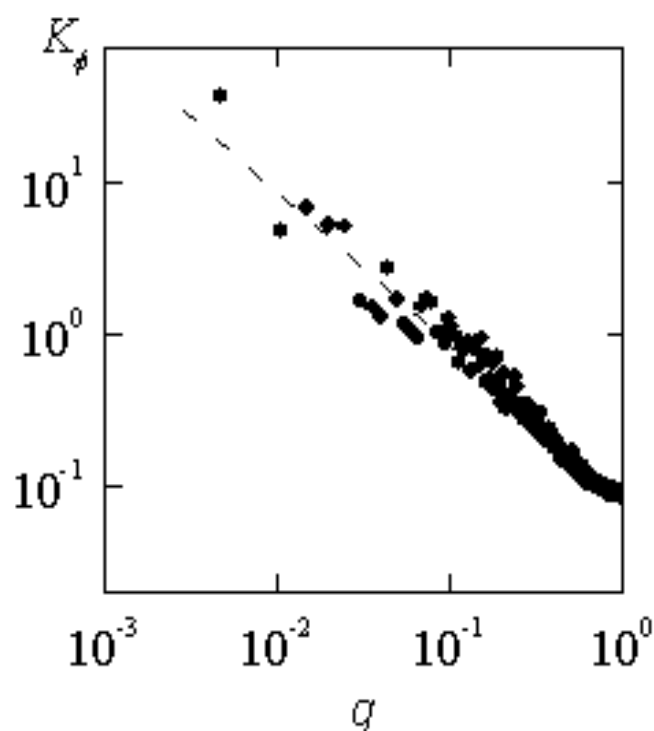


Рис. 1.20. Усредненный структурный фактор параметра ϕ (пространственный “спектр”) с неоднородными начальными условиями.

Система (1.35) хорошо работает в достаточно широком диапазоне изменения средней интенсивности белого шума [100–102]. Это связано с некоторым самосогласованием переменных $\phi_{j,i}$ и $\psi_{j,i}$, так же как и в точечной системе. Оказалось, что величина $\chi_{j,i} = \psi_{j,i}/(\varepsilon + \psi_{j,i}^2)$, которая равна обратной функции $\psi_{j,i}$ при $\varepsilon=0$, имеет спектр стремящейся к спектру ϕ_i при $\varepsilon \rightarrow 0$. Величина ε введена, чтобы избежать расходимости при пересечении нулевых значений ψ_i , (обычно $\varepsilon=0.01-0.02$). На рис. 1.21 показаны соответствующие спектры при $\varepsilon=0.015$. Как видно из рисунка на низких частотах спектры переменных $\phi_{j,i}$ и $\chi_{j,i}$ совпадают и имеют $1/f$ вид.

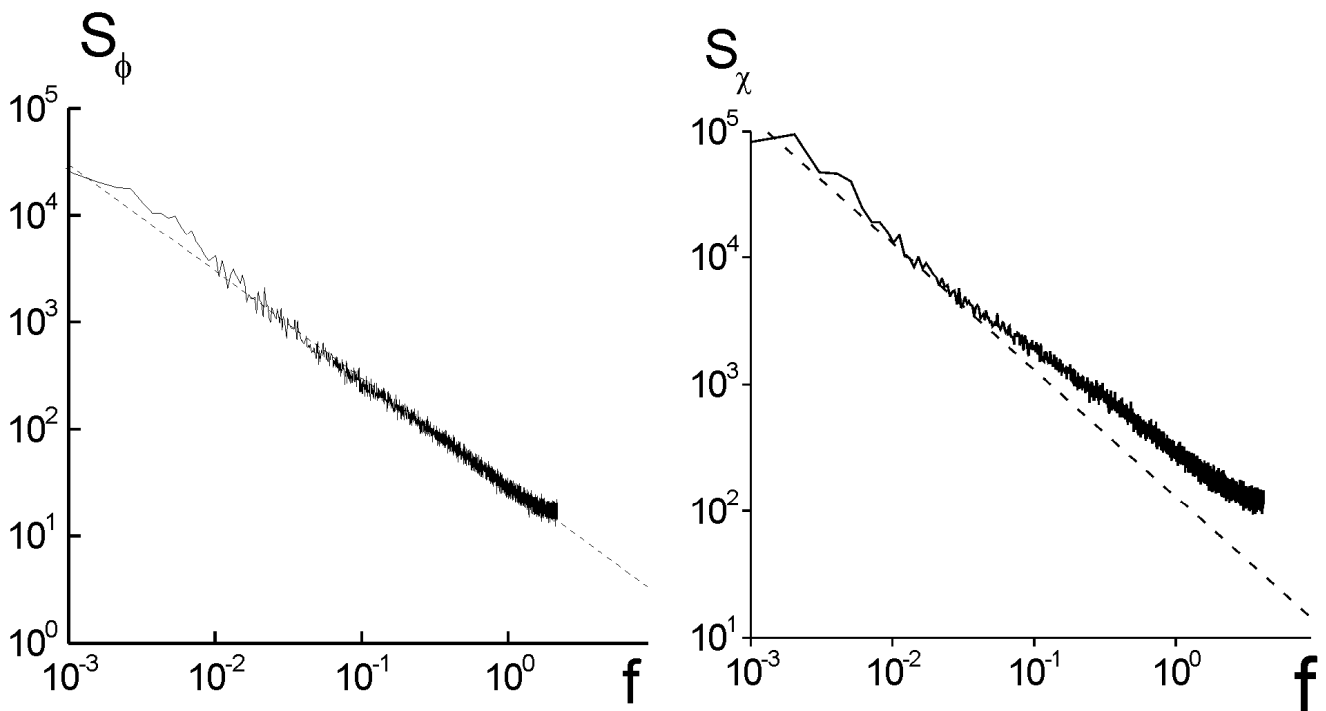


Рис. 1.21. Спектральные плотности флуктуаций переменных $\phi_{j,i}$ и $\chi_{j,i}$ пунктирная линия зависимость $1/f$.

Функции распределения переменных $\phi_{j,i}$ и $\psi_{j,i}$, усредненные по всем пространственным точкам, такие же, как и в точечной системе.

Посмотрим, как изменяется функция распределения переменной $\phi_{j,i}$ по отношению к масштабному преобразованию, описываемому формулой (1.27). На рисунке 1.22 приведены соответствующие кривые.

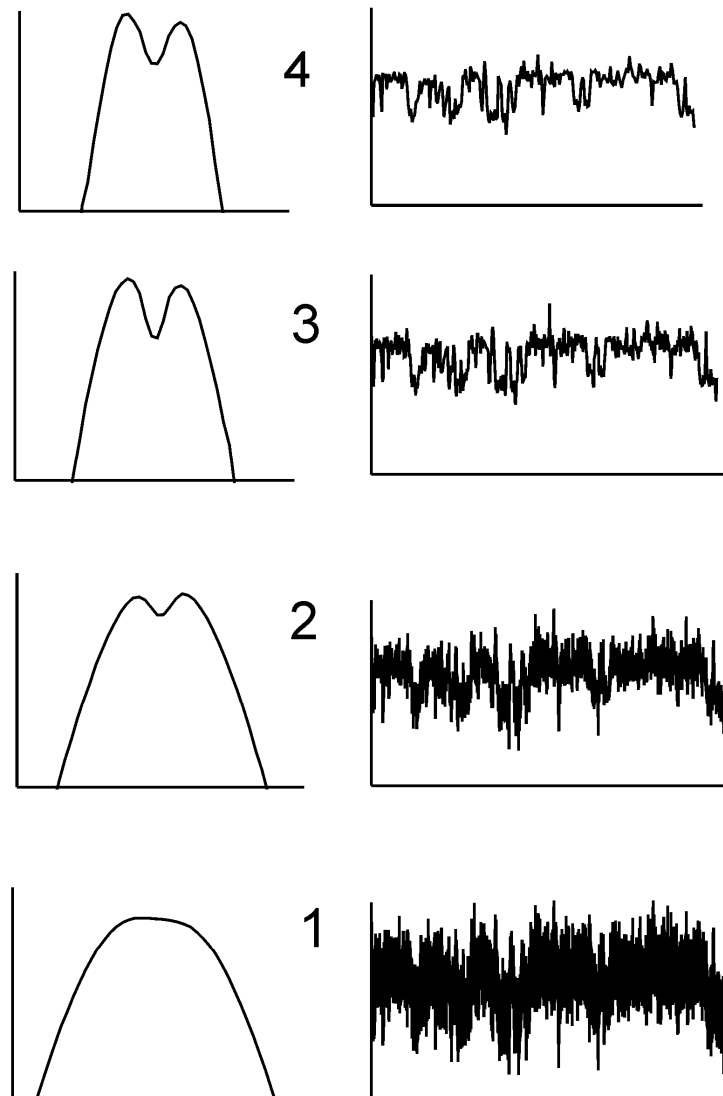


Рис. 1.22. Реализация и функция распределения амплитуд флуктуаций переменной $\phi_{j,i}$ в зависимости от коэффициента масштабного преобразования τ . 1 – $\tau=1$; 2 – $\tau=8$; 3 – $\tau=64$; 4 – $\tau=128$.

Двумерный случай

Стохастические уравнения, описывающие динамику флуктуаций при неравновесных фазовых переходах в пространственно распределенной системе в двумерном случае, могут быть записаны в виде [108]:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \phi}{\partial t} &= D \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) - \phi \psi^2 + \psi + \Gamma_1(x, y, t) \\ \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -\psi \phi^2 + \phi + \Gamma_2(x, y, t)\end{aligned} \quad (1.36)$$

Здесь ϕ , ψ – динамические переменные (параметры порядка); D – коэффициент диффузии. Γ_1 , Γ_2 – гауссовы δ -коррелированные шумы, которые при записи системы уравнений в виде (1.36) могут иметь разные реализации, но одинаковые дисперсии.

Для численного интегрирования уравнений (1.36) использовалась разностная схема Эйлера с периодическими граничными и различными начальными условиями:

$$\begin{aligned}\phi_{k,j,i+1} &= (\phi_{k,j,i} + c_1 \phi_{k,j-1,i} \Delta t + c_1 \phi_{k,j+1,i} \Delta t + c_2 \phi_{k-1,j,i} \Delta t + c_2 \phi_{k+1,j,i} \Delta t + \psi_{k,j,i} \Delta t) \times \\ &\quad \times (1 + \psi_{k,j,i}^2 \Delta t + D \Delta t)^{-1} + \xi_{k,j,i} \Delta t^{0.5} \\ \psi_{k,j,i+1} &= (\psi_{k,j,i} + \phi_{k,j,i} \Delta t) (1 + \phi_{k,j,i}^2 \Delta t)^{-1} + \zeta_{k,j,i} \Delta t^{0.5}\end{aligned} \quad (1.37)$$

где $\xi_{k,j,i}$ и $\zeta_{k,j,i}$ – последовательности гауссовских случайных чисел с нулевым средним и стандартным отклонением σ , которые моделируют внешний белый шум. Параметры c_1 и c_2 подбирались $\approx 0.25D$, для устойчивости схемы счета.

На рисунке 1.23 представлена реализация ϕ по времени в одной из пространственных точек. Особенности пространственной распределенной модели заключались в трудностях счета для большого числа точек как по пространству, так и по времени из-за быстрого роста числа точек N^3 .

Поэтому спектральные плотности и функции распределения получены только для коротких реализаций.

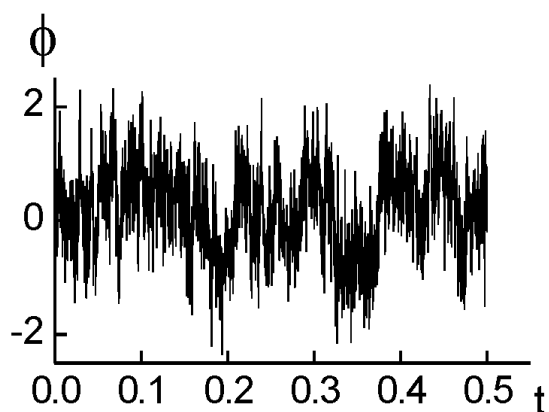


Рис. 1.23. Реализация решения уравнения для переменной ϕ по времени, для одной из пространственных точек.

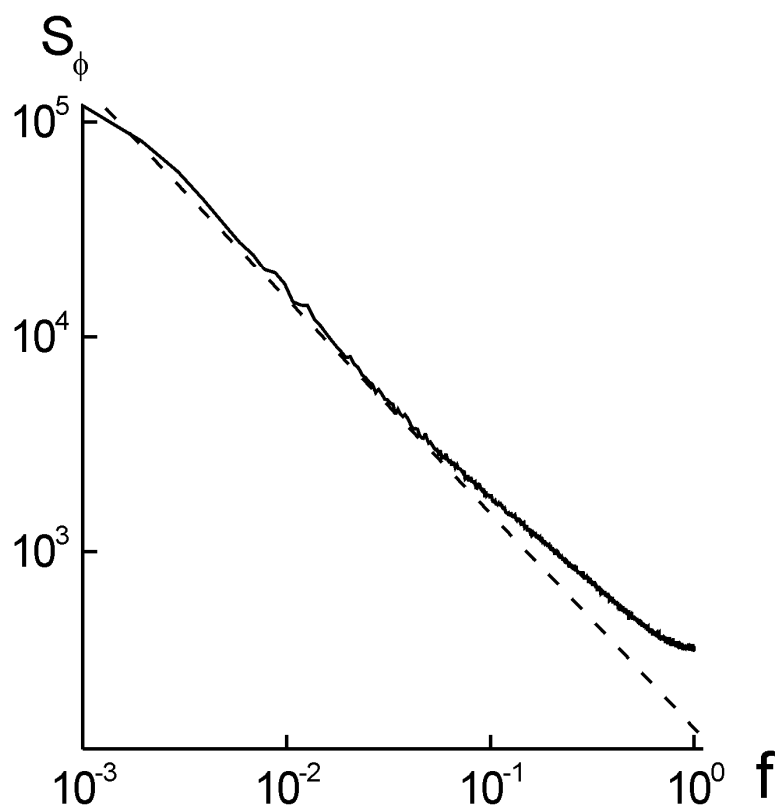


Рис. 1.24. Спектр мощности стохастической переменной ϕ усредненный по всем пространственным точкам.

На рис. 1.24 представлена спектральная плотность флуктуаций стохастической переменной ϕ , усредненная по всем пространственным точкам. Спектры мощности стохастической переменной ϕ в широком диапазоне изменения управляющих параметров имели $1/f$ вид, соответственно спектры мощности стохастической переменной ψ имели вид $\sim 1/f^2$. Однако спектры мощности обратной величины $1/\psi$ изменялись обратно пропорционально частоте в первой степени, т.е. $\sim 1/f$. Функция распределения переменных при огрублении временного и пространственного масштаба становится масштабно инвариантной, как и в одномерном случае. На рис. 1.25 представлена функция распределения переменной ϕ по времени, усредненная по всем пространственным точкам. Данный результат аналогичен результатам исследования сосредоточенной системы [104–107] и пространственно распределенной одномерной системы [108].

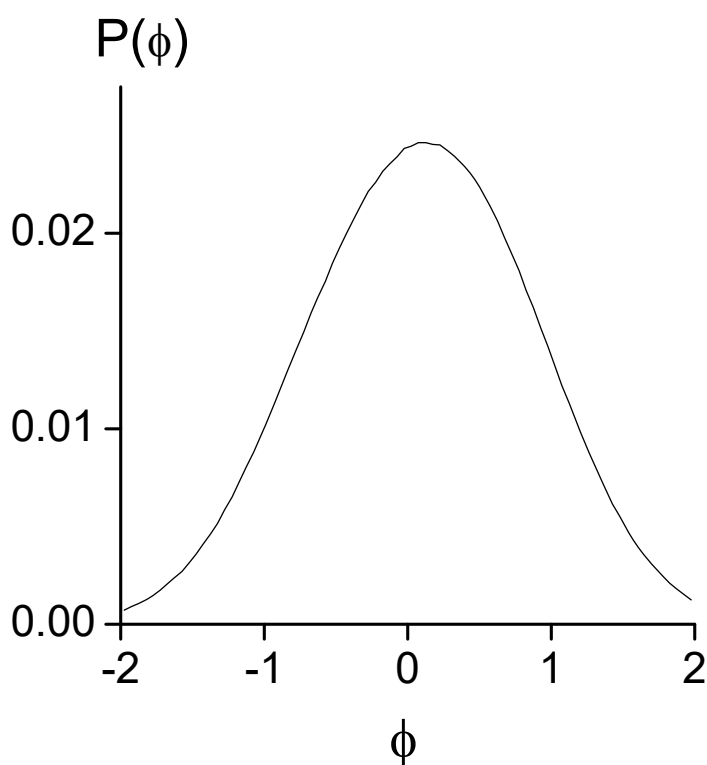


Рис. 1.25. Функция распределения стохастической переменной ϕ , усредненная по всем пространственным точкам.

Особенности исследования двумерной системы проявляются в возможности получения пространственных структур. На рис. 1.26 представлен первый шаг по времени на пространственной сетке 1024×1024 при однородных начальных условиях. На такой пространственной сетке на каждом временном шаге приходилось обчислять более 1000000 пространственных точек, что существенно увеличивало компьютерное время счета. На рис. 1.27 приведена пространственная конфигурация стохастической переменной ϕ спустя 8192 шага интегрирования Δt ($\Delta t=0.1$, число шагов по пространству 1024×1024) при однородных начальных условиях (т.е. более 8.5 млрд. точек). Картина на рис. 1.27 огрублена по мелкомасштабным пространственным флуктуациям. Темные области соответствуют положительным значениям переменной ϕ , светлые – отрицательным. Из рисунка видно, что в системе формируется самоподобная пространственная структура, соответствующая критическому состоянию.

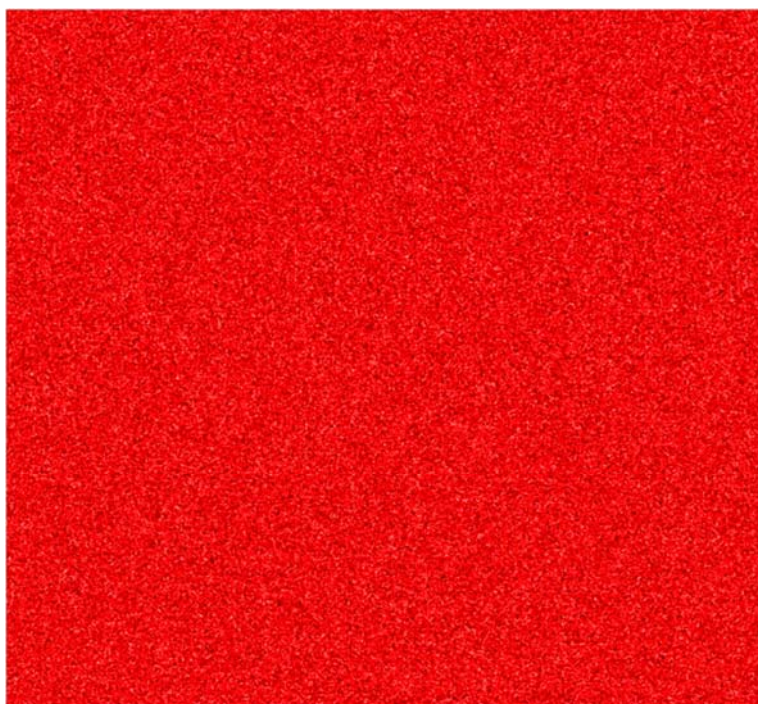


Рис. 1.26. Пространственная структура на первом шаге по времени на пространственной сетке 1024×1024 и однородных начальных условиях.

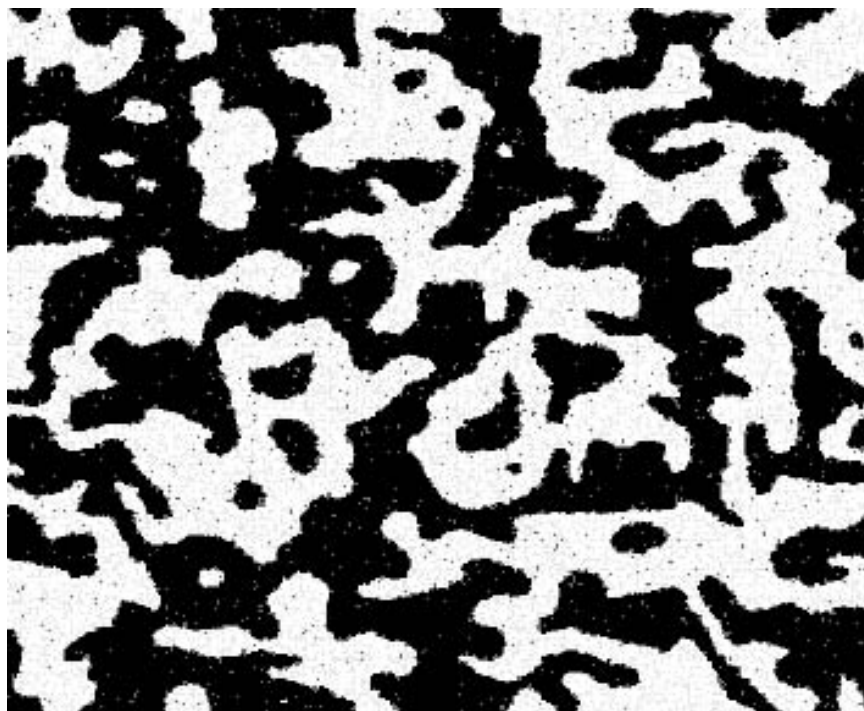
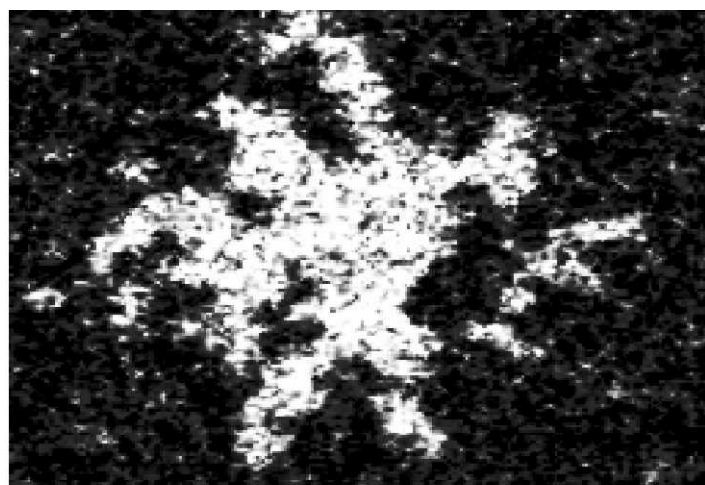


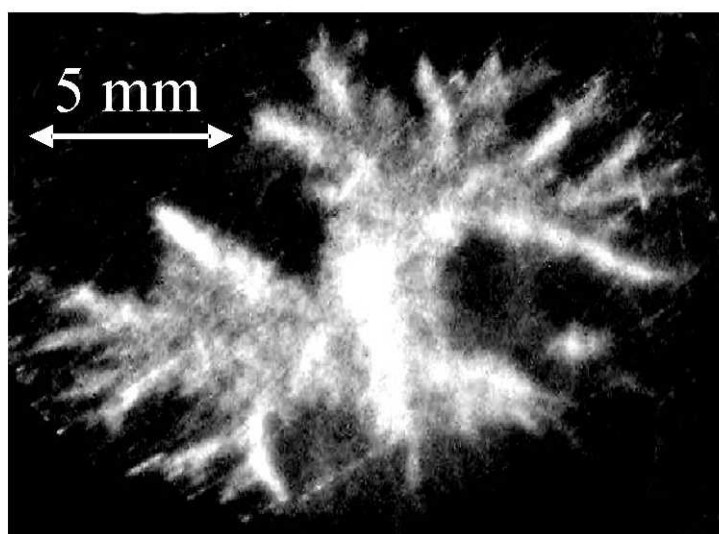
Рис. 1.27. Пространственная конфигурация переменной ϕ на 8192 шаге по времени (пространственный размер 1024x1024).

Полученные структуры являются результатом эволюции системы и их вид слабо зависит от начальных условий и изменения интенсивности внешнего шума в широком диапазоне. При задании пространственной неоднородности интенсивности случайного поля можно было наблюдать рост кластера (рис.1.28a). Похожие кластеры наблюдались на поверхности ультразвукового излучателя при акустической кавитации воды (рис. 1.28b).

Таким образом, можно ожидать появления флуктуаций с расходящимися спектральными характеристиками в экспериментальных исследованиях флуктуаций в процессах тепломассопереноса с неравновесными фазовыми переходами, с получением структур аналогичных описанным, при акустической кавитации. Полученные результаты не нуждаются в тонкой подстройке управляющих параметров и свидетельствуют о режиме самоорганизованной критичности.



a



b

Рис. 1.28. Пространственные кластеры: а – решение уравнения (1.37) с неоднородным внешним полем, б – структуры на поверхности ультразвукового излучателя при акустической кавитации воды.

Выводы по главе 1.1.

Таким образом, флуктуационные процессы с расходящимися спектральными характеристиками могут наблюдаться в системах самой различной природы. Предложена модель, согласно которой такие флуктуации могут возникать при протекании в системе неравновесных фазовых переходов. Модель представляет собой систему стохастических уравнений, в которой под воздействием белого шума формируются случайные процессы со степенной зависимостью спектров мощности от частоты. Показано, что система в широком диапазоне изменения начальных условий и интенсивности внешнего шума характеризуется $1/f$ поведением спектров мощности и масштабно-инвариантной функцией распределения флуктуаций.

Глава 1.2. Экспериментальное исследование экстремальных пульсаций в процессах тепломассопереноса с неравновесными фазовыми переходами

1.2.1. Флуктуации с $1/f$ спектром мощности при переходе от пузырькового к пленочному кипению на проволочном нагревателе

1.2.1.1. Методика эксперимента

Пленочное кипение характеризуется тем, что жидкость отделена от поверхности нагревателя сплошным слоем (пленкой) пара. Можно выделить два основных явления взвешивания жидкой фазы на слое пара: первое – так называемое сфероидальное состояние жидкости, когда ее ограниченный объем витает над поверхностью нагрева, а его форма определяется взаимодействием силы тяжести, поверхностного натяжения и динамики пара в щелевом канале между поверхностью нагрева и нижней поверхностью жидкого сфероида [3, 142–147]; второе – собственно пленочное кипение, возникающее на поверхности нагрева, погруженной в достаточно большой объем жидкости [2, 3, 49, 57–59, 61, 148–160]. Переход от пузырькового кипения к пленочному является типичным неравновесным фазовым переходом (смена стационарных состояний вдали от термодинамического равновесия). При этом N-образную кривую кипения можно рассматривать как аналог уравнения состояния при обычных термодинамических равновесных фазовых переходах. Как правило, переход от пузырькового к пленочному кипению на проволочном нагревателе происходит в виде автоволнового распространения паровой пленки вдоль греющей поверхности [50–56, 161, 162].

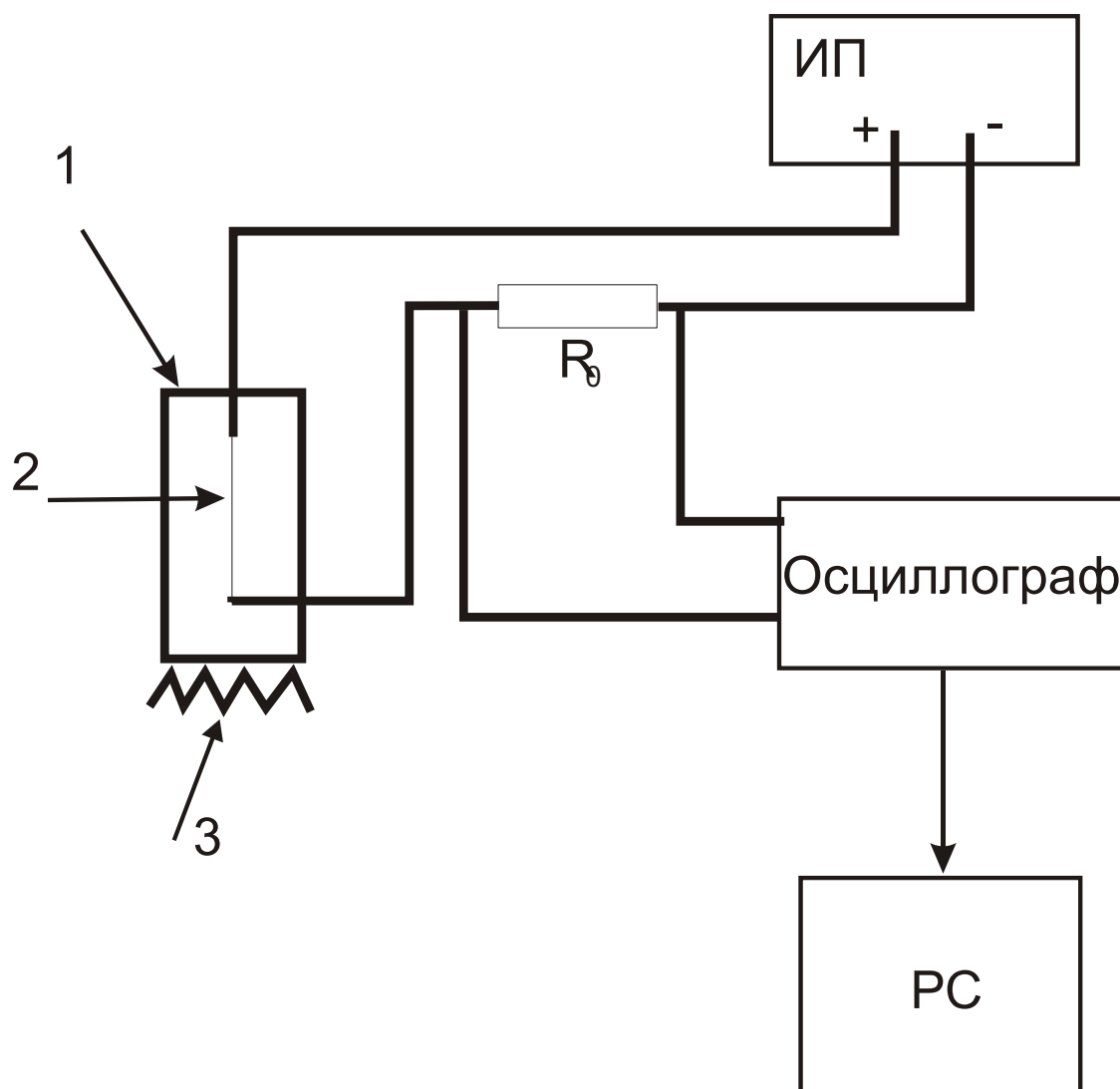


Рис. 1.29. Блок-схема экспериментальной установки для изучения флуктуаций при кипении воды на платиновом проволочном нагревателе. 1 – стеклянная емкость, 2 – платиновая проволочка, 3 – нагреватель, ИП – источник питания, PC – персональный компьютер, R_0 – нагрузочное сопротивление.

Блок-схема экспериментальной установки показана на рис. 1.29. В стеклянную емкость 1 с дистиллированной водой (объем ~ 0.5 л) погружался платиновый проволочный нагреватель 2 диаметром 20, 50 и 100 мкм и

длиной от 2 до 4 см, положение относительно горизонта проволочного нагревателя легко изменялось. Температура жидкости в емкости поддерживалась при помощи нагревателя 3 близкой к температуре кипения. Электрическая цепь питалась источником постоянного тока Б5-71 или MASTECH NY-3010. В цепи присутствовало балластное сопротивление R_0 порядка 1 Ом. Эксперименты проводились в режиме фиксированного напряжения. В экспериментах регистрировались колебания падения напряжения и транспортного тока в цепи, связанные с кипением и записывались через аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) ICP DAS A-8111 или USB NI-6210 в память компьютера, величина выборки составляла 32768, 65536 или 132072 точек, время между точками изменялось от 0.5 до 5 мс. За величиной сигнала следили при помощи цифрового осциллографа С9-8 или HAMEG HM-1507-3. Полученные реализации обрабатывались в среде MathCAD7 методом быстрого Фурье-преобразования.

Приборная погрешность составляла Б5-71: Основная погрешность индикации $\pm(1\%U_{\text{внешн}}+200 \text{ мВ})$, где $U_{\text{внешн}}$ – измеряемое напряжение; нестабильность выходного напряжения $\pm(0.001\%U_{\text{уст}}+0.5 \text{ мВ})$, где $U_{\text{уст}}$ – установленное значение выходного напряжения; нестабильность тока $\pm(0.02\%I_{\text{уст}}+2 \text{ мА})$, где $I_{\text{уст}}$ – установленное значение выходного тока. MASTECH NY-3010: Основная погрешность индикации $\pm(1\%U_{\text{внешн}}+2 \text{ ед})$, где $U_{\text{внешн}}$ – измеряемое напряжение; нестабильность выходного напряжения $\pm(0.02\%U_{\text{уст}}+3 \text{ мВ})$, где $U_{\text{уст}}$ – установленное значение выходного напряжения; нестабильность тока $\pm(0.04\%I_{\text{уст}}+3 \text{ мА})$, где $I_{\text{уст}}$ – установленное значение выходного тока. ICP DAS A-8111 в режиме измерений: диапазоны измерений напряжения $\pm 5\text{В}$, $\pm 2.5\text{В}$, $\pm 1.25\text{В}$, $\pm 0.625\text{В}$, $\pm 0.3125\text{В}$; разрешение 12 бит; точность измерения напряжения $\pm 1\text{бит}$; точность выборки по времени $\pm 0.01\%t_{\text{уст}}$, где $t_{\text{уст}}$ – установленное значение времени, USB NI-6210 в режиме измерений: диапазоны измерений напряжения $\pm 10\text{В}$, $\pm 5\text{В}$, $\pm 1\text{В}$, $\pm 0.2\text{В}$;

разрешение 16 бит; точность измерения напряжения ± 1 бит; точность выборки по времени $\pm 7 \mu\text{s}$.

При возникновении очага пленочного кипения на нагревателе паровая пленка распространялась в длину на расстояние от 1 до 3.5 см при длине проволоочки 4 см. Вольтамперные характеристики (ВАХ) имели типичный вид с гистерезисом (см. рис 1.30). По измеренным временным реализациям методом быстрого Фурье-преобразования были определены спектры мощности флуктуаций.

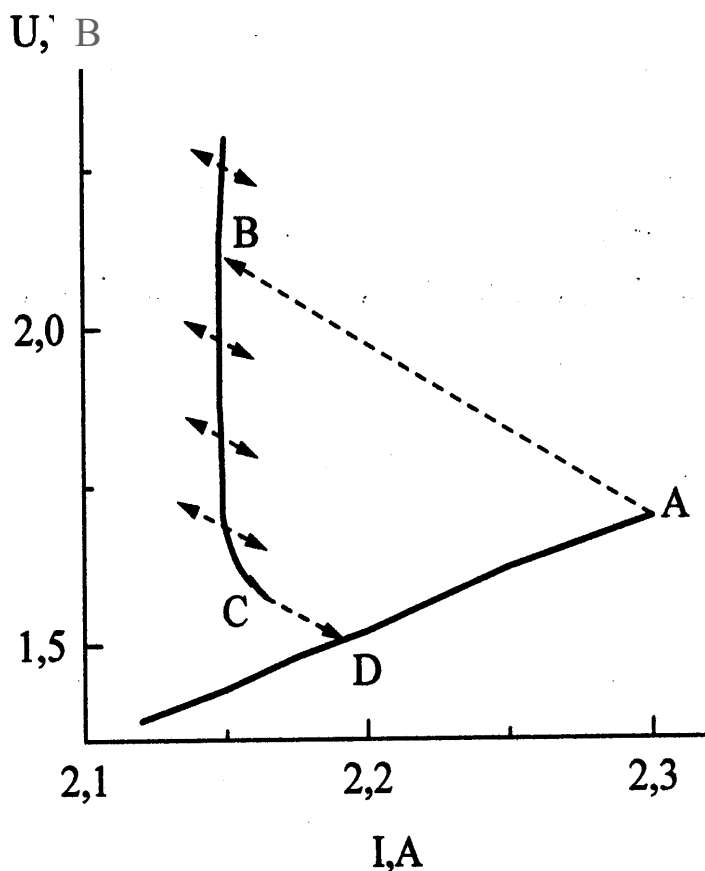


Рис. 1.30. Вольтамперная характеристика при смене режимов кипения воды на платиновой проволочке.

В области пузырькового кипения (участок DA на ВАХ рис. 1.30) спектральные плотности флуктуаций имели типичный Лоренцевский вид:

$S \sim \frac{1}{f_0^2 + f^2}$ с характерной горизонтальной "полкой" в области низких частот ($f_0 > f$), характерный спектр приведен на рис. 1.31.

Картина менялась при увеличении тепловой нагрузки. В случае вертикальной ориентации нагревателя на слабом месте проволоочки возникал очаг пленочного кипения и распространялся на расстояние около 1 см. Из нижней границы горячей зоны вдоль проволоочки поднималась конусообразная паровая струя. Длина горячей зоны заметно флуктуировала.

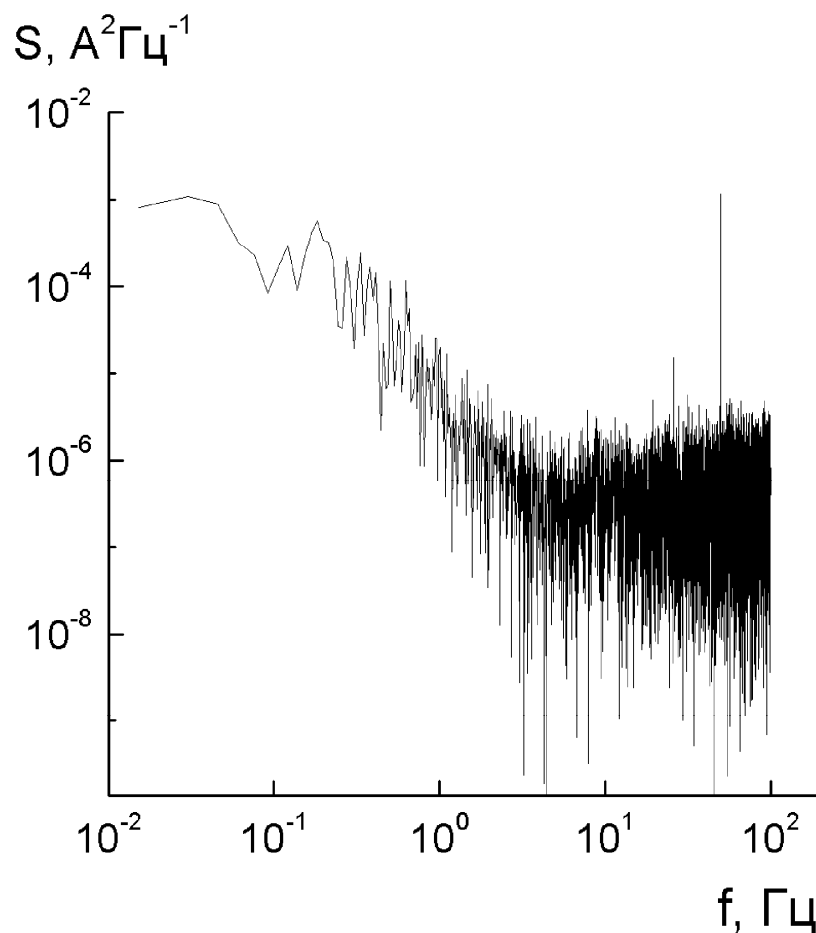


Рис. 1.31. Спектральная плотность флуктуаций при пузырьковом кипении на платиновом проволоочном нагревателе.

Визуально картина напоминала перевернутую кучу песка. С увеличением вводимой тепловой мощности очаг пленочного кипения увеличивался. На рис. 1.30 приведена типичная ВАХ вертикально

расположенного нагревательного элемента. Переход от пузырькового к пленочному кипению (AB) происходил вдоль нагрузочной линии электрической схемы: $U=E-IR_0$, где E – напряжение источника, R_0 – балластное сопротивление, I – ток в цепи. Обратный переход от пленочного к пузырьковому кипению происходил вдоль линии CD на рис. 1.30.

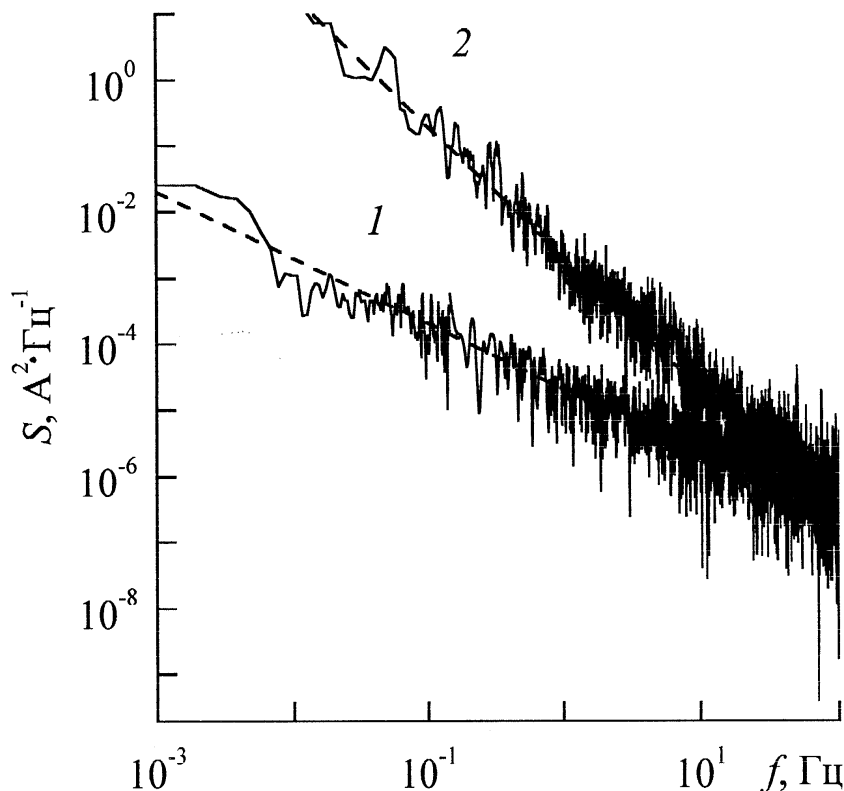


Рис. 1.32. Спектры мощности колебаний при кризисе кипения воды на вертикальном проволочном нагревателе. 1 – $1/f$ -типа, 2 – $1/f^2$ -типа.

На рис. 1.32 приведены спектры мощности флуктуаций. В широком диапазоне тепловых нагрузок спектры имели вид $1/f^\alpha$ с показателем α близким к единице (график 1 на рис. 1.32). Вблизи потери устойчивости пленочного режима наряду с флуктуациями границ горячей зоны наблюдалось нерегулярное движение очага пленочного кипения, как целого. Показатель α в этом случае был близок к 2 (график 2 на рис. 1.32).

На рис. 1.33 приведены осциллограммы, соответствующие колебаниям со спектрами мощности $1/f$ -типа (1) и $1/f^2$ -типа (2).

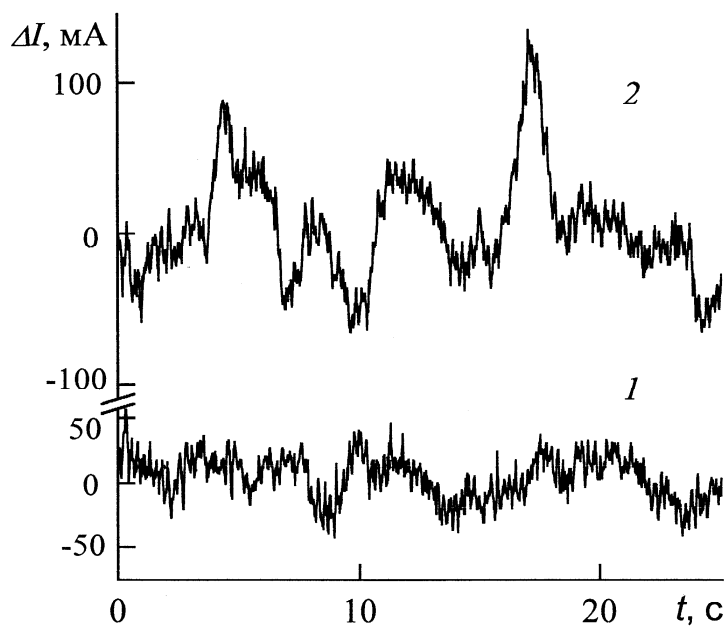


Рис. 1.33. Осциллограммы тока при кризисе кипения воды на вертикальном нагревателе, соответствующие колебаниям со спектрами мощности $1/f$ -типа (1) и $1/f^2$ -типа (2).

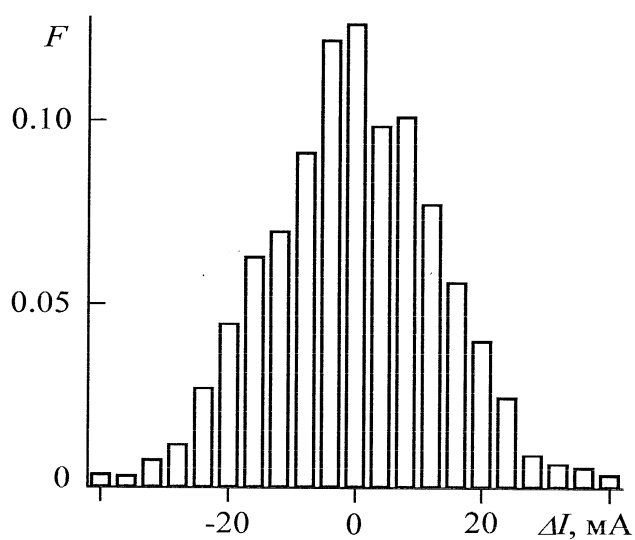


Рис. 1.34. Гистограмма распределения флуктуаций со спектром мощности $1/f$ -типа.

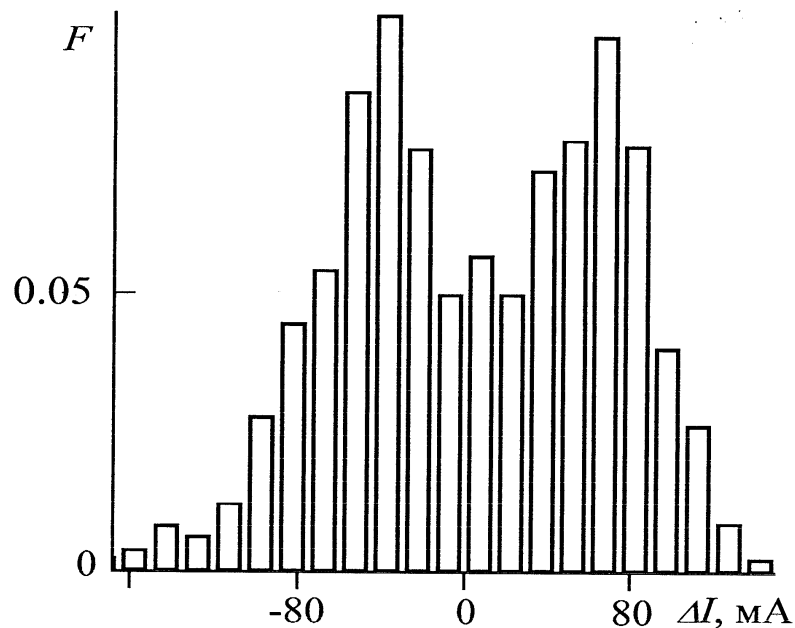


Рис. 1.35. Гистограмма распределения флуктуаций со спектром мощности $1/f^2$ -типа.

На рис. 1.34 и 1.35 показаны соответствующие гистограммы функций распределения амплитуд флуктуаций. В случае колебаний со спектральной плотностью $1/f$ -типа функции распределения были приблизительно симметричны с максимумом вблизи нуля и походили на Гауссовские. В случае колебаний со спектром $1/f^2$ -типа функции распределения вблизи нуля часто расщеплялись на два максимума.

$1/f^\alpha$ поведение спектров мощности флуктуаций наблюдалось для всех осциллограмм в области пленочного кипения на вертикальном нагревателе и в широком диапазоне подводимой мощности. При этом низкочастотная граница указанного поведения наблюдалась в том случае, когда подводимая мощность была слишком велика, и верхняя граница горячей зоны достигала концов проволоочки. Иными словами, критическое поведение, о котором свидетельствуют спектры со степенной зависимостью от частоты,

поддерживается в широком интервале изменения и без подстройки управляющих параметров.

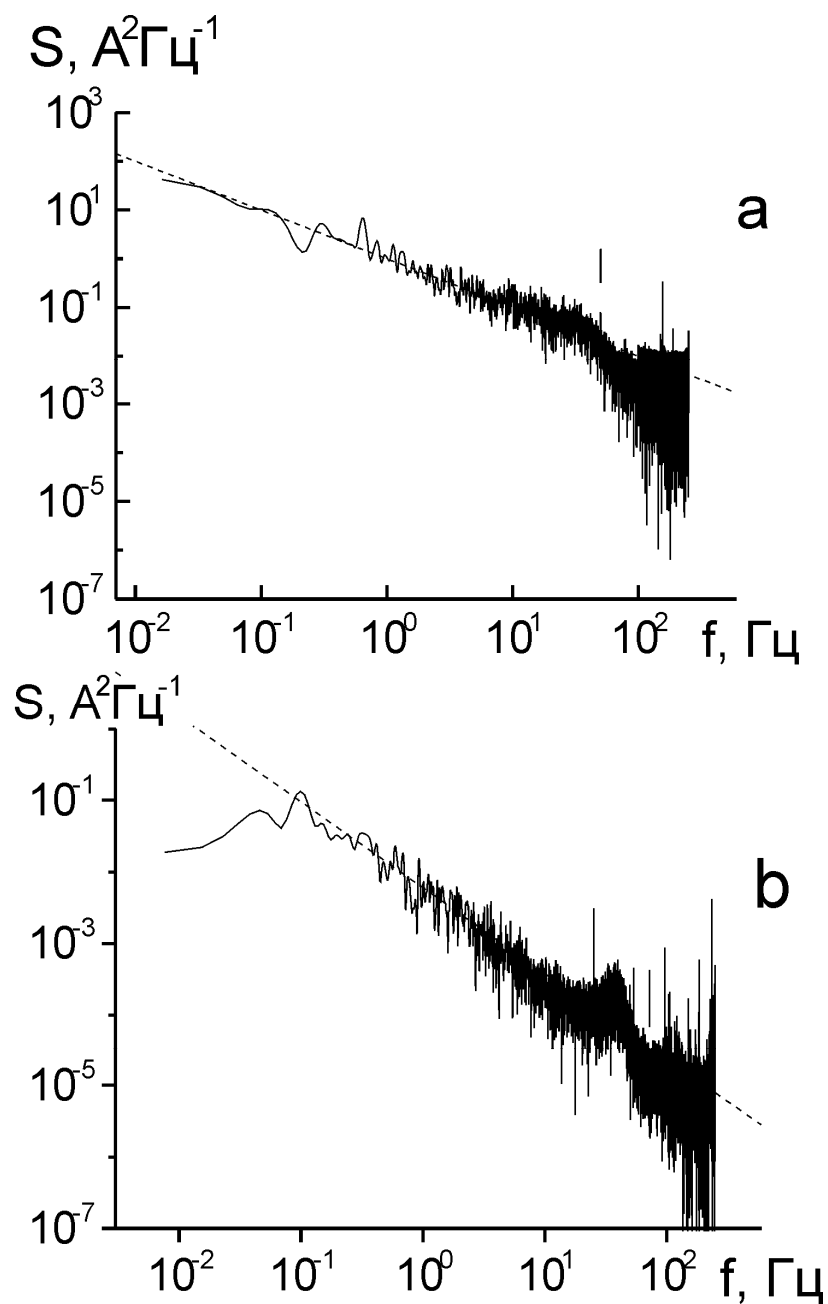


Рис. 1.36. Спектральная плотность флуктуаций в переходном режиме кипения воды на горизонтальном проволочном нагревателе. а – диаметр нагревателя 100 мкм; б – диаметр нагревателя 20 мкм. Пунктирными линиями обозначены зависимости: а – $1/f$; б – $1/f^{1.2}$.

Таким образом, при переходе к пленочному режиму кипения на вертикальном проволочном нагревателе, наблюдаются интенсивные тепловые пульсации со спектром мощности $1/f^\alpha$ -типа.

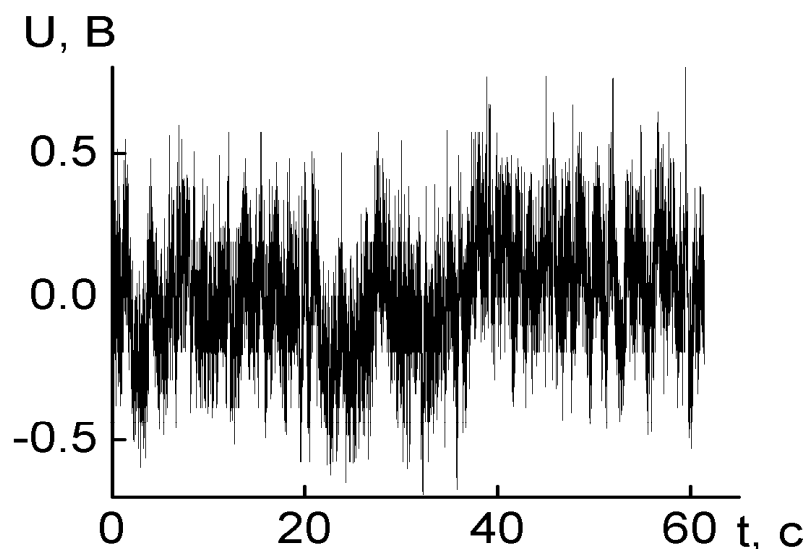


Рис. 1.37. Реализация падения напряжения на горизонтальном проволочном нагревателе в переходном режиме кипения.

На рис. 1.36 приведены спектральные плотности флуктуаций при пленочном кипении на горизонтальном платиновом проволочном нагревателе. Как видно из приведенных рисунков фликкер-шум прослеживается на протяжении почти четырех порядков частоты. Отличительной особенностью вертикальной ориентации нагревателя было отсутствие выделенной частоты характерного отрыва и всплытия пузырей, которая присутствует на спектрах для горизонтальной ориентации. Так же следует отметить, что получить нужный режим на горизонтальном нагревателе было гораздо труднее и, как видно из рисунков, спектры гораздо хуже ложатся на зависимость $1/f$, а протяженность по частоте фликкер-шума примерно на один–два порядка меньше чем для вертикальной ориентации.

На рис. 1.37 представлена характерная осциллограмма падения напряжения соответствующая колебаниям со спектром мощности $1/f$ -типа на горизонтальной проволочке.

На рис. 1.38 представлена соответствующая гистограмма функции распределения амплитуд флуктуаций. Как видно из рисунка функция распределения симметрична относительно нуля и может аппроксимироваться гауссовым распределением.

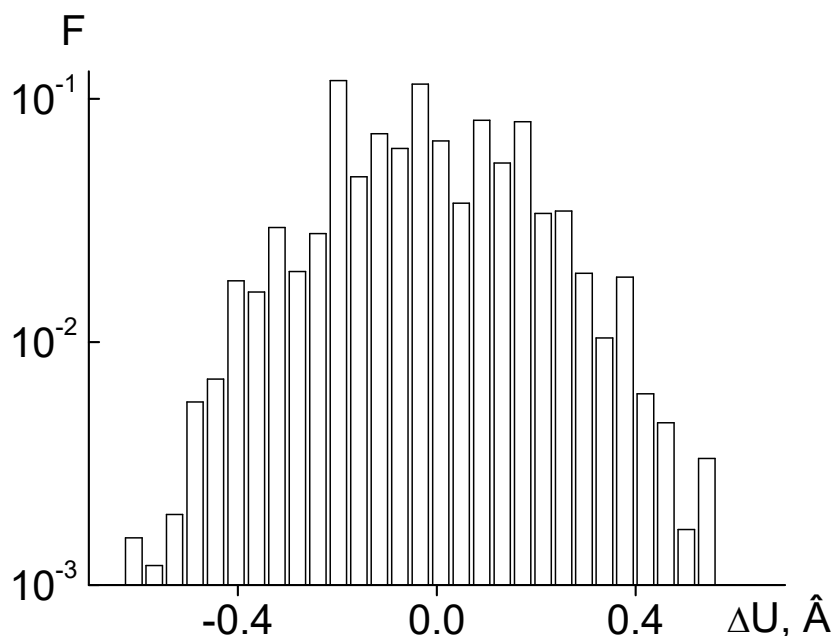


Рис. 1.38. Гистограмма распределения флуктуаций со спектром мощности $1/f$ -типа для горизонтального нагревателя.

Таким образом, в переходном режиме кипения на платиновом проволочном нагревателе обнаружены флуктуации со спектральной плотностью обратно-пропорционально частоте.

Описанным выше методом возможно измерять только интегральные характеристики процесса. Для исследования локальных характеристик следует использовать другой метод регистрации флуктуаций.

Исследование локальных флуктуаций при кипении на проволочном нагревателе

Для экспериментального исследования локальных флуктуаций при смене режимов кипения воды на проволочном нагревателе было проведено дополнительное лазерное зондирование и фотографирование паровой пленки на нагревателе. На рис. 1.39 приведены фотографии переходного от пузырькового к пленочному режиму кипения воды, сделанные с различными экспозициями: 0.1 с (а) и 0.001с (б). Из фотографий видно, что при более высоком временном разрешении проявляется структура паровой пленки, состоящей при данной тепловой нагрузке из отдельных сухих пятен.

(а)



(б)



Рис. 1.39. Фотографии переходного от пузырькового к пленочному режиму кипения воды на проволочном нагревателе. (а) – экспозиция – 0.1с, (б) – 0.001с.

Отсюда следует, что при измерении флуктуаций падения напряжения, мы измеряем суммарный сигнал от нескольких сухих пятен на проволочке, тогда как при просвечивании паровой пленки возможно наблюдение за одним таким пятном. Блок-схема экспериментальной установки показана на рис. 1.40.

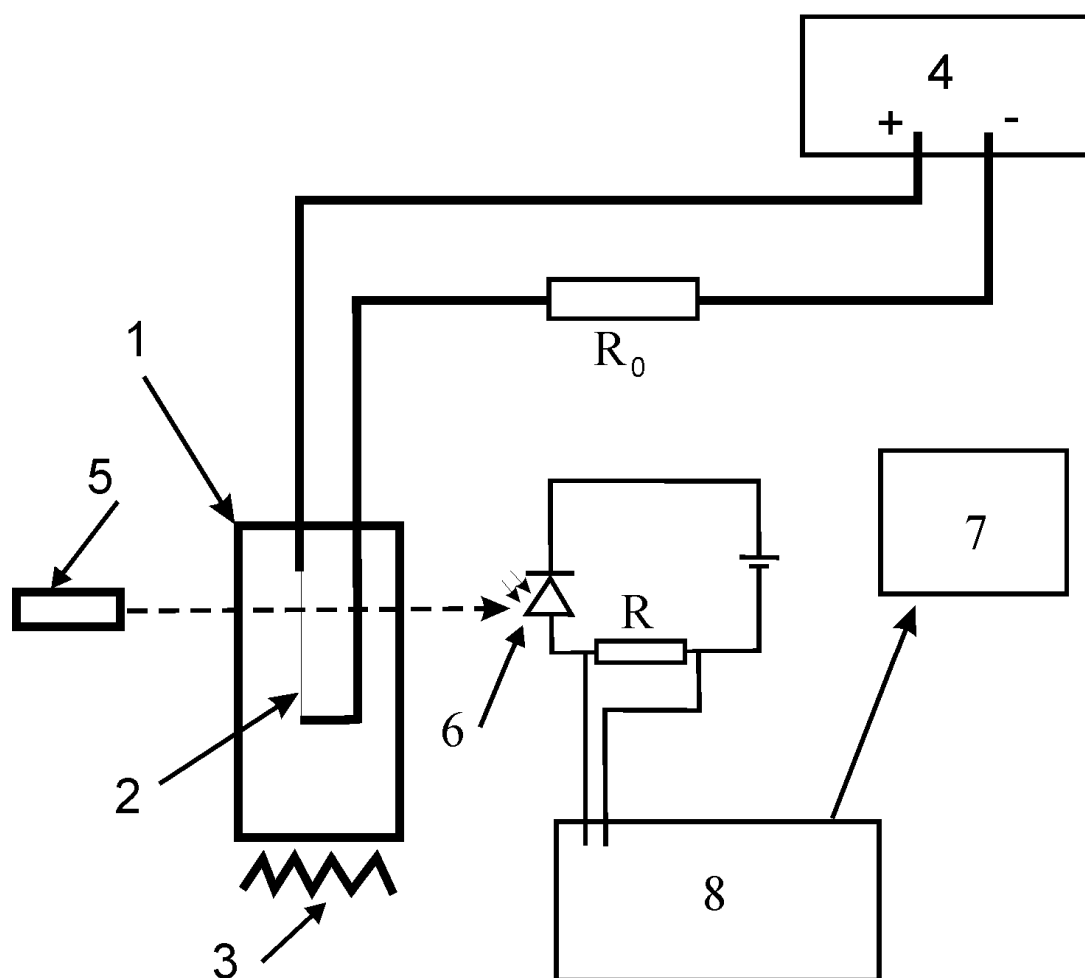


Рис. 1.40. Блок-схема экспериментальной установки для изучения локальных флуктуаций при кипении воды на платиновом проволоочном нагревателе. 1 – оптическая кювета, 2 – платиновая проволочка, 3 – нагреватель, 4 – источник постоянного тока, 5 – полупроводниковый лазер, 6 – фотодиод, 7 – персональный компьютер, 8 – осциллограф.

В ёмкость с плоскопараллельными стенками из оптически прозрачного стекла 1 (см. рис 1.40), заполненную дистиллированной водой погружался платиновый проволоочный нагреватель 2. Температура в емкости

поддерживалась равной температуре кипения при помощи нагревателя 3. Электрическая цепь запитывалась источником постоянного тока 4, MASTECH NY-3010. В цепи присутствовало балластное сопротивление R_0 порядка 1 Ом. Эксперименты проводились в режиме фиксированного напряжения. Через различные области паровой струи пропусклся лазерный луч с длиной волны 0.65 мкм (полупроводниковый лазер 5) мощностью менее 5 мВт и диаметром пучка порядка 0.1 мм. Колебания интенсивности лазерного излучения, связанные с пленочным кипением, регистрировались фотодиодом 6 (ФД265), чувствительностью 0.5 А/Вт. Сигнал от фотоприемника записывался через АЦП А-8111 или USB NI-6210 в память компьютера 7. За величиной сигнала следили по цифровому осциллографу 8, NAMEG NM-1507-3. Так же в экспериментах регистрировались колебания падения напряжения и транспортного тока в цепи, связанные с кипением.

Как уже отмечалось в предыдущем параграфе, при переходе к пленочному кипению на проволочном нагревателе в широком диапазоне нагрузок наблюдались флуктуации со спектром мощности вида $S \sim 1/f^\alpha$. Значение показателя α в зависимости от условий эксперимента изменялось в диапазоне $\alpha=1 \div 2$. Найдены условия, при которых спектр мощности флуктуаций имел вид 1/f-спектра ($\alpha=1$). Такое поведение наблюдается на протяжении четырех десятичных порядков изменения мощности флуктуаций.

На рис. 1.41 представлена спектральная плотность флуктуаций фототока на фотодиоде, при прохождении лазерного луча через самый нижний пузырек (см. фотографию б рис. 1.39). Как видно из рисунка спектральная плотность флуктуаций обратно пропорциональна частоте на протяжении более трех порядков частоты. Максимум на спектре в районе частоты порядка 10–30 Гц соответствует собственной частоте колебаний и отрыва пузырька. Таким образом, опыты по просвечиванию паровой пленки лазерным лучом не противоречат полученным выше результатам, но могут служить локальным зондированием паровой пленки. Как видно из рис. 1.36 и

1.41 частотные диапазоны $1/f$ -спектра в том и другом случае совпадают. Для более детального исследования динамики флуктуаций исследуем функции распределения на масштабную инвариантность: при интегральном измерении падения напряжения на нагревателе и при лазерном зондировании паровой пленки.

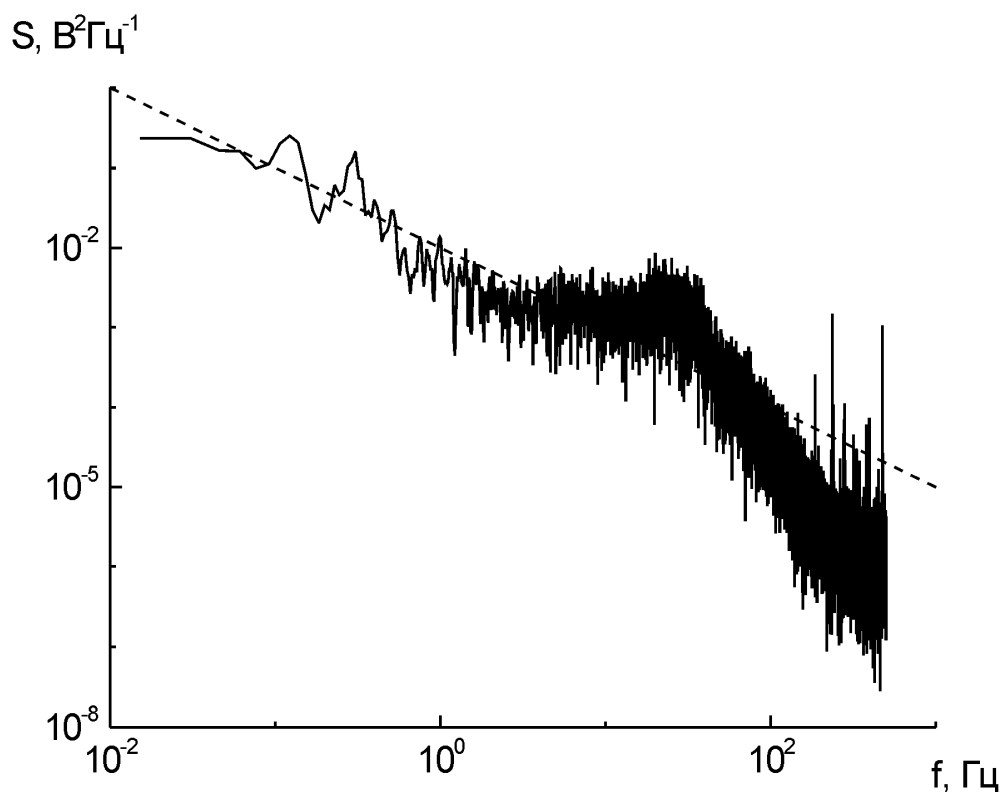


Рис. 1.41. Спектральная плотность флуктуаций фототока при прохождении лазерного луча через паровую пленку в переходном режиме кипения. Пунктирная линия зависимость $1/f$.

1.2.1.2. Масштабные преобразования флуктуаций с $1/f$ -спектром при кипении воды на проволочном нагревателе

Для проведения масштабных преобразований воспользуемся формулой (1.27). На рис. 1.42 приведены функции распределения амплитуд флуктуаций падения напряжения на проволочном нагревателе (интегральные флуктуации) со спектральной мощностью $1/f$ -вида при различных коэффициентах масштабного преобразования: 1; 4; 8; 16; 32; 64; 128. Из рис. 1.42 видно, что функции распределения при различных коэффициентах масштабного преобразования практически совпадают.

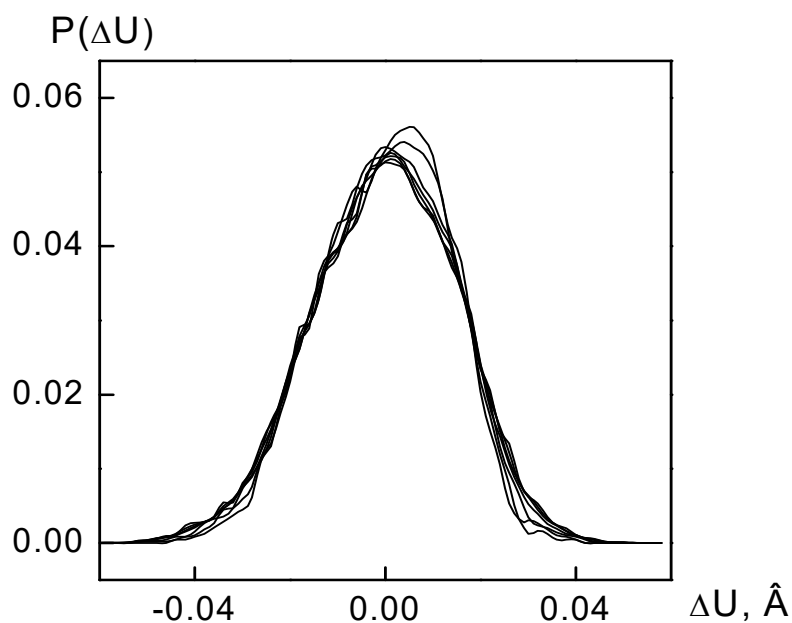


Рис. 1.42. Функции распределения $1/f$ флуктуаций в переходном режиме кипения при различных коэффициентах масштабного преобразования: $\tau=1, 4, 8, 16, 32, 64, 128$.

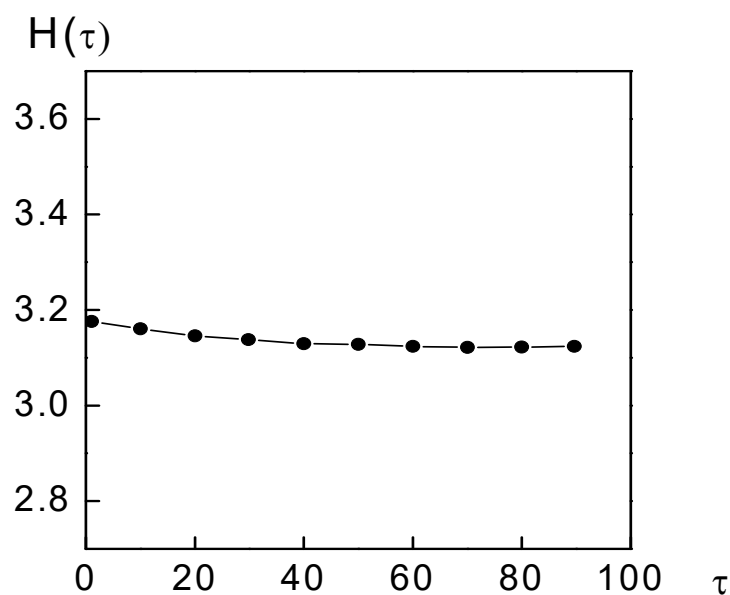


Рис. 1.43. Зависимость энтропии от коэффициента масштабного преобразования для переходного режима кипения воды на проволочном нагревателе.

Результаты расчета энтропии по формуле 1.28 огрубленных реализаций в зависимости от коэффициента масштабного преобразования τ приведены на рис. 1.43. Очень слабая зависимость $H(\tau)$ свидетельствует о масштабной инвариантности.

На рис. 1.44а представлены функции распределения амплитуд флуктуаций падения напряжения на фотоприемнике (локальные флуктуации) при различных коэффициентах масштабного преобразования. Как видно из рисунка при коэффициенте масштабного преобразования 64 и больше функция распределения расщепляется на два максимума. Таким образом, можно заключить в случае с единичным источником флуктуаций функция распределения при масштабных преобразованиях теряет свой гауссовский вид и расщепляется на два максимума, тогда как в случае с измерением падения напряжения на нагревателе имеем дело с ансамблем таких источников.

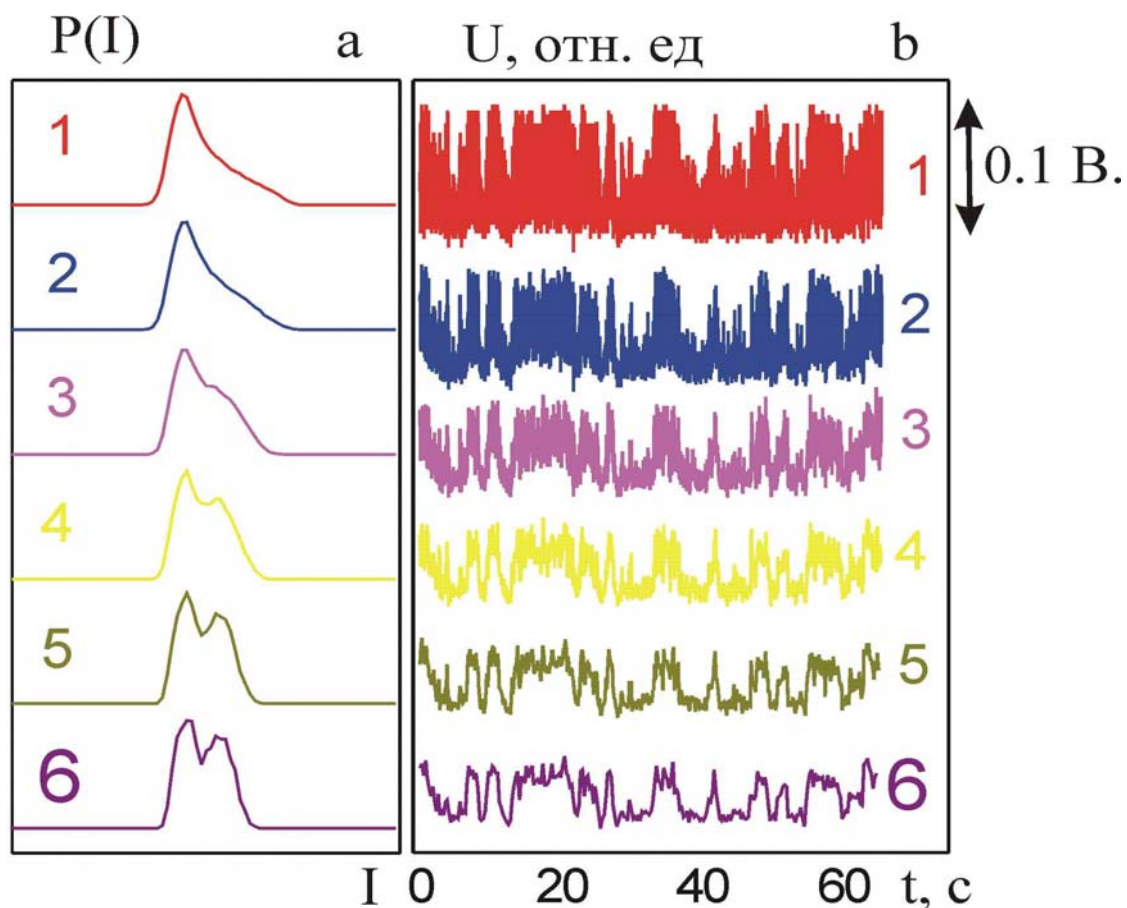


Рис. 1.44. а – функции распределения амплитуд флуктуаций; б – падение напряжения на фотодиоде, при различных коэффициентах масштабного преобразования: 1 – 4; 2 – 16; 3 – 32; 4 – 64; 5 – 128; 6 – 256.

Таким образом, при измерении сигнала от суммы нескольких источников (несколько сухих пятен на проволочке), мы получили масштабно-инвариантные гауссовские функции распределения, тогда как при масштабном преобразовании сигнала от единичного источника (один пузырек, просвеченный лазером), проявляются негауссовские свойства флуктуаций.

1.2.1.3. Устойчивость $1/f$ -шума при кипении воды на проволочном нагревателе

Для исследования влияния гармонического воздействия на устойчивость флуктуаций с $1/f$ -спектром в переходном режиме кипения воды на платиновом проволочном нагревателе в электрическую цепь, изображенную на рис. 1.29, был дополнительно включен генератор синусоидальных колебаний. На рис. 1.45 приведены экспериментальные реализации колебаний падения напряжения на нагревателе при переходе к пленочному кипению для двух частот внешнего синусоидального воздействия.

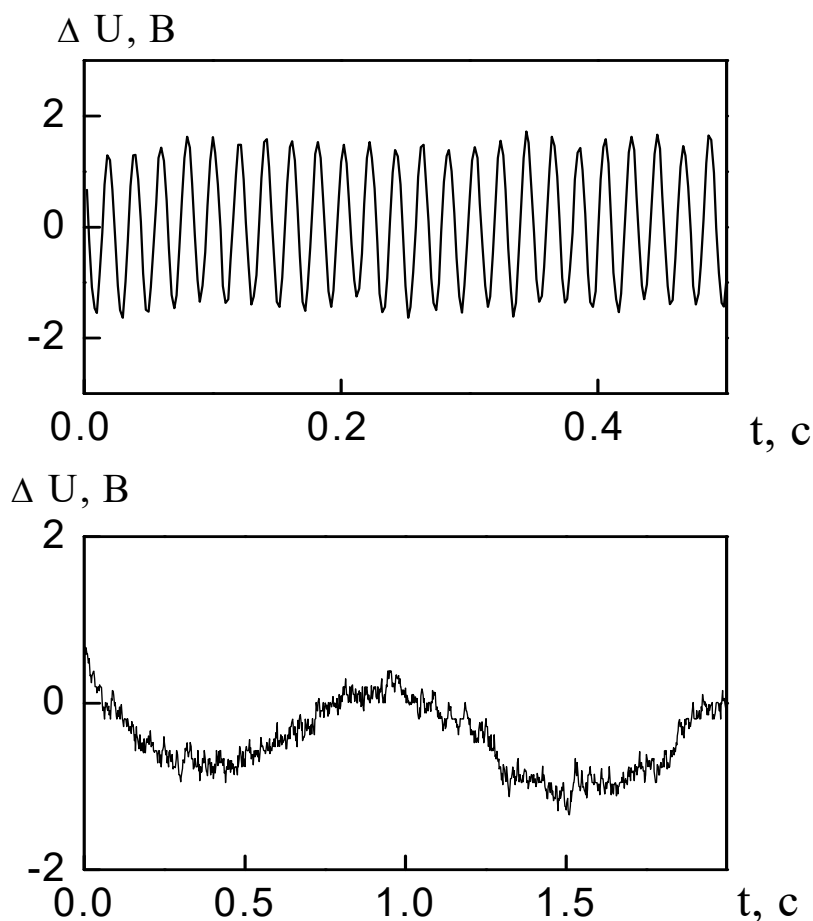


Рис. 1.45. Экспериментальные реализации колебаний падения напряжения на нагревателе при переходе к пленочному кипению для двух частот внешнего синусоидального воздействия.

Из рис. 1.45 видно, что интенсивность гармонического воздействия значительно превышает среднюю интенсивность случайных колебаний, связанных с кипением. На рис. 1.46 приведен спектр мощности колебаний падения напряжения для верхней реализации на рис. 1.45.

Из рис. 1.46 видно, что, несмотря на то, что амплитуда синусоидального воздействия значительно превышает среднюю амплитуду случайных колебаний, связанных с кипением, результирующий спектр мощности сохраняет $1/f$ вид. На рис. 1.47 приведены спектры мощности при меньшей частоте гармонических колебаний при различных интенсивностях внешнего синусоидального воздействия.

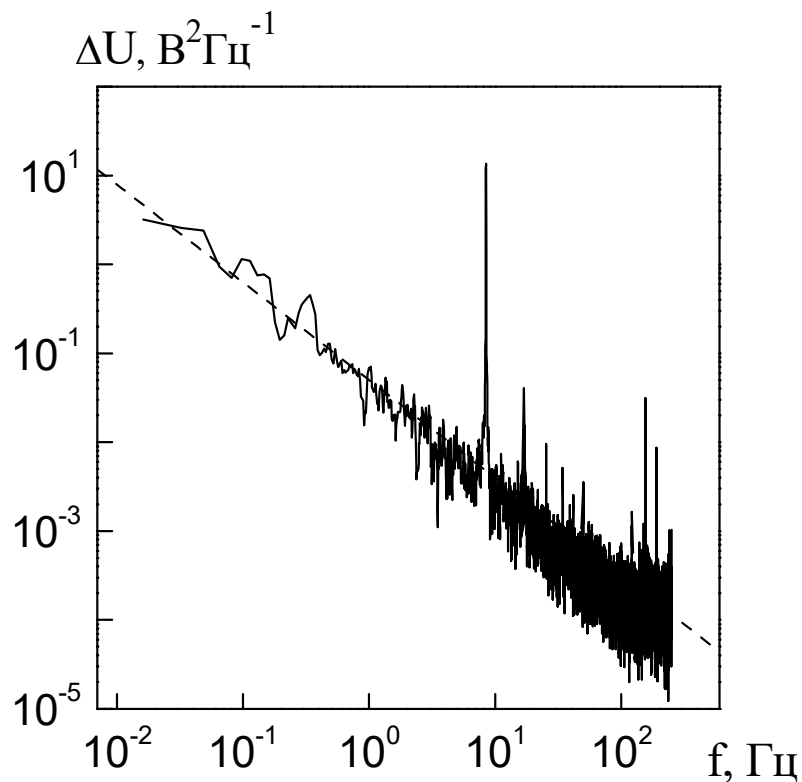


Рис. 1.46. Спектр мощности колебаний падения напряжения на нагревателе при внешнем гармоническом воздействии.

Как видно из рис. 1.47 спектральная плотность флуктуаций сохраняет зависимость $1/f$ даже для интенсивностей внешнего гармонического воздействия, значительно превышающего амплитуду самих флуктуаций.

Видно, что заметное влияние на спектр мощности оказывают только воздействия превышающие амплитуду флуктуаций более чем в 100 раз. Полученные результаты свидетельствуют об устойчивости $1/f$ -шума к внешним гармоническим воздействиям.

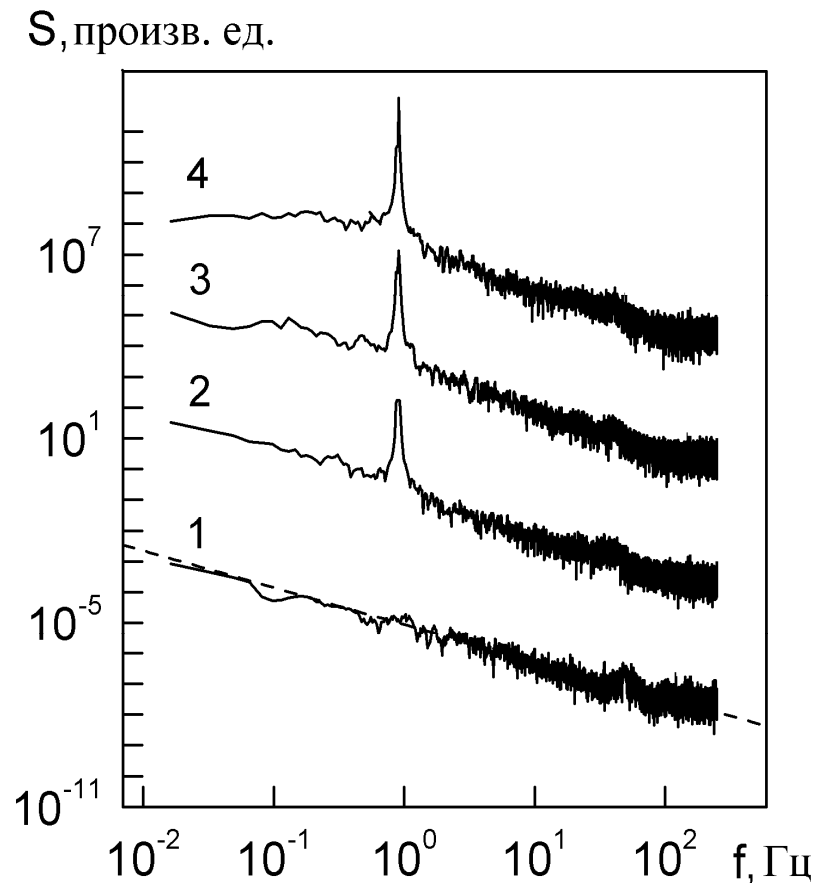


Рис. 1.47. Спектр мощности колебаний падения напряжения на нагревателе при различной интенсивности внешнего гармонического воздействия. Цифрами обозначены различные амплитуды внешнего воздействия.

1.2.1.4. Возможные сценарии перехода к флуктуациям с $1/f$ -спектром

Чтобы получить сценарий перехода к флуктуациям с расходящимися спектральными характеристиками при кипении воды на платиновом проволочном нагревателе были получены спектры при различных

нагрузочных параметрах (различные участки ВАХ рис. 1.30). При увеличении вводимой на нагреватель мощности длина паровой пленки возрастала. В том случае, когда края пленки приближались к краям проволочного нагревателя, на спектрах появлялась горизонтальная полка в области низких частот. Однако замечательным фактом при этом являлось то, что изменялось поведение и в области высоких частот. Сценарий выхода из спектров $1/f$ -вида при увеличении вводимой мощности демонстрирует рис. 1.48. Для наглядности графики на рис. 1.48 раздвинуты по оси ординат.

Из рис. 1.48 видно, что увеличение низкочастотного предела фликкер-шума сопровождается увеличением высокочастотной границы фликкерного поведения. Необходимым условием $1/f$ -шума и, как следствие, крупномасштабных низкочастотных выбросов, является присутствие высокочастотной составляющей. Увеличение высокочастотной границы фликкер-шума свидетельствует о нарастании неустойчивости и может служить предвестником критического поведения.

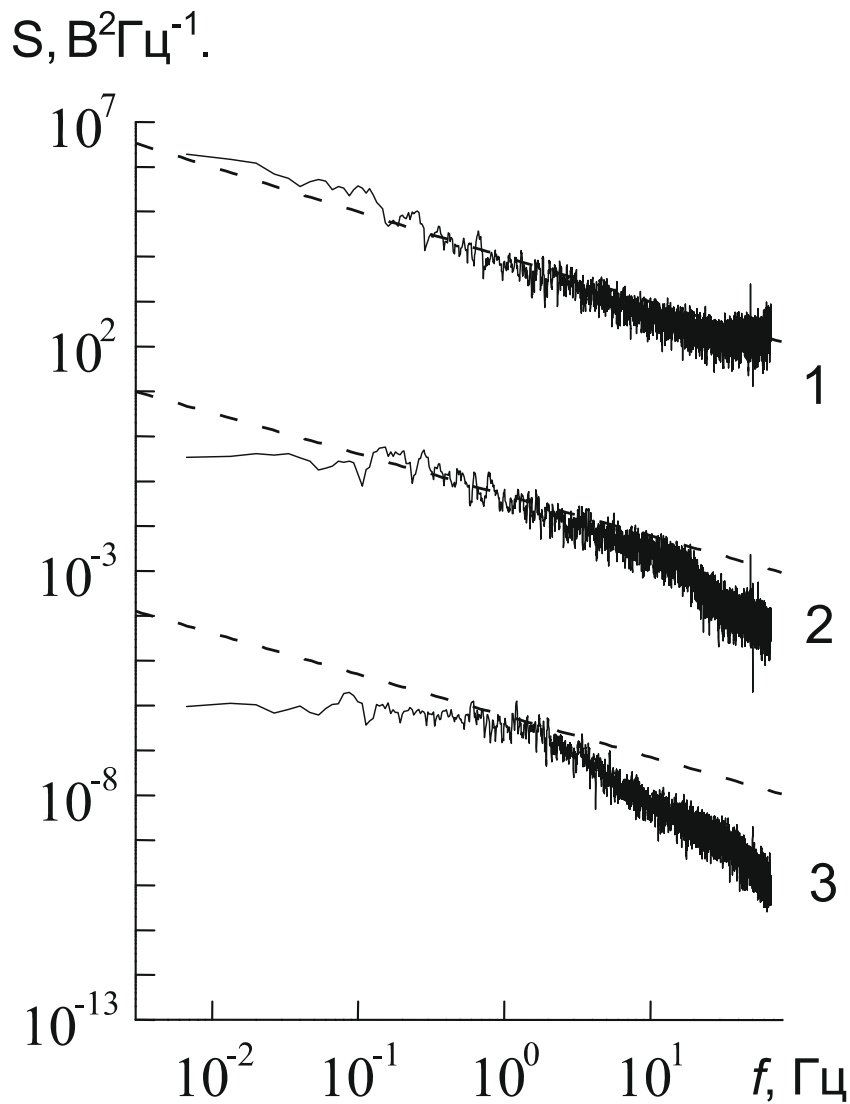


Рис. 1.48. Спектры мощности флуктуаций падения напряжения на платиновом проволочном нагревателе. Цифрами обозначены различные значения вводимой мощности.

В результате проведенных численных исследований поведения системы стохастических уравнений (1.21) интервал частот, в котором прослеживаются спектры $S_\phi \sim 1/f$ и $S_\psi \sim 1/f^2$ очень быстро возрастает, если с уменьшением шага интегрирования в n раз во столько же раз увеличить число шагов и дисперсию белого шума σ^2 . Иными словами, при возрастании верхнего предела частот внешнего воздействия на систему (уменьшение dt) критическое поведение с расходящимися спектрами мощности

прослеживается в область более низких частот, т.е. происходит перекачка энергии из области высоких частот в область низких.

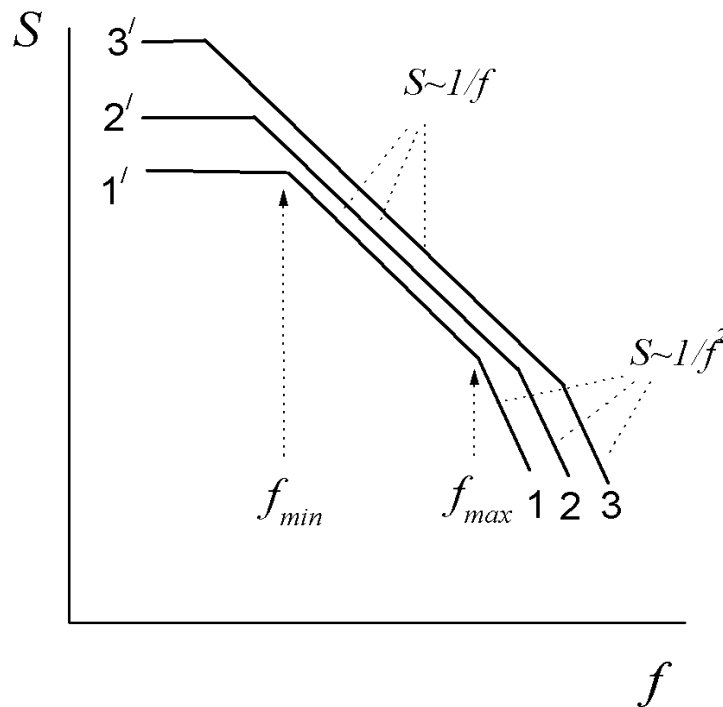


Рис. 1.49. Схематичная иллюстрация перекачки энергии при фликкер-шуме из области высоких частот в область низких.

Горизонтальная полка на спектрах мощности в области низких частот свидетельствует о стационарности процесса и устойчивости системы. Фликкерное поведение спектра мощности означает возможность катастрофических выбросов и говорит о неустойчивом поведении. Увеличение высокочастотной границы $1/f$ поведения спектров приводит к уменьшению низкочастотной границы, и, следовательно, свидетельствует о нарастании неустойчивости. Схематично сказанное иллюстрирует рис. 1.49. Из этого рисунка видно, что, хотя высокочастотная граница фликкерного поведения спектра 1 соответствует большей амплитуде, чем спектров 2 и 3, низкочастотная граница спектров 2 и 3 находится в области более низких частот. Иными словами увеличение высокочастотного предела $1/f$ поведения

спектров мощности может служить предвестником катастрофических событий.

Для того чтобы спрогнозировать возможность критического поведения с большими выбросами, необходимо исследовать высокочастотную границу $1/f$ поведения спектров мощности.

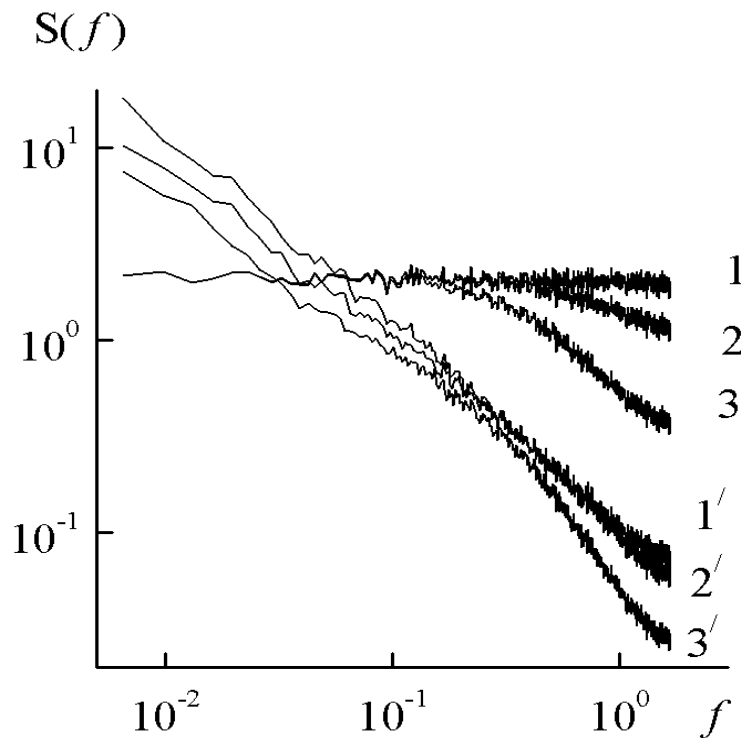


Рис. 1.50. Спектры внешних воздействий на систему – 1, 2, 3 и соответствующие спектры флуктуаций ϕ – 1', 2', 3'.

Данный результат можно проиллюстрировать, если на систему подавать не белый шум, а набор гауссовских чисел ξ со спектральной плотностью лоренцевского типа, т.е. у которых низкочастотная часть спектра ведет себя как белый шум, а высокочастотная спадает, как $1/f^2$. Такой набор чисел можно получить решая уравнение Ланжевена: $\dot{\xi} = -\gamma\xi + \Gamma(t)$. Варьируя параметр γ можно изменять характерную частоту Лоренцевских спектров. Полученные результаты приведены на рис. 1.50. На рис. 1.50 цифрами 1, 2, 3

– обозначены спектральные плотности случайных процессов с различными характерными частотами, которые подавались в качестве внешнего воздействия на исходную систему стохастических уравнений. Цифрами 1', 2', 3' спектры мощности соответствующих решений ϕ .

Из рис. 1.50 видно, что уменьшение высокочастотной составляющей внешнего шумового воздействия приводит не только к уменьшению высокочастотной составляющей выходного сигнала, но и к уменьшению низкочастотной составляющей, тогда как низкочастотная составляющая внешнего воздействия остается неизменной.

Таким образом, увеличение высокочастотной границы $1/f$ поведения спектров мощности понижает низкочастотную границу, что свидетельствует о нарастании неустойчивости и может служить предвестником крупномасштабных выбросов.

1.2.1.5. Статистика низкочастотных пульсаций с $1/f^\alpha$ спектром мощности в переходных режимах кипения воды

Во многих случаях под термином $1/f$ шум обозначают случайные процессы, в которых зависимость спектральной плотности S от частоты f имеет вид $S(f) \sim 1/f^\alpha$, где величина α лежит в диапазоне $0.8 < \alpha < 2$. Случаю $\alpha=1$ соответствуют флуктуации напряжения при протекании электрического тока через проводники [9–13, 19–22], а также флуктуации в критических и переходных режимах тепломассообмена [16–18, 100–108]. Но большинство примеров $1/f$ шума относится к неравновесным явлениям с $\alpha \neq 1$. Стационарные случайные процессы со спектром $S \sim 1/f^\alpha$ характеризуются масштабно инвариантным распределением флуктуаций. Хорошо известными примерами масштабно инвариантного распределения флуктуаций является колмогоровская турбулентность и скейлинг в термодинамической критической точке.

Теория самоорганизованной критичности [94, 95] и относящаяся к ней лавинная динамика были предложены как общая концепция возникновения

$1/f$ шума в неравновесных системах. Она описывает случайные процессы в системах с фрактальными пространственными и временными свойствами, и где для моделирования случайных процессов используются алгоритмы с клеточными автоматами. Идеи самоорганизованной критичности проиллюстрированы большим числом компьютерных моделей, включающих «кучу песка» [94, 95], эволюцию биологических систем [163], межфазную динамику [164], в которых существуют самоподобные распределения флуктуаций. В отличие от термодинамической критической точки в таких системах не требуется тонкой подстройки параметров состояния. Флуктуации в моделях самоорганизованной критичности не перекрываются, а следуют одна за другой. Модель «куча песка», которая была предложена для демонстрации концепции самоорганизованной критичности, показала масштабно инвариантное распределение лавин, однако спектральная плотность оказалась обратно пропорциональной не первой, а второй степени частоты, т.е. $S(f) \sim 1/f^2$ [165]. Другие варианты моделей самоорганизованной критичности могут давать иные частотные зависимости спектров. Следует отметить, что спектры мощности флуктуаций в моделях самоорганизованной критичности чаще всего непосредственно не измеряются, а вычисляются из распределений лавин, поэтому в большинстве работ наибольшее внимание уделено статистике лавин.

В работах [101–104] было установлено, что самоорганизация критического поведения, которое характеризуется масштабно инвариантными флуктуациями с $1/f$ спектром мощности, может возникать в системе двух нелинейных стохастических дифференциальных уравнений, описывающих взаимодействие гетерогенных фазовых переходов. Критическое поведение в данной системе обусловлено индуцированным шумом переходом. Были выделены низкочастотные высокоэнергетические пульсации, которые ответственны за возрастающую часть спектра мощности, и показано, что распределение длительности и максимальных значений низкочастотных экстремальных выбросов имеет степенной вид [166, 167].

Выделенные низкочастотные пульсации имеют аналогию с лавинами в теории самоорганизованной критичности [168], но описываются не клеточными автоматами, а системой стохастических уравнений, которая позволяет непосредственно определять спектры.

Важной составляющей частью исследований критических флуктуаций является получение соотношений динамического скейлинга, которые связывают различные критические показатели, в частности, характеризующие частотную зависимость спектров и функции амплитудного распределения низкочастотных экстремальных пульсаций. С экспериментальной точки зрения диагностика спектральных характеристик осуществляется точнее и легче чем диагностика амплитудных распределений пульсаций. В тех случаях, когда известна только частотная зависимость спектров мощности флуктуаций, соотношения динамического скейлинга позволяют получать информацию о распределениях крупномасштабных выбросов.

На рис. 1.29 изображена экспериментальная установка по исследованию флуктуаций при смене режимов кипения на платиновом проволочном нагревателе. При экспериментальном исследовании перехода от пузырькового кипения воды к пленочному были обнаружены низкочастотные пульсации со спектром мощности обратно пропорциональным частоте $S(f) \sim 1/f^\alpha$.

В данном параграфе приведены результаты исследования функций распределения низкочастотных пульсаций в переходных режимах кипения воды на проволочном нагревателе и их связи со спектральными характеристиками процесса.

На экспериментальной установке подробно описанной в параграфе 1.3.1.1 была использована платиновая проволочка длиной 20 мм и толщиной 100мкм. Для таких параметров на рис. 1.51 приведена вольтамперная характеристика тепловыделяющего элемента.

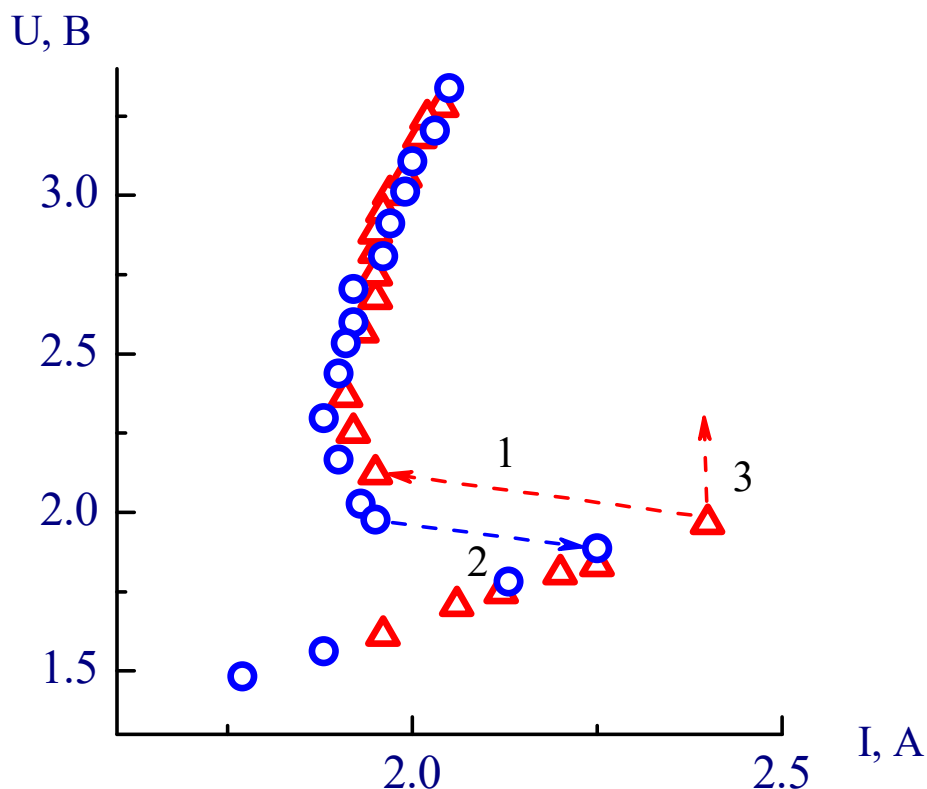


Рис. 1.51 Вольтамперная характеристика проволочного нагревателя. Стрелки – переходы от одного режима кипения к другому.

При увеличении вводимой мощности на поверхности нагревателя появлялись очаги пленочного кипения, и на вольтамперных характеристиках наблюдался переход (стрелка 1 на рис.1.51) вдоль нагрузочной линии электрической схемы: $U=E-IR_0$, где R_0 – нагрузочное сопротивление. Фотографирование процесса, проведенное с различными экспозициями, показало наличие отдельных «сухих пятен», распределенных вдоль нагревателя. Обратный переход к пузырьковому кипению (стрелка 2 на рис.1.51) происходил при меньших тепловых нагрузках. Величина гистерезиса зависела от величины нагрузочного сопротивления R_0 . При увеличении R_0 увеличивался гистерезис. При больших значениях R_0 , в пределах в режиме фиксированного тока источника (стрелка 3 на рис.1.51), наблюдался автоволновой процесс перехода к пленочному кипению,

который, как правило, приводил к перегоранию нагревателя. Нерегулярный характер образования и отрыва пара приводил к нерегулярным пульсациям падения напряжения и транспортного тока в цепи. Вольтамперная характеристика, приведенная на рис.1.51, усреднена по таким пульсациям.

По измеренным временным реализациям методом быстрого Фурье преобразования были определены спектры мощности пульсаций. В переходных режимах кипения найденные спектры мощности пульсаций имели $1/f^\alpha$ вид. В широком диапазоне тепловых нагрузок показатель α был близок к единице. При малых значениях вводимой тепловой мощности (при которых на поверхности нагревателя существовали отдельные очаги пленочного кипения) показатель α возрастал. Вблизи потери устойчивости пленочного режима наряду с флуктуациями границ горячей зоны наблюдалось нерегулярное движение очага пленочного кипения, как целого. В этом случае показатель α был близок к 2. При больших значениях вводимой тепловой мощности, когда размеры горячей зоны составляли около 1.5 см, показатель α уменьшался до значений $\alpha \approx 0.8$. На рис. 1.52 приведены спектры мощности пульсаций падения напряжения в переходных режимах кипения на проволочном нагревателе при двух средних значениях вводимой тепловой мощности. Кривая 1 на рис.1.52 получена при вводимой мощности 4Вт и соответствует зависимости $S(f) \sim 1/f^{1.4}$, кривая 2 получена при вводимой мощности 6Вт и соответствует зависимости $S(f) \sim 1/f^{0.8}$.

По измеренным реализациям были определены функции распределения пульсаций. На рис.1.53 приведена типичная функция распределения пульсаций падения напряжения $P(\Delta U)$, где ΔU – случайные пульсации падения напряжения на нагревателе. Функция распределения приведена в координатах, позволяющих наглядно продемонстрировать гауссовский характер функции распределения (нормальному гауссовскому распределению соответствуют отрезки прямых линий).

В области больших значений флуктуаций можно найти некоторое отличие функции распределения от нормального. Близость распределения к нормальному связано с тем, что на нагревателе одновременно сосуществуют несколько «сухих» пятен» – элементарных источников флуктуаций, и их суперпозиция при отсутствии взаимного влияния приводит к нормальному распределению в соответствии с центральной предельной теоремой.

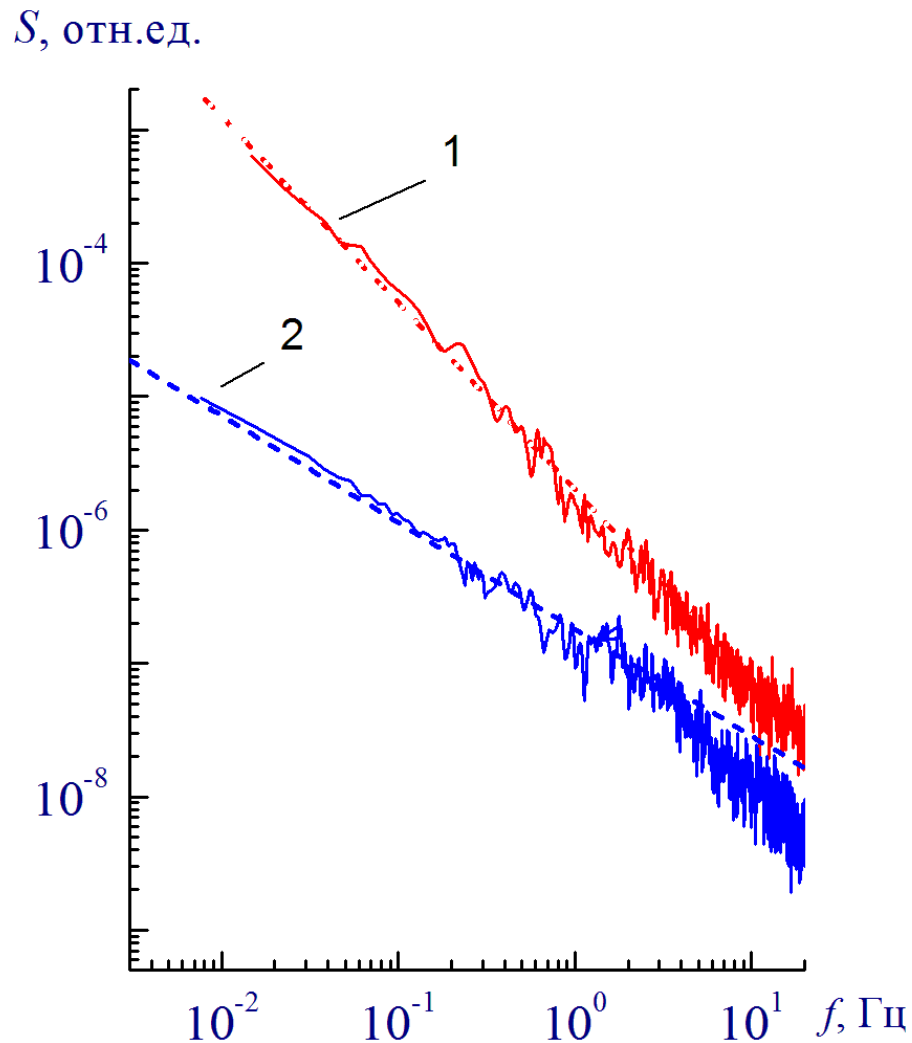


Рис. 1.52. Спектры мощности пульсаций падения напряжения в переходных режимах кипения на проволочном нагревателе при двух средних значениях вводимой тепловой мощности: 1 – зависимость $S(f) \sim 1/f^{1.4}$, 2 – зависимость $S(f) \sim 1/f^{0.8}$.

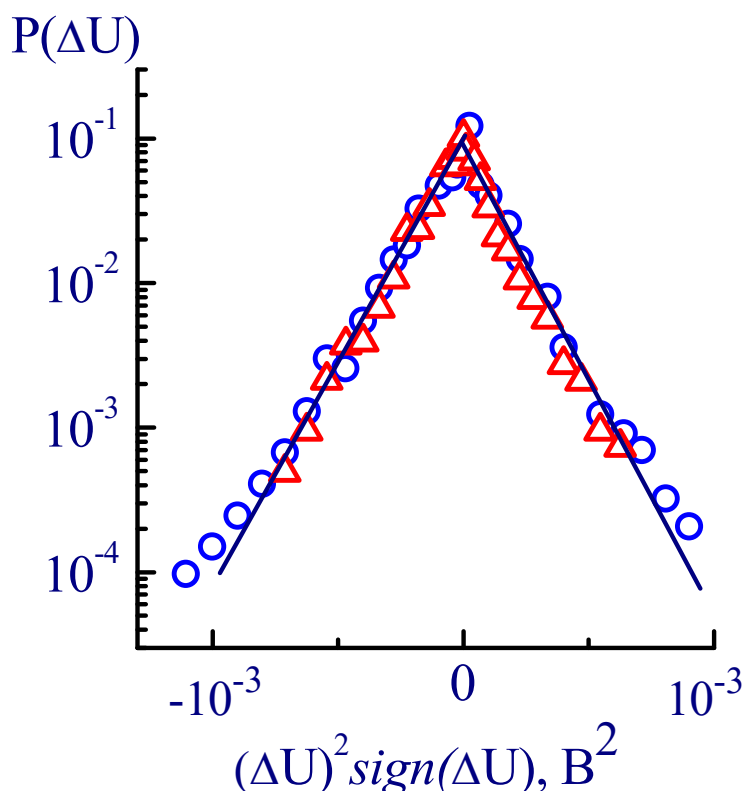


Рис. 1.53. Типичная функция распределения пульсаций падения напряжения в переходном режиме кипения воды на проволочном нагревателе. Отрезки прямых линий соответствуют нормальному распределению.

Исходные экспериментальные реализации слишком зашумлены высокочастотными флуктуациями, поэтому их трудно использовать для достоверного определения функций распределения и выделения крупномасштабных низкочастотных пульсаций. Для этих целей подходят огрубленные реализации, которые создавались из экспериментально измеренных реализаций с помощью усреднения по некоторому масштабу времени T . Масштабная инвариантность означает неизменность функций распределения при проведении масштабных преобразований.

На рис.1.54 приведены исходная реализация измерений падения напряжения на нагревателе (131072 точек) и две огрубленных по формуле

(1.27) реализации с коэффициентами масштабных преобразований соответственно $T=32$ (4096 точек в реализации), $T=64$ (2048 точек).

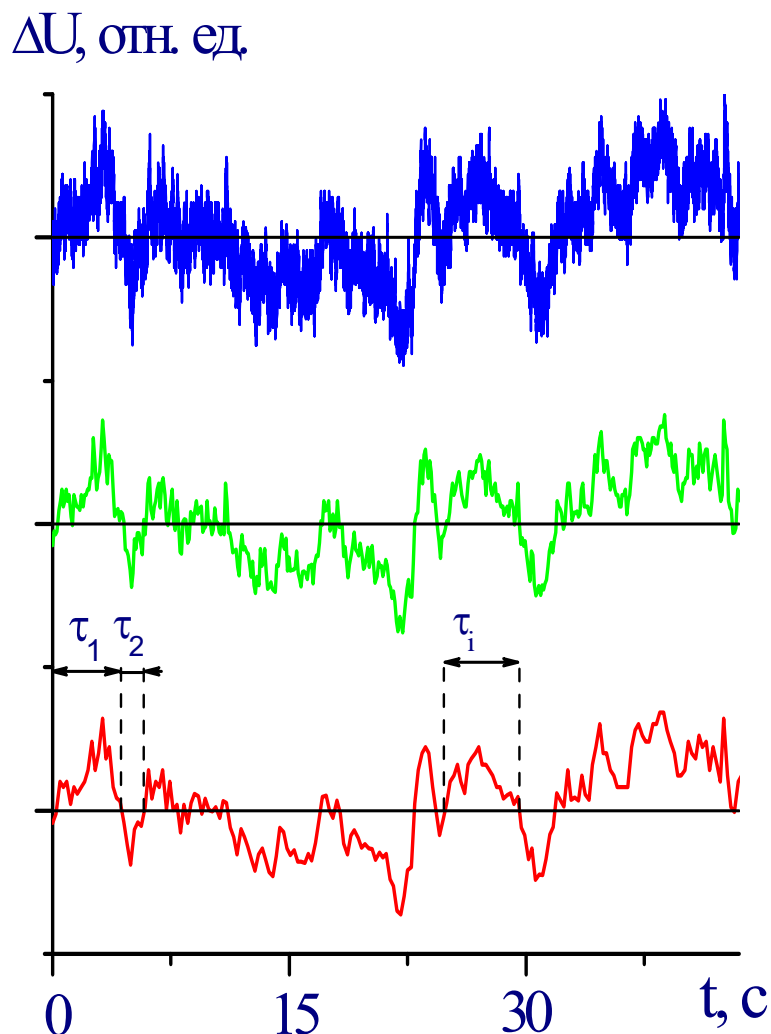


Рис. 1.54. Исходная – 1 и огрубленные – 2, 3 экспериментальные реализации пульсаций падения напряжения на проволочном нагревателе в переходном режиме кипения воды.

Функции распределения реализаций практически не отличаются друг от друга, что свидетельствует о масштабной инвариантности флуктуаций. Реализации на рис. 1.54 приведены в относительных единицах и для наглядности сдвинуты вертикально друг относительно друга. Горизонтальные прямые линии на рис. 1.54 соответствуют среднему значению падения напряжения. Из рисунка видно, что исходная экспериментальная реализация часто пересекает соответствующую

горизонтальную линию, что затрудняет выделение низкочастотных выбросов. Для огрубленных масштабно инвариантных реализаций интервалы между соседними моментами пересечения с горизонтальной линией определяют длительности крупномасштабных низкочастотных выбросов. Были найдены функции распределения таких временных интервалов. Для масштабно инвариантных реализаций распределение временных интервалов имело степенной вид $P(\tau) \sim \tau^{-\beta}$. Показатель β , как и критический показатель α в спектрах, зависел от величины вводимой тепловой мощности (положения на вольтамперной характеристики). Как и показатель α , в широком диапазоне тепловых нагрузок показатель β был близок к единице. При малых значениях вводимой тепловой мощности (при которых, тем не менее, на поверхности нагревателя существовали отдельные очаги пленочного кипения) показатель β убывал до значений $\beta \approx 0.6$. И наоборот, при больших размерах горячей зоны показатель β возрастал до значений $\beta \approx 1.2$. На рис. 1.55 приведены степенные распределения длительностей низкочастотных выбросов с показателями $\beta \approx 0.6$ (треугольники) и $\beta \approx 1.2$ (кружки), полученные из тех же реализаций, что и спектры, приведенные на рис. 1.52.

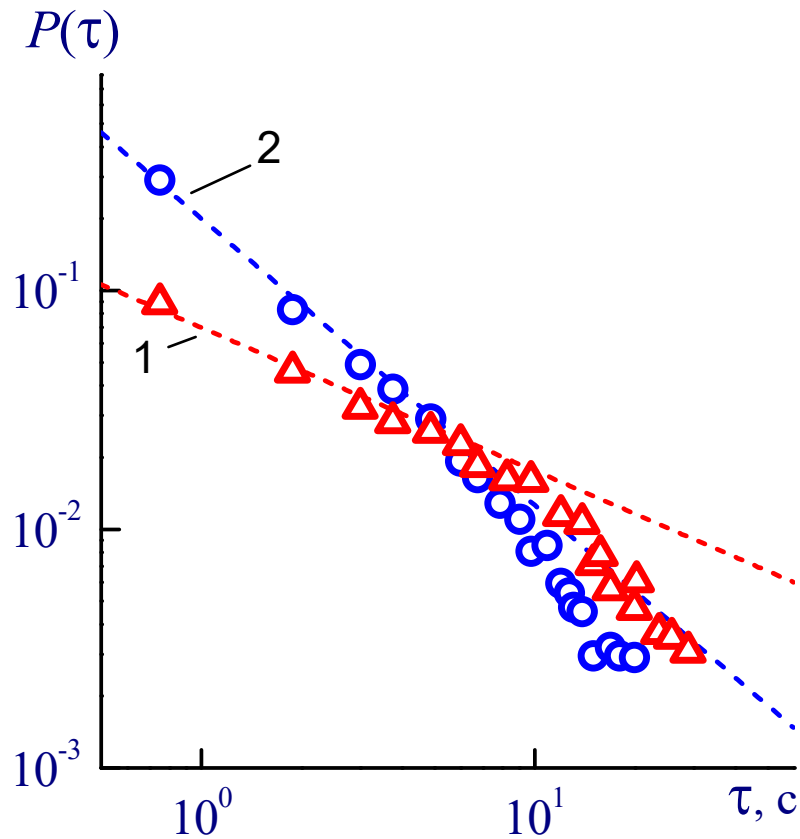


Рис. 1.55. Распределения длительностей низкочастотных выбросов $P(\tau) \sim \tau^{-0.6} - 1$ и $P(\tau) \sim \tau^{-1.2} - 2$.

Было установлено, что всем исследованным реализациям, имеющим степенные зависимости распределений длительности низкочастотных выбросов $P(\tau) \sim \tau^{-\beta}$, соответствуют степенные зависимости спектров мощности $S(f) \sim 1/f^\alpha$. Критические показатели α и β , полученные из экспериментальных реализаций, связаны между собой соотношением:

$$\alpha + \beta = 2 \quad (1.38)$$

Таким образом, исследование динамики флуктуаций в переходных режимах кипения воды на проволочном нагревателе показывают, что спектры мощности низкочастотных пульсаций и функции распределения их длительности распределены по степенному закону с критическими показателями, связанными скейлинговым соотношением (1.38), которое

совпадает с соответствующим соотношением, полученным в модели взаимодействующих фазовых переходов [30]. Скейлинговое соотношение между критическими показателями, аналогичное (1.38), использовалось в модели самоорганизованной критичности [94-95] для оценки частотной зависимости спектра из функций распределения лавинных флуктуаций. Наряду с соотношением (1.38), в различных моделях самоорганизованной критичности имеются и другие соотношения, что связано с различными объектами их приложений.

1.2.2. Экспериментальное исследование динамики кипения на капиллярно-пористых поверхностях

Кипение на пористых поверхностях имеет свои особенности по сравнению с кипением на гладких поверхностях. Так в работах [169–172] наряду с неравновесным фазовым переходом от пузырькового к пленочному кипению, был обнаружен еще один неравновесный фазовый переход между двумя пузырьковыми режимами кипения. Как было показано авторами этих работ, наличие двух режимов пузырькового кипения на поверхностях с пористыми покрытиями связано с перколяцией при достижении порогов протекания по порам, занятым паром. Наличие дополнительных переходных режимов может привести к особенностям динамики флуктуаций при кипении на пористых поверхностях.

В настоящей работе приведены первые результаты исследования особенностей динамики критических флуктуаций при кипении воды на пористых цилиндрических поверхностях.

В работе использовались пористые цилиндрические никелевые стержни с диаметром пор 1–2 мкм и пористостью 50–60 %. Длина стержней составляла около 1 см, диаметр около 2 мм. Среднее удельное сопротивление образцов составляло 8 Ом/см².

Стержни помещались в дистиллированную воду, находящуюся в оптической кювете при температуре, близкой к насыщению (100°С). Через

стержни от источника постоянного тока MASTECH NY-3020 пропусклся электрический ток силой 15–20 А. Вследствие джоулева тепловыделения на стержнях происходило интенсивное кипение. В опытах проводили фотографирование процесса. Для исследования динамики кипения использовали метод лазерной фотометрии. В направлении перпендикулярном тепловыделяющему элементу пропусклся лазерный луч на расстоянии около 1–3 мм от поверхности. Интенсивность лазерного луча с длиной волны 0.65 мкм (полупроводниковый лазер) мощностью менее 5 мВт и диаметром пучка порядка 0.1 мм, прошедшего через оптическую кювету сильно флуктуировала и измерялась при помощи схемы, состоящей из фотодиода (ФД265), чувствительностью 0.5 А/Вт и АЦП ICP DAS A-8111 в память компьютера, величина выборки составляла 32768, 65536 точек, время между точками изменялось от 0.5 до 5 мс. За величиной сигнала следили по цифровому осциллографу, HAMEG HM-1507-3. Так же в экспериментах регистрировались колебания падения напряжения и транспортного тока в цепи, связанные с кипением.

На рис. 1.56 показана последовательность фотографий кипения воды на пористом цилиндрическом стержне при увеличении мощности тепловыделения.

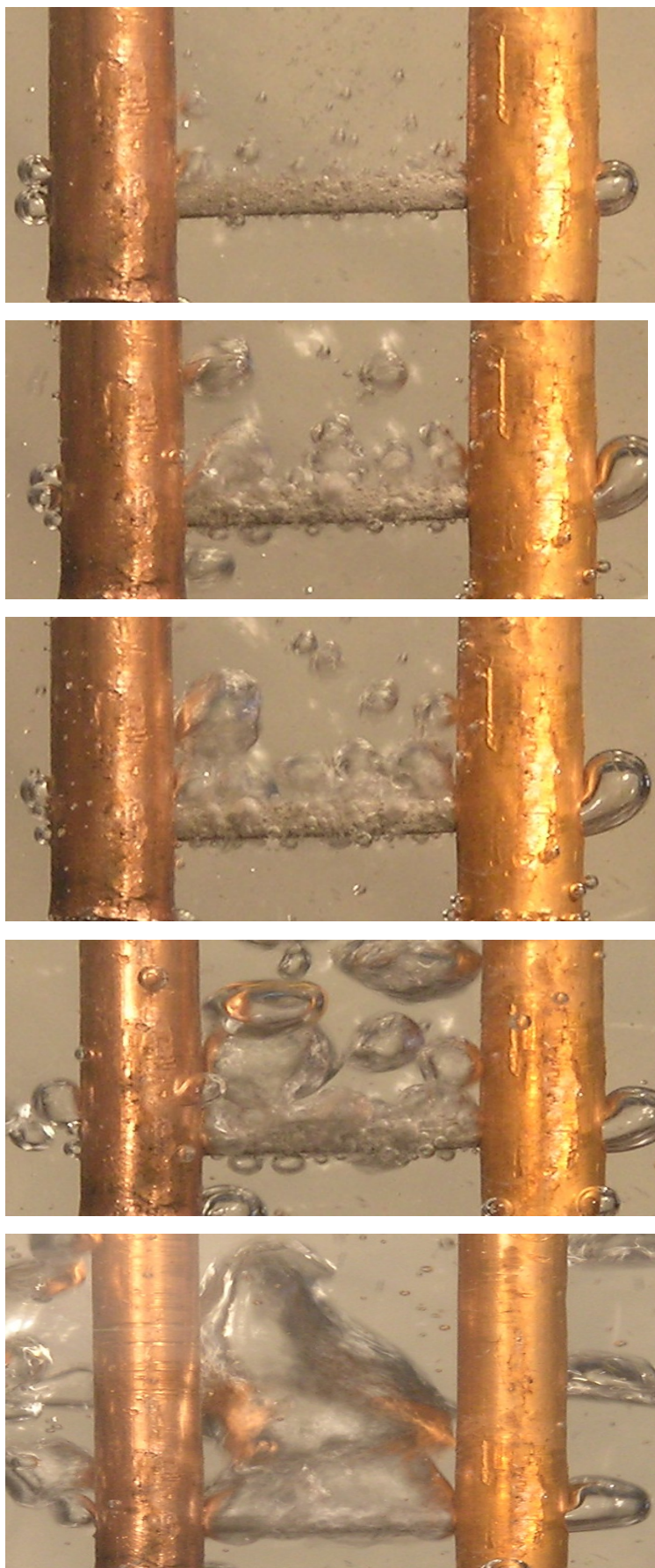


Рис. 1.56. Фотографии кипения воды на цилиндрическом стержне при увеличении мощности тепловыделения (сверху вниз).

По экспериментально измеренным реализациям флуктуаций фототока методом быстрого Фурье преобразования определялась спектральная плотность флуктуаций. На рис. 1.57 приведен типичный спектр мощности флуктуаций при пузырьковом кипении на пористом тепловыделяющем элементе. В области низких частот спектр имеет вид спектра белого шума, т.е. не зависит от частоты.

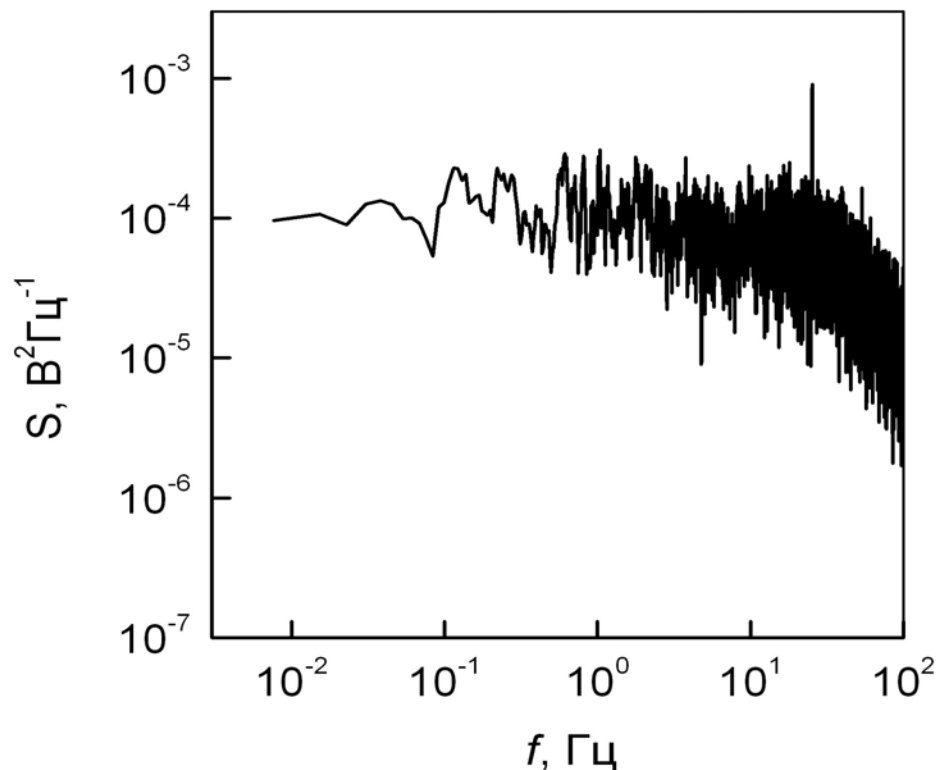


Рис.1.57. Спектр мощности флуктуаций при пузырьковом кипении на пористом тепловыделяющем элементе.

При увеличении мощности тепловыделения происходило полное «запаривание» стержня (см. рис.1.56). В переходном режиме характер частотной зависимости спектров мощности изменялся. На рис.1.58. Приведен спектр мощности в переходном режиме. Пунктирной линией показана зависимость $1/f$. Из рисунка видно, что в области низких частот в спектре мощности появляется составляющая обратно пропорциональная частоте. Иными словами, в переходных режимах кипения на пористом

тепловыделяющем элементе наблюдаются пульсации с $1/f$ спектром мощности. На рис.1.59. приведена соответствующая реализация фототока для переходного режима.

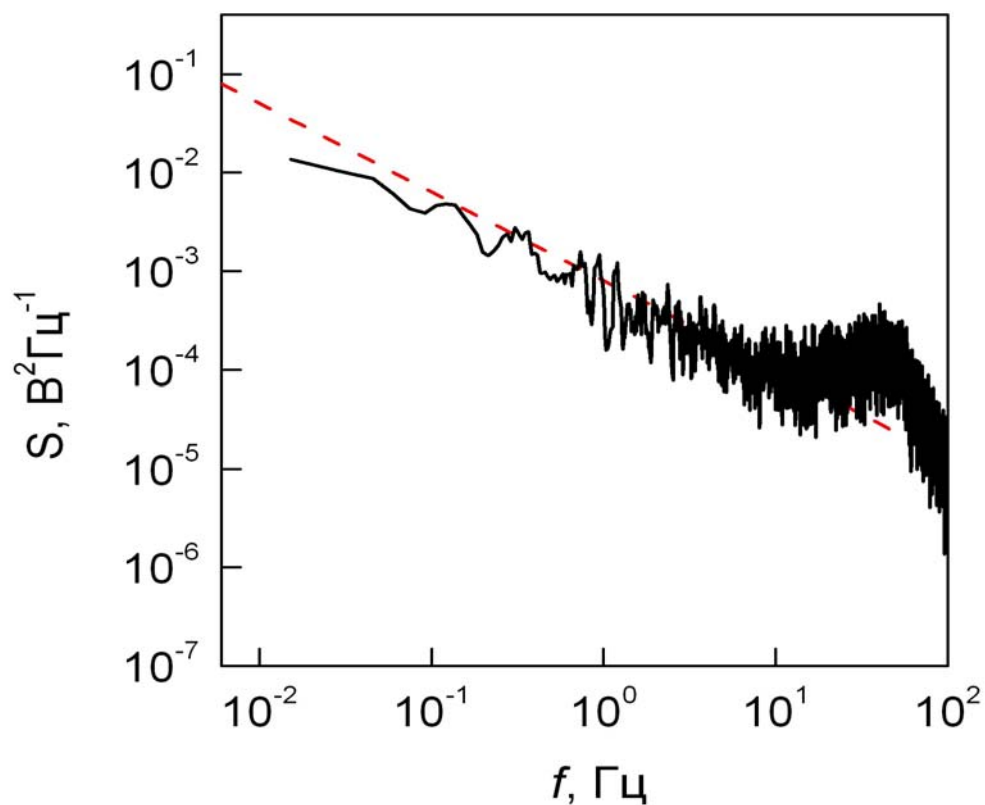


Рис.1.58. Спектр мощности флуктуаций в переходном режиме кипения на пористом тепловыделяющем элементе. Пунктирной линией показана зависимость $1/f$.

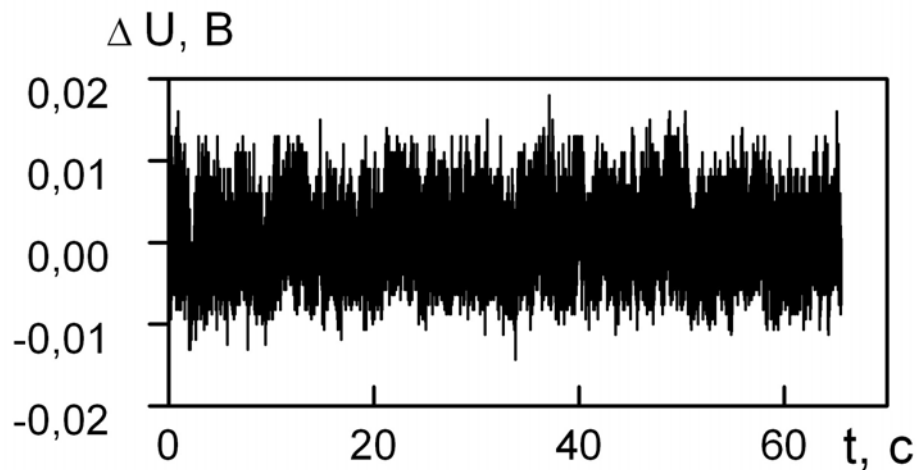


Рис. 1.59. Реализация фототока для переходного режима кипения на пористом нагревателе.

1.2.3. Флуктуации при кипении капель на горизонтальной греющей поверхности

Еще одним примером кризиса кипения является поведение испаряющейся капли на горячей горизонтальной поверхности [3]. Поведение испаряющейся капли на горизонтальной греющей поверхности было предметом многолетних исследований [3, 142–149]. Простейшая организация наблюдательных опытов стимулировала интерес к более глубокому изучению взаимодействия капли жидкости с нагретой твердой поверхностью. С повышением температуры поверхности T_f капля стягивается в сфероид и перестает контактировать со стенкой, время ее испарения возрастает. В промежуточном режиме от частичного растекания капли к сфероидальному состоянию происходит прерывистое "прилипание" жидкости и интенсивное кипение. Это явление родственно кризису кипения в большом объеме жидкости [2, 3]. Устойчивое сфероидальное состояние наступает при температуре T_f , близкой к температуре предельного перегрева жидкости T_n при заданном внешнем давлении [142], когда контакт жидкости со стенкой

становиться невозможным. Более детальное рассмотрение условий парения капли над плитой предполагает учет баланса сил, действующих в зазоре между испаряющейся каплей и твердой стенкой. Капля подвержена колебаниям и характеризуется внутренними движениями, обусловленными непостоянством температуры и поверхностного натяжения на сфере σ , а также пульсациями давления в зазоре. Основная колебательная мода формы капли радиуса r имеет частоту $f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{8\sigma}{\rho r^3}}$ [173], где ρ – плотность жидкости.

Капля, испаряющаяся на горячей плите, представляет собой потоковую систему (потоки тепла, пара), подверженную возмущениям, вызванным центрами кипения при контакте жидкости со стенкой. Переход к сфероидальному состоянию можно рассматривать как неравновесный фазовый переход. Поэтому в системе капля – горячая плита можно ожидать генерацию фликкер–шума.

Для измерения флуктуаций при испарении капли на горячей плите использовались три метода регистрации: резистивный (для ~1% раствора NaCl в воде), метод фотометрии прошедшего лазерного излучения (для непроводящих жидкостей) и метод измерения полного сопротивления капли (реактивной и активной части сопротивления) для дистиллированной воды.

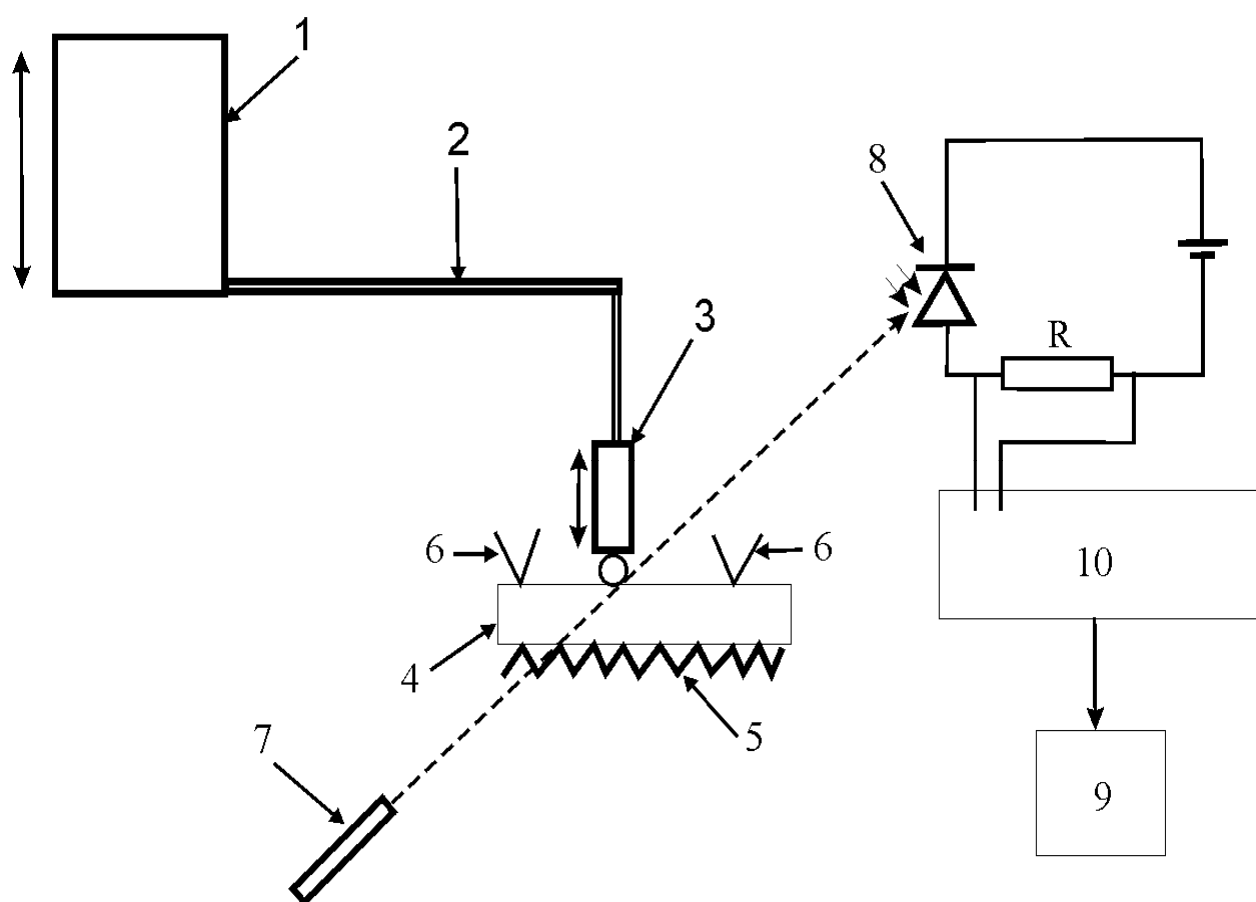


Рис. 1.60. Блок-схема экспериментальной установки для изучения флуктуации при кипении капель на горизонтальной греющей поверхности методом фотометрии лазерного излучения. 1 – резервуар; 2 – соединительная трубка; 3 – стеклянная колба с капилляром диаметром 0.1 мм; 4 – медная пластина; 5 – нагреватель; 6 – термопары; 7 – полупроводниковый лазер; 8 – фотодиод; 9 – персональный компьютер; 10 – осциллограф.

Блок-схема экспериментальной установки по изучению флуктуаций при кипении капель на горячей поверхности методом фотометрии лазерного излучения показана на рис. 1.60. Для поддержания стационарности процесса, чтобы не изменялся размер испаряющейся капли, использовался натекатель, состоящий из резервуара 1 с регулируемой высотой, а, следовательно, с регулируемой величиной напора, соединительной трубки 2 и стеклянной колбы с капилляром 3. Диаметр капилляра составлял 0.1 мм, объем резервуара около 0.5 л. С помощью специального регулятора изменялась

величина зазора между капилляром и нагретой поверхностью. Капля из капилляра попадала на медную пластину 4 толщиной 22 мм и размером $150 \times 110 \text{ мм}^2$. Медная пластина располагалась на нагревательном элементе 5, мощность которого можно было регулировать. Температура медной пластины 4 измерялась несколькими термопарами 6, расположенными по поверхности медной пластины. Температура поверхности проверялась по температуре плавления In (430 K) и Sn (505 K). Разница между показанием термопары и температурой плавления не превосходили 1K. Для изучения флуктуаций при кипении капли на горячей поверхности по краю капли пропускался лазерный луч с длиной волны 0.65 мкм (полупроводниковый лазер 7) и диаметром ~ 1 мм. Колебания интенсивности лазерного излучения, связанные с прохождением через кипящую каплю, регистрировались фотодиодом 8, ФД256, чувствительностью 0.5 А/Вт. Сигнал от фотоприемника записывался через АЦП ICP DAS A-8111 в память компьютера 9, величина выборки составляла 32768 точек, время между точками изменялось от 0.5 до 5 мс. Полученные реализации обрабатывались в среде MathCAD7 методом быстрого Фурье-преобразования. Наблюдение за величиной сигнала происходило при помощи цифрового осциллографа 10, С9-8.

Для исследования раствора электролита ($\sim 1\%$ раствор соли в воде) использовалась модернизация установки с использованием электрической схемы изображенной на рис. 1.61. Где МП – медная пластина, R_0 – сопротивление 100 Ом, R_s – эквивалентное сопротивление капельки жидкости, U – источник постоянного тока Б5-50. В цепи поддерживалось постоянное напряжение $U=117\text{В}$. В экспериментах регистрировались осцилляции напряжения на сопротивлении R_s , связанные с кипением в пространстве между медной пластиной и капилляром. Сигнал непосредственно с сопротивления записывался через АЦП ICP DAS A-8111 в память компьютера; за величиной сигнала следили при помощи осциллографа С9-8. Лазер в данных экспериментах не использовался.

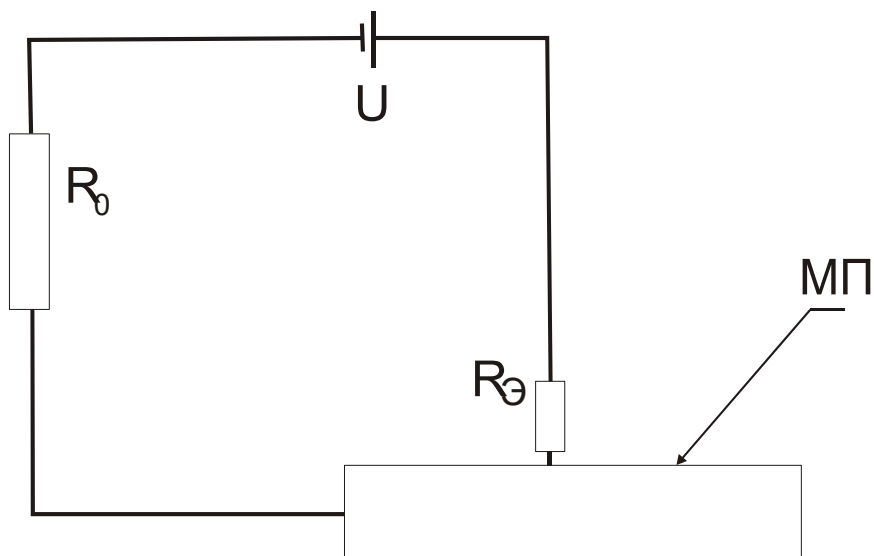


Рис. 1.61. Электрическая схема при резистивном методе измерения флуктуаций при кипении капель на горизонтальной греющей поверхности. U – источник питания, R_0 – нагрузочное сопротивление, $R_э$ – эквивалентное сопротивление капли, МП – медная пластина.

В методе измерения полного сопротивления (реактивной и активной части сопротивления) одним электродом служила медная пластина, на которой кипела навеска жидкости, другим электродом был латунный наконечник стеклянного капилляра. В эксперименте регистрировались колебания падения напряжения на нагрузочном сопротивлении высокочастотного кварцевого генератора. Нагрузочным сопротивлением служила кипящая капля. Измерительная схема на основе кварцевого генератора была предоставлена лабораторией быстропротекающих процессов Института теплофизики УрО РАН. Чувствительность данного метода позволяла измерять проводимость навески дистиллированной воды кипящей на медной пластине даже в момент полного запаривания места контакта жидкости и твердой поверхности. Сигнал от измерительной цепи поступал на вход АЦП ICP DAS A-8111 и записывался в память компьютера.

Эксперименты проводили с каплями органических жидкостей – пентана и гексана, а также воды, испаряющимися на массивной медной плите. Как уже отмечалось, измерения проводились тремя методами: фотометрии прошедшего лазерного излучения (для непроводящих жидкостей), резистивным методом (для слабого раствора электролита в воде ~1%) и методом измерения полного сопротивления капли (реактивной и активной части сопротивления) для дистиллированной воды. При измерениях резистивным методом область исследуемых температур ограничивалось моментом, когда происходило полное запаривание места контакта жидкости и греющей стенки. Были сняты реализации для диапазона температур от слабого пузырькового кипения до начала образования сфероидального состояния. По измеренным реализациям методом быстрого Фурье-преобразования были получены спектральные плотности флуктуаций. В области температур, где наблюдалось простое пузырьковое кипение, типичными наблюдаемыми спектрами были спектры лоренцевского вида (рис. 1.62) с характерной горизонтальной полкой в области низких частот. В переходной же области, где происходил переход к сфероидальному состоянию, на кривой зависимости времени испарения от температуры стенки это область около минимума (130–150⁰С) и в области интенсивного пузырькового кипения (120–130⁰С) типичными были спектры вида, изображенного на рис. 1.63. Как видно на рис. 1.63, спектральная плотность возрастает с уменьшением частоты по закону $1/f$, т.е. в системе присутствует фликкер шум. Фликкер–шум прослеживается в данных экспериментах на протяжении почти четырех десятичных порядков.

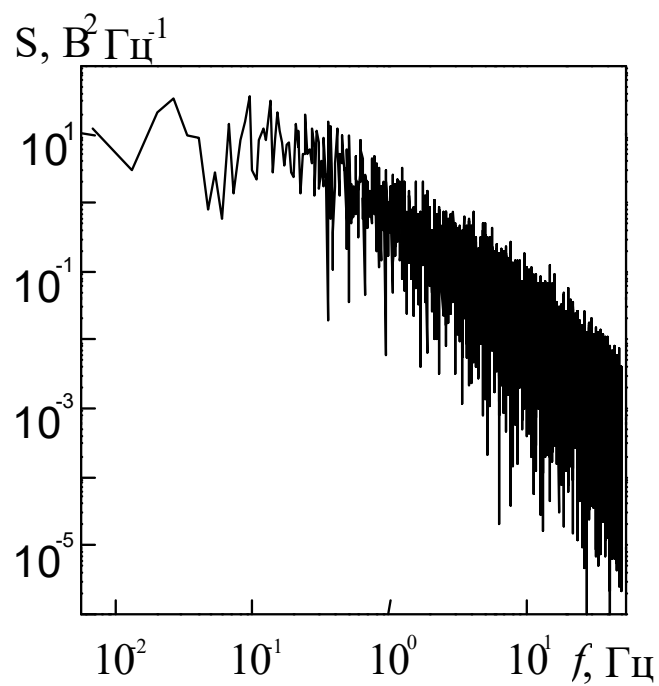


Рис. 1.62. Спектральная плотность флуктуаций при пузырьковом кипении капельки воды на горизонтальной поверхности.

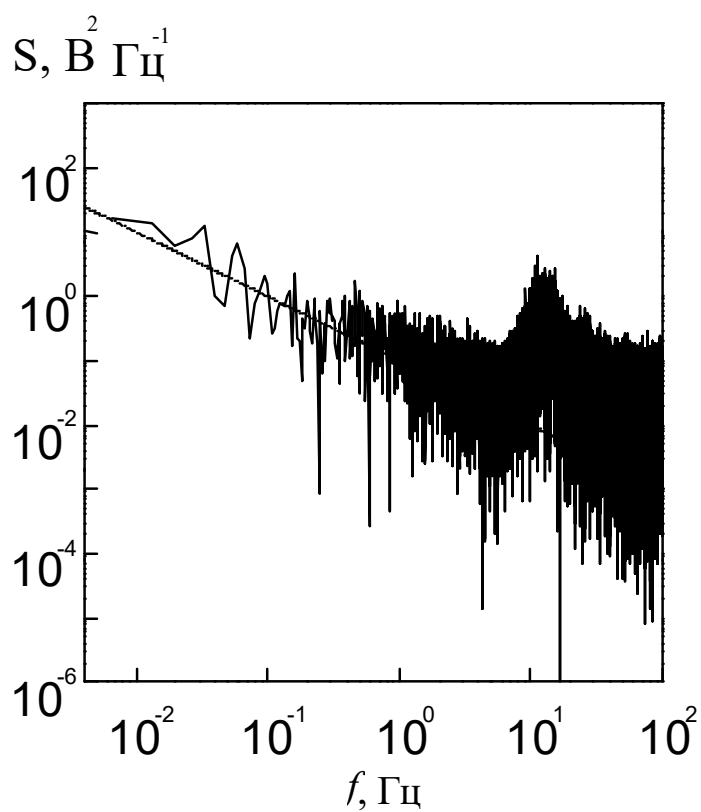


Рис. 1.63. Спектральная плотность флуктуаций капельки подсоленной воды при температурах воды 120–150⁰С.

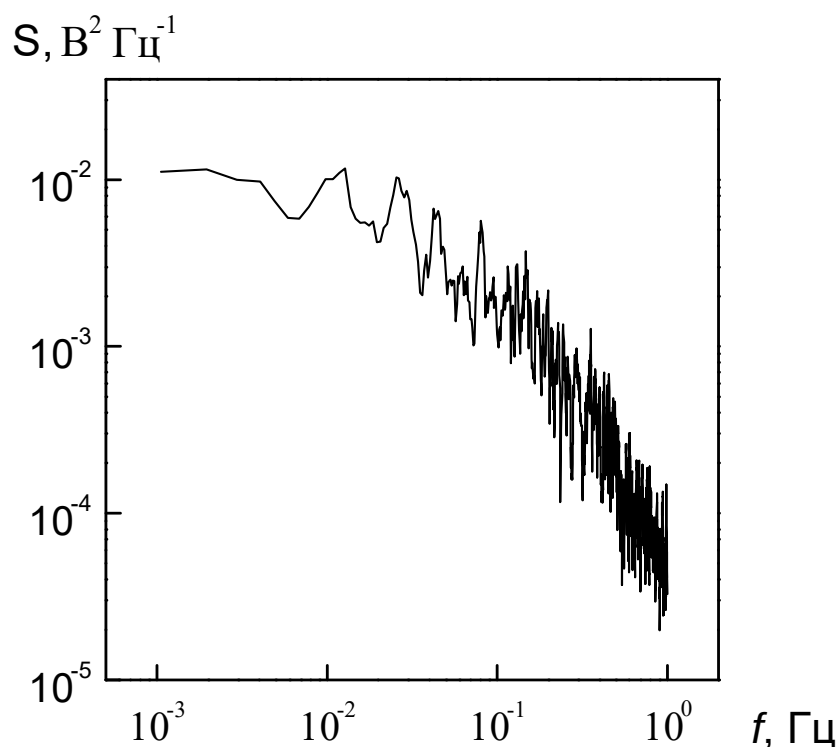


Рис. 1.64. Спектральная плотность флуктуаций капли n-пентана в сфероидальном состоянии.

Для исследования непроводящих жидкостей использовался метод фотометрии прошедшего лазерного излучения и метод измерения полного (реактивного и активного) сопротивления капли. В экспериментах регистрировались колебания лазерного излучения, прошедшего через край капли, связанные с кипением или колебания падения напряжения на нагрузочном сопротивлении высокочастотного кварцевого генератора. В области, где переход к сфероидальному состоянию уже произошел полностью, типичными спектрами были лоренцевские с характерной горизонтальной полкой в области низких частот. Один из таких спектров для n-пентана изображен на рис. 1.64. Иная картина наблюдалась в области перехода от пузырькового кипения к сфероидальному состоянию капли (для воды 120–190⁰С). В этой области происходит неустойчивый режим кипения характеризующейся большим разбросом времен испарения капли. Типичными спектрами в этой области были спектры изображенные на рис.

1.65. Как видно из рисунка для всех жидкостей в этой области спектральная плотность флуктуаций обратно пропорциональна частоте, т.е. в системе присутствует фликкер-шум. Фликкерное поведение прослеживается на протяжении четырех десятичных порядков для всех жидкостей (воды, п-пентана и гексана см. рис. 1.65a, b, c).

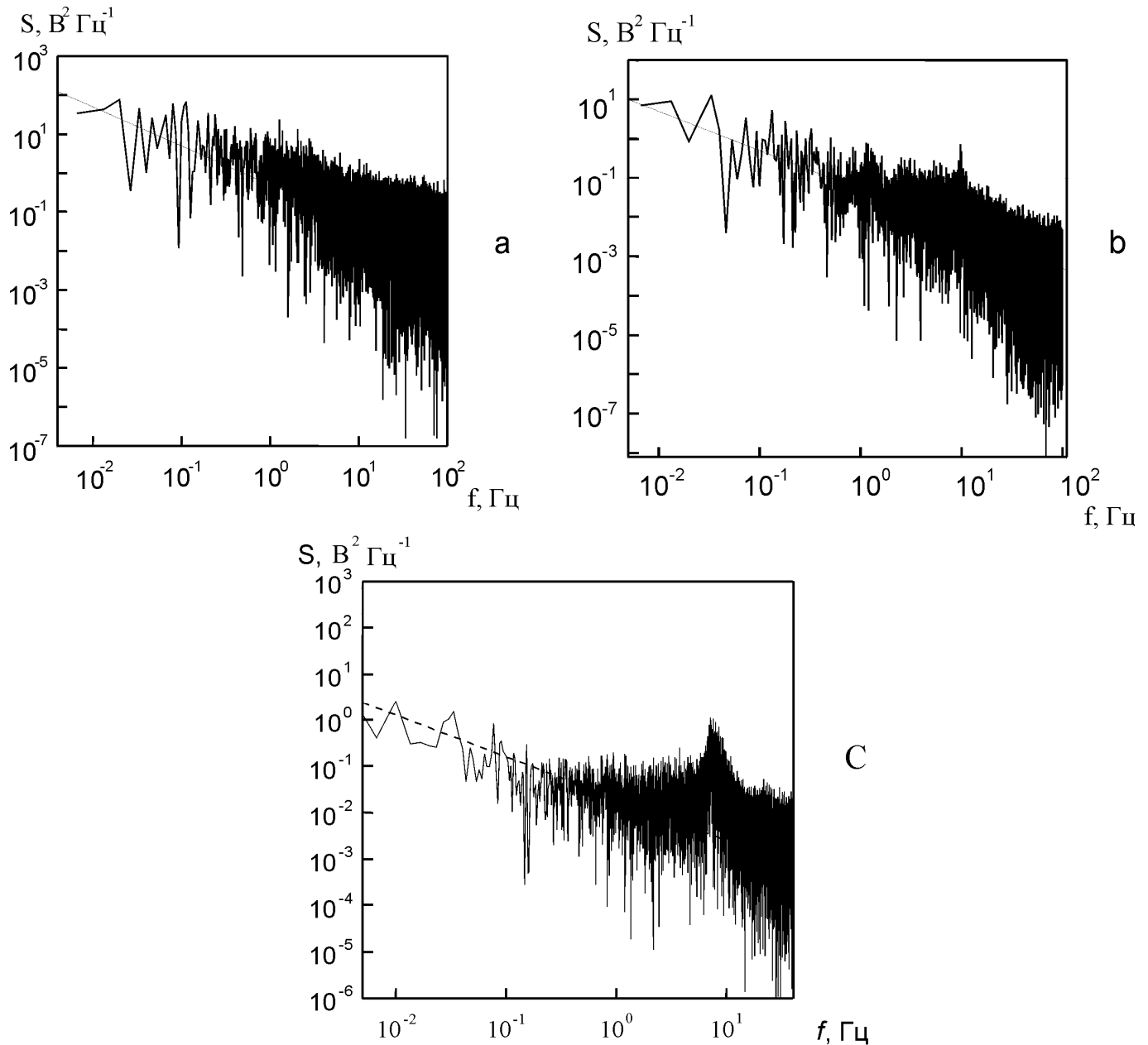


Рис. 1.65. Спектральные плотности флуктуаций капли жидкости в области реализации неустойчивого режима кипения. а — пентан, b — гексан, c — вода.

На рис. 1.66 приведены осциллограммы тока, соответствующие колебаниям со спектрами мощности $1/f$ -типа.

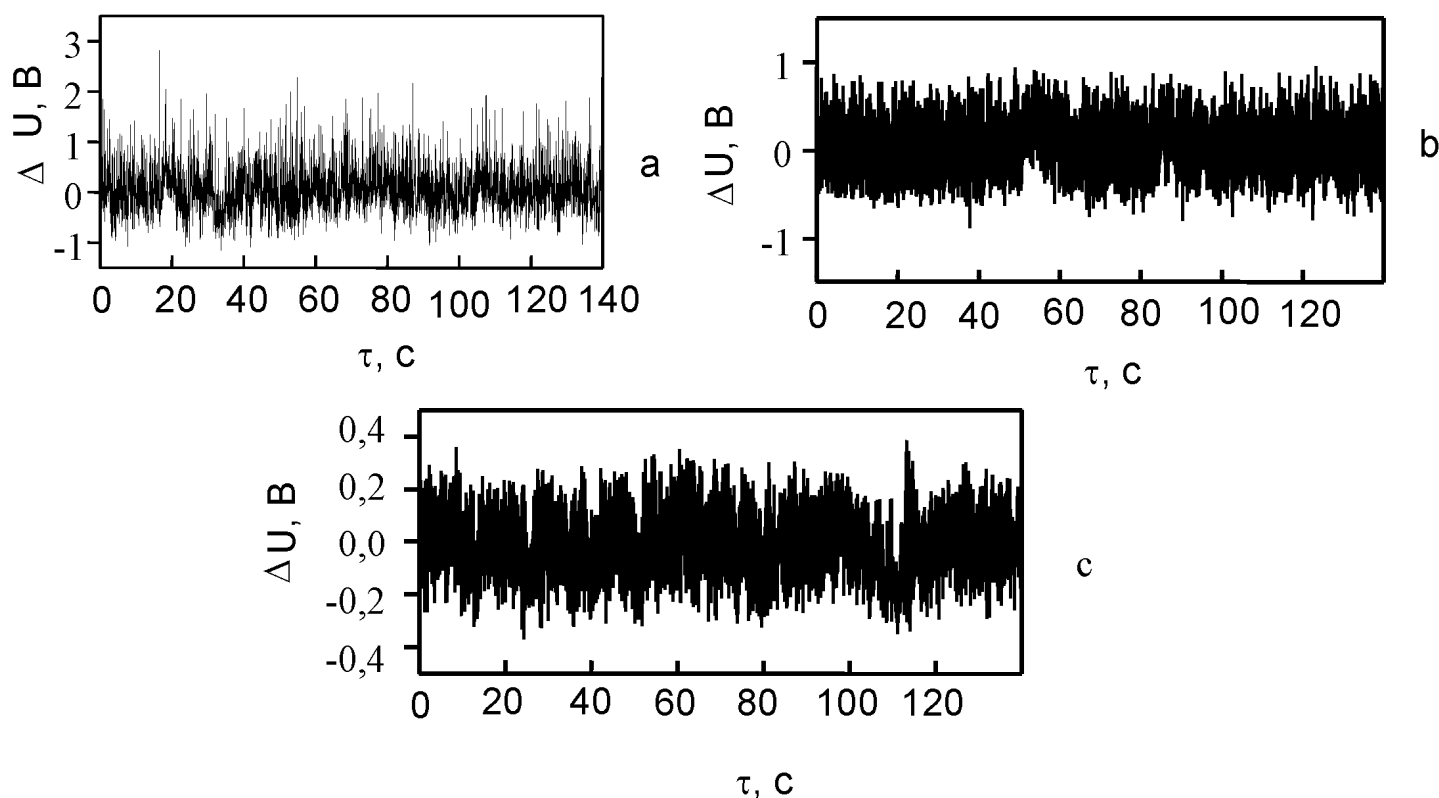


Рис. 1.66. Осциллограмма тока при кипении капли жидкости на горизонтальной поверхности, полученная методом фотометрии прошедшего лазерного излучения, соответствующая колебаниям со спектральной плотностью $1/f$ -типа. а – пентан, b – гексан, с – вода.

На рис. 1.67 показаны соответствующие гистограммы функций распределения амплитуд флуктуаций. Как видно из рисунков функции распределения были приблизительно симметричны с максимумом вблизи нуля и походили на гауссовские.

$1/f$ -поведение спектров мощности флуктуаций наблюдалось почти для всех осциллограмм в области режима кипения, когда осуществлялся переход от пузырькового кипения жидкости к сфероидальному состоянию капли. Для этой области характерен широкий разброс времен испарения капли. Таким образом, при переходе капли к сфероидальному состоянию происходят

интенсивные тепловые пульсации со спектром мощности обратно пропорционально частоте (фликкер-шум).

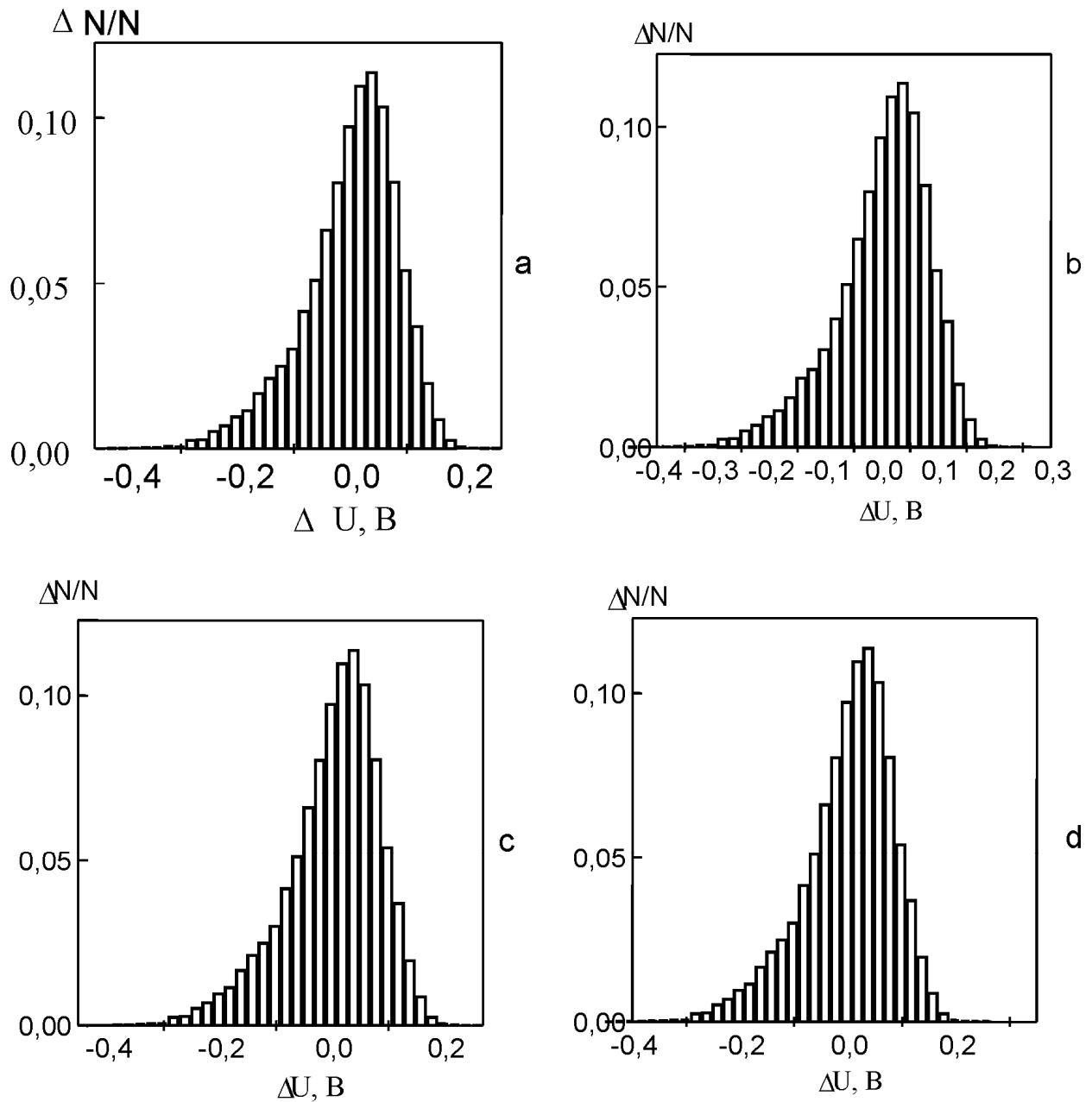


Рис. 1.67 Гистограммы распределения флуктуаций со спектром мощности $1/f$ -типа при кипении капли жидкости на горизонтальной поверхности. а – вода; б – подсолённая вода; с – гексан; д – пентан.

1.2.4. Экспериментальное исследование флуктуаций при акустической кавитации жидкостей

1.2.4.1. 1/f-шум при акустической кавитации воды

Теоретические и экспериментальные исследования акустической кавитации [174–194] показывают, что сложный характер взаимодействия кавитационных полостей между собой и с акустическими волнами в экспериментальной ячейки могут приводить к формированию бистабильности и к переходам между стационарными состояниями. Такие переходы в кавитационном облаке можно рассматривать как неравновесный фазовый переход в сложной системе взаимодействующих кавитационных полостей и акустических волн. В акустическом поле формируется стационарный случайный процесс с неравновесными фазовыми переходами, спектр которых может иметь $1/f$ вид.

На рис. 1.68 представлена блок-схема экспериментальной установки для изучения флуктуаций при кавитации жидкостей методом фотометрии прошедшего лазерного излучения. Эксперименты проводили с использованием стандартного магнитострикционного источника ультразвуковых колебаний УЗДН–1 или УЗДН–2Т с частотой 22 и 44 кГц (1 на рис.1.68). Излучатель 4 помещался в оптическую кювету 3 с водой объемом 300 мл. С увеличением мощности излучателя возникала кавитация. При плавном изменении частоты излучателя в кювете наблюдались резонансные явления, приводящие к усилению кавитации. Луч лазера с длиной волны 0.65 мкм (полупроводниковый лазер 5) и диаметром пучка 0.1 мм, пропусклся через оптическую кювету с водой. Интенсивность прошедшего лазерного излучения регистрировалась фотодиодом 6, ФД265, чувствительностью 0.5 А/Вт и записывался в память компьютера 8 при помощи 8-канального 12-разрядного АЦП ICP DAS A-8111 или 16-канального 16-битного АЦП USB NI-6210 с длиной выборки 65536, 132072 точек и интервалом между точками 0.5–5 мс. За величиной сигнала следили

по цифровому осциллографу HAMEG HM-1507-3. Для исследования влияния электрического поля на характер поведения кавитационных кластеров использовался источник высокого напряжения GPR-60H15D способный подавать напряжение до 600В и ток до 1.5 А.

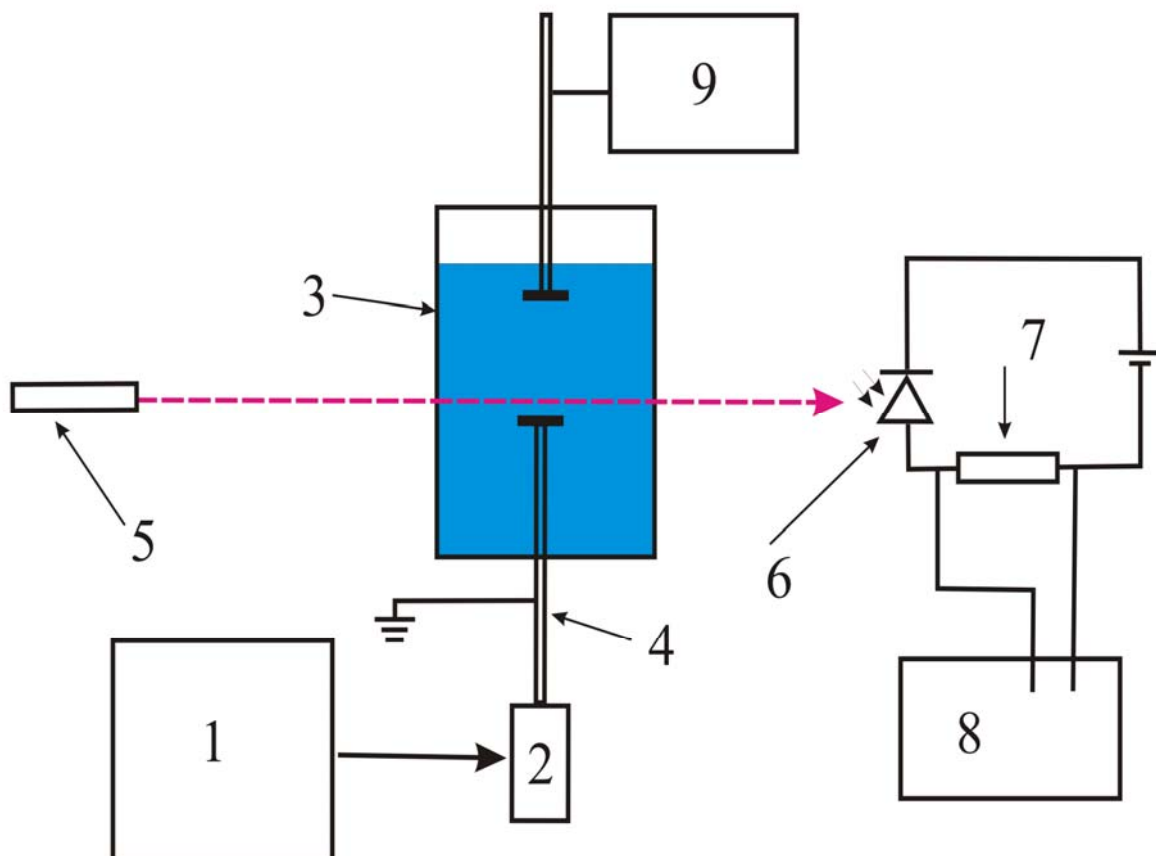


Рис. 1.68. Блок-схема экспериментальной установки для изучения флуктуаций при кавитации жидкостей. 1 – УЗДН-1 или УЗДН-2Т, 2 – магнитные катушки, 3 – оптическая кювета, 4 – излучатель, 5 – полупроводниковый лазер (0.65мкм), 6 – фотодиод, 7 – нагрузочное сопротивление, 8 – персональный компьютер, 9 – источник высокого напряжения.

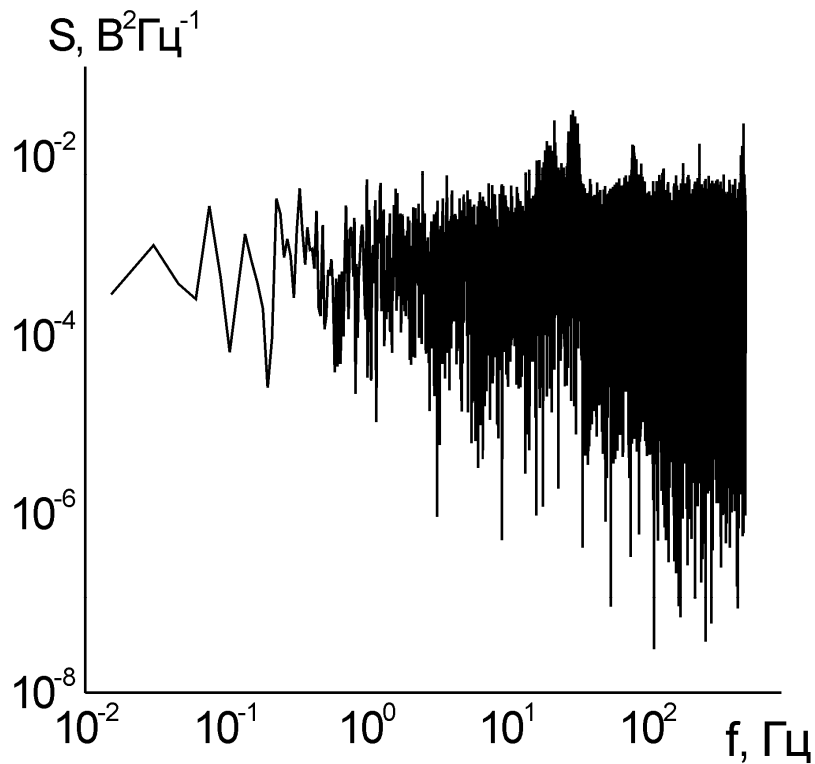


Рис. 1.69. Спектр мощности флуктуаций фототока в начальной стадии кавитации.

Для исследования спектров случайного процесса при кавитации луч лазера пропусклся через различные участки кавитационной области. Полученные результаты слабо зависели от того, в какую часть кавитационного облака направлялся луч. В начальной стадии кавитации спектр мощности флуктуаций фототока, как и спектр акустической эмиссии, в низкочастотной области имел вид изображенный на рис. 1.69, как видно из рисунка спектральная плотность флуктуаций не зависит от частоты, т.е. имеет вид спектра белого шума. При увеличении мощности излучателя и некотором варьировании частоты, интенсивность флуктуаций резко возрастала, и наблюдались переходы между двумя уровнями колебаний. На рис. 1.70 приведена экспериментальная реализация падения напряжения на фотодиоде в соответствующем режиме.

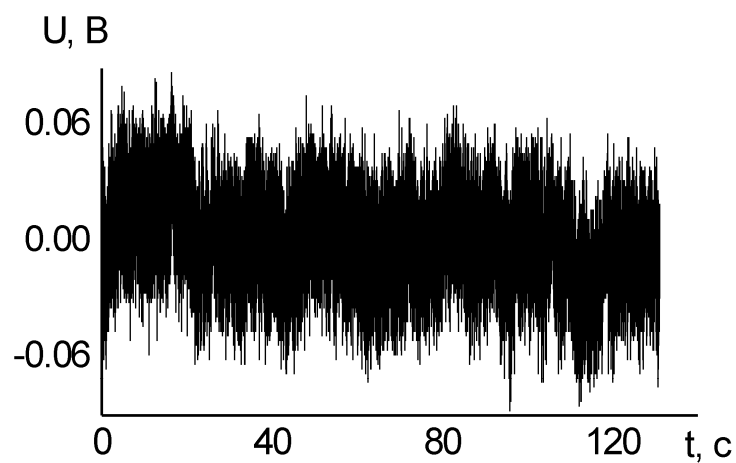


Рис. 1.70. Экспериментальная реализация падения напряжения на фотодиоде при кавитации воды.

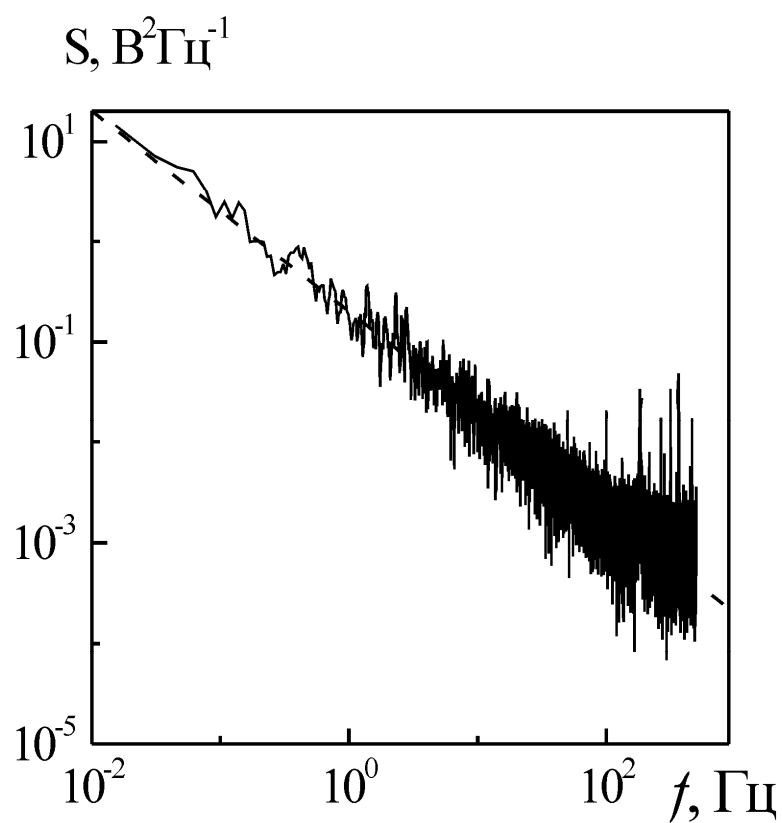


Рис. 1.71. Спектр мощности флуктуаций падения напряжения на фотодиоде при кавитации воды. Пунктирная линия – обратно пропорциональная зависимость от частоты.

На рис. 1.71 приведен спектр мощности флуктуаций в переходном режиме кавитации. Из рисунка видно, что $1/f$ -поведение прослеживается на протяжении более четырех порядков изменения мощности.

1.2.4.2. Масштабные преобразования флуктуаций с $1/f$ -спектром при акустической кавитации воды

Огрубленные реализации создавались из экспериментально измеренных, с помощью усреднения по некоторому масштабу времени τ , в соответствии с формулой (1.27), где в качестве стохастической переменной выступала интенсивность фототока. Последовательность огрубленных реализаций при различных значениях τ и соответствующие функции распределения приведены на рис. 1.72.

Из рис. 1.72 видно, что с ростом коэффициента масштабных преобразований огрубленные реализации и их функции распределения становятся одинаковыми (перестают зависеть от τ). Иными словами распределение амплитуд становится масштабно-инвариантным, как в модели неравновесных фазовых переходов [141, 168].

Следует отметить, что само по себе наличие коротковолновых высокоамплитудных выбросов не оказывает влияния на масштабную инвариантность и $1/f$ -поведение спектров мощности, т.к. с ними связана очень малая энергия.

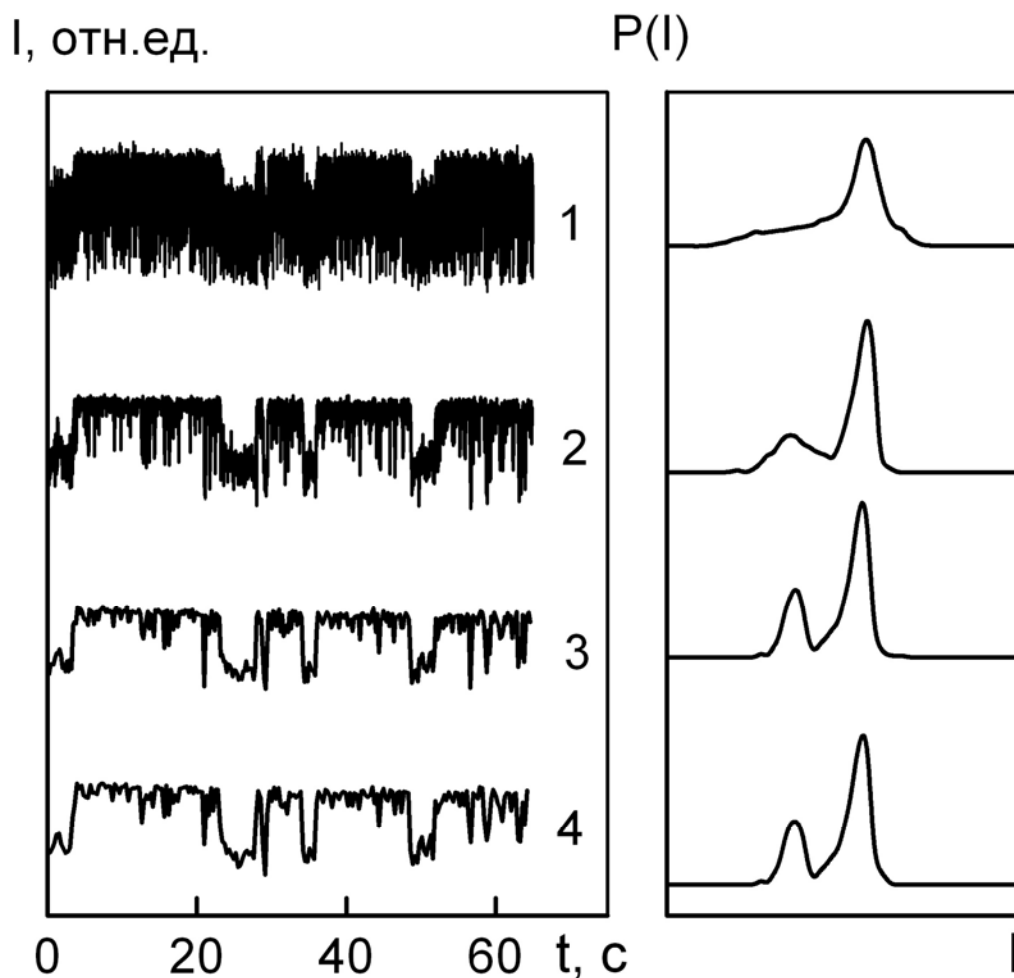


Рис. 1.72. Исходная (1) и огрубленные (2 – 4) экспериментальные реализации флуктуаций лазерного фототока и соответствующие функции распределения при коэффициенте масштабного преобразования τ : 1 – 1, 2 – 30, 3 – 100, 4 – 200.

Бимодальный характер функции распределения связан, по-видимому, с тем, что область кавитационного облака, просвечиваемая лазерным лучом (диаметром приблизительно 1 мм), является отдельным (единичным) источником или нескольких когерентных источников $1/f$ флуктуаций. Для того, чтобы пронаблюдать большее количество источников использовалось увеличение размера зондируемой области с помощью рассеивающей и собирающей линз (так, чтобы интегральная интенсивность луча сохранялась). В этом случае наблюдалось уменьшении амплитуды

флуктуаций при сохранении $1/f$ поведения спектра. Бимодальный характер функции распределения при увеличении площади сечения лазерного луча был выражен значительно слабее. Это связано с тем, что с увеличением диаметра луча в него попадают несколько единичных источников $1/f$ флуктуаций. Для подтверждения того, что суперпозиция независимых источников $1/f$ флуктуаций приводит к гауссовскому характеру функции распределения были проведены эксперименты по измерению флуктуаций интегральной эффективной электропроводности водного электролита в условиях акустической кавитации, когда зондируется вся кавитационная область.

Измерения проводили в 1–2% растворе $NaCl$ в воде. Как показали опыты по лазерному зондированию добавление соли в указанных количествах качественно не меняло результаты опытов для чистой воды, описанных выше. Добавление соли давало возможность измерять флуктуации электропроводности при кавитации.

Ультразвуковой излучатель погружался в раствор. Одним из электродов служил сам излучатель, другой располагался в растворе на различных расстояниях от излучателя. Через электролит пропусклся слабый (≈ 1 мА) электрический ток. В кювете возбуждалась кавитация и измерялись флуктуации измерительного тока, которые возникали вследствие флуктуаций электропроводности раствора. Важным отличием данных опытов от лазерного зондирования являлось то, что в измеряемую реализацию давало вклад все кавитационное облако, а не только его часть, находящееся на пути лазерного луча.

На рис. 1.73 приведен спектр мощности флуктуаций измерительного тока.

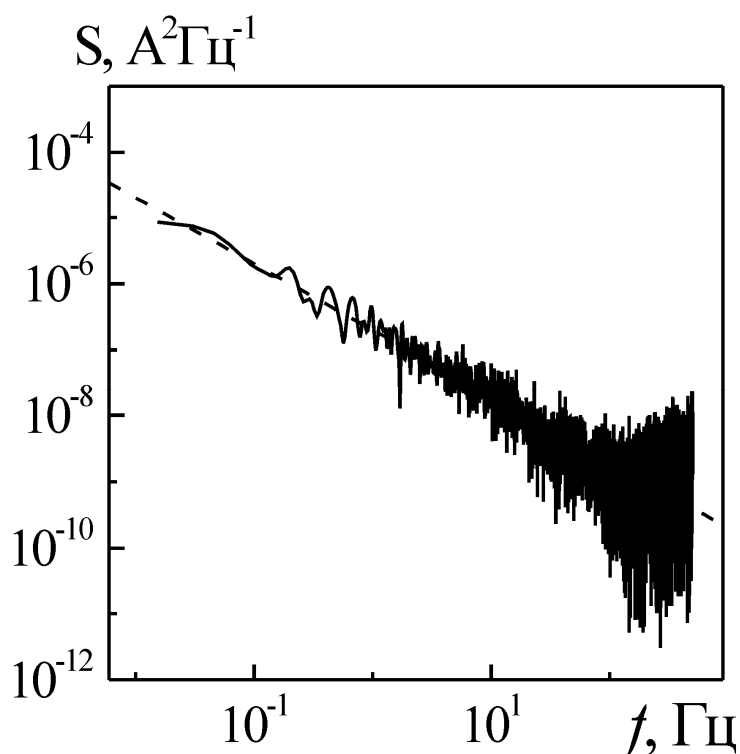


Рис. 1.73. Спектр мощности интегральных флуктуаций транспортного электрического тока, прошедшего через электролит. Пунктирная линия – обратно пропорциональная зависимость от частоты.

Из рис. 1.73 видно, что спектр мощности при низких частотах, как и при лазерном зондировании, имеет $1/f$ вид. В области высоких частот измеренный спектр переходит в спектр белого шума, что связано с заметной долей белого шума в интегральном измеряемом сигнале. Отличие от локального лазерного зондирования проявилось при анализе функций распределения. На рис. 1.74 приведены измеренные реализации тока при масштабных преобразованиях, описанных выше и соответствующие функции распределения.

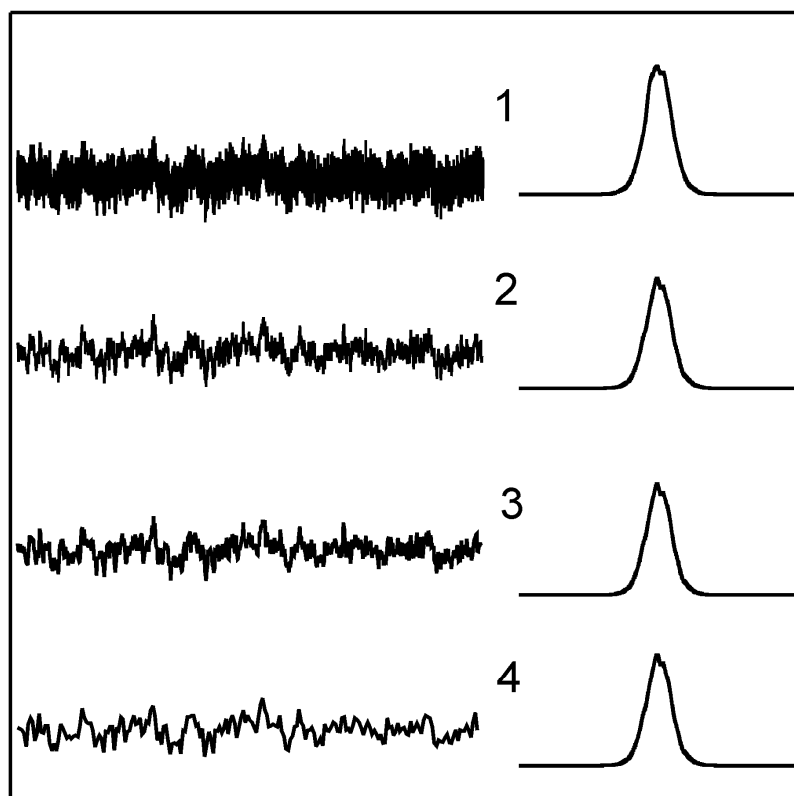


Рис. 1.74. Измеренные интегральные реализации транспортного электрического тока при масштабных преобразованиях и соответствующие функции распределения τ : 1 – 1, 2 – 30, 3 – 100, 4 – 200.

Как и при локальном зондировании лазерным лучом, наблюдалась масштабная инвариантность реализаций и функций распределения. Однако в этом случае функции распределения имели гауссовский вид, который сохранялся вплоть до значений коэффициента масштабного преобразования в несколько сотен. Гауссовский характер функций распределения огрубленных сигналов связан с тем, что измеряемый сигнал является суперпозицией независимых единичных источников $1/f$ флуктуаций. Данный результат полностью согласуется с численными расчетами в рамках модели взаимодействующих неравновесных фазовых переходов.

1.2.4.3. 1/f-шум и масштабно-инвариантные свойства флуктуаций при кавитации глицерина и вакуумного масла

Для исследования флуктуаций при кавитации глицерина и вакуумного масла использовалась та же экспериментальная установка (рис. 1.68), что для воды. В оптическую кювету с маслом ВМ-1 или глицерином погружался излучатель, вызывавший кавитационные явления в кювете. Оптическая кювета просвечивалась лазерным лучом, и на фотоприемнике регистрировались колебания лазерного излучения связанные с кавитацией. Полученный сигнал с помощью АЦП записывался в память компьютера. На рис. 1.75 представлена одна из реализаций падения напряжения на фотоприемнике при прохождении лазерного луча через кавитационное облако в глицерине в переходном режиме кавитации.

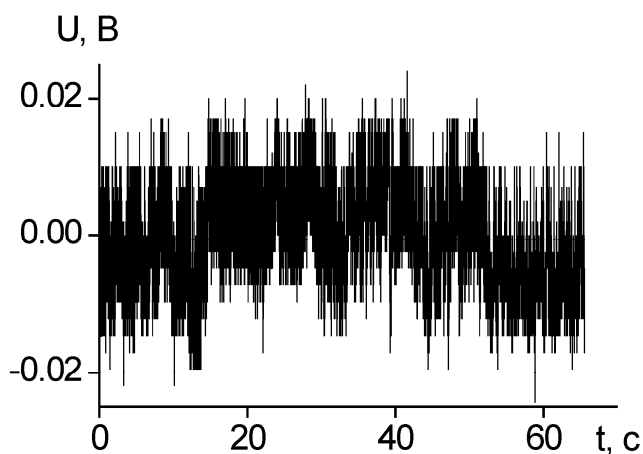


Рис. 1.75. Реализация падения напряжения на фотоприемнике при прохождении лазерного луча через кавитационное облако в глицерине.

По измеренным реализациям методом быстрого Фурье-преобразования были получены спектральные плотности флуктуаций. Существенных различий между водой, глицерином и маслом ВМ-1 в спектральных плотностях флуктуаций при кавитации обнаружено не было. На рис. 1.76, для примера, представлен спектр колебаний для глицерина. Как

видно из рисунка спектральная плотность обратно пропорциональна частоте на протяжении почти трех порядков.

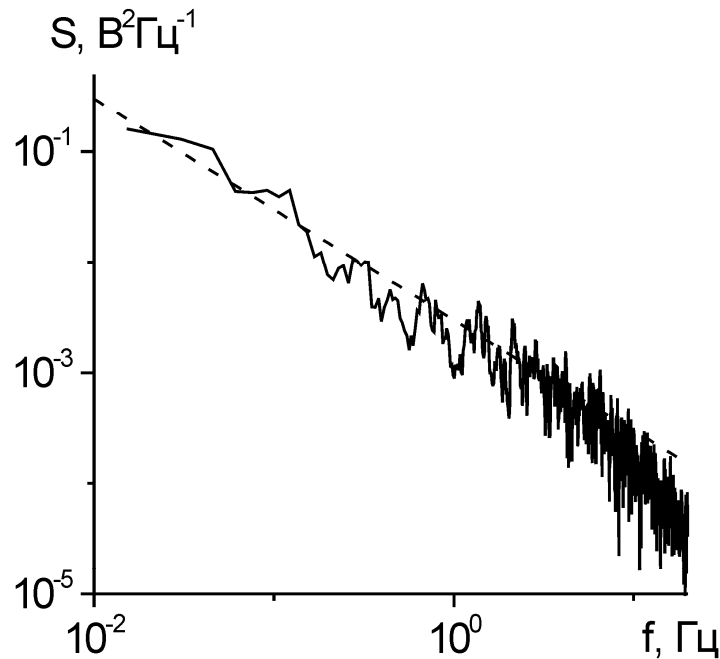


Рис. 1.76. Спектральная плотность флуктуаций колебаний фототока при прохождении лазерного луча через кавитационное облако в глицерине в переходном режиме кавитации. Пунктирная линия зависимость $1/f$.

На рис. 1.77 приведена экспериментальная функция распределения амплитуд колебаний фототока при прохождении луча через кавитационное облако в переходном режиме кавитации в глицерине при различных коэффициентах масштабного преобразования. Бимодальный характер функции распределения отчетливо проявлялся при масштабных преобразованиях флуктуаций. Огрубленные реализации создавались из экспериментально измеренных, с помощью усреднения по некоторому масштабу времени τ в соответствии с формулой (1.27), где в качестве стохастической переменной выступала интенсивность фототока.

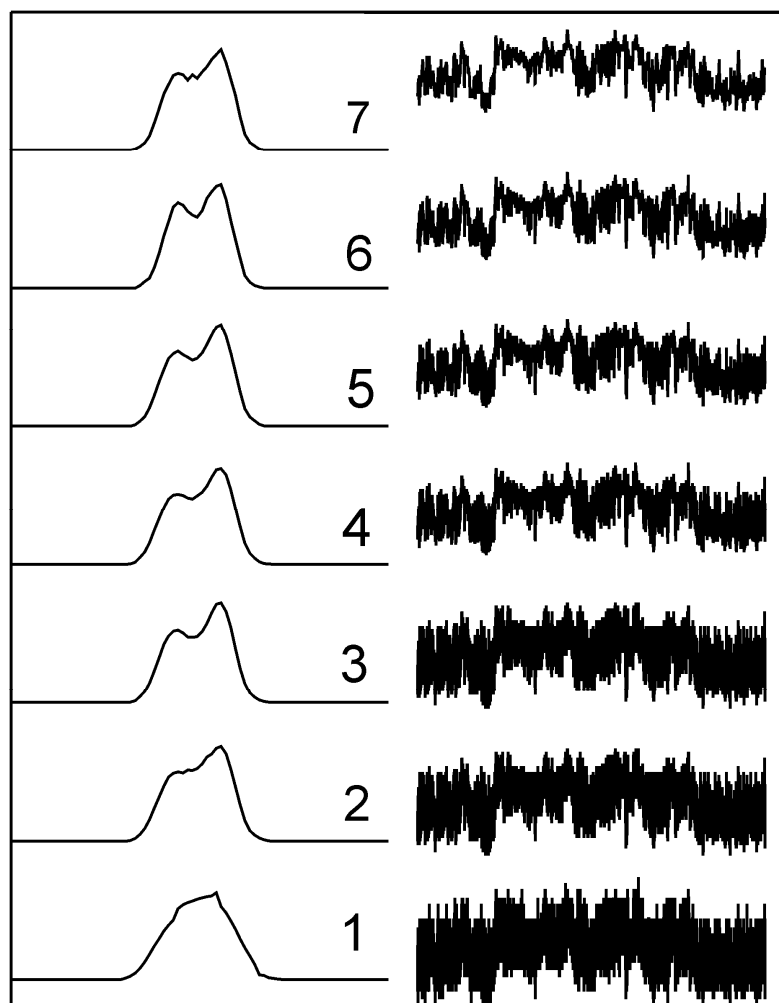


Рис. 1.77. Функция распределения амплитуд флуктуаций и реализация падения напряжения на фотоприемнике в переходном режиме кавитации при различных значениях коэффициента масштабного преобразования τ : 1 – 1; 2 – 4; 3 – 8; 4 – 16; 5 – 32; 6 – 64; 7 – 128.

Из рис. 1.77 видно, что с ростом коэффициента масштабных преобразований огрубленные реализации и их функции распределения становятся одинаковыми (перестают зависеть от τ). Иными словами распределение амплитуд становится масштабно-инвариантным, как и в модели неравновесных фазовых переходов (рис. 1.9 и 1.10). Таким образом, видно, что для глицерина и масла ВМ-1 получены схожие с водой результаты.

1.2.4.4. Пространственные структуры при акустической кавитации жидкостей

Экспериментальные исследования кавитации жидкостей показывают, что в объеме жидкости и на поверхности излучателя могут образовываться пространственные структуры. На рис. 1.78 представлены возможные структуры на поверхности излучателя при акустической кавитации дистиллированной воды, снимки сделаны на цифровую фотокамеру с выдержкой 0.01–0.001с. Подобные структуры описаны, например, в работах [174–178]. Как обсуждается в работе [175] и видно на рисунке пузырьки газа могут кооперироваться в самоорганизованные структуры с явными фрактальными свойствами.

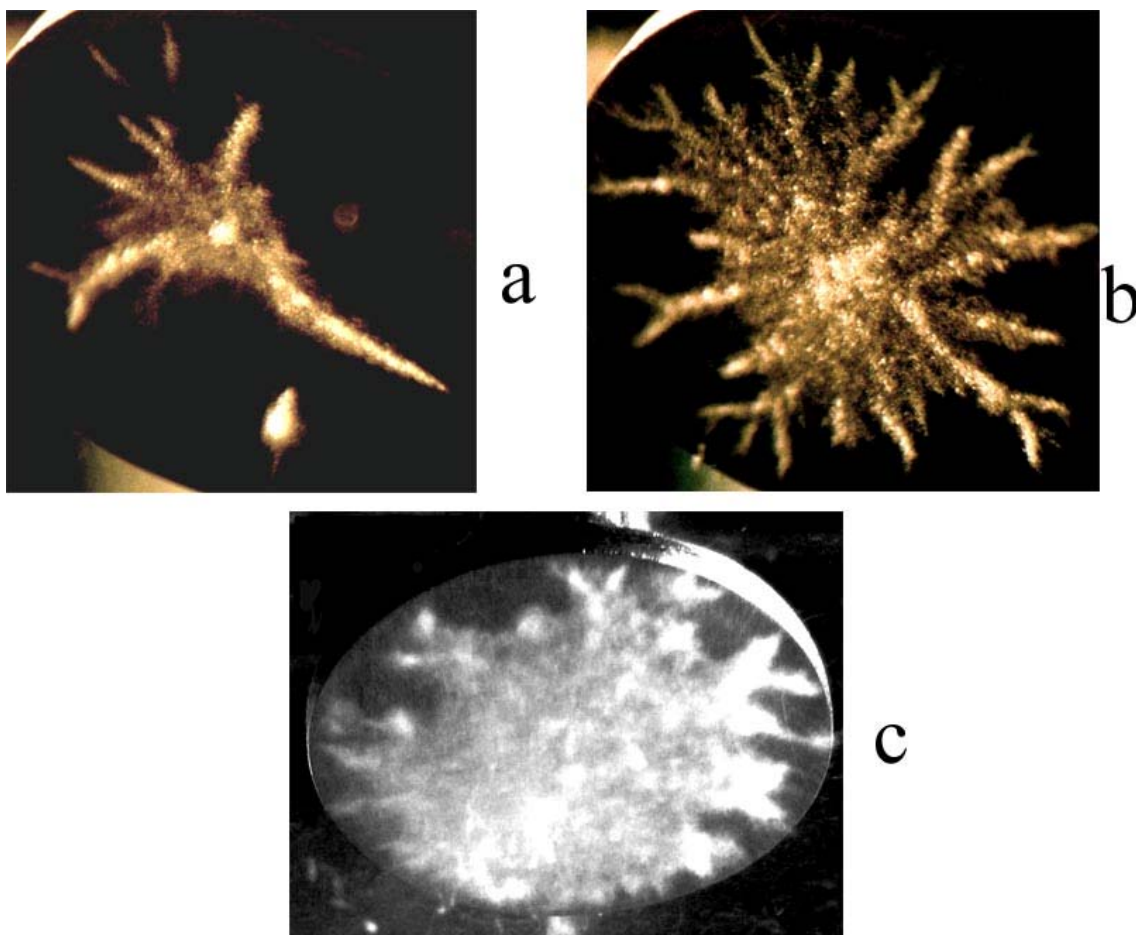


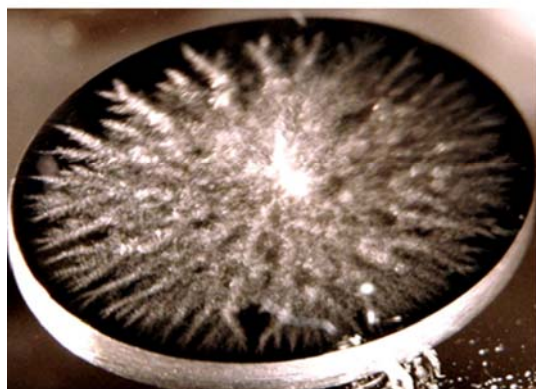
Рис. 1.78. Фотографии пространственных структур на ультразвуковом излучателе при кавитации дистиллированной воды. а–с — различная интенсивность ультразвукового поля.



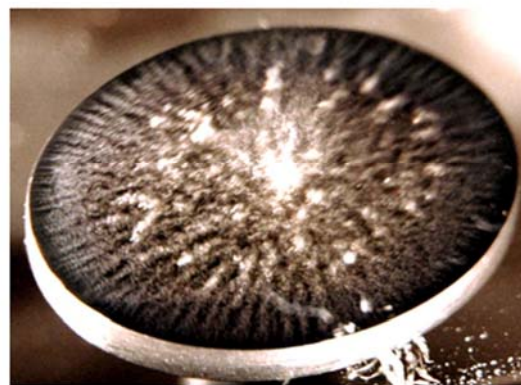
150 V



200 V



400 V



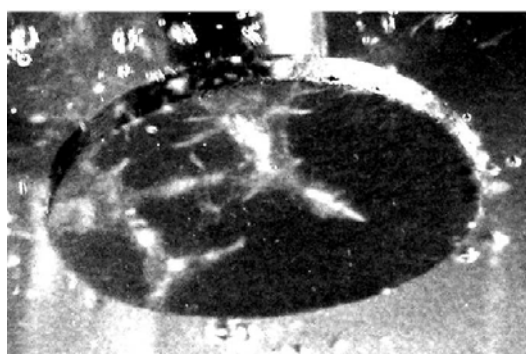
600 V

Рис. 1.79 Изменение кавитационных кластеров воды при одной и той же мощности акустического поля в зависимости от силы электрического поля.

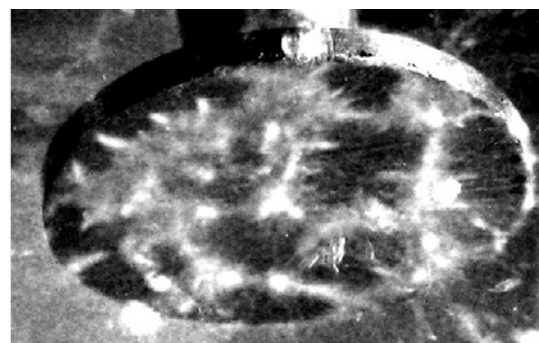
Во время экспериментов излучатель помещался в оптическую кювету с водой, спиртом, глицерином или маслом ВМ1. С увеличением мощности излучателя возникала кавитация. При изменении интенсивности излучения в кювете наблюдались резонансные явления, приводящие к изменению картины, создаваемой взаимодействующими кавитационными пузырьками.

При небольшой мощности излучателя на его поверхности возникали отдельные центры кавитации (рис. 1.78a). В результате взаимного притяжения пузырьки выстраивались в цепочки. С увеличением мощности количество центров кавитации возрастало. В результате кооперативного взаимодействия пузырьков вблизи поверхности излучателя формировались агрегаты, напоминающие фрактальные кластеры. Парогазовый поток был

направлен от периферии к центру кластера. Отдельные кластеры могли отрываться от поверхности и переходить в объем жидкости. Для экспериментов с водой было проведено исследование влияния электрического поля на вид кавитационных кластеров. Как видно из рис. 1.79, с увеличением напряжения между излучателем и вторым электродом, кавитационные кластеры измельчались и становились более ветвистыми, а пузырьки более мелкими, это связано с электрохимическими процессами вблизи электрода, которые существенно уменьшают кавитационную прочность воды. В опытах с глицерином образующиеся агрегаты были более долгоживущими и имели более контрастный вид.



a



b



c

Рис. 1.80 Фотографии пространственных структур на ультразвуковом излучателе при кавитации спирта. а–с — различная интенсивность ультразвукового поля.

При дальнейшем увеличении мощности взаимодействующие центры кавитации формировали критически флуктуирующую поверхность (рис. 1.78в).

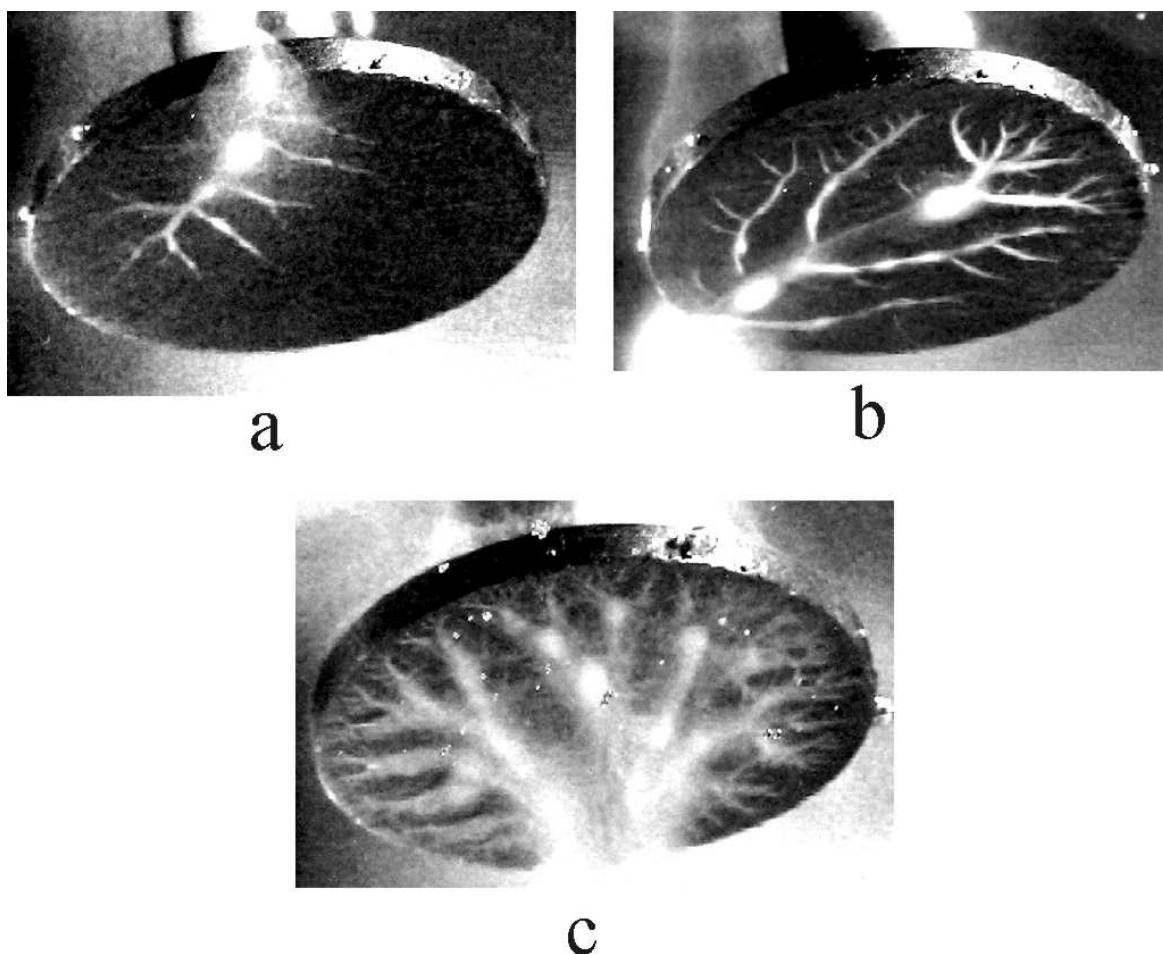


Рис. 1.81. Фотографии пространственных структур на ультразвуковом излучателе при кавитации глицерина. а–с – различная интенсивность ультразвукового поля.

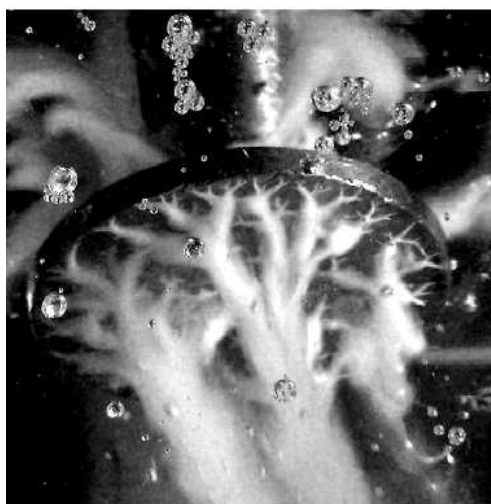
Структуры, показанные на рис. 1.78 не являются характерными исключительно для кавитации воды. На рис. 1.80 показаны фотографии ультразвукового излучателя при кавитации 96% водного раствора спирта. Как видно на поверхности излучателя также наблюдаются фрактальные структуры.

На рис. 1.81, 1.82 представлены фотографии более вязких жидкостей: глицерина и масла ВМ-1 соответственно. Как видно из этих фотографий пузырьки газа в этих жидкостях при кавитации образуют более ветвистые

структуры, что видимо, связано с более высокой вязкостью, а, следовательно, более медленным протеканием процессов и более легкой их визуализации.



а



б



с

Рис. 1.82. Фотографии пространственных структур на ультразвуковом излучателе при кавитации масла ВМ-1. а–с – различная интенсивность ультразвукового поля.

В п. 1.1.2.4 подобные структуры получены в результате численного решения пространственно распределенной системы уравнений описывающих неравновесные фазовые переходы.

Образующиеся структуры походили на фрактальные кластеры. Для проверки фрактальности бала определена их размерность. Напомним определение фрактальной (хаусдорфовой) размерности. Хаусдорфова размерность определяется как предел

$$D = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[\ln N(\delta) / \ln(1 / \delta) \right], \quad (1.39)$$

где N – число измерений, необходимых для покрытия периметра кластера, δ – выбранный масштаб.

Для вычисления фрактальной размерности кластера, нужно измерить его периметр, используя различные масштабы измерения. Из рис. 1.83. видно, что в пределах изменения масштаба от 1 мм до 2 см наблюдается скейлинговое поведение (самоподобие) и экспериментальные точки описываются зависимостью $N(\delta) \sim \delta^{-D}$, где фрактальная размерность $D=1.27$.

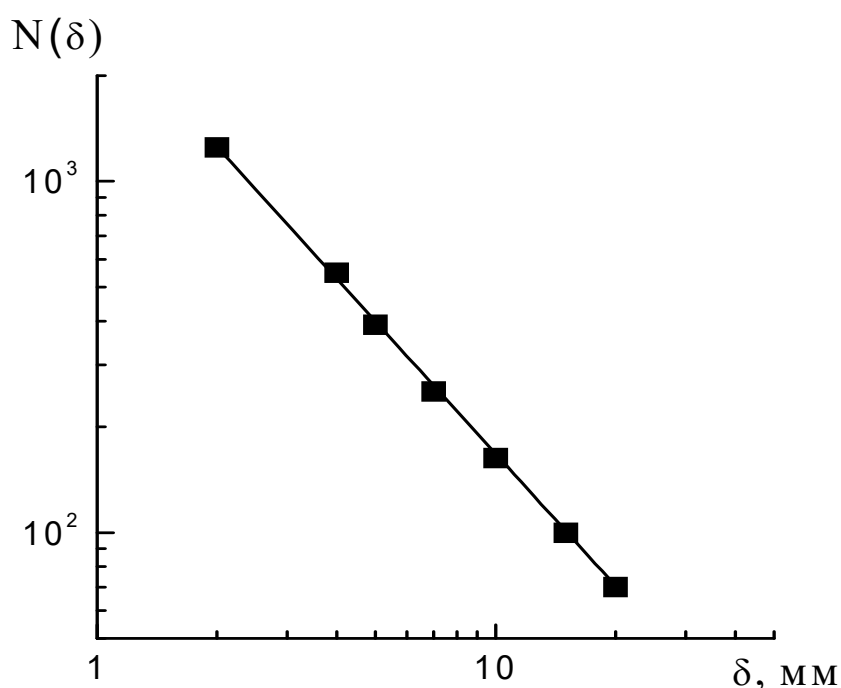


Рис. 1.83. Число измерений N , необходимое для покрытия периметра кластера, в зависимости от выбранного масштаба δ . Прямая линия – зависимость $N(\delta) \sim \delta^{-1.27}$.

Таким образом, акустическая кавитация жидкостей сопровождается образованием различных фрактальных пространственных структур, низкочастотной расходимостью спектров мощности, масштабно-инвариантной функцией распределения флуктуаций.

1.2.4.5. $1/f^\alpha$ флуктуации и статистика низкочастотных выбросов при акустической кавитации воды

Важной составляющей частью исследований критических флуктуаций является получение соотношений динамического скейлинга, которые связывают различные критические показатели, в частности, характеризующие частотную зависимость спектров и функции амплитудного распределения низкочастотных экстремальных пульсаций. С экспериментальной точки зрения диагностика спектральных характеристик осуществляется точнее и легче чем диагностика амплитудных распределений пульсаций. В тех случаях, когда известна только частотная зависимость спектров мощности флуктуаций, соотношения динамического скейлинга позволяют получать информацию о распределениях крупномасштабных выбросов.

На рис. 1.68 изображена экспериментальная установка по исследованию флуктуаций при акустической кавитации жидкостей. При экспериментальном исследовании переходного режима кавитации были обнаружены низкочастотные пульсации со спектром мощности обратно пропорциональным частоте $S(f) \sim 1/f^\alpha$, где величина α лежит в диапазоне $0.8 < \alpha < 2$.

Исходные экспериментальные реализации слишком зашумлены высокочастотными флуктуациями, поэтому их трудно использовать для достоверного определения функций распределения и выделения крупномасштабных низкочастотных пульсаций. Для этих целей подходят огрубленные реализации. При экспериментальном определении функций распределения флуктуаций проводилось масштабное преобразование в соответствии с формулой (1.27).

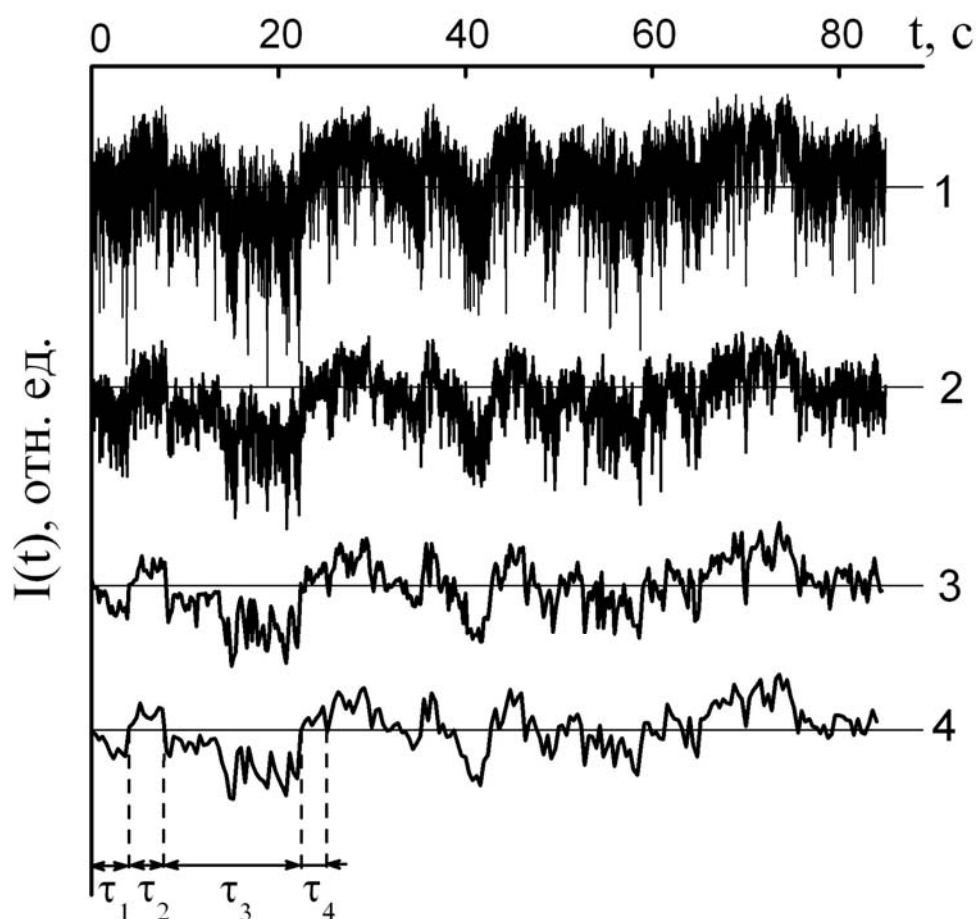


Рис. 1.84. Исходная (1) и огрубленные (2–4) экспериментальные реализации флуктуаций интенсивности прошедшего через кавитационную область лазерного луча с коэффициентами масштабных преобразований: 2 – $T=20$, 3 – $T=100$, 4 – $T=400$.

На рис. 1.84 приведена исходная реализация измерений интенсивности лазерного пучка, прошедшего через кавитационные области (131072 точек) и три огрубленных в соответствие с формулой (1.27) реализации с коэффициентами масштабных преобразований соответственно $T=20$ (6500 точек в реализации), $T=100$ (1300 точек), $T=400$ (325 точек). Функции распределения двух последних реализаций практически не отличаются друг от друга, что свидетельствует о масштабной инвариантности флуктуаций. Реализации на рис. 1.84 приведены в относительных единицах и для наглядности сдвинуты вертикально друг

относительно друга. Горизонтальные прямые линии на рис. 1.84 соответствуют средней интенсивности лазерного луча, прошедшего через кавитационную область. Пересечения реализации с этой горизонтальной линией дают нулевые значения флуктуаций для каждой реализации. Из рисунка видно, что исходная экспериментальная реализация часто пересекает соответствующую горизонтальную линию, что затрудняет выделение низкочастотных выбросов. Для огрубленных масштабно инвариантных реализаций интервалы между соседними моментами пересечения с горизонтальной линией определяют длительности крупномасштабных низкочастотных выбросов. Были найдены функции распределения таких временных интервалов. На рис. 1.85 приведена функция распределения флуктуаций интенсивности прошедшего через кавитационную область линейно распределенного лазерного луча после проведения масштабных преобразований реализаций. Функция распределения приведена в координатах, позволяющих наглядно продемонстрировать гауссовский характер функции распределения (нормальному гауссовскому распределению соответствуют отрезки прямых линий).

В области больших значений флуктуаций можно найти некоторое отличие функции распределения от нормального. Близость распределения к нормальному при использовании распределенного луча связано с тем, что в этом случае в зондируемую область попадают несколько элементарных источников флуктуаций, и их суперпозиция приводит к нормальному распределению в соответствии с центральной предельной теоремой.

Для масштабно инвариантных реализаций распределение временных интервалов имело степенной вид $P(\tau) \sim \tau^{-\beta}$. При зондировании начальной стадии образования кавитационных кластеров показатель β изменялся в диапазоне $0.8 < \beta < 1.2$ в зависимости от интенсивности ультразвукового поля. На рис. 1.86 приведены степенные распределения длительностей низкочастотных выбросов с показателями $\beta \approx 0.8$ (кружки) и $\beta \approx 1.2$ (квадраты).

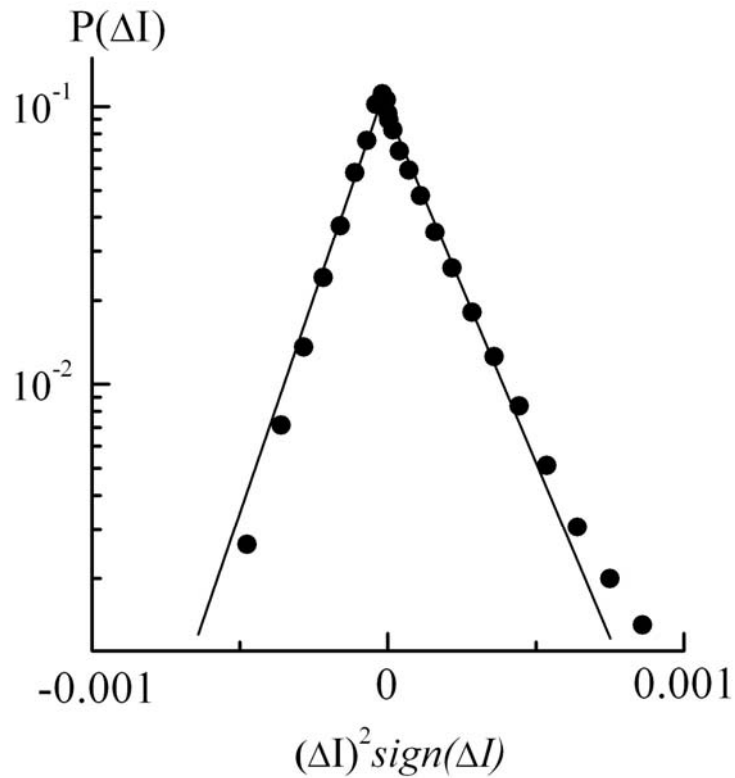


Рис. 1.85. Функция распределения флуктуаций интенсивности прошедшего через кавитационную область лазерного луча.

Из экспериментальных реализаций методом быстрого Фурье преобразования определялись спектры мощности флуктуаций. При зондировании начальной стадии образования кавитационных кластеров частотная зависимость спектра мощности флуктуаций имела степенной вид $S(f) \sim 1/f^\alpha$. При небольших изменениях интенсивности ультразвукового поля показатель α изменялся в диапазоне $0.8 < \alpha < 1.2$.

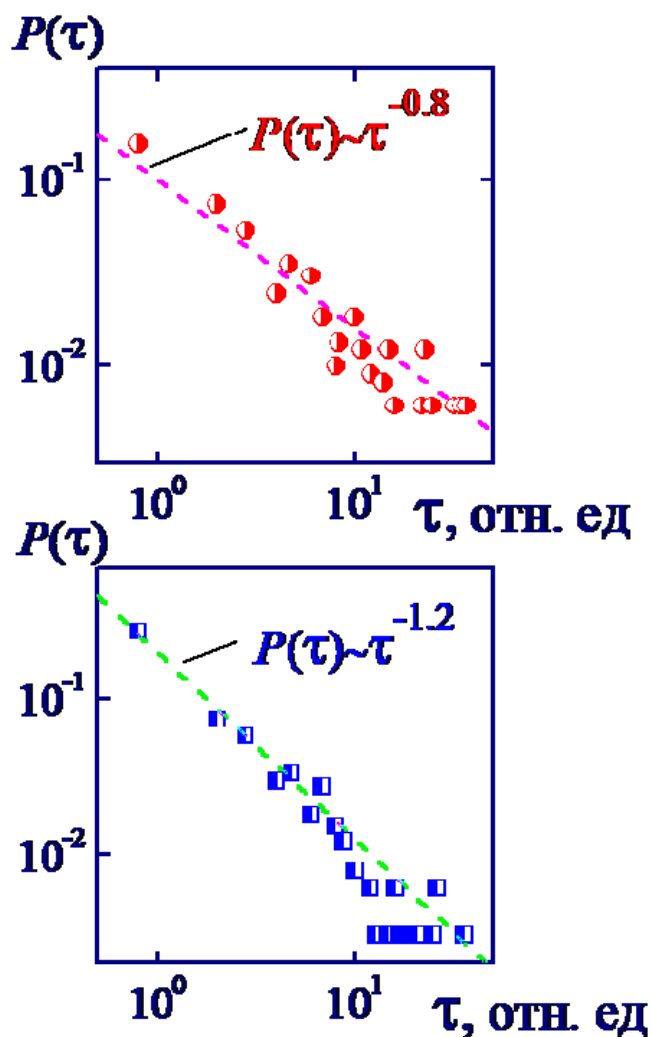


Рис. 1.86. Распределения длительностей низкочастотных выбросов с показателями: кружки соответствуют $\beta=0.8$; квадратики соответствуют $\beta=1.2$.

На рис. 1.87 приведены спектры мощности флуктуаций при акустической кавитации воды с показателями $\alpha \approx 1.2$ и $\alpha \approx 0.8$. Спектры, приведенные на рис. 1.87 соответствуют тем же реализациям, что и функции распределения на рис. 1.86. Было отмечено, что всем исследованным реализациям, имеющим степенные зависимости спектров мощности $S(f) \sim 1/f^\alpha$, соответствуют степенные зависимости распределений длительности низкочастотных выбросов $P(\tau) \sim \tau^{-\beta}$. Критические показатели α и β , полученные из экспериментальных реализаций, связаны между собой

соотношением, тем же что и для флуктуаций при кипении на платиновом проволочном нагревателе (1.38).

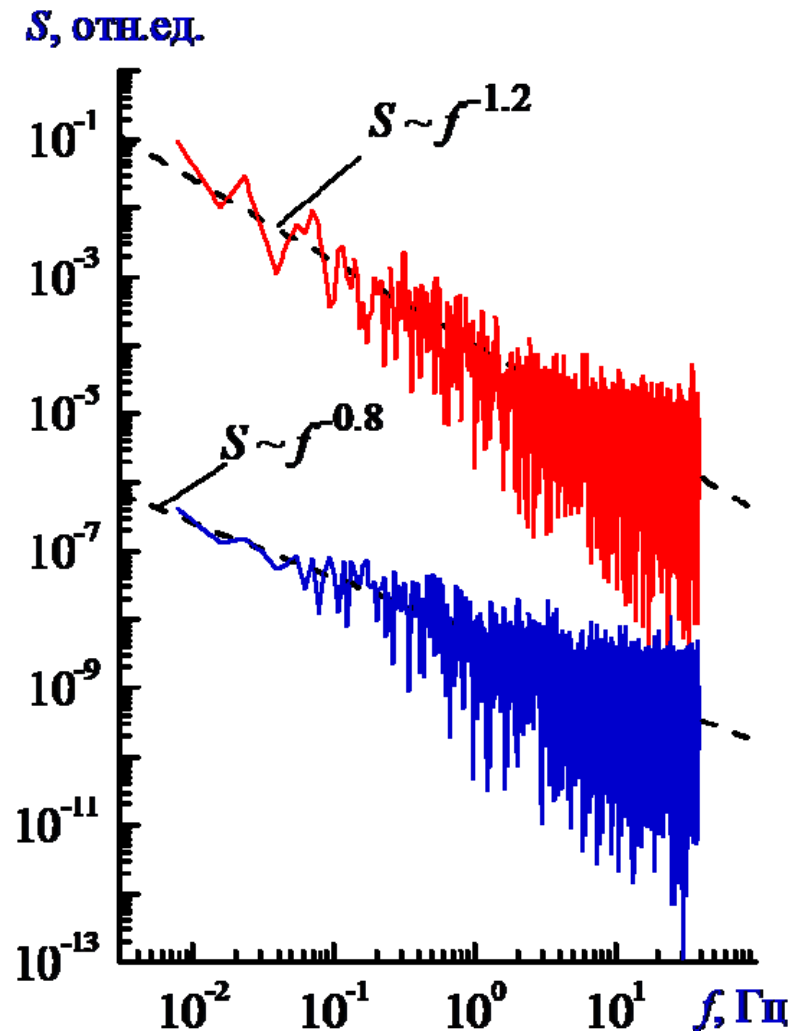


Рис. 1.87. Спектры мощности флуктуаций при акустической кавитации воды с показателями: $\alpha=1.2$; 0.8 .

Скейлинговое соотношение, аналогичное (1.38), получено в [94, 95] с использованием аналогии между распределением длительностей лавин и распределением времен экспоненциальной релаксации при суперпозиции случайных процессов. В моделях клеточных автоматов существуют также другие скейлинговые соотношения между критическими показателями [99]. Как правило, в этих моделях критические индексы не находятся независимо один от другого. В отличие от моделей самоорганизованной критичности показатели α и β можно независимо определить непосредственно из

реализаций случайных процессов, полученных в модели взаимодействующих фазовых переходов, которая успешно описывает флуктуации в критических и переходных режимах тепломассопереноса с фазовыми переходами [102 – 108].

S, отн. ед.

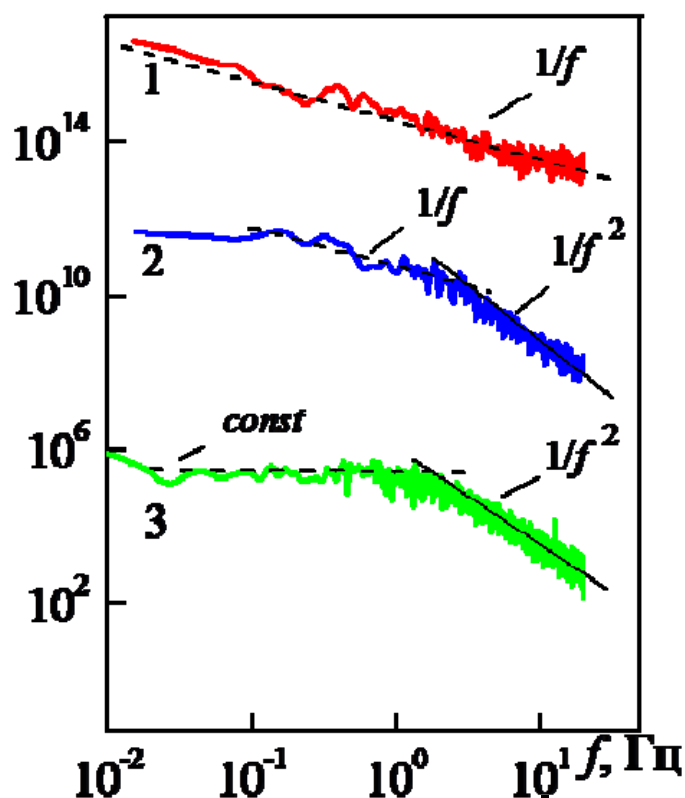


Рис.1.88. Изменение спектральной плотности флуктуаций при увеличении мощности ультразвукового излучателя; график (1) соответствует наименьшей мощности, (3) – наибольшей.

При увеличении мощности излучателя на спектрах появлялась горизонтальная полка в области низких частот. Одновременно с этим частотная зависимость в области высоких частот становилась более сильной. На рис. 1.88 показано изменение спектров мощности флуктуаций при кавитации глицерина при увеличении мощности излучателя. Из рис. 1.88 видно, что увеличение низкочастотного предела фликкер-шума сопровождается уменьшением высокочастотной границы фликкерного

поведения. Рис. 1.88 иллюстрирует сценарий перехода к $1/f$ поведению спектров при изменении управляющего параметра. Увеличение высокочастотной границы фликкерного поведения свидетельствует о нарастании неустойчивости и может служить предвестником возможных крупномасштабных выбросов.

Результаты, полученные в данном параграфе, полностью согласуются с полученными нами результатами по кипению на платиновом проволочном нагревателе.

Выводы по главе 1.2.

Экспериментально исследована динамика флуктуаций в кризисных режимах кипения и при акустической кавитации жидкостей. Показано, что в переходных режимах кипения (платиновый проволочный нагреватель, кризис кипения на пористой поверхности, капля на горячей плите) и при акустической кавитации жидкостей возможно возникновение флуктуационных процессов с расходящимися спектральными характеристиками. Получены сценарии перехода к такому поведению: показано, что, увеличение высокочастотной границы $1/f$ поведения спектров мощности понижает низкочастотную границу, что свидетельствует о нарастании неустойчивости и может служить предвестником крупномасштабных выбросов. Кроме того, спектры мощности низкочастотных пульсаций и функции распределения их длительности распределены по степенному закону с критическими показателями, связанными скейлинговым соотношением $\alpha + \beta = 2$. С экспериментальной точки зрения диагностика спектральных характеристик осуществляется точнее и легче чем диагностика амплитудных распределений пульсаций. В тех случаях, когда известна только частотная зависимость спектров мощности флуктуаций, скейлинговые соотношения позволяют получать информацию о распределениях крупномасштабных выбросов и оценить опасные амплитуды. Проведена экспериментальная проверка устойчивости

$1/f$ спектра в кризисном режиме кипения воды на проволочном нагревателе по отношению к внешним воздействиям на систему. Показано, что добавление гармонической составляющей транспортного тока не влияет на $1/f$ поведение спектров мощности.

Глава 1.3. Экспериментальное исследование флуктуаций при неравновесных фазовых переходах в колебательных режимах горения и при дуговом электрическом разряде

В предыдущих параграфах, флуктуации с расходящимися спектральными характеристиками регистрировались исключительно в системах связанных с кипением и кавитацией, поэтому представляет интерес проверка возможности возникновения $1/f$ флуктуаций при неравновесных фазовых переходах, не связанных с кризисными режимами кипения и кавитации.

В данной главе приведены результаты проведенного экспериментального исследования динамики флуктуаций при неравновесных фазовых переходах, связанных с горением и электрическим разрядом.

1.3.1. Спектры мощности флуктуаций в колебательных режимах горения

Классическим примером неравновесного фазового перехода являются процессы горения [127–129, 195]. Распространение фронта горения в неподвижной среде в простейшем случае описываются двумя динамическими переменными – температурой и концентрацией горючего вещества, которые можно считать параметрами порядка. При горении летучих веществ химическая реакция окисления паров может сопровождаться вскипанием конденсированной фазы. В этом случае мы имеем наложение двух переходов – химической реакции окисления и вскипания. Взаимодействие этих двух переходов может привести к особенностям динамики фронта горения.

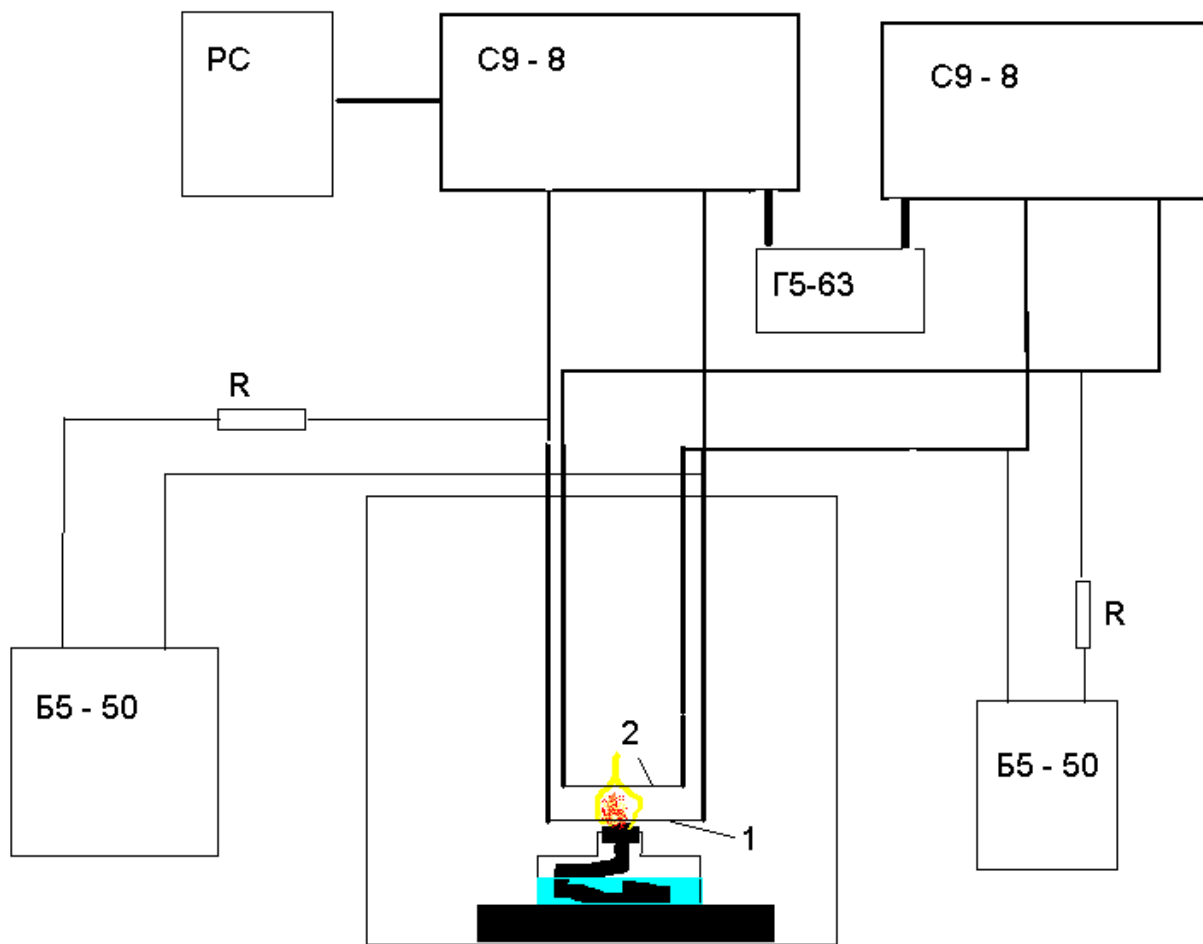


Рис. 1.89. Схема экспериментальной установки по изучению флуктуаций фронта горения. 1, 2 – проволочные зонды; R – нагрузочное сопротивление; Б5-50 – источники постоянного тока; С9-8 – запоминающие цифровые осциллографы; Г5-63 – запускающий генератор; РС – персональный компьютер.

Для обеспечения вскипания конденсированной фазы при горении паров необходимо, чтобы фронт пламени охватывал не весь фитиль. Проведенные эксперименты показали, что такому условию удовлетворяет плоский фитиль, зажатый металлическими пластинами. В этом случае пламя распространяется вдоль тонкой горизонтальной поверхности фитиля и останавливается вблизи его концов. Таким образом, был организован линейный источник горения со свободными границами. На концах фитиля горение не происходило из-за нехватки кислорода. Недостаток кислорода на

концах обеспечивался наличием небольших зазоров между фитилем и металлическими пластинами. При горении спирт, пропитывающий концы фитиля, разогревается за счет теплопроводности и происходит его взрывообразное вскипание. Такое вскипание иногда слышно по характерным щелчкам. Акты вскипания являются случайными. При вскипании выбрасывается порция пара, которая воспламеняется. Визуально это наблюдалось в виде всплесков пламени на концах фитиля.

Размеры фитиля составляли около 2 см в длину и около 1 мм в ширину (см. рис. 1.89). В зоне пламени размещались два платиновых проволочных зонда диаметром 20 мкм и длиной 4–6 см, через которые пропусклся постоянный транспортный ток 20÷50 мА. Падение напряжения на зондах регистрировалось с помощью цифровых осциллографов С9-8, связанных с компьютером. В зависимости от расположения проволочных зондов можно было судить о флуктуациях фронта горения в различных участках пламени и о взаимной корреляции таких флуктуаций. Для предотвращения влияния случайных потоков воздуха на динамику пламени горящий фитиль помещался в стеклянный бокс кубической формы с ребром 1 м.

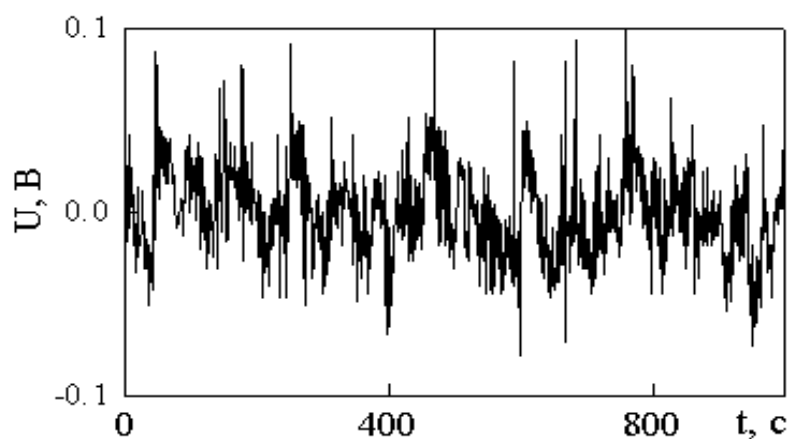


Рис. 1.90. Осциллограмма падения напряжения на проволочном зонде, помещенном вдоль горящего фитиля.

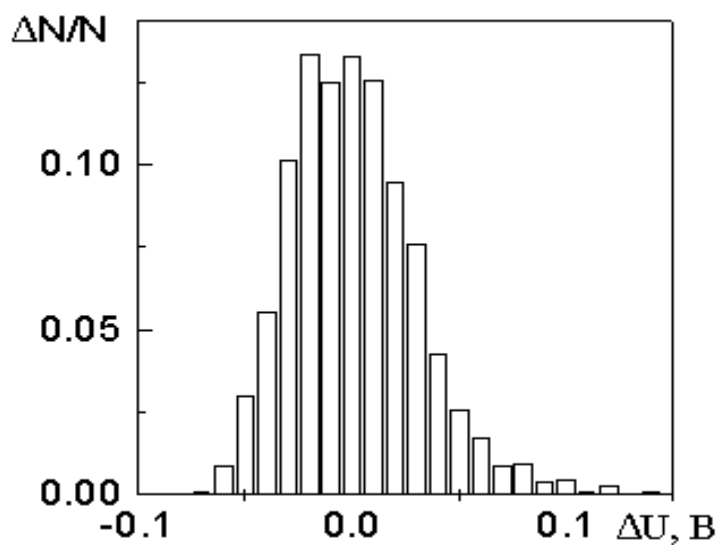


Рис. 1.91. Гистограмма распределения колебаний фронта горения.

На рис. 1.90 приведена одна из осциллограмм падения напряжения на проволочном зонде, размещенном вдоль горячей поверхности фитиля на расстоянии около 2мм. При одновременной записи осциллограмм с двух зондов была обнаружена пространственная корреляция колебаний даже в том случае, когда зонды находились на значительном расстоянии друг от друга. Это свидетельствует о том, что источник стохастических колебаний локализован в пространстве.

На рис. 1.91 приведена типичная гистограмма распределения флуктуаций.

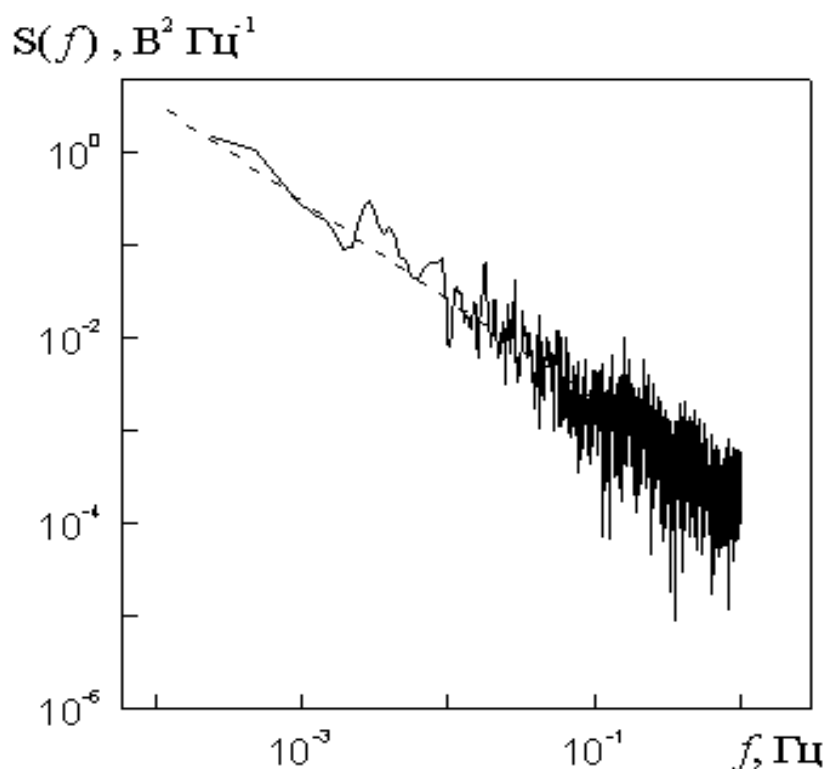


Рис. 1.92. Спектральная плотность флуктуаций напряжения на проволочном зонде, помещенном вдоль горящего фитиля.

По измеренным осциллограммам методом быстрого Фурье-преобразования находились спектральные плотности флуктуаций. Для расширения частотного интервала, который для одной осциллограммы определяется буферной памятью осциллографа (2048 точек), измерения проводились с различной временной дискретизацией от 0.01 до 5 с. На рис. 1.92 приведен спектр колебаний падения напряжения на зонде, расположенном параллельно поверхности фитиля. Пунктирная линия на рис. 1.92 соответствует зависимости $S \sim 1/f^{0.98}$ т.е. наблюдается $1/f$ -поведение спектра. Из рис. 1.92 видно, что указанная зависимость простирается на протяжении почти четырех десятичных порядков частоты.

Следует отметить, что при использовании фитилей другой формы, в частности цилиндрической, фликкер-шум наблюдался лишь эпизодически.

По-видимому, это связано с тем, что в данном случае труднее организовать условия локального вскипания перед фронтом пламени.

Таким образом, вскипание горючего вещества перед фронтом реакции горения может приводить к стохастическим колебаниям фронта реакции со спектральной плотностью, обратно пропорциональной частоте, что свидетельствует о критическом поведении системы. Такое поведение обусловлено взаимодействием двух процессов – химической реакции и взрывного вскипания. Роль внешних случайных воздействий играют акты вскипания горючей жидкости перед фронтом реакции.

1.3.2. Спектры мощности флуктуаций при дуговом электрическом разряде

Одним из примеров неравновесных фазовых переходов, не связанных с кипением, являются процессы, протекающие в электрическом разряде. При этом возможно одновременное протекание и взаимодействие различных фазовых переходов в плазме разряда и приэлектродных областях [130]. Так дуговой разряд сопровождается интенсивной эрозией и испарением электродов.

Исследовались флуктуации тока в цепи при горении дугового разряда. Эксперименты проводили на воздухе, либо погружая электроды в воду. В первом случае реализовывалась дуга высокого давления с горячим катодом. Во втором – дуга с холодным катодом [196]. Дугу получали между вертикально расположенными угольными электродами. Диаметр электродов был одинаков и равен 6 мм. Для зажигания дуги плоские поверхности электродов предварительно сводились до контакта, а затем отводились на расстояние $0.3 \div 0.5$ мм. Интенсивные колебания тока цепи в режиме фиксированного напряжения регистрировались цифровым осциллографом С9-8. Одна из характерных реализаций приведена на рис. 1.93. Длина каждой

реализации определялась буферной памятью осциллографа и составляла 2048 точек. В опытах устанавливались различные временные интервалы между точками от 1 до 100 мс, что позволяло проводить измерения сигнала от 2 до 200 с. Дуговой разряд не фиксировался на определенном месте, а скользил по поверхности электродов. Высокая температура дуги приводила к постепенному разрушению анода. Для исключения попадания угольных частиц в межэлектродный зазор анод размещался снизу.

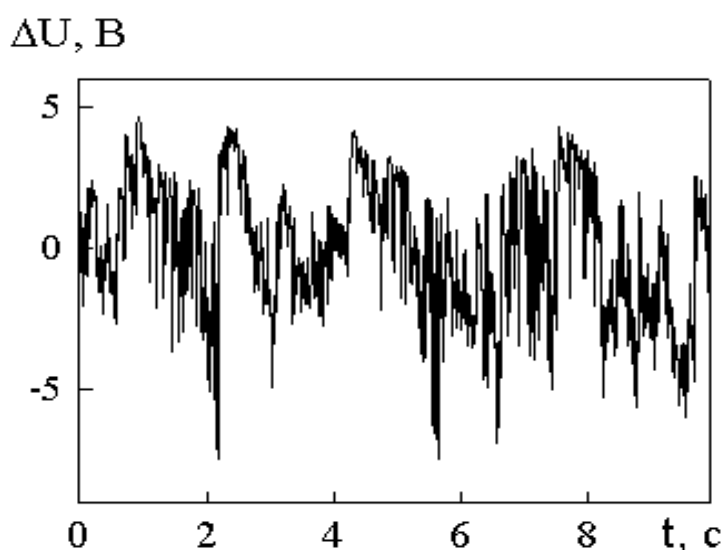


Рис. 1.93. Реализация падения напряжения между катодом и анодом при дуговом электрическом разряде.

В экспериментах измерялись флуктуации транспортного тока и падения напряжения между анодом и катодом [130, 131]. Во многих опытах, проведенных на воздухе, частотная зависимость спектральной плотности имела $1/f$ -вид. При погружении электродов в воду дуга становилась менее устойчива, что проявлялось в более быстром погасании дуги, однако, в этом случае $1/f$ -поведение спектров наблюдалось практически для всех осциллограмм.

По полученным осциллограммам методом Фурье-преобразования были рассчитаны спектральные плотности $S(f)$. На рис. 1.94 представлен спектр колебаний тока в дуге, полученный в результате «сшивки»

спектральных зависимостей для определенных осциллограмм с различным временным шагом. Штриховой линией на рисунке показана зависимость $S(f) \sim 1/f$. Отметим, что $1/f$ -поведение (фликкер-шум) наблюдается в интервале почти четырех десятичных порядков частоты.

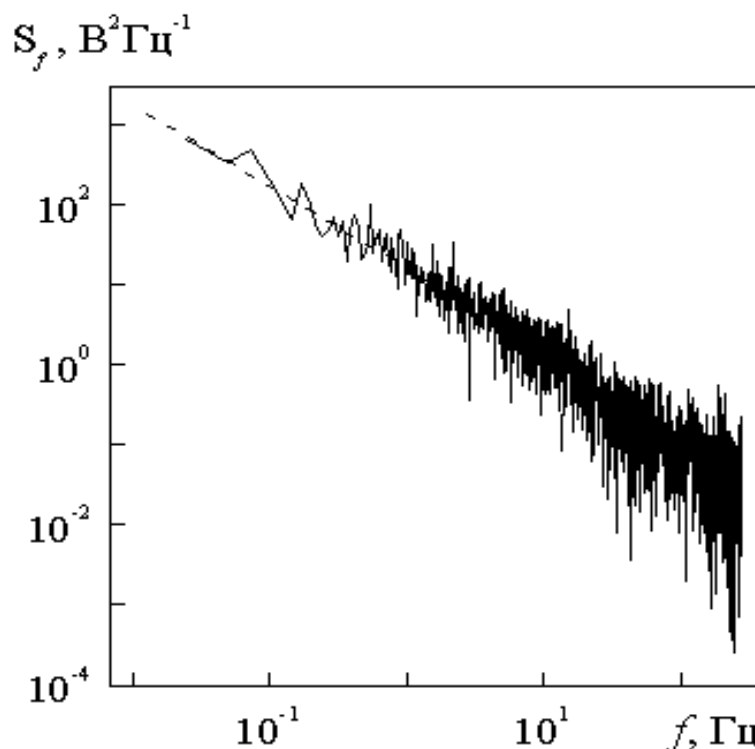


Рис. 1.94. Спектр мощности колебаний падения напряжения между анодом и катодом при дуговом электрическом разряде.

Микроскопическое изучение электродов после проведенных опытов показало следы значительной эрозии. В опытах с холодным катодом (дуговой разряд в воде) на катоде отчетливо наблюдались характерные следы катодных пятен [130]. Для исследования динамики разрушения электродов были поставлены специальные опыты, в которых цилиндрические угольные электроды были расположены перпендикулярно столбу дуги (в нашем случае – горизонтально). В процессе опытов через электроды пропусклся небольшой транспортный ток в направлении перпендикулярном току дуги.

Одновременно с измерением падения напряжения между электродами регистрировались флуктуации падения напряжения на горизонтальных электродах. На рис. 1.95 приведен спектр флуктуаций падения напряжения на катоде и соответствующая осциллограмма (на вставке). Из рис. 1.95 видно, что спектр флуктуаций на катоде соответствует спектру белого шума, а реализация состоит из последовательности случайных пиков. Похожая картина наблюдалась и для флуктуаций падения напряжения на горизонтальном аноде. Таким образом, роль белого шума при дуговом электрическом разряде играют процессы эмиссии.

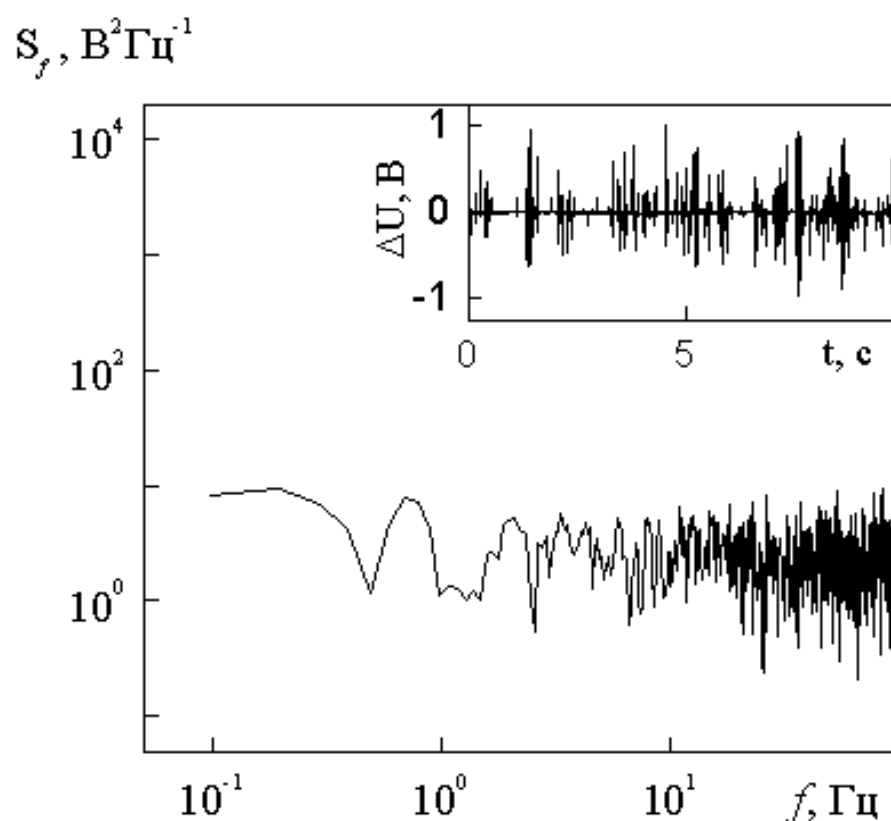


Рис. 1.95. Падение напряжения на горизонтальном катоде (на вставке) и соответствующий спектр мощности.

Таким образом, опыты проведены по изучению спектральных характеристик колебаний тока в электрической дуге. Обнаружено, что

спектральная плотность флуктуаций возрастает обратно пропорционально частоте.

Выводы по главе 1.3.

Экспериментально показано, что флуктуации с $1/f$ спектром мощности наблюдаются при неравновесных фазовых переходах, связанных с колебательными режимами горения и дуговым электрически разрядом.

Глава 1.4. Стохастический резонансный отклик при кипении воды на проволочном нагревателе.

1.4.1. Стохастический резонанс в нелинейных системах

Стохастический резонанс – явление, которое можно наблюдать в некоторых нелинейных динамических системах при комбинированном возбуждении, включая, детерминированные периодические силы и случайный шум. Это явление впервые наблюдал Крамерс [197], исследуя междоузлие в броуновском движении. Некоторые упоминания также можно найти в работах, посвященных стохастическим процессам и теории устойчивости (Ляпунов, Колмогоров, Планк и др.).

Подлинный феномен стохастического резонанса был обнаружен в начале 1980-х годов. Первыми были, вероятно, две работы Николиса [198, 199], посвященные проблемам эволюции климата. Другие научные и прикладные области подхватили эту идею, поскольку выяснилось, что стохастический резонанс является общим явлением. Идея стохастического резонанса спровоцировала огромный междисциплинарный интерес, объединяющий нелинейную динамику, статистическую физику, информационные и коммуникационные теории, анализ данных и медицинские науки. Отдельные области знаний стали использовать явление стохастического резонанса весьма независимо, и поэтому на первых этапах исследований в этой области ввели несколько различные определения и понятия. Это переходное время прошло, и многие перекрестные дисциплины стали использовать одни методы и подходы, разработанные математикой и теоретической физикой. Несмотря на эту эволюцию, исторические аспекты все еще видны из-за того, что каждая научная дисциплина фокусируется на разных потребностях, работает в разных масштабах и интервалах параметров.

Термин Стохастический резонанс, вероятно, был введен в 1981 году в информатике для описания раздражающего шума в коммуникационном оборудовании, что препятствовал обнаружению слабого полезного сигнала. Однако вскоре исследователи обнаружили, что при определенных условиях шум может быть полезен для повышения чувствительности устройства.

С точки зрения классической инженерной динамики стохастический резонанс считается опасным эффектом, сопровождающим закритический системный отклик. Поэтому с ним необходимо бороться путем соответствующего выбора параметров и условий эксплуатации (физика плазмы, аэродинамика, вращающиеся машины и т. д.) для обеспечения надежности системы. С другой стороны, стохастический резонанс характеризует наблюдаемые моды системы и, следовательно, сам становится инструментом исследования (например, Броуновское движение, упомянутое выше). Он также может представлять собой запрограммированный режим работы системы, что рассматривается как полезное свойство стохастического резонанса (специальные устройства возбуждения или вибрации, улавливание энергии и т. д.).

Тем не менее, многие области науки используют стохастический резонанс как механизм, посредством которого зашумленная система приобретает повышенную чувствительность к малым внешним сигналам, когда интенсивность шума достигает определенного уровня. Феномен усиления малых сигналов добавлением шума с эффектом резонанса легко обобщается на широкое разнообразие систем, будь то электромагнитные, физические или биологические, и интенсивно исследуется [34, 200–213]. Эта интерпретация стохастического резонанса показывает, что шум может играть положительную роль как в искусственно созданных, так и в естественных системах. Кроме того, стохастический резонанс и его варианты могут способствовать пониманию многих процессов и эффектов в физике твердого тела, биофизике и электронике с возможным созданием устройств, использующих стохастический резонанс.

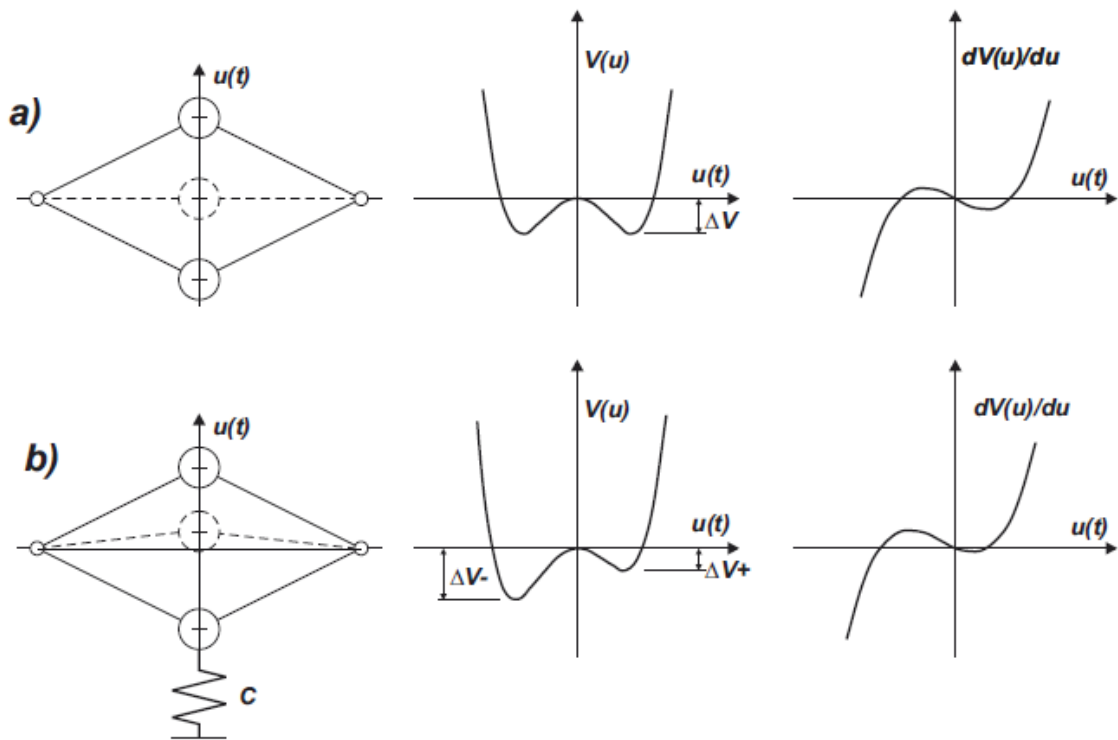


Рис. 1.96 Бистабильная нелинейная система: а) симметричный потенциал; б) несимметричный потенциал.

В классическом виде стохастический резонанс встречается в бистабильных системах с одной степенью свободы, когда небольшая периодическая сила действует вместе с большим широкополосным случайным шумом рис. 1.96. Реакция системы обусловлена двумя возбуждениями, что приводит к "системному переключению" между двумя стабильными состояниями. Их положения задаются двумя ямами системного потенциала $V(u)$. Ямы разделены барьером. Его высота, решающая для переключения, рассматривается как разница между максимумом и минимумом потенциала. Для симметричного потенциала можно отметить $(\Delta V(u) = \Delta V_-(u) = \Delta V_+(u))$, см. Рис. 1.96 – 2-й столбец.

В отсутствие периодического воздействия приближенная частота выхода из одной ямы во вторую определяется следующей оценкой, опубликованной в комплексном исследовании [197]:

$$\omega_e = \sqrt{2} \exp(-\Delta V / \sigma^2) \quad (1.40)$$

где σ^2 – дисперсия шума. В классическом описании стохастического резонанса – гауссовский белый шум.

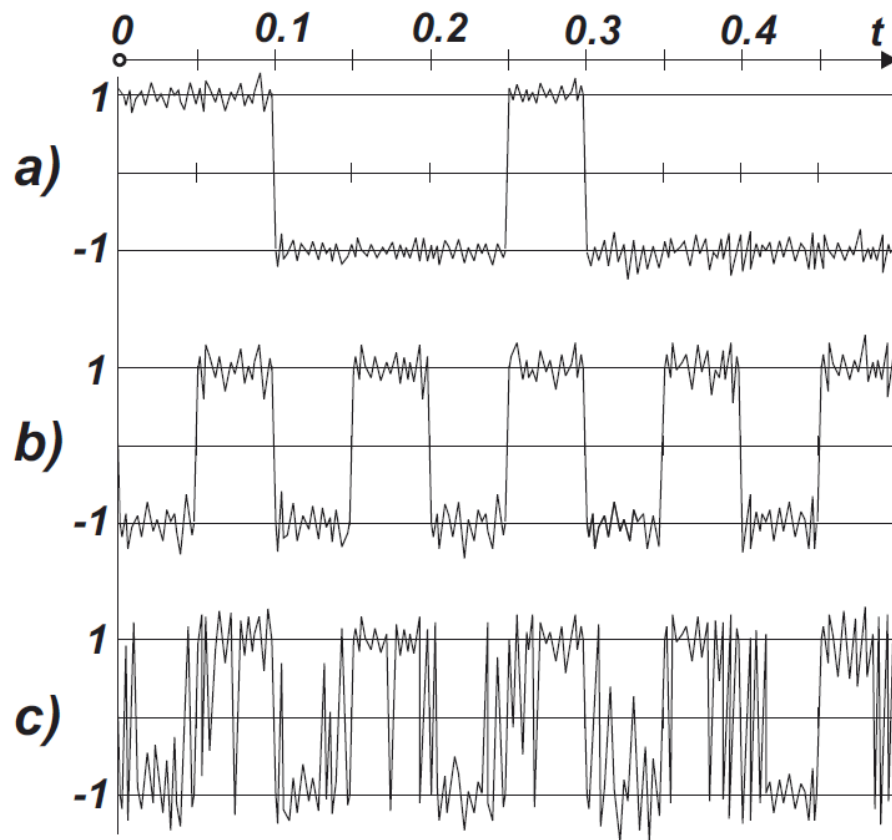


Рис. 1.97. Временная реализация с различной интенсивностью шума: (a) низкий уровень; (b) оптимальный уровень σ_0^2 ; (c) высокий уровень.

Если оба компонента действуют, то степень переключения связана с интенсивностью шума σ^2 , см. реакция образца на рис. 1.97. Когда периодическая сила достаточно мала, чтобы преодолеть барьер, основную роль играет величина шума. Когда шум мал (малая дисперсия σ^2), происходит очень мало переключений и они происходят в основном случайным образом, без существенной периодичности в отклике системы (a). Когда шум слишком силен, то для каждого периода периодической составляющей возникает большое количество переключений, и реакция системы не показывает заметной периодичности – (c). Между этими двумя условиями существует оптимальное значение интенсивности шума σ_0^2 ,

которое согласуется с периодической силой, чтобы сделать ровно один переход через барьер за один период (максимум отношения сигнала к шуму) – (b). Амплитуда переменного компонента отклика системы в зависимости от уровня шума показана на рис. 1.98. Пик максимума определяется коэффициентом затухания. Если затухание слишком велико, пик может полностью исчезнуть, а, следовательно, исчезнет стохастический резонанс.

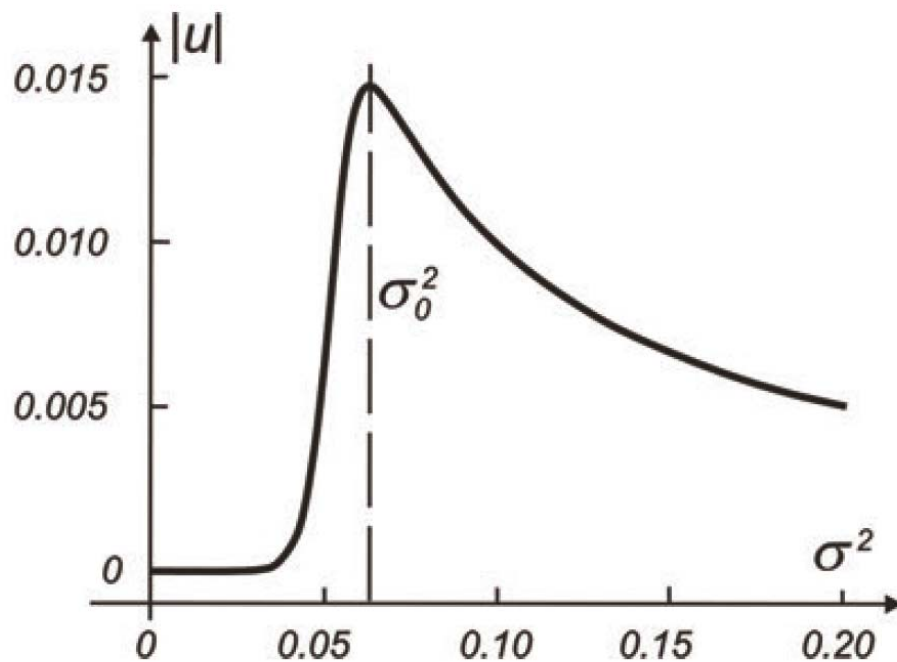


Рис. 1.98. Амплитуда переменного компонента отклика системы за счет одновременного возбуждения слабой периодической силой и случайным шумом.

Оптимальный уровень шума σ_0^2 количественно определяется совпадением двух временных шкал:

1. период синусоиды (детерминированная шкала времени);
2. коэффициент Крамерса, Уравнение (1.40) – средняя скорость переключения, вызванная единственным шумом, который является обратным стохастическому временному масштабу. Это называется "Стохастический резонанс".

Формула Крамерса уравнение (1.40) является результатом теоретического и эмпирического исследования, вызванного проблемами нелинейной оптики. Заметим, что в исходных источниках рассматривается абсолютная температура T вместо дисперсии σ^2 . В течение последних десятилетий ряд областей оптики, квантовой механики, химии, нейрофизиологии и т. д. исследовали эту формулу, пытаясь использовать явление стохастического резонанса для описания различных эффектов, возникающих в этих областях знаний, используя как экспериментальные, так и теоретические способы исследования, например, [212, 213].

Стохастический резонанс в настоящее время является хорошо известным явлением. В большинстве известных случаев стохастический резонанс наблюдается в бистабильных системах, когда амплитуда входного периодического воздействия мала и система в отсутствие шума не может перейти из одного состояния в другое [35]. Известны более сложные проявления стохастического резонансного отклика при достаточно большой амплитуде входящего периодического воздействия и сравнительно небольшом шуме [214]. Проявления стохастического резонанса, как и флуктуации с $1/f$ спектром мощности, тесно связаны с явлением перемежаемости в сложных нелинейных системах [36]. Строгое теоретическое рассмотрение стохастического резонанса в общем случае наталкивается на ряд сложностей принципиального характера и возможно лишь при сильных упрощающих предположениях. Поэтому важную роль играет численное моделирование соответствующих нелинейных уравнений при периодическом внешнем воздействии.

В Институте теплофизики УрО РАН стохастический резонансный отклик обнаружен в системе стохастических уравнений, моделирующей взаимодействующие неравновесные фазовые переходы [215]. Резонансный отклик возрастал с понижением частоты внешнего воздействия. При малых частотах и достаточно высоких амплитудах внешней гармонической силы обнаружен анизотропный стохастический резонанс, который характеризуется

сильной анизотропией траекторий, локализованных в двух взаимно перпендикулярных направлениях [216, 217]. При анизотропном стохастическом резонансе под действием белого шума происходит усиление амплитуды периодического сигнала за счет перераспределения энергии между взаимодействующими фазовыми переходами.

Наличие стохастического резонанса в системе уравнений, моделирующей пульсации при неравновесных фазовых переходах во флуктуирующих системах при периодическом внешнем возмущении, ставит задачу экспериментального наблюдения резонансного отклика в таких системах, в том числе, в кризисных режимах кипения при периодическом режиме нагрева.

Периодический режим нагрева приводит к особенностям кризисных явлений при кипении. В частности, величины критических тепловых потоков при нестационарном тепловыделении могут быть ниже соответствующих значений при стационарной нагрузке [218]. Нестационарность тепловыделения влияет на динамику и характер развития критических явлений в пленочных режимах течения жидкости [219–222].

В эксперименте не всегда удастся управлять всеми параметрами, в частности интенсивностью шума. Так, например, в процессах кипения шум связан с нерегулярным характером образования и отрыва пара от поверхности нагревателя. В этих случаях возрастает роль теоретического моделирования, которое позволяет предсказывать различные проявления стохастического резонансного отклика, такие как, перемежаемость, усиление и частотную зависимость амплитуды периодической составляющей. Комплексное теоретическое и экспериментальное исследование экстремальных пульсаций при неравновесных фазовых переходах позволяет установить общие закономерности возникновения таких пульсаций и проводить диагностику кризисных и переходных режимов тепломассопереноса. Такая диагностика необходима для прогнозирования

устойчивой работы элементов энергетического оборудования при критических нагрузках.

1.4.2. Экспериментальное наблюдение стохастического резонанса при кипении на платиновом проволочном нагревателе.

При теоретическом исследовании случайные процессы с экстремальными флуктуациями моделируются системой нелинейных стохастических уравнений, описывающей взаимодействующие неравновесные фазовые переходы [102, 161, 223], см. п. 1.2.2. уравнение (1.21). Критичность системы (1.21) соответствует такому уровню белого шума, при котором происходит индуцированный шумом переход [161]. При моделировании процессов стохастическими уравнениями критерием устойчивости может быть принцип максимума информационной энтропии, который определяет оптимальный уровень белого шума для формирования $1/f$ спектра флуктуаций в системе [224]. Для снижения влияния низкочастотных пульсаций иногда предлагается воздействие на систему периодической силой.

При периодическом возмущении динамика результирующего процесса описывается уравнениями:

$$\begin{aligned}\frac{d\varphi}{dt} &= -\varphi\psi^2 + \psi + \Gamma_1(t) + A\sin(\Omega t), \\ \frac{d\psi}{dt} &= -\psi\varphi^2 + 2\varphi + \Gamma_2(t) + A\sin(\Omega t),\end{aligned}\tag{1.41}$$

где A и Ω – соответственно амплитуда и частота внешней периодической силы. В [116, 225] с использованием принципа максимума энтропии определена область параметров, в которых результирующий процесс является устойчивым. Устойчивые результирующие процессы разделены на две ветви, одна из которых отвечает случайному $1/f$ процессу с гармоническим возмущением вблизи частоты Ω , а другая – зашумленному гармоническому процессу, который развивается в потенциале

взаимодействующих фазовых переходов. Была показана неэффективность периодического воздействия для подавления экстремальных флуктуаций с $1/f$ спектром. Периодическая сила, сбивающая $1/f$ спектр, требует относительно больших амплитуд, при которых само периодическое воздействие оказывается больше, чем низкочастотные выбросы $1/f$ процесса. В работе [116] приведены результаты экспериментов по влиянию периодического воздействия на устойчивость пульсаций с $1/f$ спектром в переходных режимах кипения воды на нагретой проволочке. Добавление синусоидальной составляющей к постоянному току, проходящему через проволочку, в широком диапазоне амплитуд и частот сохраняло низкочастотную $1/f$ составляющую.

Совместное действие шума и периодической силы на взаимодействующие неравновесные фазовые переходы показало стохастический резонансный отклик в системе (1.41) [226-227]. В результате численного интегрирования системы (1.41) найдена фазовая диаграмма переходов для различных устойчивых стационарных замкнутых траекторий, описывающих периодические пульсации в системе в отсутствие шума [226]. При добавлении внешнего шума наблюдался стохастический резонансный отклик, проявляющийся многократным усилением амплитуды периодического сигнала на основной частоте Ω . При малых частотах и достаточно высоких амплитудах внешней периодической силы обнаружен анизотропный стохастический резонанс, который характеризуется сильной анизотропией траекторий, локализованных в двух взаимно перпендикулярных направлениях [227]. При анизотропном стохастическом резонансе под действием белого шума происходит усиление амплитуды периодического сигнала за счет перераспределения энергии между взаимодействующими фазовыми переходами.

Наличие стохастического резонанса в системе уравнений, моделирующей пульсации в критических и переходных режимах тепломассопереноса при периодическом внешнем возмущении, ставит

задачу экспериментального наблюдения критических температур, частот и амплитуд резонансного отклика в кризисных режимах кипения.

Периодический режим нагрева приводит к особенностям кризисных явлений при кипении. В частности, величины критических тепловых потоков при нестационарном тепловыделении могут быть ниже соответствующих значений при стационарной нагрузке [218]. Периодичность тепловыделения влияет на динамику и характер развития критических явлений в пленочных режимах течения жидкости [219, 228].

В эксперименте не всегда удастся управлять всеми параметрами, в частности интенсивностью шума. Так, например, в процессах кипения шум связан с нерегулярным характером образования и отрыва пара от поверхности нагревателя. В этих случаях возрастает роль теоретического моделирования, которое позволяет предсказывать различные проявления стохастического резонансного отклика, такие как, перемежаемость, усиление и частотную зависимость амплитуды периодической составляющей.

На рис. 1.99 представлена блок-схема экспериментальной установки по исследованию резонансного отклика при кипении воды на платиновом проволочном нагревателе. В стеклянную емкость 2 с дистиллированной водой (объем ~ 0.5 л) погружался платиновый проволочный нагреватель 1 диаметром 100 мкм и длиной 2 см, положение относительно горизонта проволочного нагревателя легко изменялось. Температура жидкости в емкости поддерживалась близкой к температуре кипения. Электрическая цепь питалась источником постоянного тока 3 - MASTECH NY-3010. В цепи присутствовало балластное сопротивление R_0 порядка 0.5 Ом. Внешняя периодическая сила задавалась генератором синусоидальных колебаний 4, ГСС-10. Белый шум задавался барботирующими пузырьками воздуха 5, предварительно нагретого до температуры кипения воды. Интенсивность белого шума оценивали с помощью лазерной фотометрии через барботирующие пузырьки воздуха (полупроводниковый лазер с линейной разверткой 6 и фотоприемник 7). Эксперименты проводились в режиме

фиксированного напряжения. В экспериментах регистрировались колебания падения напряжения и транспортного тока в цепи, связанные с кипением, а так же интенсивность фототока от лазерного излучения прошедшего через пузырьки воздуха и записывались через аналогово-цифровой преобразователь АЦП USB NI-6210 в память компьютера, величина выборки составляла 132072 точек, время между точками изменялось от 0.5 до 5 мс. За величиной сигнала следили при помощи цифрового осциллографа или HAMEG HM-1507-3. Полученные реализации обрабатывались в среде MathCAD7 методом быстрого Фурье-преобразования.

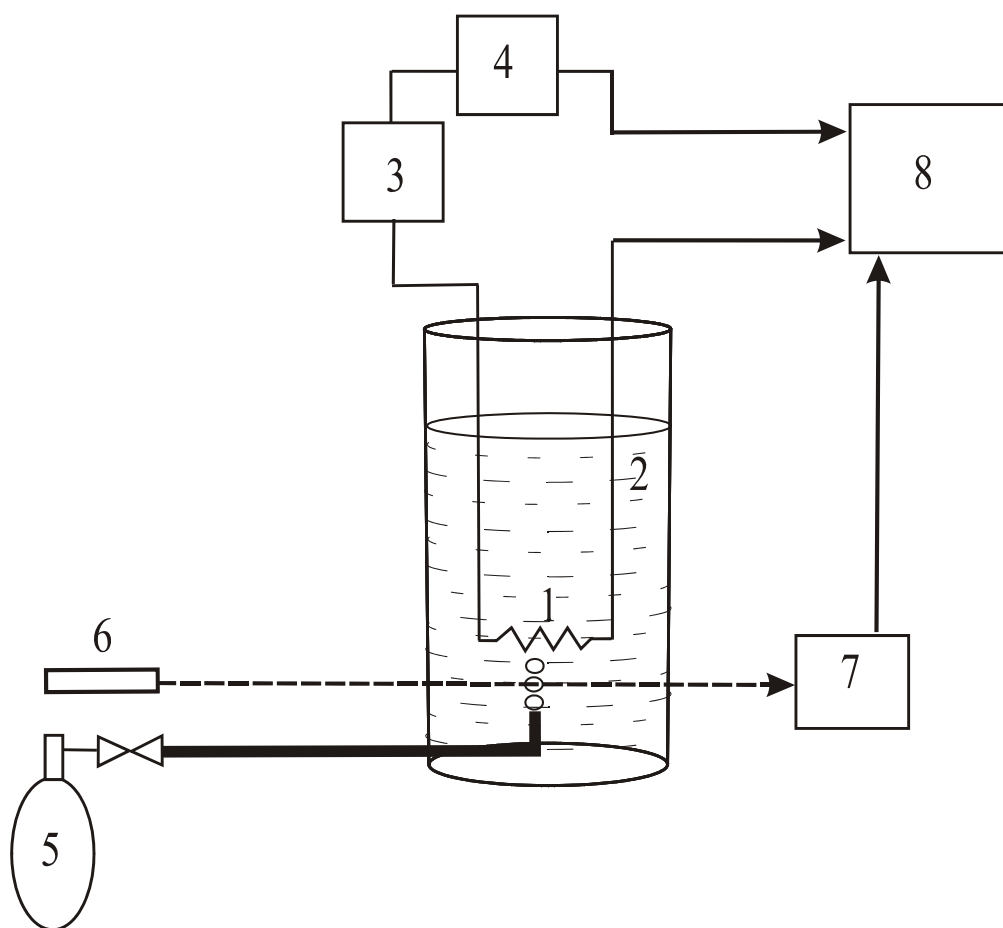


Рис. 1.99. Экспериментальная установка. 1-платиновый проволочный нагреватель; 2-дистиллированная вода; 3-источник постоянного тока; 4-генератор синусоидальных колебаний; 5- пузырьки воздуха; 6-лазерный луч; 7-фотоприемник; 8-РС.

В этом параграфе приведены результаты экспериментального исследования стохастического резонансного отклика при переходе от пузырькового к пленочному режиму кипения воды на проволочном нагревателе с периодическим джоулевым тепловыделением.

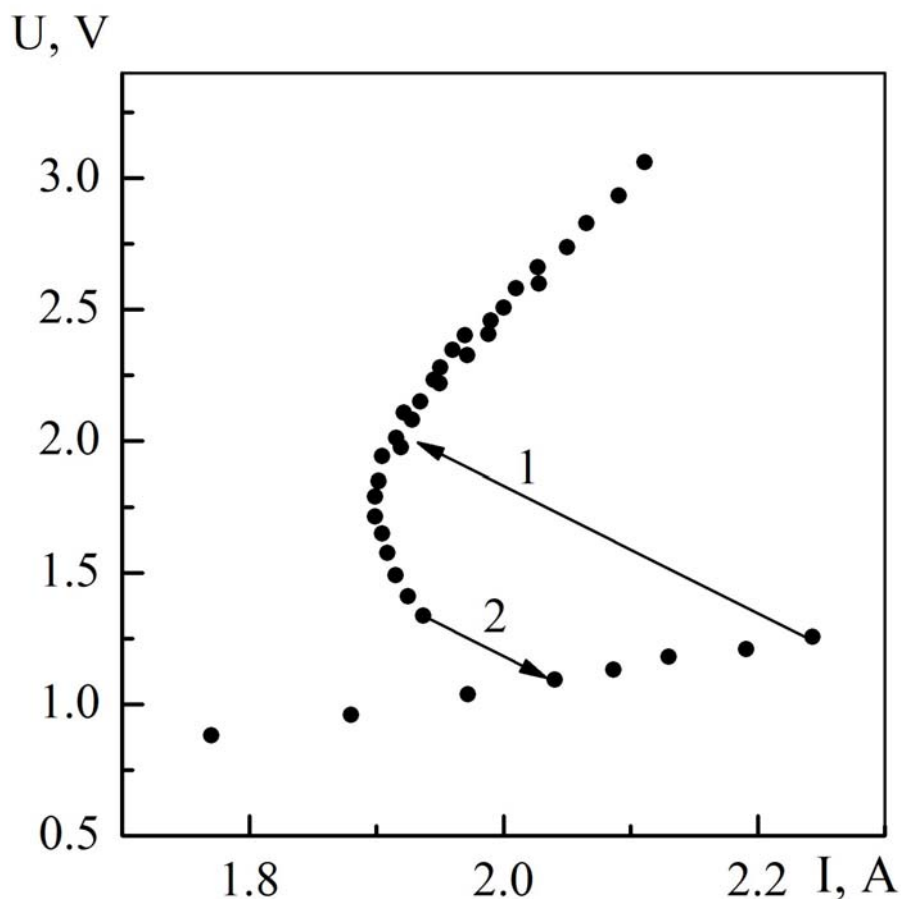


Рис. 1.100 Вольтамперная характеристика проволочного нагревателя на постоянном токе. Стрелки – переходы от одного режима кипения к другому (пояснения в тексте).

Через платиновый проволочный нагреватель диаметром 100 мкм и длиной около 2 см, погруженный в дистиллированную воду, предварительно нагретую до температуры кипения, пропусклся электрический ток. В экспериментах регистрировались падение напряжения на нагревателе U и транспортный ток в цепи I . Эксперименты проводили в режиме фиксированного напряжения источника E . На рис. 1.100 приведена

вольтамперная характеристика тепловыделяющего элемента на постоянном токе. При увеличении вводимой мощности на поверхности нагревателя появлялись очаги пленочного кипения, и на вольтамперных характеристиках наблюдался переход (стрелка 1 на рис. 1.100) вдоль нагрузочной линии электрической схемы $U = E - IR_0$, где R_0 – нагрузочное сопротивление. Фотографирование процесса, проведенное с различными экспозициями, показало наличие отдельных «сухих пятен» см. п.1.3, распределенных вдоль нагревателя. Обратный переход к пузырьковому кипению (стрелка 2 на рис. 1.100) происходил при меньших тепловых нагрузках. Величина гистерезиса зависела от величины нагрузочного сопротивления R_0 . При увеличении R_0 увеличивался гистерезис. Нерегулярный характер образования и отрыва пара приводил к нерегулярным пульсациям падения напряжения и транспортного тока в цепи. Вольтамперная характеристика, приведенная на рис. 1.100, усреднена по таким пульсациям. Колебания падения напряжения и транспортного тока в цепи записывались в компьютер. Используемые длины выборки составляли более 130 000 точек с интервалом между точками 2 мс. Реализации регистрировались при различных значениях вводимой тепловой мощности.

Для исследования влияния периодического воздействия в электрическую цепь был дополнительно включен генератор синусоидальных колебаний. В процессе опыта изменяли напряжение источника постоянного тока. Амплитуда переменной составляющей тока в процессе опыта не изменялась. При частотах выше десятых долей герца переменная составляющая не оказывала качественного влияния на характер кипения. В этом случае переменная составляющая тока дает лишь вклад в эффективный джоулевый нагрев проволоочки, переходы между режимами пузырькового и пленочного кипения за характерное время периода колебаний тока произойти не успевают. При частотах ниже 0.1 Гц и напряжениях постоянного тока, близких к границе пузырькового кипения в системе могли возникать колебания, при которых режим кипения изменялся от пузырькового к

пленочному и обратно. На рис. 1.101 показана последовательность измеренных реализаций падения напряжения на нагревателе при увеличении постоянного напряжения. Верхняя реализация соответствует устойчивому режиму пузырькового кипения. Амплитуда периодических осцилляций в этом режиме составляла около 0.3 В. С увеличением напряжения источника постоянного тока начинали осуществляться перебросы с ветки вольтамперной характеристики, соответствующей пузырьковому кипению, к ветке, соответствующей пленочному кипению. В определенном диапазоне тепловых нагрузок такие переходы происходили нерегулярно по типу перемежаемости. Амплитуда колебаний при этом возрастала примерно в четыре раза и составляла, приблизительно, 1.2В. Соответственно возрастала и амплитуда колебаний тока в цепи. При дальнейшем увеличении напряжения источника устанавливался режим пленочного кипения. С увеличением частоты периодической составляющей тока от 0.02 Гц до 0.1 Гц, амплитуда колебаний падения напряжения монотонно убывала от 1.2 В до 1.1 В.

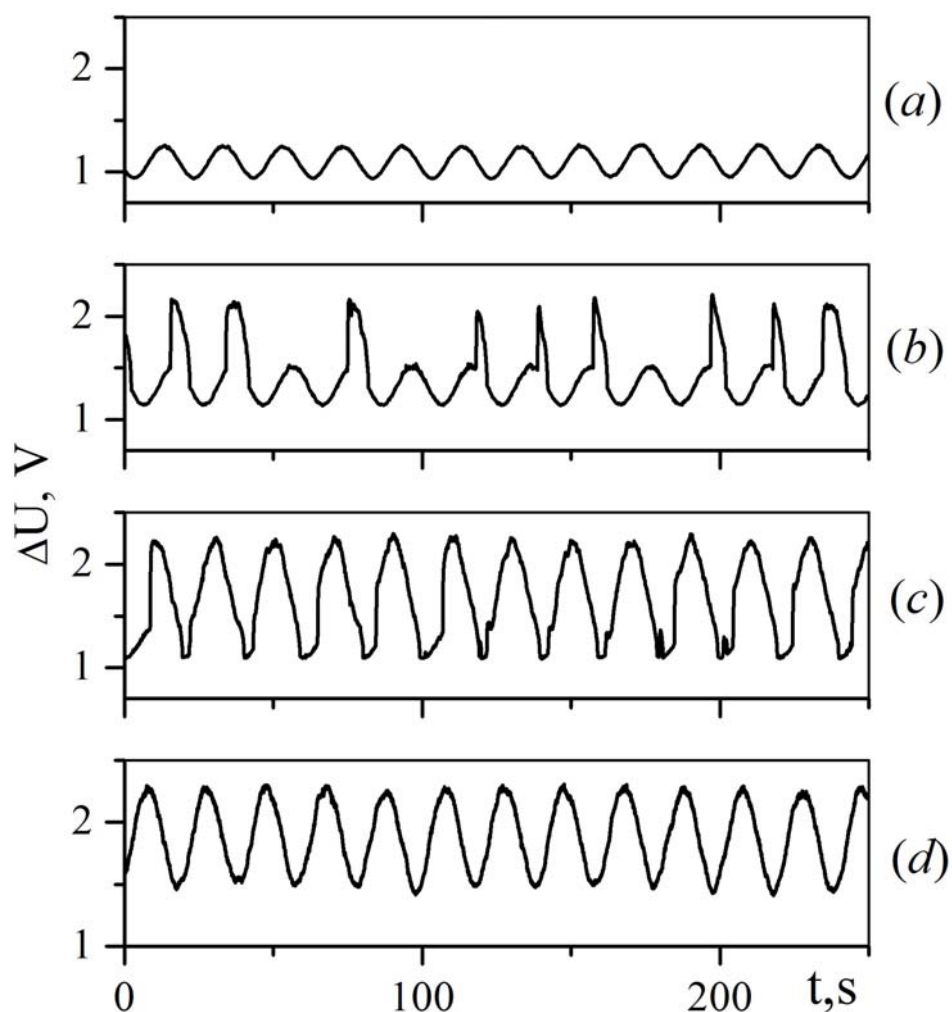


Рис. 1.101. Последовательность реализаций падения напряжения на нагревателе при увеличении напряжения источника постоянного тока: 4.5 В (a); 4.9 В (b); 5.5 В (c); 6.1 В (d). Частота внешнего периодического сигнала $f_0 = 0.05$ Гц.

Полученные результаты можно интерпретировать как стохастический резонансный отклик бистабильной системы на внешнее периодическое воздействие, приводящий к перемежаемости и усилению амплитуды периодических тепловых пульсаций.

В наших экспериментах интенсивность шума была задана и определялась случайным процессом генерации и отрыва пара от поверхности нагревателя. Для выявления зависимости резонансного отклика от

интенсивности шума были проведены опыты при дополнительном независимом источнике шума. В качестве такого источника использовалась пузыри воздуха, барботирующие через воду. Тонкая струя воздуха, состоящая из отдельных пузырей, подавалась через предварительно нагретую тонкую медную трубку в зону кипения воды на проволочном нагревателе. Интенсивность дополнительного шумового источника определялась методом лазерной фотометрии. Через струю пропусклся лазерный луч с линейной разверткой. Пройдя через паровую, струю лазерный луч фокусировался на фотодиоде, и его интенсивность регистрировалась с помощью АЦП в компьютере. По измеренным реализациям были определены спектры мощности лазерного луча, прошедшего через струю. Низкочастотная ветвь частотной зависимости этих спектров имела горизонтальную полку, т.е. в области низких частот спектральная плотности дополнительного источника пузырьков имела вид спектра белого шума. В качестве интенсивности такого белого шума принимались измеренные относительные флуктуации интенсивности лазерного луча. Такие флуктуации увеличивались с увеличением напора струи воздуха, т.е. интенсивностью шума можно было управлять.

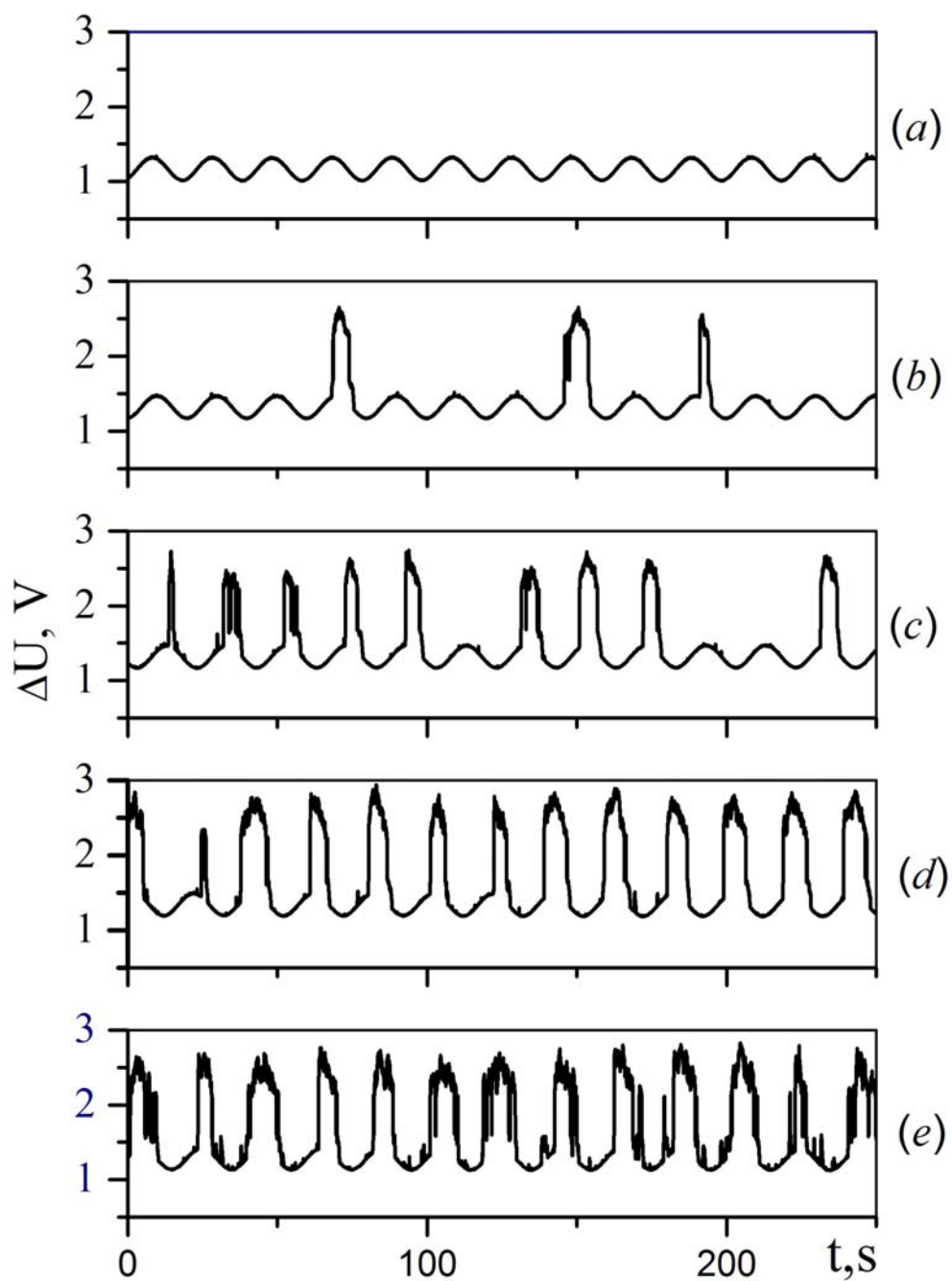


Рис. 1.102. Последовательность реализаций падения напряжения на нагревателе с периодической нагрузкой при увеличении интенсивности источника дополнительного шума. Величина относительной интенсивности шума σ : 0.3 (a); 0.4 (b); 0.5 (c); 0.7 (d); 0.8 (e). Частота внешнего периодического сигнала $f_0 = 0.05$ Гц.

Дополнительная флуктуирующая струя газовых пузырьков, направленная в зону кипения на проволочном нагревателе, вызывала флуктуации теплоотвода от нагревателя и оказывала влияние на перемежаемость и случайные переходы от пузырькового к пленочному кипению. На рис. 1.102 приведена последовательность измеренных реализаций падения напряжения на нагревателе с периодической нагрузкой при увеличении интенсивности источника дополнительного шума. Верхняя реализация соответствует устойчивому режиму пузырькового кипения. При росте интенсивности шума наблюдалась перемежаемость пузырькового и пленочного режимов. Амплитуда колебаний при этом возрастала приблизительно в 4 раза. Соответственно возрастала и амплитуда колебаний тока в цепи.

По измеренным реализациям определялись спектры мощности и амплитуды пульсаций. Величина спектральной линии на основной частоте определяет мощность процесса на частоте периодического воздействия. На рис. 1.103 приведена зависимость мощности пульсаций κ на частоте периодического воздействия от относительной интенсивности шума σ .

С увеличением интенсивности источника дополнительного шума до значений, при которых начинали происходить переходы между двумя режимами кипения, мощность периодических пульсаций возрастала и, достигнув максимума, начинала убывать (рис. 1.103). Подобное немонотонное поведение характерно для зависимостей коэффициентов усиления мощности периодического сигнала от интенсивности шума при стохастическом резонансе [34, 35].

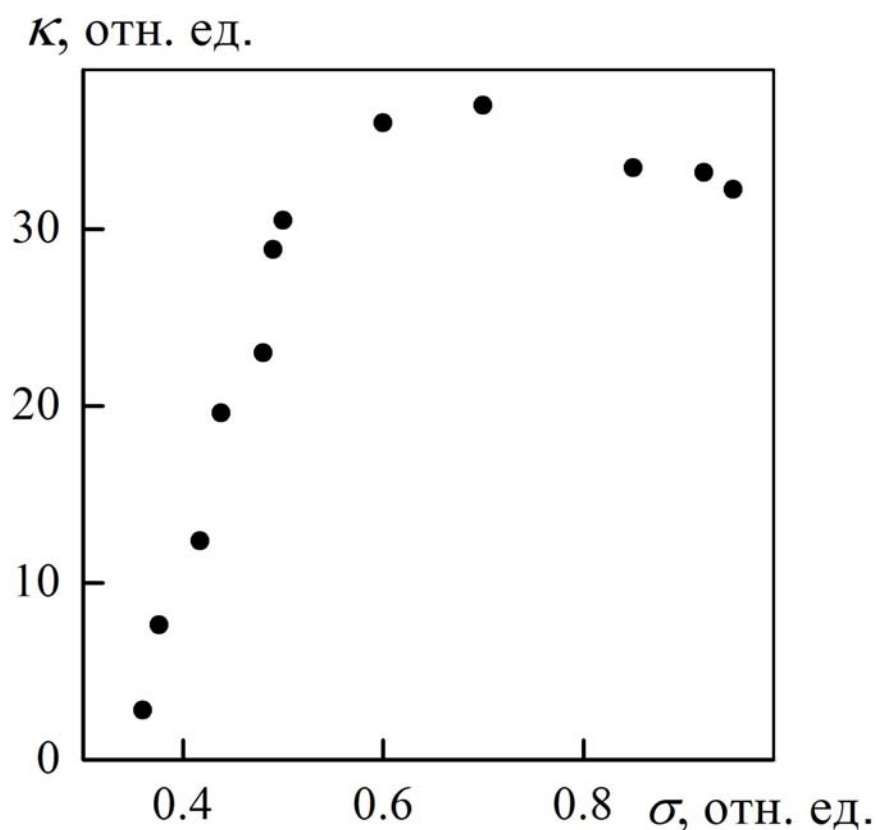


Рис. 1.103. Зависимость мощности пульсаций κ на частоте периодического воздействия от относительной интенсивности шума σ . Частота внешнего периодического сигнала $f_0 = 0.05$ Гц.

В качестве дополнительного источника шума использовалась также паровая струя, генерируемая искусственно созданным источником гетерогенных паровых центров, размещенным на дне сосуда под проволочным нагревателем. Полученные результаты идентичны результатам, полученным с использованием барботирующего воздуха.

Следует отметить, что используемый в экспериментах источник дополнительных пузырей, вызывающий стохастический резонансный отклик при периодическом нестационарном нагреве, может встречаться в реальных энергетических устройствах с использованием кипящего теплоносителя. Роль такого источника могут осуществлять паровые пузыри, генерируемые при интенсивном кипении в больших объемах.

Полученные экспериментальные результаты согласуются с результатами теоретического моделирования стохастического резонанса при взаимодействующих фазовых переходах. Теоретическое моделирование позволяет более детально выявить особенности процесса, в том числе при условиях, не всегда доступных в эксперименте.

Резонансный отклик проявляется при нагрузках, которые ниже соответствующих критических параметров при стационарном кризисе кипения. Определение таких предельных нагрузок, при которых появляются экстремальные пульсации, представляет собой важную задачу.

Таким образом, перемежаемость и возрастание амплитуды тепловых пульсаций в переходных режимах кипения воды на проволочном нагревателе при периодическом джоулевом нагреве можно интерпретировать как стохастический резонансный отклик системы.

Выводы по главе 1.4.

Проведено экспериментальное исследование экстремальных температурных пульсаций при переходе от пузырькового к пленочному режиму кипения воды на платиновом проволочном нагревателе при периодическом тепловыделении. Показано, что при низких частотах периодического тепловыделения внешний шум приводил к перемежаемости режимов пузырькового и пленочного кипения и росту амплитуды температурных пульсаций. Результаты интерпретируются как стохастический резонансный отклик системы, когда периодическая составляющая пульсаций возрастает в присутствие шума.

Часть 2. Распад метастабильных состояний аморфного льда и получение газовых гидратов.

В предыдущей части диссертационной работы экспериментально обнаружены крупномасштабные пульсации с низкочастотной расходимостью спектров мощности, обратно пропорциональной частоте, при неравновесных фазовых переходах различной природы: при переходе воды от пузырькового режима кипения к пленочному, при интенсивной ультразвуковой кавитации, в переходных режимах горения. Такие пульсации имеют вид фрактальных временных рядов, обладающих свойством масштабной инвариантности. Кроме того, фрактальный вид имеют кавитационные облака вблизи излучателя ультразвукового поля, подробно описанные в пункте 1.2.4.4 главы 1.2. Фрактальные кластеры образуются также при неравновесной кристаллизации воды из твердого аморфного состояния [5, 6, 8, 38, 39]. Твердое аморфное состояние воды образуется при неравновесной низкотемпературной конденсации молекулярных пучков в вакууме [5, 6, 8, 229, 230]. При низких температурах аморфное состояние стабилизируется высокой вязкостью и малой величиной скорости зарождения кристаллической фазы. Нагревание полученных конденсатов сопровождается их стеклованием (размягчением) и последующей спонтанной кристаллизацией. Экспериментальные исследования кинетики кристаллизации аморфных конденсатов однокомпонентных жидкостей, полученных в неравновесных условиях глубокой метастабильности, показали, что определяющую роль при фазовом превращении играет гомогенное образование зародышевых кристаллов. Далее подробно рассмотрены способы получения аморфного льда и газовых гидратов методом осаждения паров воды и газа на охлаждаемую жидким азотом подложку в вакууме.

Глава 2.1. Получение аморфного льда

"Когда водяной пар конденсировался на поверхности, поддерживаемой при температуре ниже -110°C , конденсат был стеклообразным" Такой вывод сделали Бартон и Оливер в 1935 году [229, 230]. С тех пор работы по исследованию структуры замерзшего льда при различных условиях не прекращаются. На сегодня известно более 15 подтвержденных форм льда и фазовая диаграмма воды постоянно пополняется.

При очень быстром охлаждении жидкая вода образует стеклообразную форму, а не кристаллизуется до гексагонального льда, например, сверхпереохлажденная стеклообразная вода [231-234]. Стеклообразное состояние представляет собой неравновесное, некристаллическое состояние вещества, которое проявляет твердость в краткосрочном масштабе времени, но непрерывно релаксирует в направлении жидкого состояния. Сверхпереохлажденная стеклообразная вода формируется быстрым распылением тонкой струи капель воды размером μm в очень холодный сжиженный газ (например, пропан) или на очень холодную (80K) твердую подложку, или путем охлаждения капиллярных трубок, содержащих жидкую воду (диаметр $\sim 100\text{ мкм}$) жидким гелием при 4.2 K [235]. Все эти методы включают скорости охлаждения более 10^5 K/s . Такие стекла имеют структуру, термодинамику и плотность схожие с жидкой водой при 0°C , благодаря способу их получения и аморфным свойствам. Аналогичной является твердый аморфный лед, образованный при медленном осаждении водяного пара со скоростью $<2\text{ нм/с}$ на очень холодную металлическую подложку - ниже 120K [236]. Твердая аморфная вода (также называемая стеклом низкой плотности, плотность 0.94 г/см^3) может содержать значительные пустоты (до $230\text{ м}^2/\text{г}$ [237]) и образовывать водородные связи, которые исчезают после отжига в вакууме при температурах $120\text{-}140\text{K}$, когда стекло переходит в сверхпереохлажденную стеклообразную воду, или аморфный лед низкой

плотности при более высоких температурах. Высокоточная стеклообразная вода ($1,1 \text{ г/см}^3$), образованная осаждением из паровой фазы при температуре 10 К [238, 239] и облученная космической радиацией, возможно, самая распространенная форма воды во Вселенной. Примечательно, что этот лед при 10К содержит значительно больше молекул воды, удерживаемых на Ван-дер-Ваальсовских расстояниях ($\sim 3.3 \text{ \AA}$), что и делает его более плотным, в отличие ото льда, полученного при температурах осаждения 77К и выше.

Таким образом, твердая вода может существовать в ряде некристаллических форм (стекол), которые имеют специфические физические характеристики, такие как плотность и колебательные спектры [229-239]. Несмотря на то, что стеклообразная вода часто описывается как однородное стекло, большинство природных образцов проявляют явно многофазные свойства на нано- или микро- масштабе с двумя или несколькими отдельными фазами [240]. Все аморфные образцы могут существовать до нормального давления (0,1 МПа) при 77 К, где они остаются метастабильны в течение длительного времени [241-243]. В то время как разные образцы с одинаковой плотностью могут иметь сходные свойства, вполне вероятно, что образцы, приготовленные разными способами, могут различаться. Некоторые могут просто быть механически разрушенным льдом, тогда как другие могут иметь структуры, связанные с жидкой водой [244], причем превращения между этими формами при отжиге возможны, но не обязательны.

В Институте теплофизики УрО РАН аморфный лед получали осаждением водяного пара в вакууме на охлаждаемую жидким азотом подложку. Опыты с водой позволяли исследовать кинетику зародышеобразования, а так же исследовать температуры стеклования и кристаллизации аморфных образцов [5, 6, 8, 38, 39].

2.1.1. Кинетика кристаллизации аморфного льда

Как уже отмечалось выше аморфные твердые (стеклообразные) слои низкомолекулярных веществ можно получить осаждением паров в вакууме на охлажденную поверхность. При низких температурах устойчивость таких конденсатов, которые представляют собой глубоко переохлажденную замороженную жидкость, обеспечивается высокой вязкостью и малой величиной частоты зародышеобразования кристаллической фазы.

Кинетика кристаллизации определяется зависимостью доли закристаллизовавшегося объема образца $x(t)$ от времени. В тех случаях, когда можно не учитывать влияния потоков тепла в кристаллической и жидкой (аморфной) фазах, кинетика описывается уравнением [245]

$$x(t) = \frac{V(t)}{V} - 1 - \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3} \int_0^t J(\tau) \left[\int_\tau^t u(\tau') d\tau' \right]^3 d\tau \right\}, \quad (2.1)$$

где V – объем образца; $V(t)$ – объем, занятый кристаллической фазой; $u(t)$ – линейная скорость роста кристаллов; $J(t)$ – частота зародышеобразования, которая в случае кристаллизации аморфных веществ должна описывать нестационарный процесс. Для аппроксимации зависимости частоты зародышеобразования от времени используется выражение [246]

$$J(t) = J_0 \exp(-\tau_0 / t) \quad (2.2)$$

Здесь J_0 – стационарная частота зародышеобразования,

$$J_0 = N z i_* (kT / h) \exp(-E / kT) \exp(-W / kT), \quad (2.3)$$

τ_0 – время запаздывания при установлении стационарного распределения докритических образований по размерам:

$$\tau_0 = (n_*^{4/3} / 4)(h / kT) \exp(E / kT). \quad (2.4)$$

Здесь N – число молекул в единице объема жидкости, z – неравновесный фактор Зельдовича, i_* и n_* – число молекул на поверхности и в объеме кристаллического зародыша соответственно, E – энергия активации процесса переноса молекул из жидкости на поверхность критического зародыша (в расчетах E принимается равной энергии активации вязкого течения), k , h – постоянные Больцмана и Планка соответственно. Работа образования критического зародыша W_* определяется условием термодинамического равновесия зародыша с расплавом

$$W_* = \frac{16}{3} \pi \sigma^3 T_0^2 v^2 / (\Delta h)^2 (T_0 - T)^2, \quad (2.5)$$

где σ – эффективная удельная поверхностная энергия границы кристалл-жидкость, T_0 – температура плавления, v – объем растущего кристаллического центра, Δh – удельная теплота плавления, $\Delta T = T_0 - T$ – переохлаждение.

Для линейной скорости роста кристалла примем выражение [247]

$$u = fd(kT / h) \exp(-E / kT) [1 - \exp(\Delta h \Delta T / T_0 kT)], \quad (2.6)$$

где f – доля мест на поверхности растущего кристалла, к которым могут присоединяться молекулы из жидкой фазы, d – линейный размер молекулы,

Подставляя (2.2) и (2.4) в уравнение (2.1), получаем после преобразований

$$x(t) = 1 - \exp \left[-\frac{\pi}{3} J_0 u^3 t^4 \psi \left(\frac{t}{\tau_0} \right) \right], \quad (2.7)$$

$$\psi \left(\frac{t}{\tau_0} \right) = 4 \int_0^1 (1-y)^3 \exp \left(-\frac{\tau_0}{ty} \right) dy. \quad (2.8)$$

Выражение (2.7) описывает кинетику кристаллизации в изотермических условиях. При стационарном зародышеобразовании $t \gg \tau_0$ и $\psi(t / \tau_0) = 1$.

При непрерывном изменении температуры поток зародышей в переохлажденной жидкости обусловлен не только флуктуационным (путем преодоления энергетического барьера), но и атермическим зародышеобразованием. В последнем случае возникновение центров кристаллизации из докритических зародышей происходит вследствие уменьшения при понижении температуры радиуса критического зародыша и работы его образования. Докритический зародыш при пониженной температуре может оказаться закритическим – центром кристаллизации, если релаксация функции распределения зародышей по размерам происходит медленнее, чем изменение температуры. Частота атермического зародышеобразования имеет следующий вид [248]:

$$J_A = N(3n_* / \Delta T) \dot{T} \exp(-W / kT). \quad (2.9)$$

При нагревании аморфного образца действие механизма атермической нуклеации должно приводить к некоторому уменьшению результирующей частоты зародышеобразования по сравнению с

рассчитываемой через вероятность преодоления энергетического барьера флуктуационным путем.

Уравнение зависимости закристаллизовавшейся доли объема образца от температуры при нагревании с постоянной скоростью $\dot{T} = dT / dt$ получается из формулы (2.7) заменой t / τ_0 на характерную масштабную величину относительного времени неизотермического процесса θ [5, 249]:

$$\theta = \int_0^T \frac{dT'}{\dot{T} \tau_0(T')}, \quad (2.10)$$

$$x(T) = 1 - \exp \left[-\frac{\pi}{3} J_0 u^3 \tau_0^4 \theta^4 \psi(\theta) \right]. \quad (2.11)$$

Кинетический коэффициент

$$\frac{\pi}{3} J_0 u^3 \tau_0^4 = K \quad (2.12)$$

не зависит от энергии активации E и слабо зависит от температуры по сравнению с $J_0(T)$, $u(T)$ и $\tau_0(T)$.

При выводе соотношение (2.10) в работе [249] неизотермический процесс рассматривался как последовательность малых скачков температуры и изотермических выдержек. Предполагалось, что изменение температуры само по себе не вызывает событий появления критических зародышей, т. е. не принималось во внимание действие атермического зародышеобразования. Поэтому вырождение (2.10) можно применять, если выполняется условие

$$J_A / J_0 = 6 \dot{T} \tau_0 / z \Delta T n_* \ll 1. \quad (2.13)$$

Скорость процесса кристаллизации определяется не только гомогенными, но и гетерогенными и готовыми (сверхкритическими) центрами. Последние могут образоваться в аморфном образце в процессе его приготовления. Концентрация мест, на которых в аморфном образце возникают гетерогенные центры, уменьшается при нагревании, во-первых, ввиду «расхода» на образование гетерогенных зародышей, во-вторых, вследствие увеличения радиуса и работы образования критического зародыша с повышением температуры.

Рассмотрим случай максимального проявления гетерогенного зародышеобразования, когда концентрация активных примесей не уменьшается, а работа образования гетерогенного зародыша равна нулю. При этом потенциальные гетерогенные центры заменяются готовыми, сверхкритическими. Условие кристаллизации образца в основном на гомогенных зародышах получим из сравнения вклада в процесс кристаллизации гомогенных и готовых центров, объемная концентрация которых в образце равна n . Это условие имеет вид

$$n < \left(\frac{\pi x}{3} \right)^{1/4} \left(\frac{J_0}{u} \right)^{3/4}. \quad (2.14)$$

Следовательно, для изучения кинетики кристаллизации аморфных образцов на гомогенных зародышах более подходят вещества, в интервале температур опыта имеющие большую величину J_0 / u .

Чтобы предотвратить саморазогрев растущих готовых центров и сделать возможным проявление гомогенного зародышеобразования, необходимо проводить эксперимент в условиях, обеспечивающих хороший отвод тепла от образца.

Кривая температурной зависимости скорости роста кристаллов, определяемой выражением (2.6), имеет форму купола. В области низких температур $du / dT > 0$, поэтому в отличие от случая небольших

переохлаждений, выделение теплоты кристаллизации не тормозит процесс роста. Если тепловыделение обгоняет тепловую релаксацию, то рост кристалла самоускоряется взрывообразно.

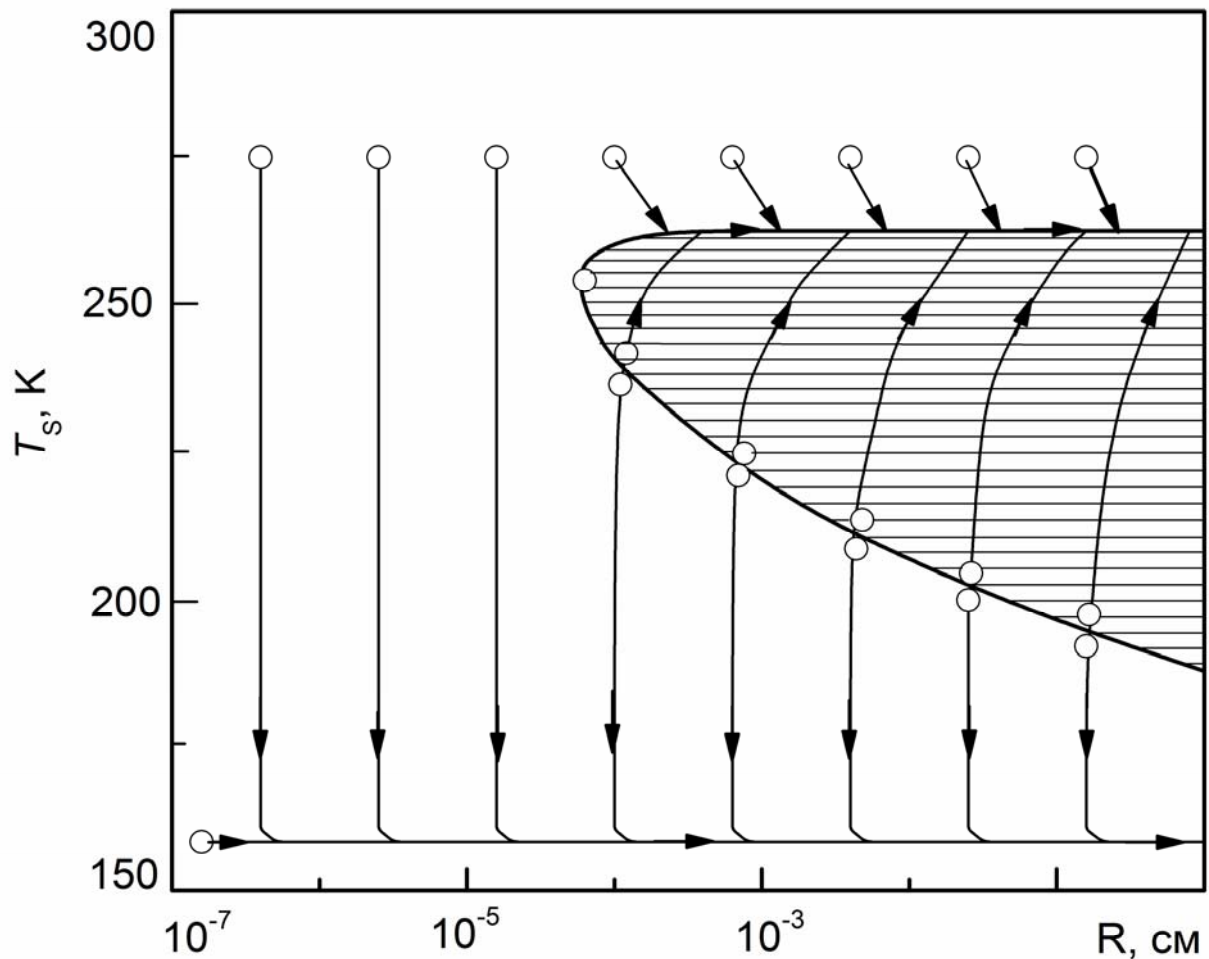


Рис. 2.1. Зависимость температуры фронта кристаллизации от размера кристаллика, растущего в аморфном слое воды, $T_\infty = 155$ К. Заштрихована область горячих центров кристаллизации. Кругами показаны различные начальные условия.

Тепловой режим роста кристаллов в аморфных слоях проанализирован в работах [250, 251]. Здесь ограничимся рассмотрением теплового режима роста центров кристаллизации малых размеров. Температурное поле $T(r, t)$, создаваемое растущим центром кристаллизации радиуса $R(t)$, описывается уравнением теплопроводности

$$\frac{1}{a} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r}, \quad (2.15)$$

которое следует дополнить условием теплового баланса на фронте кристаллизации. Если принять для простоты, что значение теплопроводности, температуропроводности, теплоемкости и плотности мало отличаются в обеих фазах, а температура внутри кристаллика равна температуре его поверхности T_s , то условие теплового баланса запишется в следующем виде:

$$\frac{R}{3} \frac{\partial T_s}{\partial R} u - a \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R+0} = u T_q, \quad (2.16)$$

где a – температуропроводность; $T_q = q / c$; q – удельная теплота кристаллизации; c – теплоемкость; $u = dR / dt$ – скорость роста кристалла.

Методы решения уравнения теплопроводности применительно к вопросам кристаллизации (задачи Стефана) подробно разобраны в [252]. Автомодельное решение уравнения (2.15), удовлетворяющее условию (2.16) и граничным условиям $(\partial T / \partial r)_{r \rightarrow \infty} = 0$, $T(\infty, t) = T_\infty$, приводит к следующему выражению для температуры фронта кристаллизации:

$$T_s = T_\infty + \left(T_q - \frac{R}{3} \frac{\partial T_s}{\partial R} \right) \frac{uR}{a} \left[1 + \frac{uR}{a} \text{Ei} \left(-\frac{uR}{a} \right) \exp \left(-\frac{uR}{a} \right) \right]. \quad (2.17)$$

Схематически соотношение между радиусом растущего кристалла и температурой его поверхности при заданной температуре аморфной матрицы показано на рис. 2.1. Маленькие кристаллы растут при температуре аморфной матрицы до тех пор, пока не достигнут размера R_* . После этого

происходит резкий разогрев кристалла и увеличение скорости его роста – превращение в «горячий» центр кристаллизации. Если тепловой эффект кристаллизации T_q больше начального переохлаждения $\Delta T = T_0 - T_\infty$, то в процессе роста кристалла температура на его поверхности $T_s \rightarrow T_0$. Если же $T_q < \Delta T$, то асимптотическое значение $T_s = T_\infty + T_q$.

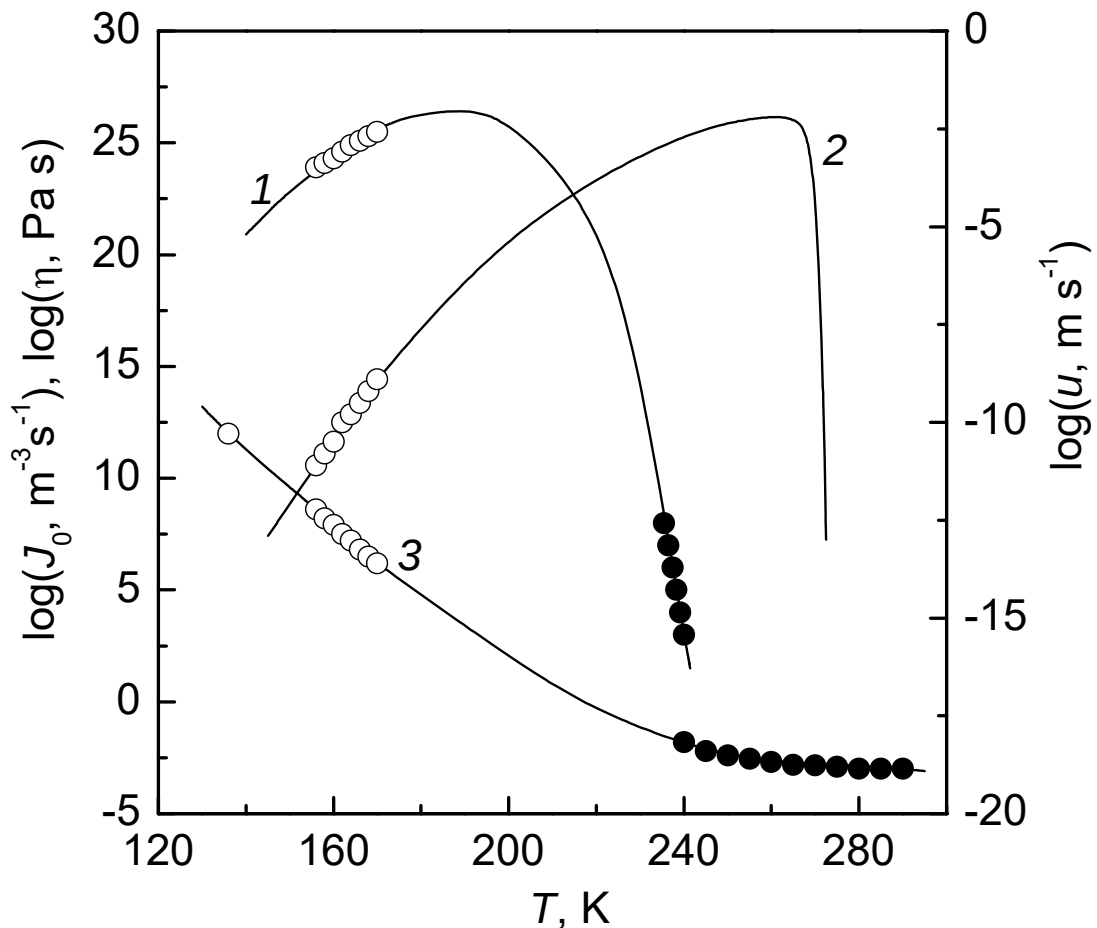


Рис. 2.2. Температурная зависимость стационарной частоты зародышеобразования (1), скорости роста кристалла (2) и вязкости (3) в переохлажденной воде.

Горячий центр кристаллизации в аморфном слое может возникнуть в результате внешнего воздействия, вызывающего местный нагрев образца. Не исключено появление горячего центра в результате возникновения в кристаллизующемся образце локально высокой концентрации флуктуационных кристаллических центров. Взаимодействие тепловых полей

растущих центров приведет к разогреву кристалликов и появлению горячего центра. Так как тепловое поле растущего кристаллика распространяется на расстояние, примерно равное его радиусу, то интенсивное взаимодействие тепловых полей отдельных центров кристаллизации начнется, когда растущие кристаллы займут примерно десятую долю объема всего образца.

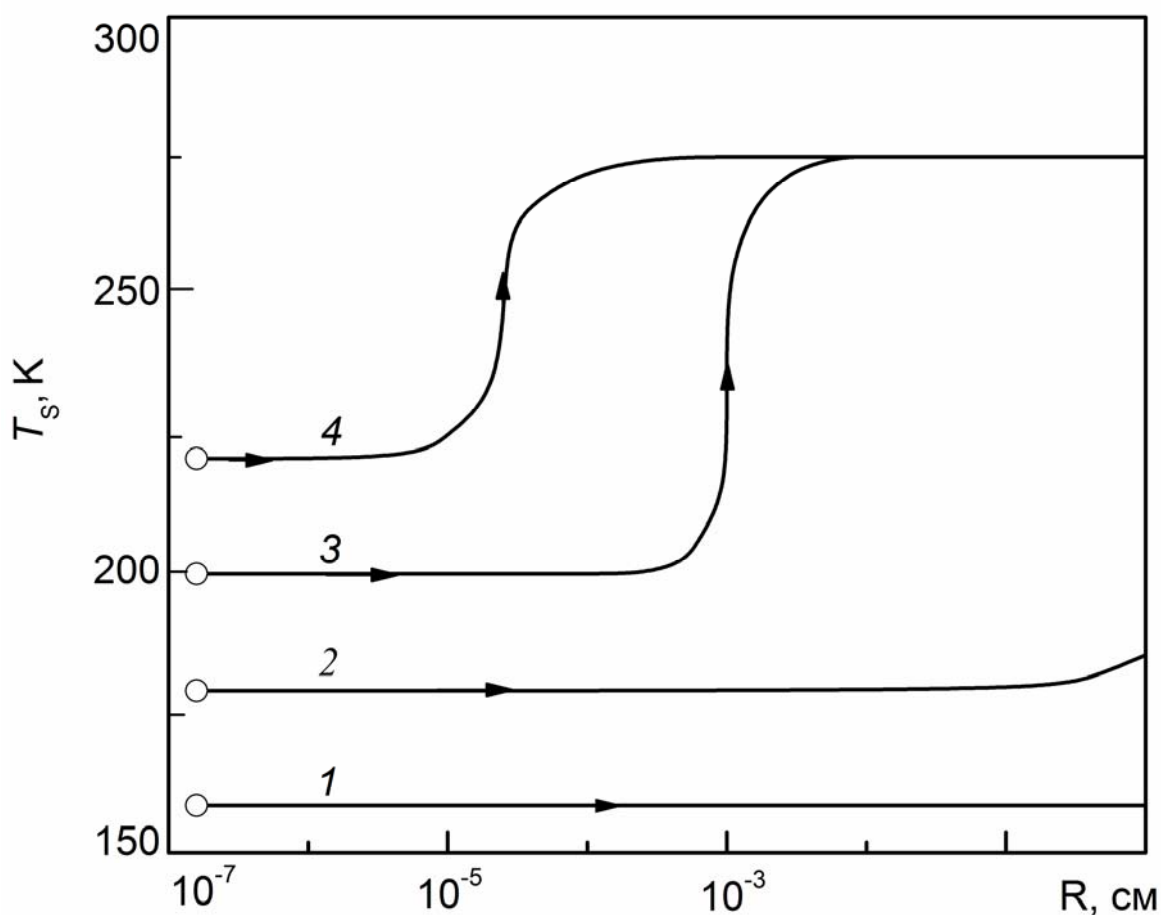


Рис. 2.3. Изменение температуры на поверхности кристаллика в процессе его роста в аморфной воде при разных значениях T_{∞} : 1 – 160; 2 – 180; 3 – 200; 4 – 220 K.

Используя температурную зависимость скорости роста кристалла в переохлажденной воде (см. рис. 2.2) можно рассчитать изменение температуры на фронте растущего кристалла. В расчетах приняты значения $T_q = 100$ K [253] и $a = 10^{-7}$ м²/с. Результаты показаны на рис. 2.1 и 2.3. Минимально возможный размер горячего центра кристаллизации в

аморфных слоях воды равен примерно 10^{-6} м. Следовательно, в опытах с аморфными слоями воды толщиной 0.05–3 мм при температурах $T_{\infty} = 160–170\text{K}$ горячие центры кристаллизации образуются, по-видимому, в результате взаимодействия тепловых полей в местах повышенной локальной концентрации флуктуационно возникающих центров. Процесс самопроизвольного перехода растущего холодного центра в горячий требует гораздо большего времени и поэтому при указанных температурах менее вероятен.

2.1.2 Экспериментальное исследование аморфного льда.

Аморфный лед получали в вакуумном криостате осаждением молекулярных пучков на охлаждаемую жидким азотом медную подложку. В камере криостата поддерживался вакуум не хуже 10^{-5} mm Hg. Исследуемые образцы, приготовленные при температуре жидкого азота со скоростью осаждения 200 мкм/ч, имели толщину 100–200 мкм, диаметр – 5 мм. Скорость осаждения определялась интенсивностью молекулярного пучка и его начальной температурой $T \sim 280–290\text{ K}$. В опытах использовалась дважды дистиллированная вода. Для исследования кинетики кристаллизации использовался метод дифференциального термического анализа. Опыты проводились в режиме непрерывного нагрева с постоянной скоростью в диапазоне 0.03–1 К/с. Температура образца измерялась медь-константановой термопарой с точностью $\pm 0.5\text{ K}$. Чувствительность метода составляла $\sim 0.05\text{ K}$. При кристаллизации образца наблюдалось резкое выделение тепла, которое регистрировалось дифференциальной термопарой. На рис. 2.4 показаны типичные термограммы кристаллизации аморфного льда при скоростях нагрева 0.05 К/с и 1 К/с. Воспроизводимость сигнала кристаллизации по температуре составляла $\pm 0.5\text{ K}$. Положение тепловых сигналов кристаллизации на температурной шкале не зависело от скорости осаждения образца и определялось только скоростью изменения

температуры. Увеличение скорости нагревания конденсата приводило к смещению сигнала тепловыделения в сторону высоких температур.

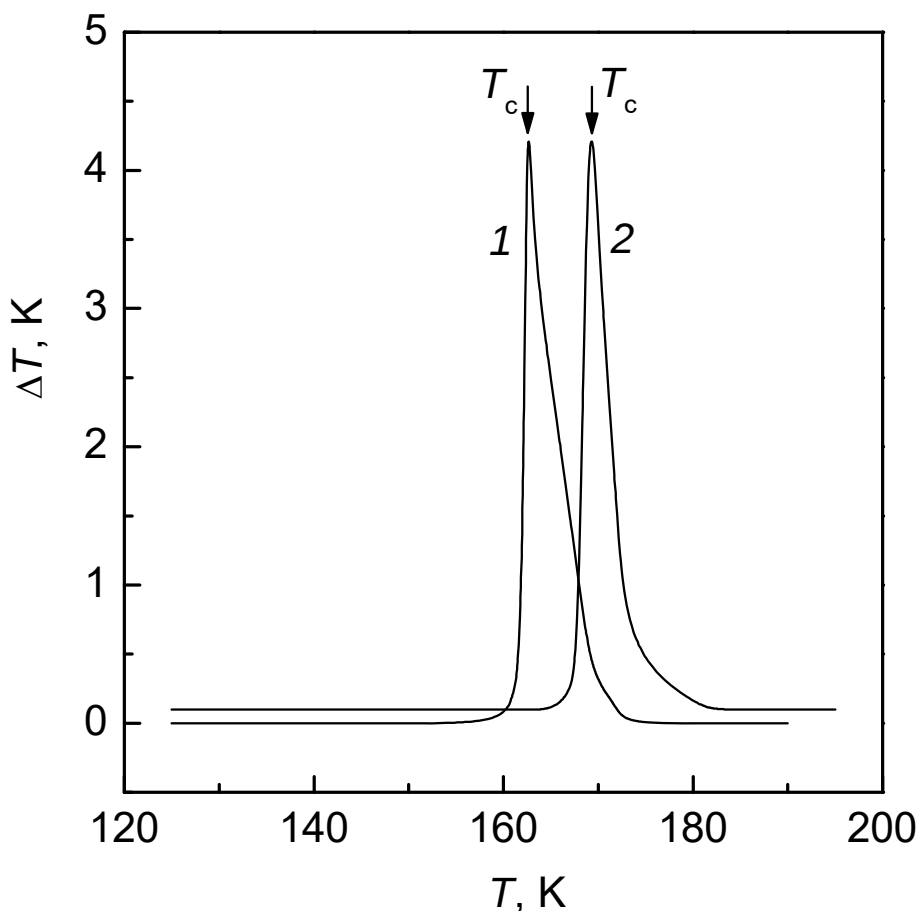


Рис. 2.4. Показания дифференциальной термопары при кристаллизации аморфного конденсата воды при нагревании со скоростью 0.05 K/c (1) и 1 K/c (2).

Если образцы получали при температурах, не превышающих 130 K, то термограммы кристаллизации не отличались друг от друга. На термограммах образцов, полученных при более высоких температурах, было видно, что тепловыделение происходило менее интенсивно и заканчивалось раньше. Такую пороговую зависимость характера кристаллизации от температуры подложки при осаждении образца можно объяснить присутствием в образцах готовых центров кристаллизации. При высоких температурах осаждения получается более высокая концентрация готовых центров, и кристаллизация

идет в основном за счет их роста. С понижением температуры подложки концентрация готовых центров уменьшается и, когда она становится меньше некоторой определенной величины (см. (2.14)), кристаллизация идет в основном на гомогенных зародышах. У таких образцов температура кристаллизации хорошо воспроизводилась и зависела только от скорости нагревания образца.

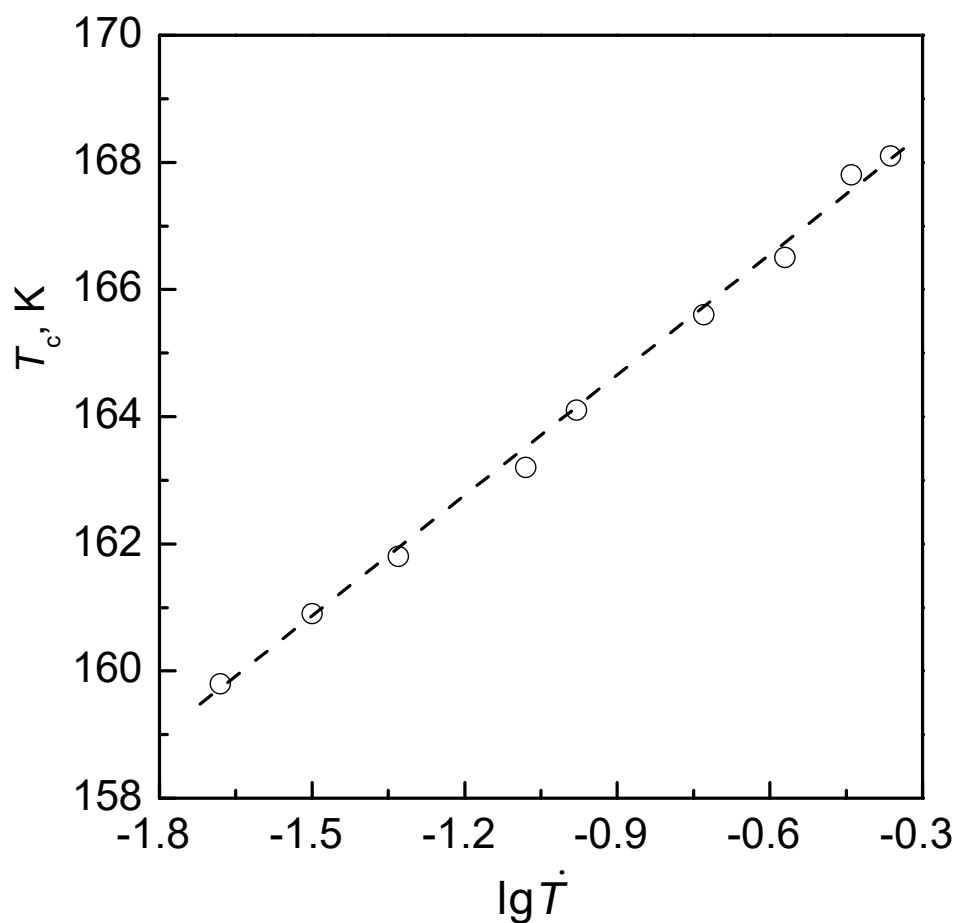


Рис. 2.5. Зависимость температуры кристаллизации аморфных конденсатов воды от скорости нагревания.

Результаты измерения температуры кристаллизации аморфных конденсатов воды при разных скоростях нагревания показаны на рис. 2.5. Каждая точка на графике соответствует положению экзотермического пика при заданной скорости нагревания образца. Из рисунка следует, что

зависимость $1/T_c$ от логарифма скорости нагревания линейна в пределах погрешности определения точки превращения.

Полученная зависимость позволяет рассчитать свойства, характеризующие кинетику кристаллизации аморфного слоя воды. По известным термодинамическим параметрам воды оценивали значение кинетического коэффициента массовой кристаллизации K (см. (2.12)). В исследованном интервале температур кристаллизации $K=630$. При известных x и K из соотношения (2.11) определяли значение θ (см. (2.10)). После этого, зная из эксперимента соотношение между скоростью нагревания $\dot{T}$ и температурой кристаллизации T_c некоторой доли объема образца, соответствующей резкому увеличению скорости кристаллизации (в нашем случае принималось $x=0.1$), из выражения (2.11) находили температурную зависимость времени запаздывания $\tau_0(T)$. Из последней определяли энергию активации $E(T)$ и затем рассчитывали вязкость $\eta(T)$, стационарную частоту зародышеобразования $J_0(T)$ и скорость роста кристаллов $u(T)$. Значение величины поверхностного натяжения σ на границе кристалл-жидкость, входящее в выражение (2.5) для работы образования критического зародыша, взято из работы [254]. Для расчета вязкости использовалась формула Аррениуса

$$\eta(T) = \eta_0 \exp(E/kT). \quad (2.18)$$

Предэкспоненциальный множитель η_0 в (2.18) определялся из экспериментальных данных для вязкости воды вблизи температуры плавления [255]. Результаты расчетов приведены на рис. 2.2. Сплошными линиями показаны рассчитанные значения $J_0(T)$, $u(T)$ и $\eta(T)$. Точки на графике соответствуют экспериментальным данным. Светлыми кружками показаны экспериментальные данные, полученные в настоящей работе из опытов по кинетике кристаллизации аморфных слоев. На кривой для

вязкости приведена также точка, соответствующая критерию Таммана для стеклования ($\eta_g = 10^{12}$ Па·с), при температуре $T_g = 138$ К, которая была найдена из опытов по изучению поведения диэлектрических свойств конденсатов воды при нагревании [6, 8, 254]. Близость экспериментального значения T_g и рассчитанного из данных по изучению кинетики кристаллизации свидетельствует о том, что в проведенном исследовании кристаллизация происходила преимущественно на гомогенных центрах. Темными кружками на высокотемпературных участках кривых показаны данные работы [255] и справочника [256] для вязкости воды в переохлажденном и стабильном состоянии соответственно, а также данные работы [254] для стационарной частоты зародышеобразования в переохлажденных каплях воды. Согласие рассчитанных и экспериментальных данных указывает на то, что теория гомогенной нуклеации хорошо описывает результаты опытов как по кристаллизации переохлажденных капель воды, так и по кристаллизации аморфных низкотемпературных конденсатов.

Выводы по главе 2.1.

Рассмотрен способ получения и исследования аморфного льда осаждением тонких пленок на охлаждаемую жидким азотом подложку.

Глава 2.2 Общие сведения о газовых гидратах и способах их получения

Как отмечалось в начале этой части, аморфная вода низкой плотности может содержать большое количество пустот в объеме образца. Если эти пустоты заполнить газом, то при отжиге могут образовываться газовые гидраты из аморфной воды. В экспериментальных исследованиях, проведенных в Институте теплофизики УрО РАН, было показано, что при неравновесной низкотемпературной конденсации молекулярных пучков водных смесей возможно образование газовых гидратов. Исследование способов получения устойчивости газовых гидратов, в частности газогидратов компонентов природного газа и водорода является актуальной проблемой энергетики для совершенствование технологии хранения и транспортировки энергоносителей.

2.2.1. Строение газовых гидратов

Газовые гидраты известны еще с 1811 г., когда Х. Дэви [257] впервые получил гидрат хлора, насыщая им воду при температуре 0°C. Р. Дэ Форкран и П. Вилляр обнаружили гидраты многих газов, в том числе CH_4 и He [258-260]. Название клатраты (лат. «clathratus» - помещенный в клетку) было дано в 1948 г. Г. М. Пауэллом [261].

Гидраты природного газа - это природные газовые ресурсы, которые оставались стабильными в течение миллионов лет, были найдены в 1960-х годах [262-264]. Эти льдоподобные твердые соединения, содержащие углеводороды, присутствуют на морском дне и в вечной мерзлоте. Ресурсы гидратов газа имеют более разнообразное распределение географически и существуют в гораздо большем объеме, чем совместные традиционные и нетрадиционные источники углеводородов, что подпитывает интерес к газовым гидратам по всему миру. Считается, что в газогидратных образованиях содержится от $2,0 \cdot 10^{14} \text{ м}^3$ до $1,2 \cdot 10^{17} \text{ м}^3$ метана [45], сравнительно большое количество по сравнению с $1,5 \cdot 10^{14} \text{ м}^3$ метана,

который, по оценкам, существует в условных запасах газа [46]. Хотя гидрат природного газа содержит огромные запасы энергии, добыча оказалась чрезвычайно сложной и еще не полностью реализована [47].

За последние 20 лет в исследовательских публикациях произошел значительный рост. На сегодня публикуют работы по исследованию газовых гидратов 82 страны, причем основная часть (>50%) этих работ из трех ведущих стран: США, Китая и Японии.

Химическая структура и стабильность гидратов природного газа были относительно хорошо исследованы. Газовые гидраты образуются при определенных наборах условий: высокого давления и низкой температуры, за пределами которых газ и вода обычно существуют в отдельных фазах. В настоящее время известно больше полутора десятка клатратных каркасов [265], из них наиболее часто встречающиеся три это - кубическая структура I (КС-I), кубическая структура II (КС-II) и гексагональная структура (ГС-III) [45, 266-268]. Размеры, давление и температура, а также химическая природа молекул газа определяют, какая структура гидратов образуется [45]. В таблице 2.1. приведены клатратные каркасы с примерами гостевых молекул и формулами элементарных ячеек [41].

Таблица 2.1 – Водные клатратные каркасы, найденные среди газовых гидратов [41].

Тип, пространственная группа	Параметры ячейки a , с (Å), плотность полого каркаса ρ , г/см ³	Формула элементарной ячейки	Гидратное число h	Примеры гостевых молекул
Кубическая I КС-I Pm3n	$a = 12,0$ $\rho = 0,796$	$6T \cdot 2D \cdot 46H_2O$	$7\frac{2}{3}$ $5\frac{3}{4}$	цикло- C_3H_6 CH_4 , Xe, H_2S
Кубическая II КС-II Fd3m	$a = 17,1$ $\rho = 0,812$	$8H \cdot 16D \cdot 136H_2O$	17 $5\frac{2}{3}$	SF_6 , ТГФ, CCl_4 Ar, Kr
Гексагональная III (структура H) ГС-III P6/mmm	$a = 12,3$ $c = 10,2$ $\rho = 0,768$	$E \cdot 2D' \cdot 3D \cdot 34H_2O$	34	$CH_3C_6H_{11} + H_2S$
Тетрагональная I ТС-I P4 ₂ /mmn	$a = 23,5$ $c = 12,3$ $\rho = 0,757$	$4P \cdot 16T \cdot 10D \cdot 172H_2O$	8,6	Br_2

Из молекул воды можно строить рыхлые и близкие по энергии структуры благодаря тетраэдрической координации и гибкости H -связи по длине и по углу. У наиболее устойчивой структуры – Ih (обычный лед), все длины связей и углы между ними практически одинаковы и равны 2,76 Å и 109,5° соответственно. Но, несмотря на очень низкий для твердого тела коэффициент упаковки, полости в этой структуре невелики и могут включать в себя лишь такие малые молекулы, как H_2 и He . Еще ряд структур может образоваться при небольших искажениях длины H -связей и углов между ними: более плотные, чем лед Ih (льды высокого давления) и более рыхлые (клатратные каркасы). Эти каркасные структуры в большинстве своем имеют полиэдрическое строение. Самым выгодным полиэдром является пентагондодекаэдр, так как угол между его H -связями (108°) мало отличается от тетраэдрического и даже ближе к валентному углу в 104,5°, характерному для молекул воды в свободном состоянии. Тем не менее, в клатратных каркасах D -полость, из-за наличия в ней оси пятого порядка, вынуждена сочетаться с энергетически менее выгодными полостями. Наиболее часто встречаются 14- и 16-гранные полости, реже – 15- и 20-гранники с 12 пентагональными и 2,3,4,8 гексагональными гранями соответственно. Эти полости часто условно называют большими, в отличие от додекаэдра и D' -полости, называемых малыми (таблица 2.2, рисунок 2.6).

Таблица 2.2 – Типы полостей-полиэдров, встречающихся в водных клатратных каркасах [41].

Полость	<i>D</i> (12- эдp)	<i>T</i> (14- эдp)	<i>P</i> (15- эдp)	<i>H</i> (16- эдp)	<i>E</i> (20- эдp)
Число вершин	20	24	26	28	36
Число ребер	30	36	39	42	54
Число граней	12 (5^{12})	14 ($5^{12}6^2$)	15 ($5^{12}6^3$)	16 ($5^{12}6^4$)	20 ($5^{12}6^8$)
Свободные диаметры полостей, Å	5,2	5,32 6,4	6,1 7	6,6	9,6 7,3
Объем многогранника, Å ³	168	230	260	290	-

Обозначение $5^{12}6^2$ и им подобные расшифровываются так: 14-эдp имеет 12 пентагональных и 2 гексагональные грани.

Структурный фрагмент *KC-I* на примере гидрата метана изображен на рисунке 2.7.

Колонки из спаренных по гексагонам *T*-полостей расположены параллельно ребрам куба, соединяясь между собой плотнейшим образом пентагональными гранями. Оставшееся пространство между колонками представляет собой пентагондодекаэдрическую *D*-полость. Таким образом, в *KC-I* только два типа полостей: большие *T*- и малые *D*-полости в соотношении 3 : 1. Центральный додекаэдр развернут на 90° по отношению к додекаэдрам в вершинах. Гидратное число (стехиометрию) при полной занятости одним гостем *X* всех полостей (2.19), а так же только больших полостей (2.20) легко получить из формулы элементарной ячейки (отношение числа молекул воды к общему числу полостей, занятых одним гостем):

$$X \cdot 5 \frac{3}{4} H_2O, \quad (2.19)$$

$$X \cdot 7\frac{2}{3}H_2O \quad (2.20)$$

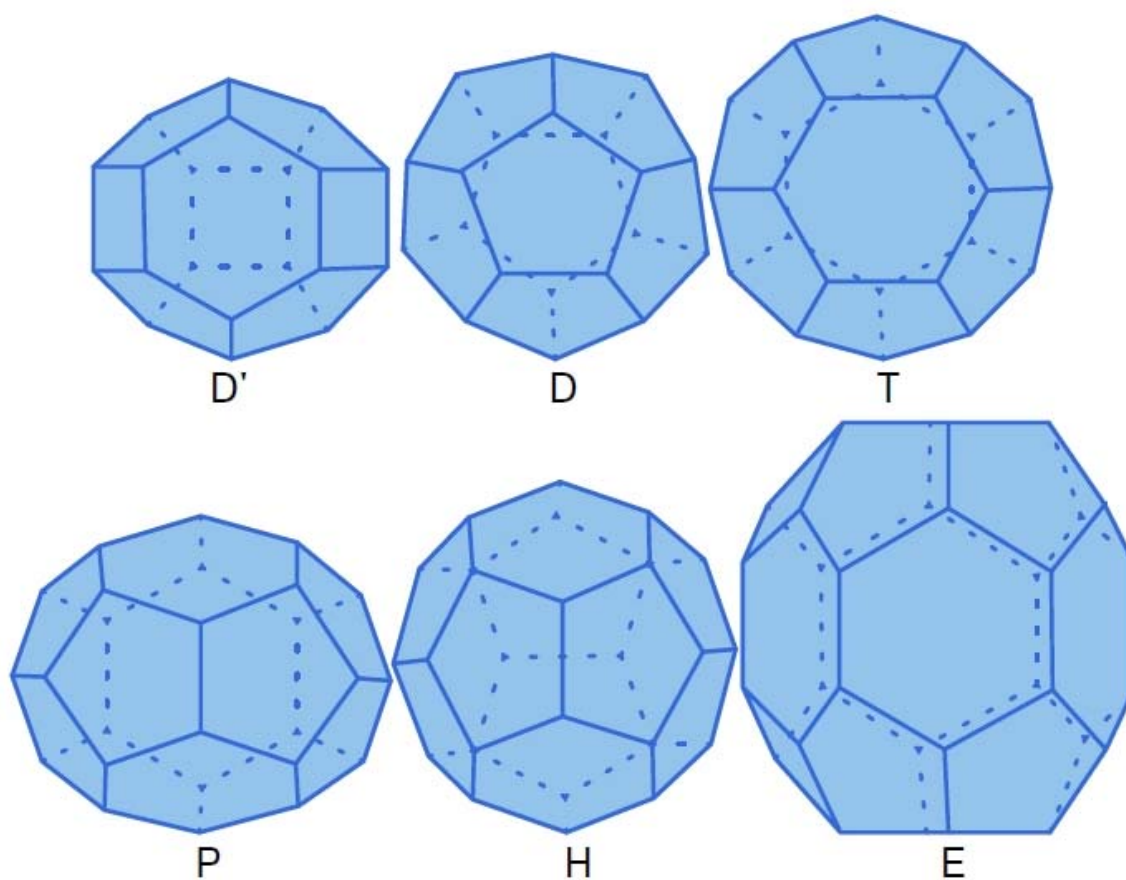


Рис. 2.6. Полости-многогранники в водных клатратных каркасах (в вершинах многогранников расположены центры атомов кислорода, ребро является водородной связью) [41].

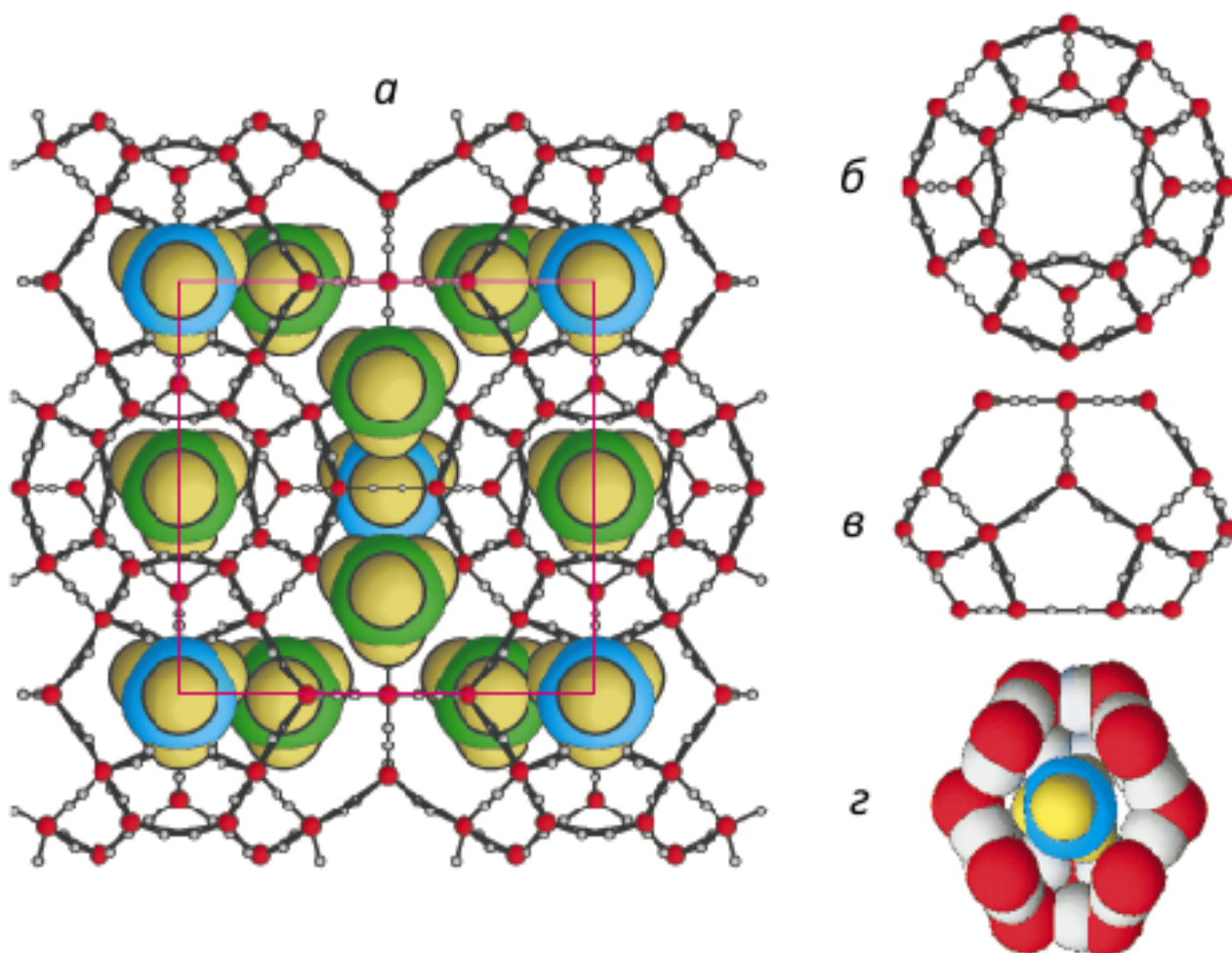


Рис. 2.7. Структурный фрагмент КС-I гидрата метана а) структурный фрагмент КС-I с молекулами метана в D- и Т-полостях; б), в) Т-полость, г) D-полость с включенной молекулой метана в ван-дер-ваальсовых очертаниях хозяйской и гостевой подсистем [41].

Приблизительно в такой последовательности можно описать и остальные водные клатраты [265].

У газовых гидратов отсутствует химическая связь, так как при их образовании не происходит пространственного перераспределения электронной плотности в молекуле и спаривания валентных электронов. Силы Ван-дер-Ваальса очень малы, но благодаря их росту по мере сближения молекул энергия связи в клатратной молекуле равна около 20 – 40 кДж/моль. Отличие кристаллических решеток газового гидрата от льда заключается в том, что без наличия молекул «гостя», в виду ее термодинамической

нестабильности, кристаллическая решетка газового гидрата не может существовать. Кроме того, хотя лед и образует ажурную решетку гексагональной структуры, однако образуемые им полости канального вида небольшого размера могут вместить только маленькие молекулы газа типа водорода и гелия. В тоже время величины многих физических параметров (теплоемкость, плотность, модули Пуассона и Юнга) гидратов и гексагонального льда близки между собой [258]. Различия наблюдаются только по некоторым свойствам, таким как коэффициенты электро- и теплопроводности, линейного термического расширения и статические диэлектрические постоянные.

2.2.2. Газовые гидраты в природе и методы их добычи

Образование газовых гидратов в природе. Существует два основных источника природных углеводородных газов, которые образуют гидраты природного газа - биогенные и термогенные. Биогенные природные газы образуются из CH_4 -генерирующих микробов (метаногенов), которые могут характеризоваться высокой степенью чистоты метана [269-271]. С другой стороны, термогенные природные газы образуются из разложения органического вещества ископаемого происхождения. Помимо метана в качестве основного компонента также присутствуют углеводороды с более длинной цепью, такие как этан и пропан, в термогенных природных газах [270, 272]. Возникновение гидратов требует достаточного количества природного газа, наличия воды и естественных условий в пределах границы гидратной фазы [45, 273-276].

Сравнивая геотермальные градиенты вечной мерзлоты и моря с кривой равновесия гидратов природного газа, на рис. 2.8, 2.9 показана зона устойчивости гидратов, иллюстрирующая приблизительную оценку областей, в которых может образовываться газовый гидрат. Несколько факторов, влияющих на точность этого анализа:

1. Метан, этан и пропан образуют различные гидратные структуры и стабильны при различных условиях. Из-за разницы в молекулярном размере пропан образует КС-II гидрат, тогда как метан и этан образуют КС-I гидрат. Сообщалось, что в разных составах эти углеводородные смеси могут образовывать комбинацию структур, в зависимости от условий на месторождении [277]. Смесь метана и этана или пропана образует гидрат КС-II, который стабилен при более высоких температурах и более низких давлениях, чем чистый гидрат метана, как показано на рис. 2.8, 2.9. Из-за более высокой стабильности смешанные гидраты могут существовать на больших глубинах, чем предсказанные зоны стабильности чистого гидрата метана. Хотя наиболее часто встречаются гидраты КС-I и КС-II, ГС-III также существуют в определенных местах, таких как побережье острова Ванкувер в Канаде [278].

2. Устойчивость гидратов зависит от местных свойств осадочных пород, таких как тип пористости, проницаемость отложений, размер пор и соленость воды [279-283];

3. Геотермальный градиент и гидротермальный градиент варьируются в зависимости от их местоположения и сезонности [284, 285].

Методы добычи газа из природных гидратов. Гидраты газа принципиально отличаются от других нетрадиционных источников природного газа. Молекулы газа в гидратном резервуаре захватываются внутрь полостей, образованных молекулами воды силами Ван-дер-Ваальса на молекулярном уровне [287]. Поэтому, помимо создания трубопроводов для газового потока, методы добычи метана из газовых гидратов включают диссоциацию гидратов природного газа на месторождении. Три наиболее часто предлагаемые и изучаемые методы диссоциации гидрата метана - термическая стимуляция (нагревание), разгерметизация (сброс давления) и инъекция ингибитора. Методы термической стимуляции и разгерметизации изменяют местные условия Р-Т, так что гидрат метана диссоциирует на воду и газ; тогда как метод введения химического ингибитора подразумевает

введение вещества, которое может изменять фазовую границу гидратной системы, так что гидрат диссоциирует на месторождении.

Permafrost condition and hydrate stability zone

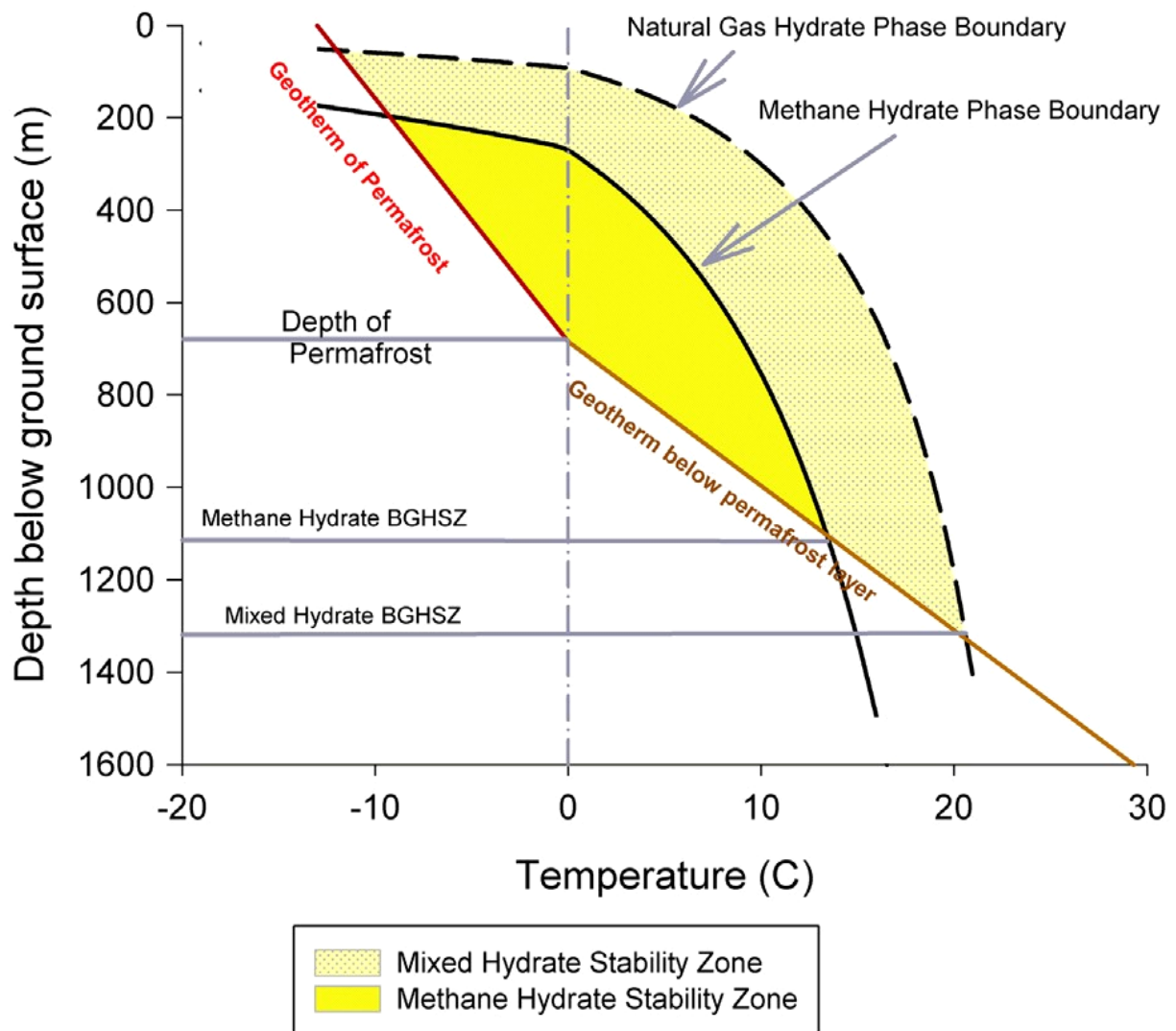


Рис. 2.8. Зона устойчивости гидратов в природе. Образование гидратов в вечной мерзлоте [286].

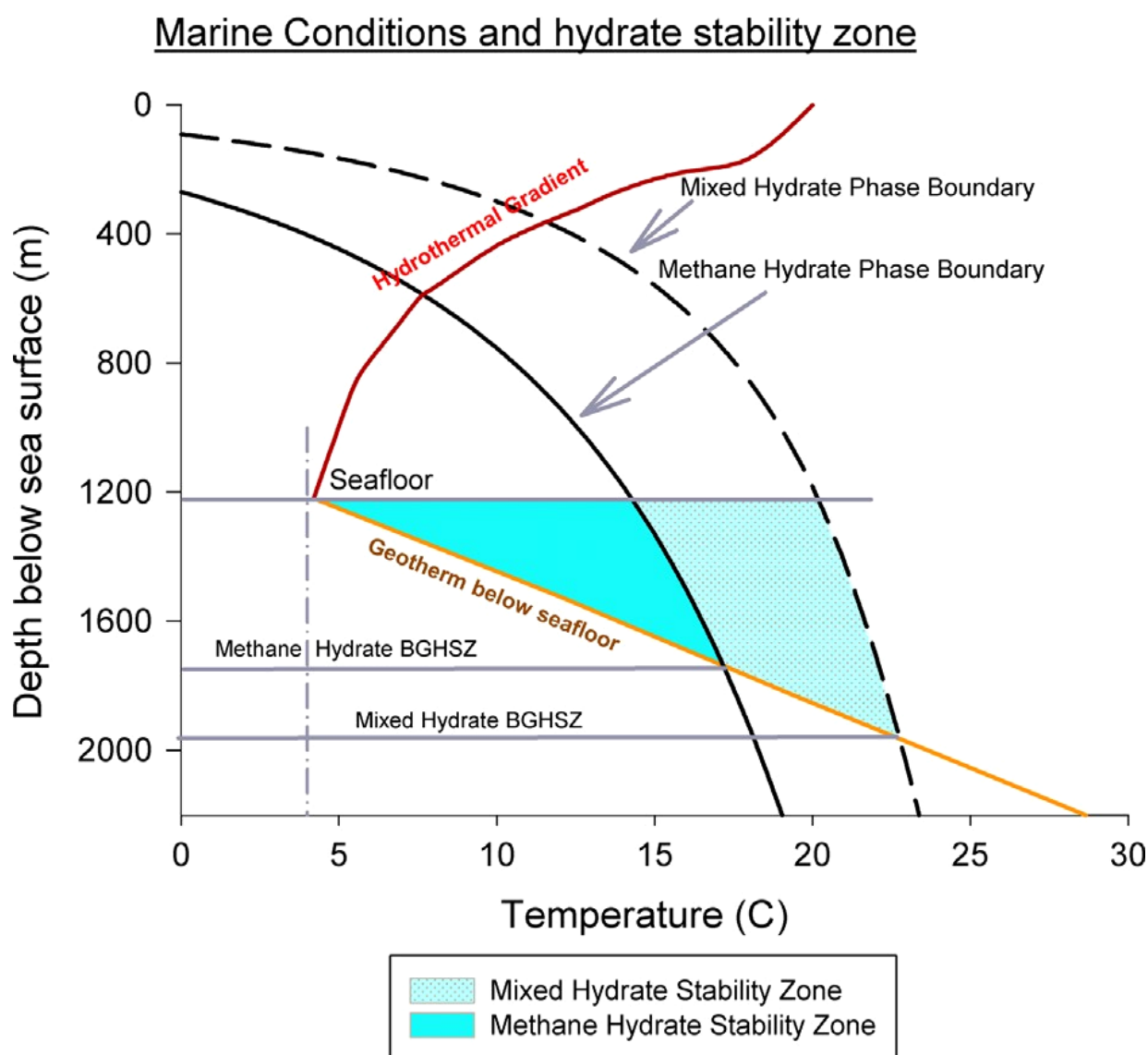


Рис. 2.9. Зона устойчивости гидратов в природе. Образование гидратов в морской воде [286].

2.2.3. Явление самоконсервации.

Когда гидрат разлагается при температурах ниже точки замерзания воды ($<273,2\text{ K}$), но за пределами линии равновесия наблюдается неожиданно медленная скорость диссоциации. Это явление называется в литературе "самоконсервацией" [288-290]. Наиболее популярное объяснение состоит в том, что эндотермическая теплота диссоциации заставляет высвободившуюся воду образовывать тонкую корку льда на поверхности гидрата, предотвращая

дальнейшую диссоциацию образца. Исследование явления самоконсервации для КС-I-гидратов метана, а также гидратов природного газа КС-II при 1 атм и температурах между 242 и 271 К [291, 292] показало, что менее чем 0,5% первоначально хранившегося газа было высвобождено за 24 часа. Это явление может потенциально затруднить метод термической стимуляции или сброса давления, если применяются ненадлежащие термодинамические условия, что актуально в местах вечной мерзлоты, где температура гидрата может быть ниже точки замерзания воды. В случае морских месторождений, где средняя температура составляет около 277,2 К, разгерметизация может вызывать локализованные зоны вблизи нижней границы, где температура может уменьшаться ниже точки замерзания воды, тем самым ограничивая выделение газа. С другой стороны, эффект самоконсервации может быть полезен при использовании гидратов для транспортировки и долговременного хранения природного газа [293, 294].

Бесспорно, что гидраты природного газа являются одним из крупнейших источников углерода на земле и является потенциальным источником чистой энергии на основе углеводородов для человечества в ближайшем будущем. Ожидается, что с учетом уникального географического распределения и огромного количества гидратов природного газа производство метана из гидратов природного газа будет оказывать гораздо большее влияние на глобальную экономику, чем воздействие сланцевого газа. Помимо добычи метана из огромного ресурса гидратов, имеется огромный потенциал консервации CO_2 в качестве гидратов в пористых отложениях в существующих месторождениях природного газа в качестве безопасного метода захоронения CO_2 .

Таким образом, мы кратко рассмотрели проблемы образования и добычи гидратов в природных условиях, а теперь рассмотрим способы получения гидратов в лабораторных и промышленных условиях.

2.2.4. Получение газовых гидратов

На сегодняшний день все известные и запатентованные методы получения газовых гидратов связаны с использованием высоких давлений и низких температур в условиях, близких к равновесным. Например, давление, соответствующее условиям образования гидрата метана при температурах, близких 0°C , составляет десятки бар, при комнатной температуре – сотни бар. Формирование гидратов при этом требует длительного и интенсивного перемешивания водно-газовой смеси. Полученный таким образом гидрат метана имеют рыхлую зернистую структуру, которая требует введения дополнительных поправок к результатам измерений при изучении его теплофизических свойств. При нормальном давлении он разлагается вблизи равновесной температуры диссоциации, равной $\sim 195\text{ K}$.

Фалабелла [295] изучал кинетику образования гидрата метана с помощью кристаллов льда в интервале температур 148-191K при давлениях 0,088 МПа–0,125 МПа. Исходя из наблюдаемой кинетики, оптимальное состояние гидратообразования метана составило 183 K и 0,125 МПа с конверсией около 80% гидрата при наибольшей скорости поглощения метана. Хванг с соавторами [296] исследовали образование гидратов метана, начиная с температуры 258,2K, постепенно увеличивая до 273,2 K и дальше. Они сообщили, что таяние льда оказывает способствует образованию гидратов метана, а не льда или объемной воды, при этом энергия, производимая при гидратообразовании, адсорбируется тающим льдом. Стерн и его коллеги сообщили о почти полной трансформации метастабильных ледяных зерен (диаметром 0,2 мм) при 250K в гидраты метана путем нагревания образца льда до температуры 290K при высоком давлении метана 25-30 МПа в течение примерно 8 ч с последующим охлаждением до 250K и последующей закалкой до 77K [297-299]. Ванг с соавторами [300] изучал кинетику образования гидрата метана из частиц дейтерированного льда в изотермических условиях (253, 263, 270 или 273K) при 6,9 МПа и неизотермических условиях в диапазоне от 263K до 280K со скоростью 1,4

К/ч при 10.3 МПа. Изотермический режим образования привел к превращению 42-71% льда в гидрат. Для объяснения механизма гидратообразования при изотермических условиях предложена модель сжимающегося ядра с диффузионно-контролируемым образованием гидратов из льда. С другой стороны, полная конверсия льда в гидраты была достигнута неизотермической процедурой (подтвержденная дифракцией нейтронов).

Дальнейшие исследования кинетики гидратообразования были проведены Кухс с соавторами [301] использовали гидрогенизированные и насыщенные дейтерием полидисперсные порошки льда в интервале температур 245-270К при давлении около 6 МПа и обнаружили две стадии роста гидрата метана из льда, которые включали начальную гидратную пленку, распространяющуюся по льду (стадия I), и фазу роста гидратной оболочки (стадия II), которая далее включала два этапа, т. е. реакцию клатрации на границе раздела газ/лед и диффузию газа через гидратный слой, окружающий сокращающиеся ледяные ядра. Чен с соавторами [302] сообщили о значительном стимулирующем влиянии этанола (небольшого объема около 2 мл) на скорость образования гидрата метана, из льда. Примерно 90% гидрата было получено за 10 ч, начиная с температуры 270,1К при давлении около 16,5 МПа. Более высокие скорости гидратообразования и повышение выхода гидрата метана наблюдались в исследованиях, проведенных при более низких скоростях ввода газа и более низких начальных температурах образцов льда. Кроме того, в данном исследовании было обнаружено влияние размера ледяных зерен, степени уплотнения и смешивания с песком при гидратообразовании. МакЛарен с соавторами [303] выявили, что метанол действует как катализатор, способствующий образованию гидрата метана во льду (увеличение на два порядка) при использовании в интервале концентраций 0,6-10 мас.% при 253К и 12,5 МПа.

Похожий каталитический эффект наблюдался в присутствии аммиака в диапазоне концентраций 0.3–2.7мас%. Кроме того, моделирование

выполненное МакЛареном с соавторами [303] показало, что метанол из поверхностного водного слоя медленно мигрирует в ледяную решетку, а газ метана преимущественно адсорбируется на поверхностном слое водного метанола. Это наблюдение было аналогично усилению образования гидрата метана в присутствии этанола, наблюдаемому Ченом [302].

Для интенсификации процесса гидратообразования предлагаются различные способы: подмешивание различных добавок [304], воздействие ударными волнами на водную среду, насыщенную газом [305], вибрационное [306], и ультразвуковое воздействие [307]. Например, образование гидрата в реакторе в условиях сжатия и охлаждения газожидкостной смеси ниже равновесной температуры образования гидрата. На смесь при этом воздействуют ударными волнами с повышением давления и с возникновением дробления капель сжиженного газа и газогидратных оболочек на поверхности жидких капель [308]. Этот способ применяют в газогидратных методах опреснения и очистки морской и минерализованной воды, однако практическая реализация связана с высокими энергетическими затратами и конструктивной сложностью технологического оборудования. Работы над этим методом как теоретические, так и экспериментальные начатые Донцовым в Новосибирске продолжаются, а в последнее время достигнуты существенные успехи в этой области [309-318].

Возможно получение газового гидрата при поступлении воды в реактор, заполненный газом, через сопла в распыленном виде. Для интенсификации гидратообразования используется ультразвуковой излучатель, который должен разрушать гидратные оболочки на поверхности крупных капель воды. Однако достаточно большие амплитуды давления невозможно получить из-за большой сжимаемости газожидкостной среды и сильного затухания излучения с увеличением расстояния от излучателя, что не позволяет обеспечить необходимое увеличение межфазной поверхности и количество центров зародышеобразования гидрата и, как следствие, высокую эффективность процесса.

Известен так же способ перевода природного и других газов в гидратное состояние с целью его хранения [319]. При хранении природного газа в емкостях в качестве водной гидратообразующей среды используется водный раствор поверхностно-активных веществ. Раствор выдерживают при давлении на 20-30% выше равновесного значения, соответствующего образованию гидрата при заданной температуре. Использование способа, как предполагается, приведет к увеличению массы хранимого газа на единицу объема емкости-хранилища и упрощению способа хранения. Однако низкая скорость образования гидратов при таких условиях не обеспечивает необходимую эффективность использования способа на практике.

Выводы по главе 2.2.

Рассмотрены методы получения газовых гидратов в лабораторных и промышленных условиях с целью транспортировки и хранения природного газа, а так же методы добычи природного газа из газогидратных месторождений, на сегодняшний день это интенсивно развивающаяся область науки и технологий, поэтому необходимо дальнейшее изучение данных соединений в лабораторных условиях с целью разработки новых способов получения газовых гидратов.

Глава 2.3. Гидраты компонентов природных газов, полученные методом низкотемпературной конденсацией молекулярных пучков

Данная глава направлена на исследование газовых гидратов, формирующихся с использованием предложенного в Институте теплофизики УрО РАН нового метода получения и исследования гидратов природного газа [320, 321]. Осаждением молекулярных пучков в вакууме на охлаждаемую жидким азотом поверхность удастся получить аморфные слои воды и водно-газовых смесей. Скорости охлаждения в таких условиях достигают десятков миллионов градусов в секунду. При низких температурах аморфное состояние этих веществ стабилизируется высокой вязкостью и малой величиной стационарной частоты зародышеобразования кристаллической фазы. Нагревание полученных конденсатов сопровождается их стеклованием (размягчением) и последующей спонтанной кристаллизацией. Экспериментальные исследования кинетики кристаллизации аморфных конденсатов однокомпонентных жидкостей, полученных в неравновесных условиях глубокой метастабильности, показали, что определяющую роль при фазовом превращении играет гомогенное зародышеобразование. Процесс кристаллизации в этом случае имеет спонтанный лавинообразный характер. Феноменологический подход, учитывающий влияние флуктуаций в метастабильной системе, позволяет удовлетворительно описывать экспериментальные данные [5, 6, 8, 38, 39, 249, 254].

2.3.1. Экспериментальная установка для получения и исследования гидратов природного газа полученных низкотемпературной конденсацией молекулярных пучков

На рис. 2.10 приведена схема экспериментальной установки по получению аморфных конденсатов воды и водно-газовых смесей. В вакуумной камере 1 при помощи паромасляного вакуумного поста ВУП-4

либо турбомолекулярного откачного поста IImvac CDK 281 UHV поддерживается давление не хуже 10^{-5} mm Hg. Датчик 7 закреплен на медной подложке 2, охлаждаемой жидким азотом 6. Откачка паров азота 6 позволяет понизить температуру подложки 2 до 65 K. Для получения образца 8 пары воды и газ по капиллярам 9 свободным потоком в вакууме, осаждаются на датчик. На капилляре, по которому подводился газ, был установлен регулятор массового расхода газа Bronkhorst EL-FLOW F-201CV, который позволял регулировать подачу в диапазоне от 0.1 mln/min до 5.5 mln/min. О расходе паров воды судили по количеству испарившейся со свободной поверхности капилляра воды. Маска 4 закрывает провода и позволяет образцу осаждаться только на измерительной части датчика, а экран 5 предотвращает излишний разлет молекулярных пучков в камеру. Условия осаждения двухкомпонентных конденсатов при фиксированных расходах воды и газа позволяет получать образцы постоянного состава и обеспечивает отвод теплоты конденсации. При скорости осаждения молекулярных пучков ~ 200 мкм/ч удалось получить аморфные образцы толщиной до 2 мм.

Для наблюдения за образцом использовался емкостный датчик (см. рис. 2.11), который закреплялся на подложке и позволял определять температуры стеклования и кристаллизации по изменению диэлектрических свойств образца при нагревании [322]. Метод исследования низкотемпературных аморфных конденсатов, основанный на измерении диэлектрических свойств при нагревании успешно зарекомендовал себя при изучении стеклования воды и водных растворов органических жидкостей. Датчик представлял собой пленочный конденсатор, изготовленный методом термического напыления. Обкладками конденсатора служили тонкие медные полоски (шириной 100 мкм, высотой 50 мкм), нанесенные на диэлектрическую пластинку с поверхностью 20×20 мм, толщиной 0.2 мм (рис. 2.11). Толщина осажденных образцов составляла 0.1-0.5мм. В опыте наблюдали изменение емкости датчика и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ образца, осажденного на поверхность конденсатора. Измерения

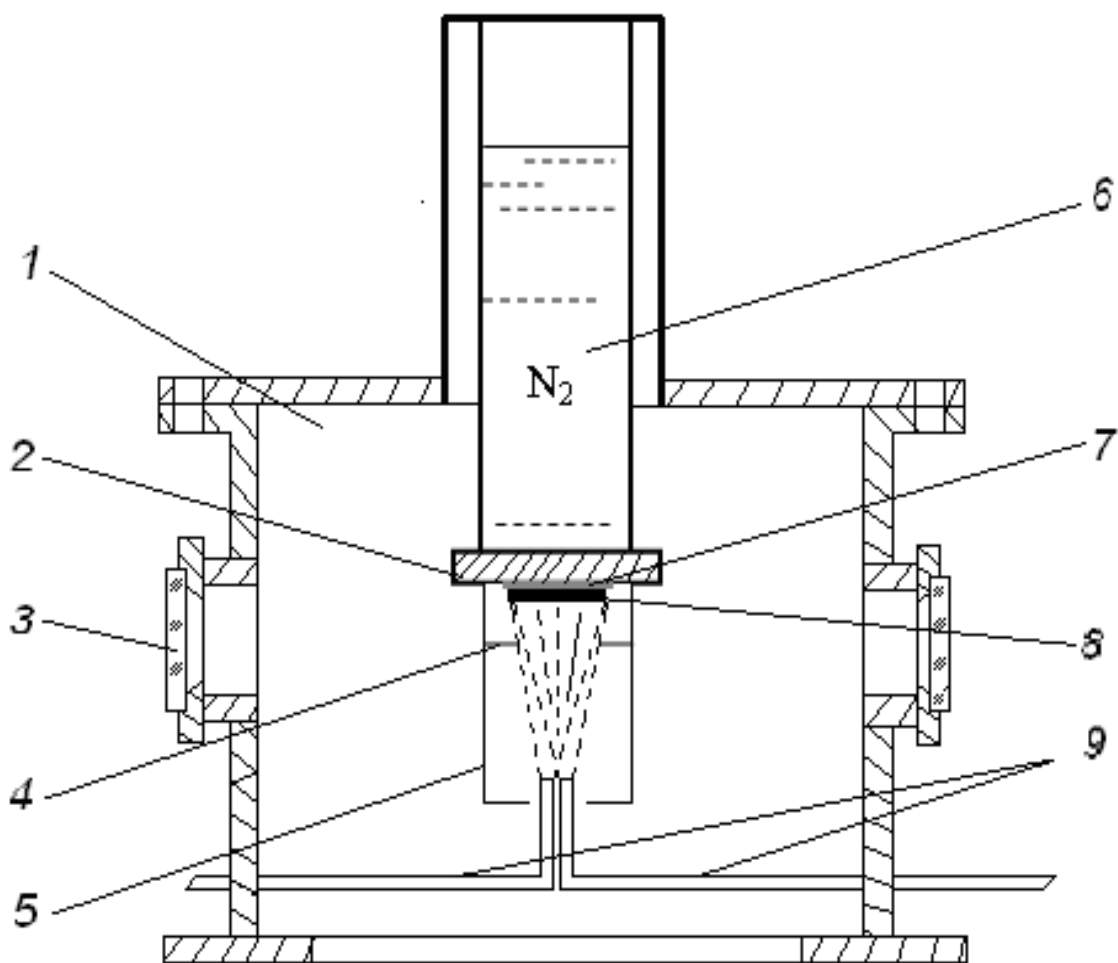


Рис. 2.10. Схема способа получения газового гидрата в вакуумном криостате. 1 – вакуумная камера, 2 – медная подложка, 3 – окно, 4 – маска, 5 – экран, 6 – жидкий азот, 7 – емкостный датчик, 8 – водно-газовый конденсат, 9 – паропровод.

проводили в режиме непрерывного нагревания с постоянной скоростью на частоте электрического поля 10 кГц. Температуру образца измеряли с помощью медно-константановой термопары, которая была прикреплена к поверхности детектора и позволяла наблюдать температурный режим конденсации и режим нагрева. Температура на поверхности датчика при конденсации образца не превышала 70 К при ее значении на медной подложке 65 К. По изменению диэлектрических свойств при изменении температуры судили о превращениях в образце. По изменению диэлектрических свойств при изменении температуры судили о

превращениях в образце. Тепловые эффекты, связанные с фазовыми превращениями, регистрировались дифференциальной термопарой. Точность определения температур стеклования T_g и кристаллизации T_c составляла $\pm 1\text{K}$. Выделение газа при нагревании конденсата регистрировалось ионизационным датчиком давления для установке на ВУП-4 и вакуумметром Televac CC-10 для установки на турбомолекулярном откачном poste CDK 281 UHV.

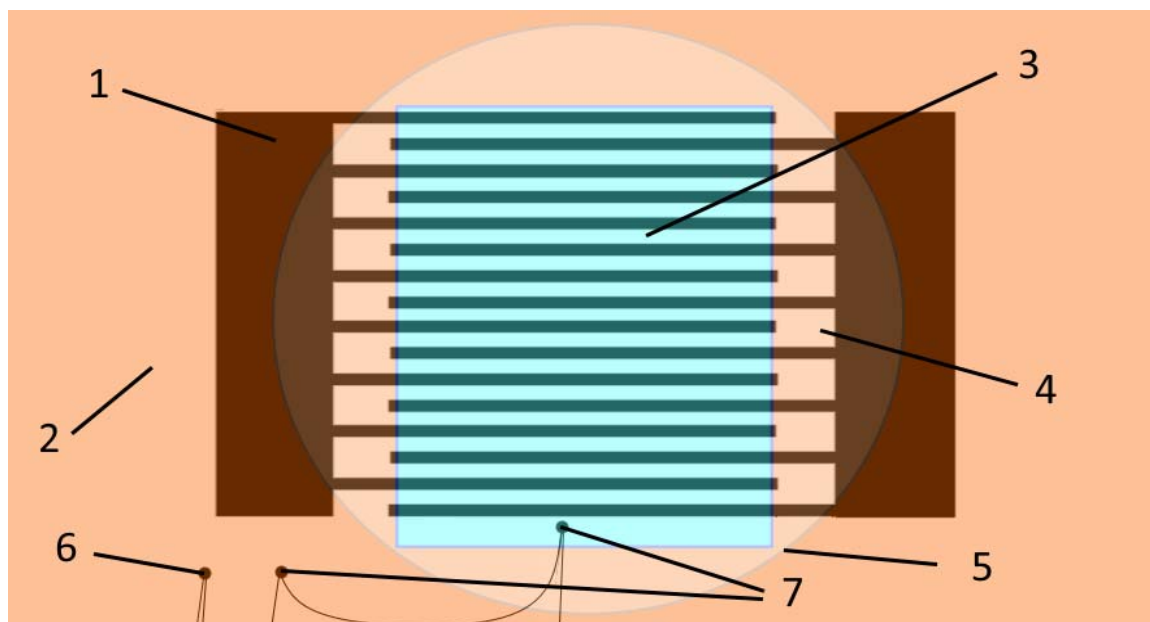


Рис. 2.11. Емкостный датчик 1 – пленочный конденсатор под маской, 2 – маска, 3 – образец на датчике, 4 – образец на маске, 5 – экран, 6 – термопара, 7 - дифференциальная термопара.

Состав двухкомпонентного конденсата определялся после его извлечения из вакуумной камеры. Для этого образец помещался в U-образную стеклянную мензурку с пентаном, одно из колен которой было наглухо запаяно и заполнено жидкостью. При нагревании и плавлении образца выделившийся газ собирался в запаянном колене мензурки. Объем газа определялся по повышению уровня пентана в открытом, более высоком колене. После определения объемов газа и воды, содержащихся в образце, оценивали его состав. Погрешность определения концентрации газа в конденсате не превышала 3 %.

Для сравнения с полученными ранее литературными данными, сперва на установке получали аморфные конденсаты чистой воды. Аморфные конденсаты воды в вакуумном криостате получаются при осаждении молекулярных пучков на охлаждаемую жидким азотом медную подложку. Вода подается из капилляра с начальным давлением, соответствующим парциальному давлению насыщенных паров водяного пара при температуре $\sim 20^\circ \text{C}$.

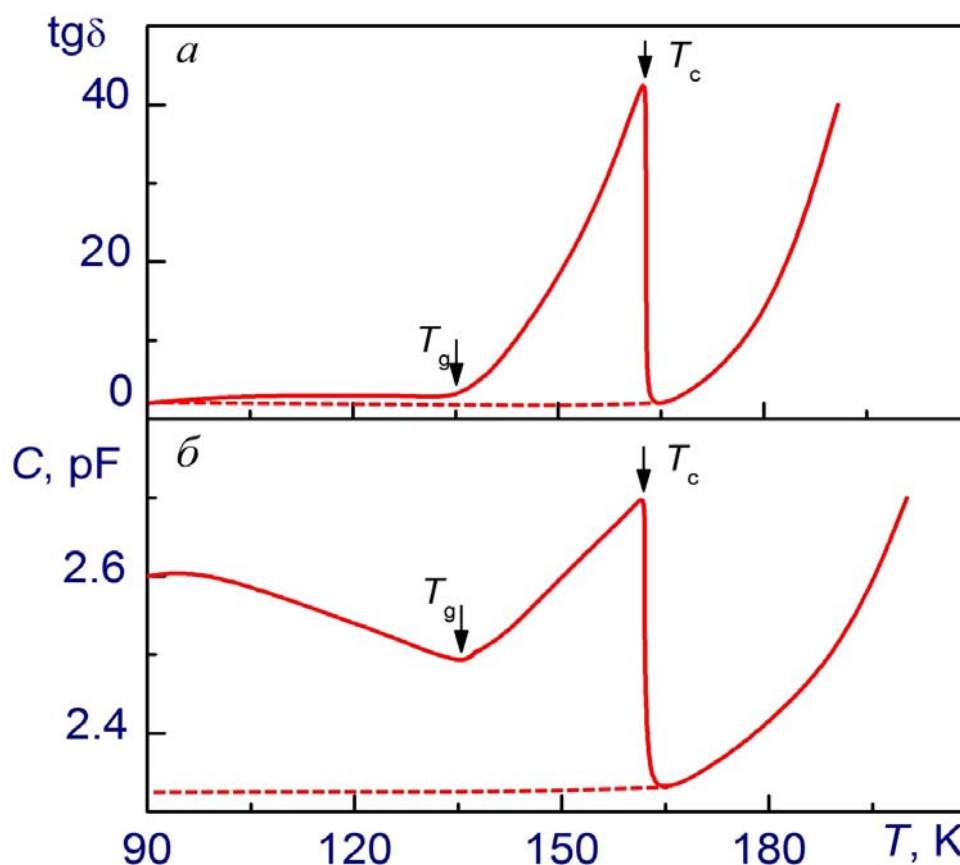


Рис. 2.12. Температурная зависимость диэлектрических свойств при нагреве аморфного конденсата чистой воды. T_g - температура стеклования, T_c - температура кристаллизации, а - поведение тангенса угла диэлектрических потерь, б - поведение емкости.

По мере роста образца, емкость его увеличивается, а тангенс угла диэлектрических потерь уменьшается. Таким образом, эти величины зависят от толщины образца и в разных опытах могут незначительно отличаться. После осаждения образца нужной толщины, его нагревают с постоянной

скоростью 0,03 К/с. При достижении температуры T_g происходит стеклование изначально аморфного конденсата, а затем, при температуре T_c - его кристаллизация. О таких фазовых превращениях судят по изменению поведения температурных зависимостей показаний датчика (сплошная линия на рисунке 2.12). Если закристаллизованный образец снова охладить ниже температуры стеклования, то при повторном нагреве фазовые превращения не наблюдаются (штриховая линия на рисунке 2.12), а выше температуры кристаллизации линии вновь совпадают. Полученные значения температуры кристаллизации согласуются с результатами дифференциального термического анализа (см. рис. 2.4). Судя по графикам, представленным на рисунках 2.12 и 2.4, при осаждении аморфного конденсата чистой воды $T_g \approx 135\text{K}$ и $T_c \approx 160\text{K}$ для скорости нагревания 0.03 К/с.

Таким образом, установка позволяет получать аморфные конденсаты воды и водно-газовых смесей заданного состава и свойств, согласующихся с данными полученными как в Институте теплофизики УрО РАН, так и другими авторами.

2.3.2. Гидрат метана

На рис. 2.13 показано поведение температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь при нагревании аморфного льда, насыщенного метаном. Здесь же приведена температурная зависимость разности емкости датчика с осажденным образцом и без него и показания датчика газовыделения. Содержание метана в осажденном образце составляет 10масс.%. При стекловании и кристаллизации конденсата наблюдается характерное поведение температурных зависимостей $\tan\delta$ и емкости датчика. Выше температуры стеклования $T_g \approx 140\text{K}$ наблюдается заметное возрастание емкости и тангенса угла потерь, связанное с структурной релаксацией в области стеклования. Резкое уменьшение показаний датчика при температуре $T_c \approx 175\text{K}$ обусловлено кристаллизацией осажденного образца. Следующее за кристаллизацией возрастание диэлектрических свойств характерно для

кристаллического льда. Нагревание образца выше 200K приводило к его испарению в вакуумной камере. Кристаллизация конденсата сопровождалась резким выделением тепла, которое регистрировалось дифференциальной термопарой. Температура, соответствующая пику тепловыделения, совпадает с началом падения показаний емкостного датчика при кристаллизации.

В диапазоне 140–160K наблюдался отчетливый пик газовыделения, вызванный крипом образца при стекловании. Его начало совпадает с началом перехода из твердого аморфного состояния в жидкое вязко текучее. В этом температурном диапазоне наблюдается слабый растянутый пик $\text{tg}\delta$ и емкости конденсатора, вызванный уменьшением плотности конденсата при газовыделении. Интенсивное выделение газа прекращалось к моменту кристаллизации конденсата. Как показали наши исследования, количество газа, выделяющиеся от стеклования до кристаллизации образца, незначительно, по сравнению с общим количеством газа в образце и не меняет процентный состав гидрата при заданных условиях эксперимента.

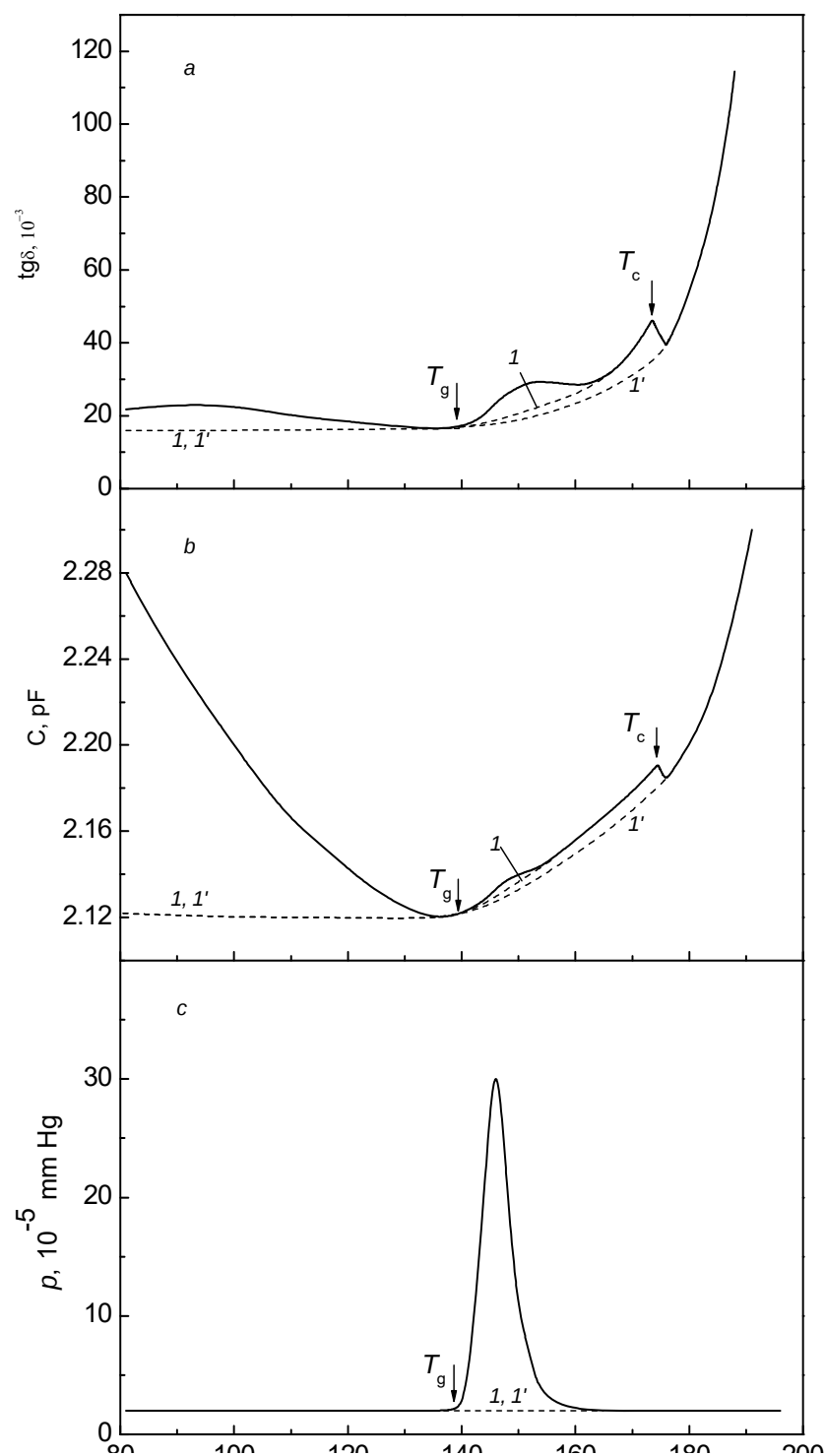


Рис. 2.13. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (а), емкости датчика (б) и показания датчика газовыделения (с) при нагревании аморфного конденсата смеси вода-метан. Содержание газа в образце составляет 10 масс. %. Штриховые участки 1 кривых соответствуют повторному охлаждению и последующему нагреванию образца после стеклования, штриховые участки 1' кривых соответствуют повторному охлаждению и последующему нагреванию образца после кристаллизации.

Если нагреть образец до температуры 160K, а затем вновь охладить его до 77K, то при повторном нагревании показания датчика будут следовать по пути 1 на кривых для $\text{tg}\delta$ и емкости. При повторном нагревании газовыделение из образца не наблюдается. Кривые емкости датчика и $\text{tg}\delta$ для неотожженного образца лежат выше, чем кривые 1 для отожденного образца, так как образующееся при осаждении состояние характеризуется более рыхлой структурой, а значит и более низкой плотностью [322]. Кривые 1 для отоженных образцов воспроизводятся при охлаждении и нагревании. Пониженная плотность аморфных конденсатов, приготовленных осаждением пара на холодную подложку при температуре значительно ниже температуры стеклования вещества, наблюдается для различных молекулярных соединений [323]. Структурная релаксация для таких веществ при стекловании ведет к уменьшению объема образца до величин, соответствующих состоянию переохлажденной жидкости. Штриховые участки 1' показаний датчиков соответствуют повторному охлаждению и нагреванию образца после кристаллизации. Последующие циклы охлаждения-нагрева конденсата показывают воспроизводимость хода этих участков кривых.

На рис. 2.14 показаны температурные зависимости $\text{tg}\delta$, полученные при нагревании конденсата чистой воды и водно-газовых конденсатов с содержанием метана 2, 4 и 10 % масс. При скорости нагрева 0.03 K/c температура стеклования аморфных конденсатов воды составила 139 K, температура кристаллизации 161 K. С учетом зависимости температур стеклования и кристаллизации от скорости нагрева значения этих температур для чистой воды совпадает с данными, полученными в работе [322] и хорошо согласуется с данными дифференциально-термического анализа [324] и калориметрических исследований [325]. Согласно рисунку 2.14, T_c аморфного конденсата увеличивается от 161 K при нулевом содержании метана до 175 K при его содержании 10 % масс, а T_g практически не изменяется. Рост содержания метана в конденсатах приводит к

постепенному уменьшению сигнала кристаллизации и его полному вырождению при концентрации, близкой 15 % масс. Осаждение молекулярных пучков при концентрации более 15 масс. % вызывало существенное нарушение вакуума в криостате и образование кристаллического конденсата. Присутствие газа в образце приводит к сдвигу температуры кристаллизации в сторону высоких температур, т. к. на формирование кристаллической решетки накладываются ограничения, связанные с диффузионными процессами в двухкомпонентной системе. Заметного влияния изменения концентрации газа на температуру стеклования не обнаружено.

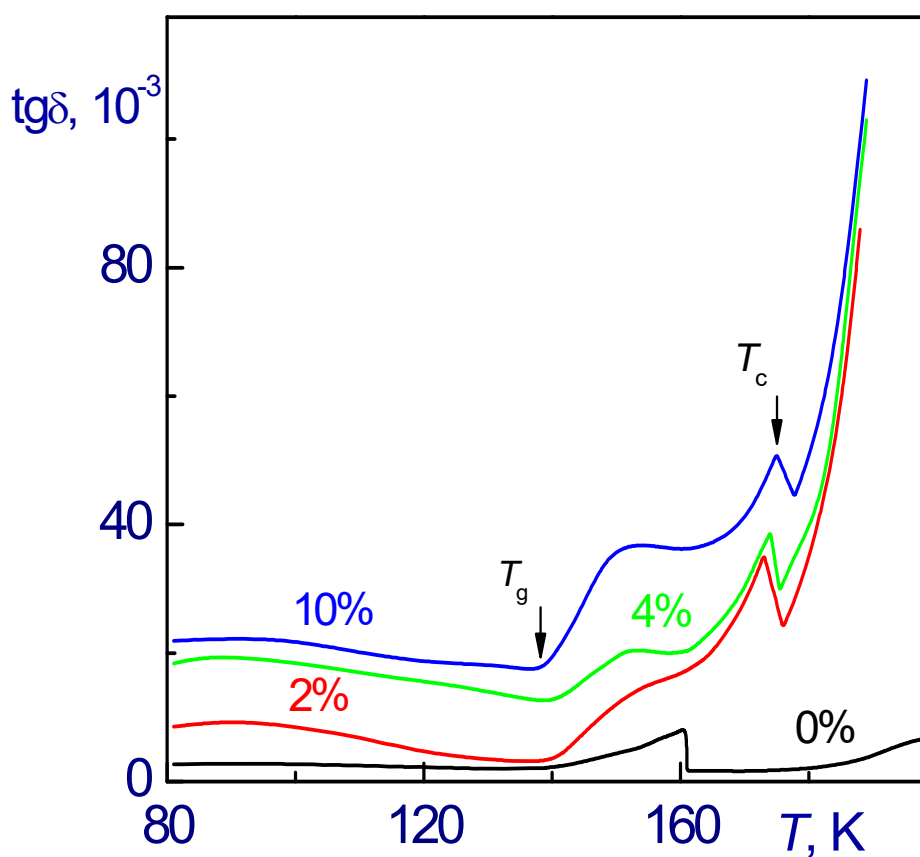


Рис. 2.14. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов с содержанием метана 2, 4 и 10масс.%.

Кристаллизация конденсата приводит к образованию гидрата метана. При атмосферном давлении полностью закристаллизованный гидрат сохранялся вплоть до температуры плавления образца около 273К. Закристаллизованный образец, охлажденный до 77К, извлекали из вакуумной камеры и погружали в жидкий пентан при температуре ~150К. Самоконсервация обеспечивала сохранение гидрата в метастабильном состоянии при температурах значительно выше равновесной температуры диссоциации, равной 195К. При ~273К начиналось его плавление и разложение, которое сопровождалось интенсивным выделением газа. Объем выделившегося газа при его содержании в образце 10масс.% в 120 раз превышал объем осажденного конденсата. Осаждение конденсатов толщиной ~2 мм при скорости осаждения 1 мм/ч не приводило к изменению фазового состояния образца и не меняло характера поведения температурной зависимости $\lg \delta$. Концентрация метана в закристаллизованном образце достигала 15 мас. %. Это означает, что единичный объем газового гидрата содержал до 160 объемов газообразного метана. Типичная клатратная структура гидрата метана показана на рис. 2.15. Образцы гидрата метана такой толщины были способны к устойчивому горению после их извлечения из криостата. На рис. 2.16 показан горящий образец гидрата метана при атмосферном давлении, извлеченный из вакуумного криостата и нагретый до температуры плавления (около 270К).

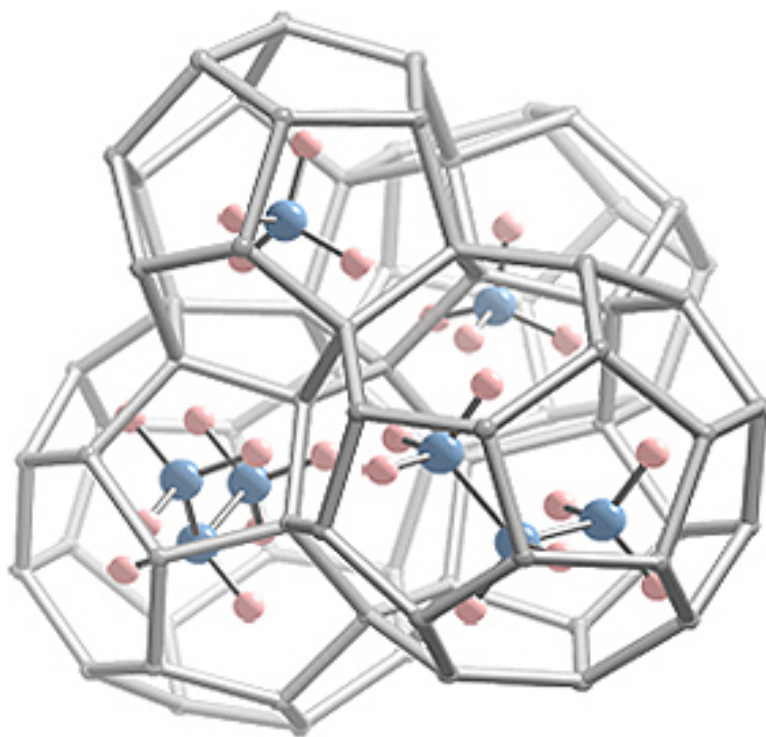


Рис. 2.15. Кристаллическая структура гидрата метана (элементарная ячейка: $6T \cdot 2D \cdot 46H_2O$).



Рис. 2.16. Горение образца полученного в вакуумном криостате

2.3.3. Гидрат этана

На рис. 2.17 показано поведение температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь при нагревании аморфного льда, насыщенного этаном, в диапазоне 80–200К. Здесь же приведена температурная зависимость разности емкости датчика с осажденным образцом и без него и показания датчика газовыделения. Содержание этана в образце составляет 7 масс. %. Скорость нагревания – 0.03К/сек. Как следует из рисунка, при температуре выше 140 К наблюдается заметное возрастание тангенса угла потерь и емкости конденсатора, связанное с структурной релаксацией в области стеклования. Резкое уменьшение показаний датчика при температуре 173К обусловлено кристаллизацией образца. Поведение кривых $\text{tg}\delta$ и емкости после кристаллизации характерно для кристаллического состояния. Штриховые участки I кривых соответствуют повторному охлаждению и последующему нагреванию образца после стеклования, штриховые участки I' соответствуют повторному охлаждению и последующему нагреванию образца после кристаллизации. Последующие циклы охлаждения-нагревания конденсата показывают воспроизводимость хода этих участков кривых. Присутствие этана в образце аморфного льда приводит к заметному сдвигу температуры кристаллизации в сторону высоких температур без существенного изменения температуры стеклования. При нагревании конденсата наблюдается два отчетливых пика газовыделения. Низкотемпературный пик в диапазоне 80–100 К обусловлен сублимацией чистого этана из пористой структуры стеклообразного конденсата. Второй пик газовыделения вызван крипом образца при стекловании. Его начало совпадает с началом перехода из твердого аморфного состояния в жидкое вязко текучее. Выделение газа полностью прекращалось к моменту кристаллизации конденсата.

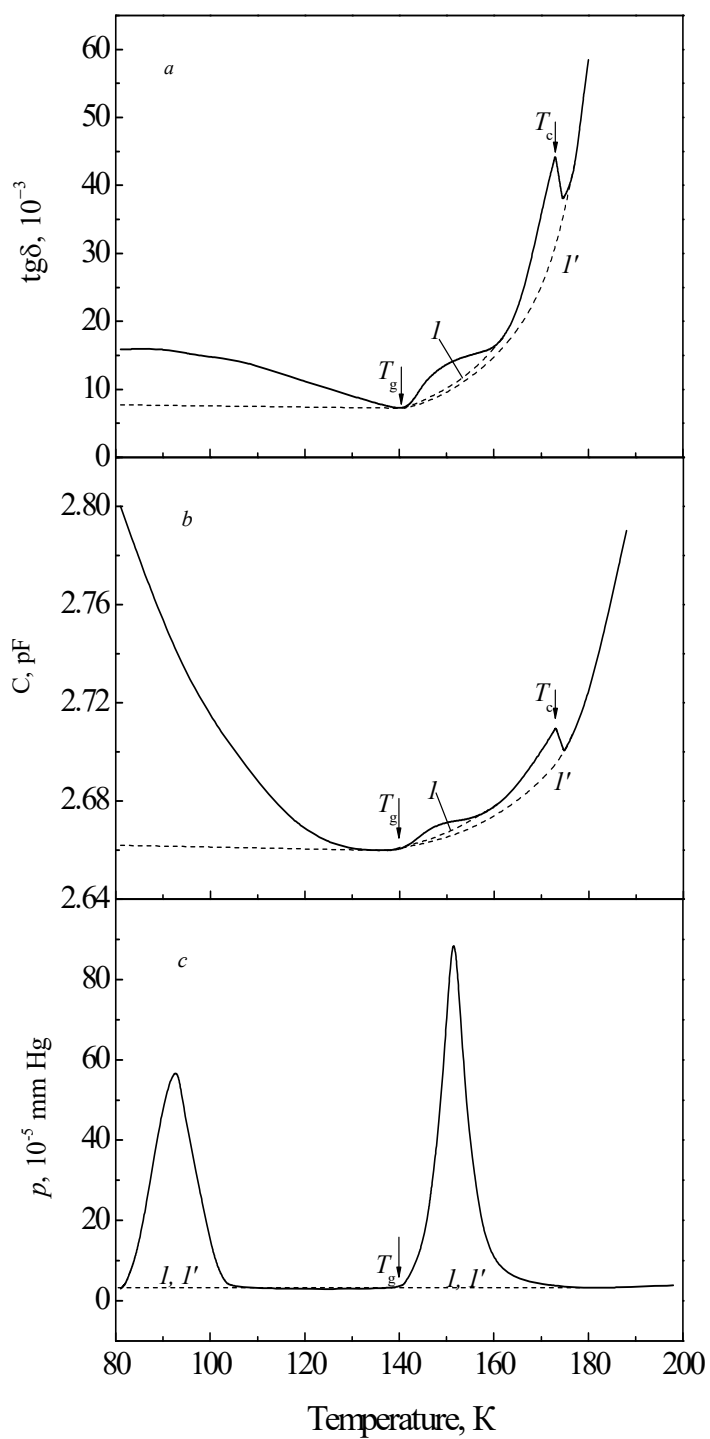


Рис. 2.17. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (а), емкости датчика (б) и показания датчика газовыделения (с) при нагревании аморфного конденсата смеси вода-этан. Содержание газа в образце составляет 7 масс. %. Обозначения штриховых кривых те же, что на рис. 2.13.

Увеличение содержания газа в образцах в диапазоне от 0 до 12 масс. % приводило к постепенному уменьшению высоты и «растягиванию» теплового сигнала кристаллизации вдоль температурной оси. При более высоких концентрациях отвод тепловыделения медной подложкой обеспечивал полное вырождение сигнала. В этом случае о превращениях в конденсатах судили только по показаниям емкостного датчика. Осаждение молекулярных пучков при содержании этана около 15 масс. % вызывало существенное нарушение вакуума в криостате и образование кристаллического конденсата.

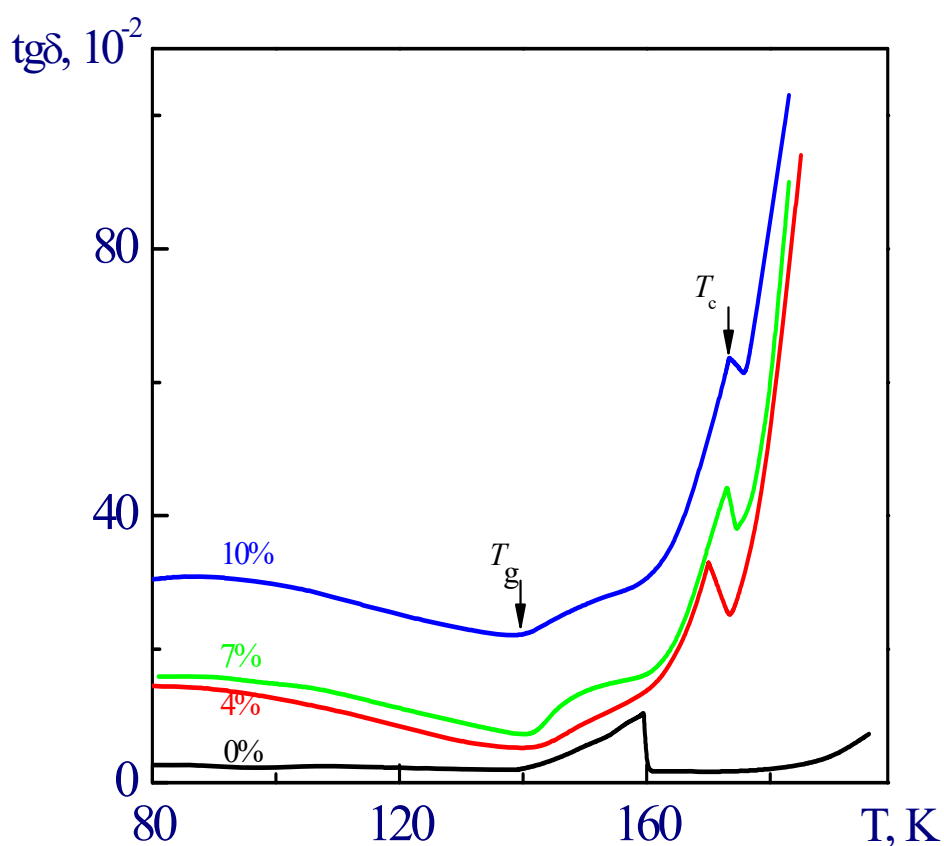


Рис. 2.18. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов с содержанием этана 4, 7 и 10 масс. %.

На рис. 2.18 показаны температурные зависимости $\text{tg}\delta$, полученные при нагревании конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов с содержанием этана 4, 7 и 10 масс. %. Скорость нагревания – 0.03 К/с. Как

следует из рисунка, температура кристаллизации образца увеличивается от 159 К при нулевом содержании этана до 174 К при его содержании 10 масс. %. Заметного влияния изменения концентрации газа в образце на температуру стеклования не обнаружено.

Кристаллизация конденсата приводит к образованию гидрата этана. При атмосферном давлении сохранение газового гидрата наблюдали вплоть до ~273 К. Для этого образец извлекали из вакуумной камеры и погружали в пентан при температуре ~150 К. При нагревании до температуры ~273 К наблюдалось разложение гидрата, которое сопровождалось интенсивным выделением газа. Объем выделившегося газа при его содержании в образце 10 масс. % в 70–80 раз превышает объем осажденного конденсата. Образцы, полученные при максимальном расходе этана без нарушения вакуума в криостате во время конденсации, содержали до 12 масс % газа. Это означает, что единичный объем образовавшейся при кристаллизации газогидратной фазы содержит 90–100 объемов газообразного этана. Осаждение конденсатов толщиной ~2 мм при скорости осаждения 1 мм/ч не приводило к изменению фазового состояния образца и не меняло характера поведения температурной зависимости $\text{tg}\delta$. Образцы гидрата этана такой толщины были способны к устойчивому горению после их извлечения из криостата.

Определены условия образования аморфных слоев двухкомпонентной системы вода-этан. Для осаждения аморфных конденсатов водно-этановой смеси требовалось понижение температуры подложки до ~70 К. Увеличение содержания этана в слоях аморфного льда приводит к увеличению их температуры кристаллизации без существенного изменения температуры стеклования. Кристаллизация аморфного льда, насыщенного этаном в условиях глубокой метастабильности приводит к образованию газового гидрата. При атмосферном давлении в среде пентана гидрат этана сохранялся вплоть до ~273 К. При температуре ~273 К наблюдалось его разложение, которое сопровождалось интенсивным выделением газа. Образцы,

полученные при максимальном расходе этана без нарушения вакуума в криостате, содержали до 12 масс % газа.

2.3.4. Гидрат пропана

На рис. 2.19 показан образец сразу после извлечения из вакуумного криостата при температуре жидкого азота (77K). Как видно из рисунка образец, слегка помутневший из-за присутствия в нем примеси пропана.

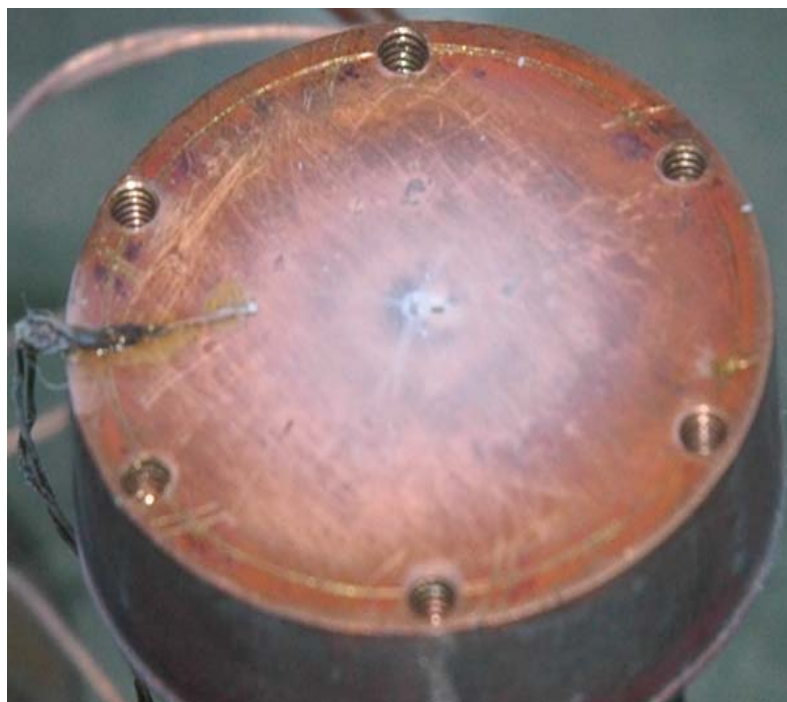


Рис. 2.19. Стеклообразный образец смеси вода-пропан.

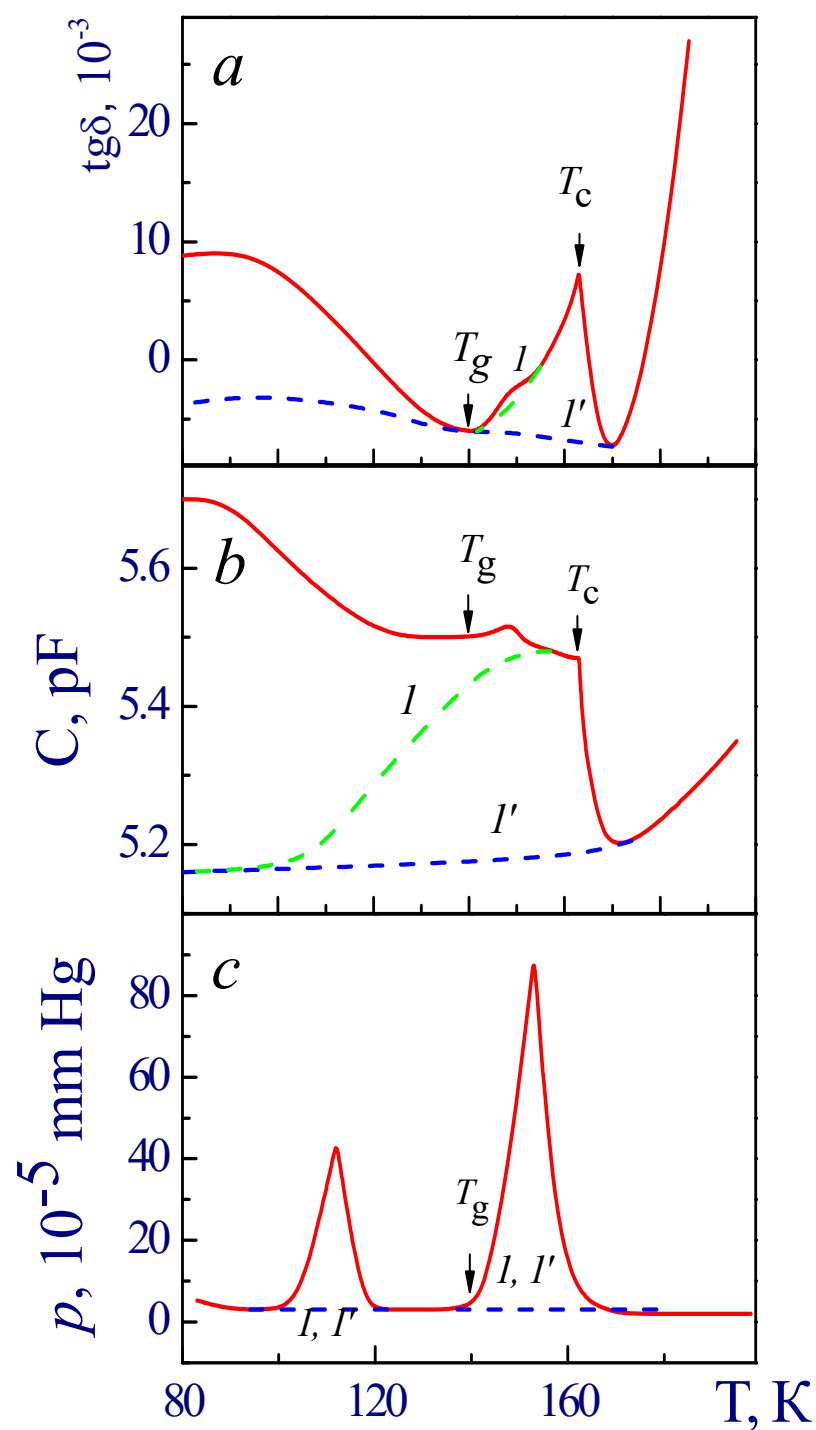


Рис. 2.20. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (а), емкости датчика (b) и показания датчика газовыделения (с) при нагревании аморфного конденсата смеси вода-пропан. Содержание газа в образце составляет 6 масс. %. Обозначения штриховых кривых те же, что на рис. 2.13.

На рис. 2.20 показано поведение температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь при нагревании аморфного льда, насыщенного пропаном, в диапазоне 80–200К. Здесь же приведена температурная зависимость разности емкости датчика с осажденным образцом и без него и показания датчика газовыделения. Содержание пропана в образце составляет 6масс.%. Скорость нагревания – 0.03К/сек. Как следует из рисунка, при температуре выше 140 К наблюдается заметное возрастание тангенса угла потерь и емкости конденсатора, связанное с структурной релаксацией в области стеклования. Резкое уменьшение показаний датчика при температуре 165К обусловлено кристаллизацией образца. Поведение кривых $\tan\delta$ и емкости после кристаллизации характерно для кристаллического состояния. Штриховые участки I кривых соответствуют повторному охлаждению и последующему нагреванию образца после стеклования, штриховые участки I' соответствуют повторному охлаждению и последующему нагреванию образца после кристаллизации. Последующие циклы охлаждения-нагревания конденсата показывают воспроизводимость хода этих участков кривых.

На рис. 2.21 показаны температурные зависимости $\tan\delta$, полученные при нагревании конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов, содержащих 6, 10 и 13 масс. % пропана. Как следует из рисунка, температура кристаллизации образца увеличивается от 161К при нулевом содержании пропана до 171К при его содержании 13 масс. %. Заметного изменения температуры стеклования при изменении содержания газа в образце не наблюдается.

По выделению газа из образца также косвенно можно было определить температуры стеклования. Стеклование водно-пропановых конденсатов сопровождается интенсивным выделением газа, которое вызвано крипом конденсата при его переходе в вязко-текучее состояние. Для конденсатов льда, насыщенных пропаном и этаном наряду с пиком газовыделения в области стеклования наблюдается низкотемпературный пик газовыделения, вызванный сублимацией газа с поверхности и из пористой

структуры образца 100–120 К для пропана и 80–100 К для этана (рис. 2.17 и 2.20). С увеличением концентрации осаждаемого газа существенно возрастает газовыделение при температурах возгонки чистых пропана и этана, а так же в интервале от температуры стеклования до температуры кристаллизации образцов, без существенного изменения процентного состава конечного образца. Изменение скорости нагревания аморфного конденсата с 0.03 К/с до 0.6 К/с приводит к смещению температуры кристаллизации в область более высоких температур на величину порядка 10 К для всех исследованных концентраций конденсатов вода-этан, вода-пропан.

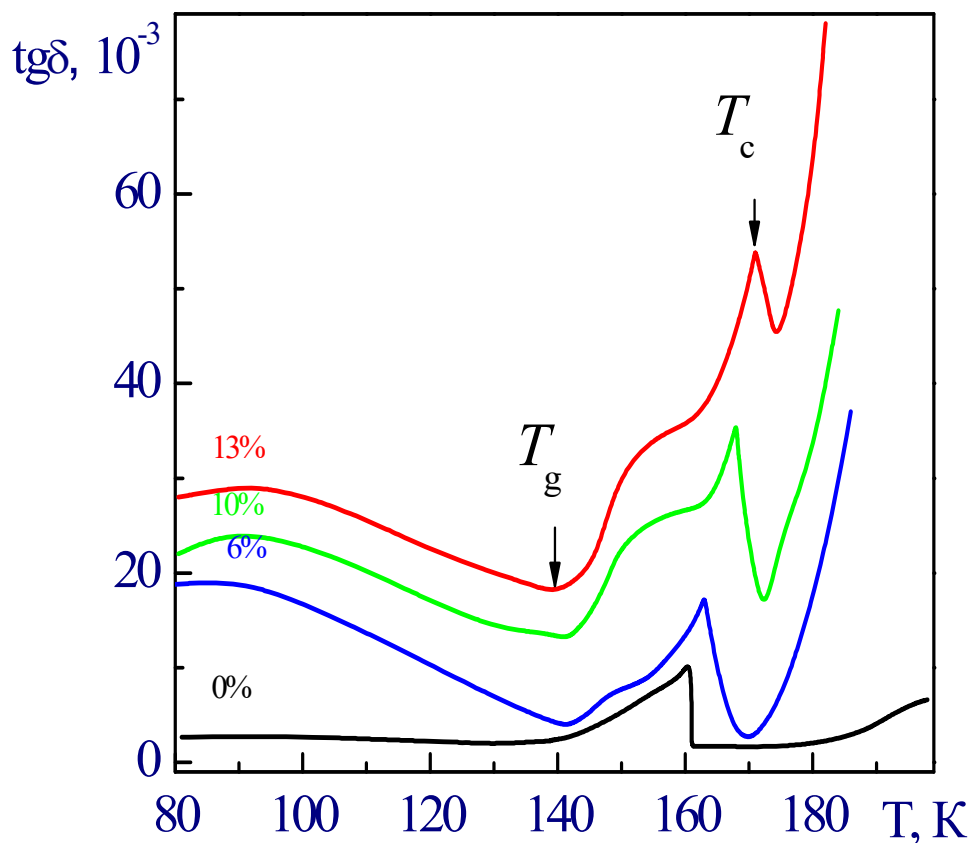


Рис. 2.21. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов с содержанием пропана 6, 10 и 13 масс. %.

Для получения аморфных образцов заданного состава температура подложки, на которую осаждается газовый конденсат, должна находиться в

диапазоне температур 65-70 К. Верхняя граница существования гидрата при давлении в криостате 10^{-6} мм рт. ст. определялась температурой возгонки гидрата, которая находилась в диапазоне 200–210 К. При извлечении образцов газовых конденсатов из вакуумного криостата они оставались устойчивыми при атмосферном давлении вплоть до температур 270-273 К, что выше их равновесных температур. Такое поведение связывается с эффектом самоконсервации газовых гидратов, который хорошо описан в литературе. Методом дифференциального анализа и по изменению диэлектрических свойств образца в температурном диапазоне 65-273 К, показано (см. рис. 2.21), что увеличение содержания газа в аморфном конденсате приводит к сдвигу температуры кристаллизации на величину до 10 К в область более высоких температур по сравнению с чистой водой, без заметного изменения температуры стеклования. Измерения, представленные на рис. 2.21 проводились в диапазоне массовых концентраций от 0 до 13 массовых % для пропана (1 куб. м гидрата содержит 70 куб. м пропана при нормальных условиях для максимальной концентрации), такие концентрации были максимально-возможными для получения равновесных газовых гидратов.

2.3.5. Гидрат диоксида углерода

Аморфные конденсаты смеси вода-диоксид углерода получали в вакуумном криостате рис.2.10, сам метод описан там же. Отличительная черта опытов с диоксидом углерода состояла в том, что благодаря высокой температуре возгонки чистой углекислоты при температурах осаждения и давлении 10^{-6} mm Hg, представлялось возможным осаждать твердый диоксид углерода прямо на подложку. В связи с этой особенностью были проведены опыты по осаждению слоистых образцов – слой диоксида углерода, слой воды. Опыты показали отсутствие разницы в составе конечного гидрата при получении таким способом и тем что описан в предыдущих параграфах. На

конечный состав образца влияло лишь количество воды и газа, подаваемых в вакуумную камеру. Скорость осаждения устанавливалась регулятором массового расхода газа и начальной температурой воды $T \sim 280\text{--}290\text{ K}$. Толщина образцов для диэлектрических измерений составляла $50\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$, скорость осаждения – $200\text{ }\mu\text{m/h}$. В опытах использовалась дважды дистиллированная вода. Чистота диоксида углерода составляла – 99.8 объемных процентов. Температура образца измерялась медь-константановой термопарой, которая позволяла наблюдать за температурным режимом конденсации. Погрешность измерения температуры не превышала $\pm 0.5\text{ K}$.

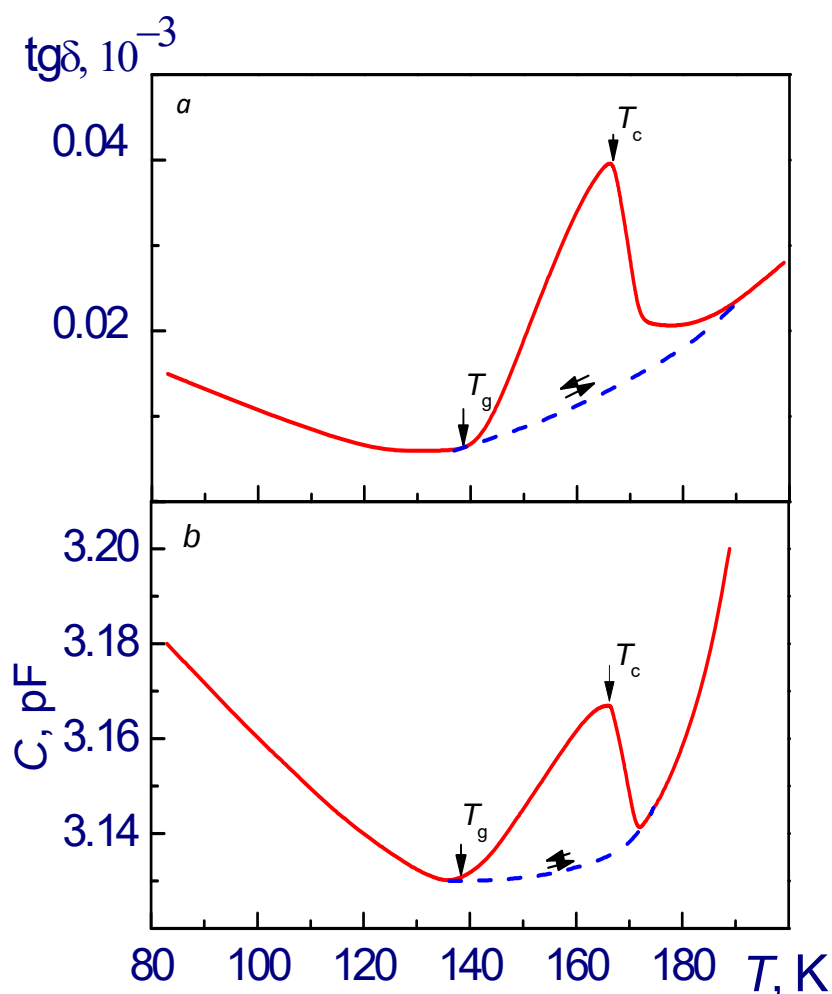


Рис. 2.22. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (a) и емкости датчика (b) при нагревании конденсата смеси вода-диоксид углерода. Массовая доля газа в образце составляет 0.1.

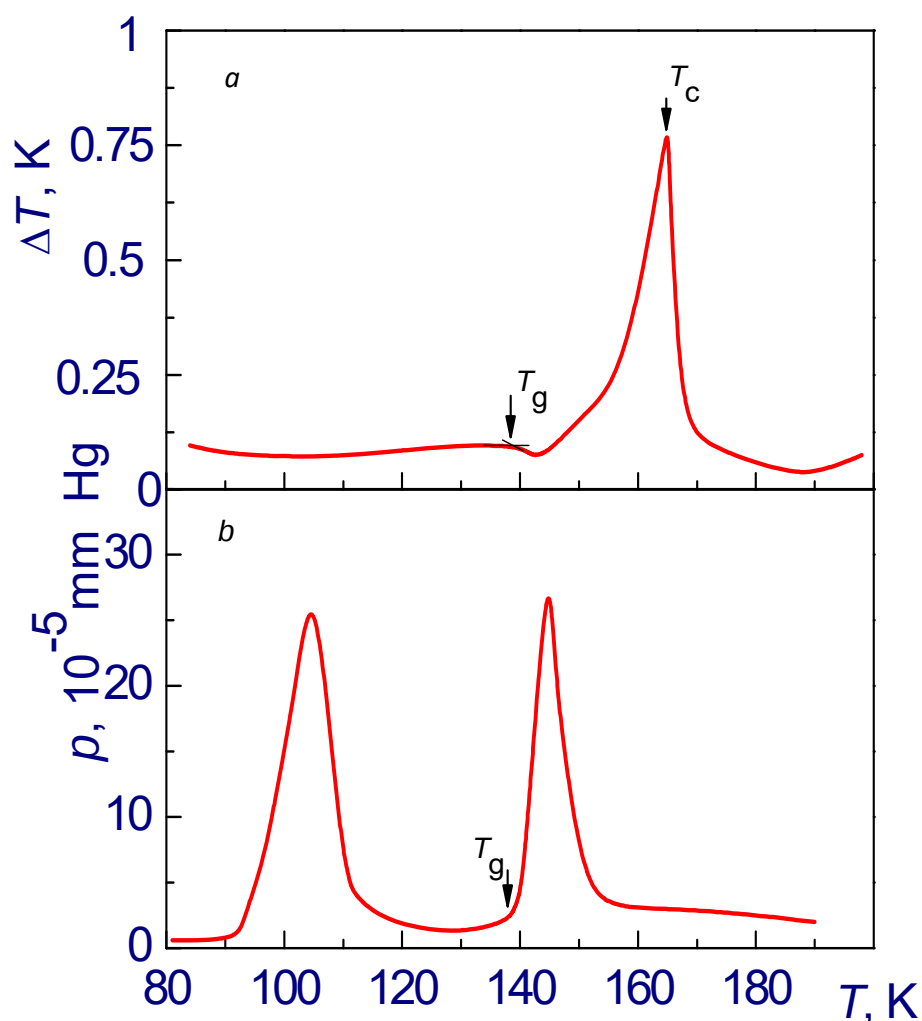


Рис. 2.23. Показания дифференциальной термопары (*a*) и датчика газовыделения (*b*) при нагревании конденсата смеси вода-диоксид углерода. Массовая доля газа в образце составляет 0.1.

На рис. 2.22, 2.23 представлены результаты диэлектрических измерений, дифференциально-термического анализа и показания датчика газовыделения при нагревании конденсата смеси вода-диоксид углерода в диапазоне 80–200 К со скоростью 0.03 К/с. Массовая доля газа в образце составляет 0.1. На рис. 2.22 показано поведение температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (*a*) и температурная зависимость разности емкости датчика с осажденным образцом и без него (*b*). При температуре выше 138 К наблюдается заметное возрастание тангенса угла потерь и емкости конденсатора, связанное со структурной релаксацией в

области стеклования. Резкое уменьшение показаний датчика при температуре 164 К обусловлено кристаллизацией образца. Поведение кривых $\text{tg}\delta$ и емкости после кристаллизации характерно для кристаллического состояния. Штриховые участки температурных зависимостей $\text{tg}\delta$ и емкости соответствуют повторному охлаждению и нагреванию образца после кристаллизации. Последующие циклы охлаждения-нагрева конденсата показывают воспроизводимость хода этих участков кривых.

На рис. 2.23 представлены показания дифференциальной термопары (а) и датчика газовыделения (б) при нагревании водно-газового конденсата. Превращениям в образце соответствует характерное поведение ДТА термограммы в области стеклования и при кристаллизации, которая сопровождалась резким выделением тепла, указывающим на спонтанный, лавинообразный режим фазового перехода. Температура T_c , соответствующая пику тепловыделения, совпадает с началом падения показаний емкостного датчика при кристаллизации. Поглощение тепла при стекловании представляет собой суммарный эффект, связанный со структурной релаксацией в образце и выделением газа, которое сопровождает релаксацию. Начало газовыделения в области стеклования совпадает с началом перехода из твердого аморфного состояния в жидкое вязко текучее состояние. Выделение газа полностью прекращалось к моменту кристаллизации конденсата. Низкотемпературный пик газовыделения в диапазоне 90–110К обусловлен сублимацией чистого диоксида углерода из пористой структуры стеклообразного конденсата. Увеличение содержания газа в образцах в диапазоне от 0 до 0.2 массовых долей приводило к постепенному уменьшению высоты и «растягиванию» теплового сигнала кристаллизации вдоль температурной оси. При более высоких концентрациях наблюдалось его полное вырождение за счет отвода тепловыделения медной подложкой. В этом случае о превращениях в конденсатах судили только по показаниям емкостного датчика. Осаждение молекулярных пучков при содержании диоксида углерода около 0.25 массовых долей вызывало

существенное нарушение вакуума в криостате и образование кристаллического конденсата.

На рис. 2.24 показано поведение температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь при нагревании аморфного льда, насыщенного углекислотой. Здесь же приведена температурная зависимость разности емкости датчика с осажденным образцом и без него и показания датчика газовыделения. Если нагреть образец до температуры 160 К, а затем вновь охладить его до 77 К, то при повторном нагревании показания датчика будут следовать по пути 1 на кривых для $\tan\delta$ и емкости. При повторном нагревании газовыделение из образца не наблюдается. Кривые емкости датчика и $\tan\delta$ для неотожженного образца лежат выше, чем кривые 1 для отожденного образца, так как образующееся при осаждении состояние характеризуется более рыхлой структурой, а значит и более низкой плотностью [322]. Кривые 1 для отожденных образцов воспроизводятся при охлаждении и нагревании. Пониженная плотность аморфных конденсатов, приготовленных осаждением пара на холодную подложку при температуре значительно ниже температуры стеклования вещества, наблюдается для различных молекулярных соединений [323]. Структурная релаксация для таких веществ при стекловании ведет к уменьшению объема образца до величин, соответствующих состоянию переохлажденной жидкости. Штриховые участки 1' показаний датчиков соответствуют повторному охлаждению и нагреванию образца после кристаллизации. Последующие циклы охлаждения-нагрева конденсата показывают воспроизводимость хода этих участков кривых. Эти результаты полностью согласуются с полученными для метана, этана и пропана.

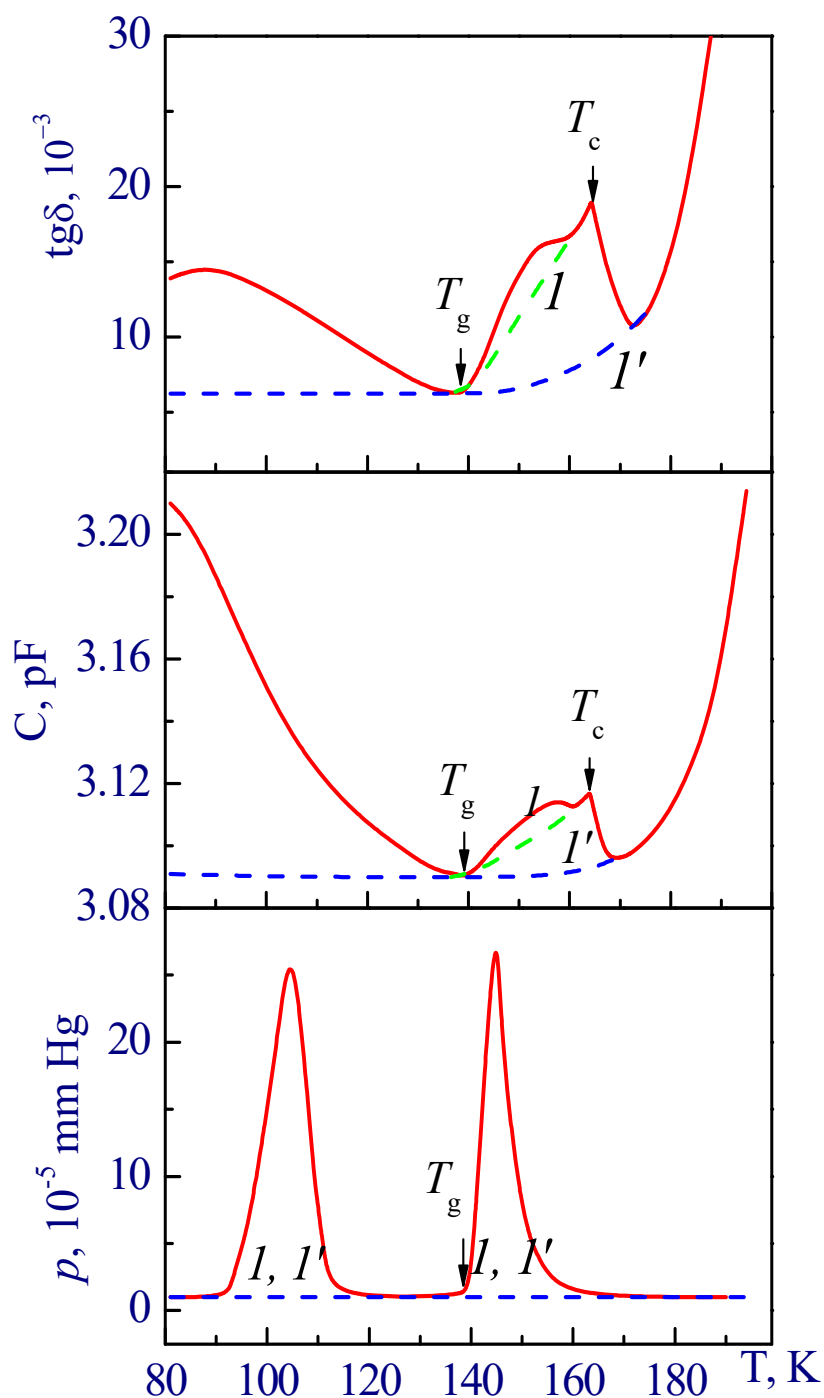


Рис. 2.24. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (a), емкости датчика (b) и показания датчика газовыделения (c) при нагревании аморфного конденсата смеси вода-диоксид углерода. Содержание газа в образце составляет 12 масс.%. Обозначения штриховых кривых те же, что на рис. 2.13.

На рис. 2.25 показаны температурные зависимости $\text{tg}\delta$, полученные при нагревании конденсата чистой воды и двух водно-газовых конденсатов состава 0.6, 0.12 и 0.18 массовых долей диоксида углерода. Как следует из рисунка, температура T_c , соответствующая пику на кривых $\text{tg}\delta$, увеличивается от 159 К при нулевом содержании диоксида углерода до 167 К при его содержании 0.18 массовых долей. Заметного влияния изменения концентрации газа в образце на температуру стеклования T_g не обнаружено. Увеличение скорости нагрева приводило к смещению сигналов стеклования и кристаллизации в сторону высоких температур. С учетом зависимости температур стеклования и кристаллизации от скорости нагрева значения температур T_g и T_c для чистой воды находятся в хорошем согласии с данными калориметрических измерений, полученными в работах [326, 327].

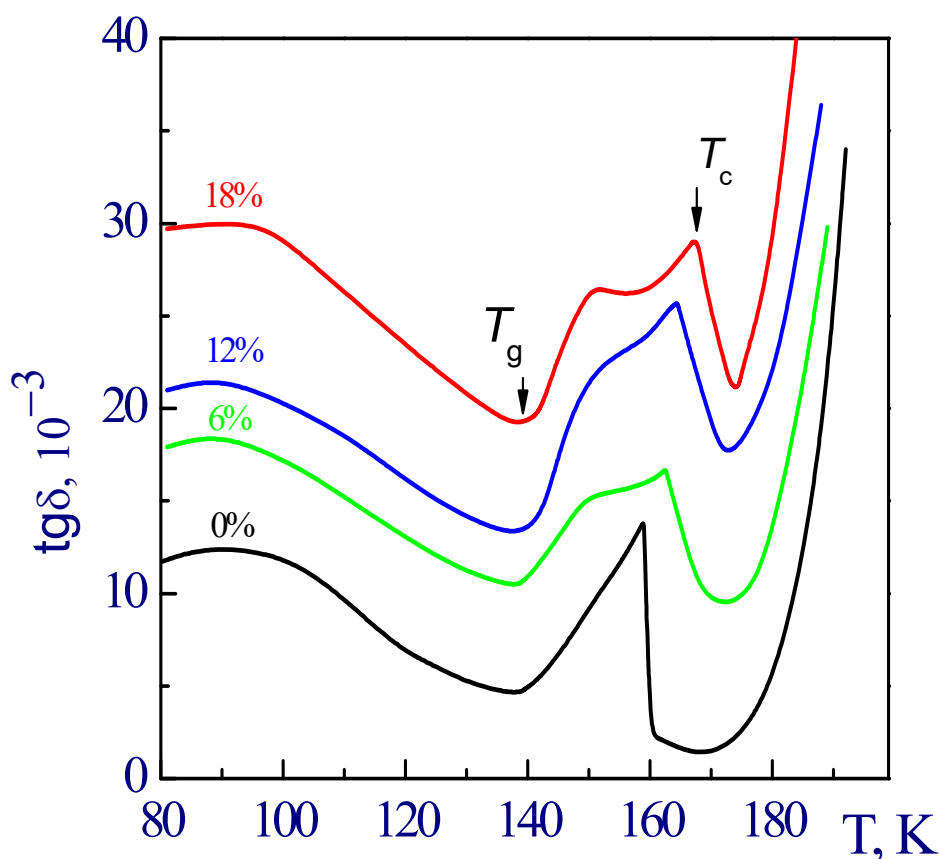


Рис. 2.25. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов с содержанием диоксида углерода 6, 12 и 18 масс. %.

Состав двухкомпонентного конденсата определялся после его извлечения из вакуумной камеры. Для измерения концентраций воды и газа использовались образцы толщиной 0.5 mm. Образец помещался в U-образную стеклянную мензурку с пентаном, одно из колен которой было наглухо запаяно и заполнено жидкостью. При нагревании и плавлении образца выделившийся газ собирался в запаянном колене мензурки. Объем газа определялся по повышению уровня пентана в открытом, более высоком колене. После определения объемов газа и воды, содержащихся в образце, оценивали его состав. Погрешность определения концентрации диоксида углерода в конденсатах водно-газовой смеси не превышала 3 %.

При кристаллизации конденсата происходит образование гидрата диоксида углерода. Лавинообразное зарождение центров кристаллизации захватывает молекулы газа и не приводит к их вытеснению движением фронта кристаллизации. При атмосферном давлении сохранение газового гидрата наблюдали вплоть до ~270 К. Для этого образец извлекали из вакуумной камеры и погружали в пентан при температуре ~150 К. Его нагревание в температурном диапазоне 150–270 К происходило без выделения газа. Разложение начиналось при температуре плавления льда и сопровождалось интенсивным выделением диоксида углерода. Объем выделившегося газа при его содержании в образце 0.10 массовых долей в 50–60 раз превышает объем осажденного конденсата. Образцы, полученные при максимальном расходе диоксида углерода без нарушения вакуума в криостате при конденсации, содержали до 20–23 массовых долей газа. Это означает, что единичный объем образовавшейся при кристаллизации газогидратной фазы содержит 150–170 объемов газообразного диоксида углерода. Результаты исследования показывают успешность применения метода конденсации молекулярных пучков для получения газовых гидратов.

Выводы по главе 2.3.

Методом низкотемпературной конденсации получены гидраты компонентов природного газа (метана, пропана, этана, диоксида углерода). Найдены температуры стеклования и кристаллизации конденсатов при различном газосодержании образцов. Показано, что увеличение газосодержания в образце приводит к повышению температур кристаллизации, без изменения температур стеклования образцов. Гидраты содержали количество газа по массе близкое к максимально возможному, для таких соединений полученных равновесными методами.

Заключение

1. Разработаны методические подходы к экспериментальному исследованию экстремальных пульсаций в критических и переходных режимах теплопереноса с фазовыми переходами.
2. Экспериментально исследована динамика флуктуаций в кризисных режимах кипения и при акустической кавитации жидкостей. Показано, что в переходных режимах кипения (переход от пузырькового к пленочному кипению на платиновом проволочном нагревателе, кризис кипения на пористой поверхности, переход капли на горячей поверхности к сфероидальному состоянию) и при акустической кавитации жидкостей возможно возникновение флуктуационных процессов с расходящимися спектральными характеристиками.
3. Исследованы сценарии перехода к критическому поведению с низкочастотной расходимостью спектров. Показано, что, увеличение высокочастотной границы $1/f$ поведения спектров мощности понижает низкочастотную границу, что свидетельствует о нарастании крупномасштабных выбросов. Показано, что "хвосты" функции распределения длительности экстремальных пульсаций подчиняются степенному закону.
4. Найдено соотношение, связывающее показатели степени в частотной зависимости спектров мощности и функции распределения длительности пульсаций. С экспериментальной точки зрения диагностика спектральных характеристик осуществляется точнее и легче чем диагностика амплитудных распределений пульсаций. В тех случаях, когда известна только частотная зависимость спектров мощности флуктуаций, соотношения между показателями позволяют получать информацию о распределениях крупномасштабных выбросов и оценить опасные амплитуды.
5. Проведено экспериментальное исследование экстремальных температурных пульсаций при переходе от пузырькового к пленочному

режиму кипения воды на платиновом проволочном нагревателе при периодическом тепловыделении. Показано, что при низких частотах периодического тепловыделения внешний шум приводит к перемежаемости режимов пузырькового и пленочного кипения и росту амплитуды температурных пульсаций. Результаты интерпретируются как стохастический резонансный отклик системы, когда периодическая составляющая пульсаций возрастает в присутствие шума.

6. Численными методами исследована пространственно распределенная система нелинейных стохастических дифференциальных уравнений, описывающая взаимодействующие неравновесные фазовые переходы в одномерном и двумерном случаях. Показано, что система в широком диапазоне изменения начальных условий и интенсивности внешнего шума характеризуется $1/f$ поведением спектров мощности и масштабно-инвариантной функцией распределения флуктуаций.
7. Показана возможность формирования гидратов при кристаллизации в насыщенных газом низкотемпературных слоях аморфного льда, полученных осаждением молекулярных пучков на охлажденную жидким азотом подложку.
8. Самоконсервация обеспечивала сохранение гидратов в метастабильном состоянии при температурах значительно выше их равновесных температур диссоциации. При атмосферном давлении метастабильное сохранение гидратов диоксида углерода, метана, этана и пропана наблюдается вплоть до ~ 273 К.
9. На основе реализованного экспериментального метода формирования газовых гидратов получены образцы гидратов компонентов природного газа, содержащие до 15 масс % метана (160 м^3 газа в 1 м^3 образца), 12 масс % этана (100 м^3 газа в 1 м^3 образца), 13 масс % пропана (70 м^3 газа в 1 м^3 образца), 23 масс % диоксида углерода (170 м^3 газа в 1 м^3 образца), что соответствует их равновесным значениям.

Список цитированной литературы

- [1] Скрипов, В.П. Метастабильная жидкость / В.П. Скрипов. – Москва: Наука, 1975. – 312 с.
- [2] Кутателадзе, С.С. Основы теории теплообмена / С.С. Кутателадзе. Изд. 5-е, перераб. и доп. – Москва: Атомиздат, 1979. – 416 с.
- [3] Кутателадзе, С.С. Тепломассообмен и волны в газожидкостных системах. / С.С. Кутателадзе, В.Е. Накоряков. – Новосибирск: Наука, 1984. – 304 с.
- [4] Ландау, Л.Д. Статистическая физика. Ч.1. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – Москва : Наука, 1976. – 584 с.
- [5] Skripov, V.P. Homogeneous nucleation in melts and amorphous films / V.P. Skripov // Crystal growth and materials. Amsterdam, New–York, Oxford: North–Holland Publ. Co., 1977. – 328 p.
- [6] Koverda, V.P. Explosive crystallization of amorphous solids under intensive nucleation / V.P. Koverda, N.M. Bogdanov, V.P. Skripov // J. Non-Crystalline Solids. – 1985. – V. 74. – P. 181–188.
- [7] Павлов, П.А. Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей / П.А. Павлов. – Свердловск : УрО АН СССР, 1988. – 244 с.
- [8] Скрипов, В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – Москва: Наука, 1984. – 232 с.
- [9] Johnson J.B. The Schottky effect in low frequency circuits / J.B. Johnson // Phys. Rev. – 1925. – V. 26. – P. 71–85.
- [10] Букингом, М. Шумы в электронных приборах и системах, пер. с англ. / М. Букингом. – Москва: Мир, 1986. – 399 с.
- [11] Коган, Ш.М. Низкочастотный токовый шум со спектром типа $1/f$ в твердых телах / Ш.М. Коган // Успехи физических наук. – 1985. Т. 145. – В. 2. – С. 285–328.

- [12] Weissman, M.B. $1/f$ -noise and other slow, nonexponential kinetics in condensed matter / M.B. Weissman // *Rev. Mod. Phys.* – 1988. – V. 60. – №2. – P. 537–571.
- [13] Van der Ziel, A. On the noise spectra of semi-conductor noise and of flicker effect / A. Van der Ziel // *Physica.* – 1950. – V. 16. – P. 359–372.
- [14] Mandelbrot, B.B. Fractional brownian motions, fractional noises and applications / B.B. Mandelbrot, J.W. Van Ness // *SIAM Review* – 1968. – V. 10. – P. 422–437.
- [15] Mandelbrot, B.B. Multifractals and $1/f$ Noise: Wild self-affinity in physics / B.B. Mandelbrot. – New York: Springer-Verlag, 1999. – 456 p.
- [16] Скрипов В.П. Гомогенная нуклеация и фликкер-шум / В.П. Скрипов // Доклады АН. – 1993. – Т. 331. – №2. – С. 167–169.
- [17] Коверда, В.П. $1/f$ -шум в критическом неравновесном фазовом переходе / В.П. Коверда, В.Н. Скоков, В.П. Скрипов // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1996. – Т. 63. – В. 9. – С.739–742.
- [18] Skokov, V.N. A critical nonequilibrium phase transition and $1/f$ -noise in a current carrying thin HTSC film-boiling nitrogen system / V.N. Skokov, V.P. Koverda, V.P. Skripov // *Cryogenics.* – 1997. – V. 37. – №5. – P. 263–265.
- [19] Жигальский, Г.П. Шум вида $1/f$ и нелинейные эффекты в тонких металлических пленках/ Г.П. Жигальский // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167. – №6. – С. 623–647.
- [20] Коган, Ш.М. Низкочастотный токовый шум в твердых телах и внутреннее трение / Ш.М. Коган, К.Э. Нагаев // Физика твердого тела. – 1982. – Т. 24. – В. 11. – С. 3381–3388.
- [21] Dutta, P. Low-frequency fluctuations in solids: $1/f$ noise / P. Dutta, P.M. Horn // *Rev. Mod. Phys.* – 1981. – V. 53. – № 3. – P.497–516.
- [22] Hooge, F.N. Discussion of recent experiment on $1/f$ noise / F.N. Hooge // *Physica.* – 1972. – V. 60. – P.130–144.

- [23] Van der Ziel, A. Flicker noise in electronic devices / A. van der Ziel // *Advances in Electronics and Electron Physics*. – 1979. – V.49. – P.225–297.
- [24] Lee, J. Flicker noise by random walk of electrons at the interface in nonideal Schottky diodes / J. Lee, J. Brini, A. Chovet, C. Dimitriadis // *Solid-State Electronics*. – 1999. – V. 43. – №12. – P. 2185–2189.
- [25] Rubiola, E. Flicker noise measurement of HF quartz resonators / E. Rubiola, J. Gros Lambert, M. Brunet, V. Giordano // *IEEE Transactions On Ultrasonic Ferroelectrics and Frequency Control*. – 2000. – V. 47. – №2. – P. 361–368.
- [26] Sources of flicker noise and the technology of superconducting microstripes based on yttrium barium cuprate films / S.F. Karmanenko et al. // *Technical Physics*. – 2000. – V. 45. – №4. – P.443–452.
- [27] Левитан, Ю.С. К природе фликкер-шума / Ю.С. Левитан, Н.Н. Панченко, О.А. Синкевич // *Доклады АН СССР*. – 1988. – Т. 302. – В. 6. – С. 1359–1363.
- [28] Левитан, Ю.С. О температурной зависимости «константы» Хоуге для фликкер-шума в системах с джоулевым тепловыделением / Ю.С. Левитан, О.А. Синкевич // *Теплофизика высоких температур*. – 1992. – Т. 30. – В. 5. – С. 939–946.
- [29] Коверда, В.П. Релаксация при установлении стационарного стохастического процесса с $1/f$ спектром и статистика низкочастотных выбросов / В.П. Коверда, В.Н. Скоков // *Журнал технической физики*. – 2007. – Т. 77. – В. 11 – С. 1–6.
- [30] Коверда, В.П. Статистика низкочастотных флуктуаций в стохастических процессах с $1/f^\alpha$ спектром / В.П. Коверда, В.Н. Скоков // *Доклады АН*. – 2008. – Т. 420. – №5. – С. 610–613.
- [31] Виноградов, А.В. Флуктуационные процессы со спектром мощности $1/f^\alpha$ –вида при акустической кавитации воды / А.В. Виноградов // *Тепловые процессы в технике*. – 2009. – Т. 1. – №11. – С. 483–487.
- [32] Скоков, В.Н. Низкочастотные пульсации с $1/f^\alpha$ спектром мощности при кавитации воды / В.Н. Скоков, В.П. Коверда, А.В. Виноградов, А.В.

- Решетников // Теплофизика высоких температур. – 2010. – Т. 48. – №5. – С. 741–748.
- [33] Benzi, R. The mechanism of stochastic resonance / R. Benzi, A. Sutera, A. Vulpiani // Journal of Physics A: Mathematical and General. – 1981. – V. 14. – №.11. – P. 453–457.
- [34] Gammaitoni, L. Stochastic resonance / L. Gammaitoni, P. Hänggi, P. Jung, F. Marchesoni // Rev. Mod. Phys. – 1998. – V.70. – №1. – P. 223–287.
- [35] Анищенко, В.С. Стохастический резонанс как индуцированный шумом эффект увеличения степени порядка / В.С. Анищенко, А.Б. Нейман, Ф. Мосс, Л. Шиманский-Гайер // Успехи физических наук. – 1999. – Т.169. – №1. – С. 7–39.
- [36] Niemann, M. Fluctuations of 1/f Noise and the low-frequency cutoff paradox / M. Niemann, H. Kantz, E. Barkai // Phys. Rev. Lett. – 2013. – V.110. – №14. – P. 140603(1).
- [37] Полежаев, Ю.В. Численное исследование процессов возникновения резонанса в экспериментальной установке импульсно-детонационного двигателя / Ю.В. Полежаев, Р.К. Селезнев // Теплофизика высоких температур. – 2014. – Т. 52. – В. 2. – С. 234–239.
- [38] Koverda, V.P. Self-sustained nuclei-assisted explosive crystallization / Koverda V.P. Skokov V.N. // In: Growth of Crystals. – New York : Springer Science – Business Media. – 2002. – V.21 – P. 91–101.
- [39] Коверда, В.П. Движение кристаллизованной волны в аморфной среде с зародышевыми кристаллами / В.П. Коверда // Журнал технической физики. – 1994. – Т. 64 – В. 3. – С. 62–72.
- [40] Файзуллин, М.З. Синтез гидрата метана при низкотемпературной конденсации молекулярных пучков / М.З. Файзуллин, А.В. Решетников, В.П. Коверда // Доклады АН. – 2010. – Т. 433. – №5. – С.622–624.
- [41] Дядин, Ю.А. Газовые гидраты / Ю.А. Дядин, А.Л. Гуцин // Соросовский Образовательный Журнал. – 1998. – №3. – С. 55–64.

- [42] Sloan, E.D. Clathrate hydrates of natural gases, 2d ed. / E.D. Sloan. – New York: Marcel Dekker, Inc., 1998. – 705 p.
- [43] Kvenvolden, K.A. The global occurrence of natural gas hydrate. / K.A. Kvenvolden, T.D. Lorenson // In: Natural gas hydrates: occurrence, distribution, and detection, eds. by C. K. Paull and W. P. Dillon. – Washington (DC): AGU., 2001. – P. 3–18.
- [44] Collett, T.S. Natural gas hydrate as a potential energy resource / T.S. Collett // In: Natural gas hydrate, ed. by M. Max. – Netherlands: Springer, 2003 – P. 123–136.
- [45] Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases, 3d ed. / E.D. Sloan, C.A. Koh. – London, New-York: Taylor and Francis, CRC Press, Boca Raton, 2008. – 752 p.
- [46] Radler, M. World crude and natural gas reserves rebound in 2000. / M. Radler // Oil Gas J. – 2000. – V. 98. – №51 – P. 121–123.
- [47] Max, M.D. Natural gas hydrate in oceanic and permafrost environments / M.D. Max. – Netherlands : Springer, 2003. – 419 p.
- [48] Makagon Yu.F. J. Natural gas hydrates – a promising source of energy / Yu.F. Makagon // J. Natural Gas Science and Engineering. – 2010. – V. 2. – №1. – P. 49–59.
- [49] Петухов, Б.С. Методика и некоторые результаты измерения критической нагрузки при переходе от пленочного режима к пузырьковому / Б.С. Петухов, С.А. Ковалев // Теплоэнергетика. – 1962. – №5. – С. 65–72.
- [50] Ковалев, С.А. Устойчивость режимов кипения / С.А. Ковалев // Теплофизика высоких температур. – 1964. – Т. 2 – №5. – С. 780–788.
- [51] Ковалев, С.А. Об устойчивости теплообмена при кипении на неизотермической поверхности / С.А. Ковалев, Г.Б. Рыбчинская // Теплофизика высоких температур. – 1973. – Т. 11. – №1. – С. 117–123.
- [52] Ковалев, С.А. Оценка устойчивости режимов кипения с помощью функционала Ляпунова / С.А. Ковалев, С.В. Усатилов // Теплофизика высоких температур. – 1991. – Т. 29. – №4. – С. 730–737.

- [53] Ковалев, С.А. Оценка устойчивости режимов кипения с помощью диаграмм стабильности / С.А. Ковалев, С.В. Усатилов // Теплофизика высоких температур. – 2003. – Т. 41. – №1. – С. 77–88.
- [54] Авксентюк, Б.П. Неустойчивость режима теплообмена на поверхностях, обедненных центрами парообразования / Б.П. Авксентюк, С.С. Кутателадзе // Теплофизика высоких температур. – 1977. – Т. 15. – С. 115–120.
- [55] Жуков, С.А. Динамика перехода между пузырьковым и пленочным кипением в режиме бегущей волны / С.А. Жуков, В.В. Барелко, А.Г. Мержанов // Доклады АН СССР. – 1979. – Т. 245. – №1. – С. 1064–1067.
- [56] Zhukov, S.A. Wave processes on heat generating surfaces on pool boiling / S.A. Zhukov, V.V. Barelko, A.G. Merzhanov // Int. J. Heat Mass Transfer. – 1981. – V. 24. – №1. – P.47–55.
- [57] Pavlenko, A.N. Study of propagation dynamics for the site of film regime boiling / A.N. Pavlenko, V. Yu. Chekhovich, I.P. Starodubtseva // Russian J. Eng. Thermophysics. – 1994. – V. 4. – №4. – P. 323–347.
- [58] Павленко, А.Н. Исследование динамики развития полубесконечного и локального очагов пленочного кипения / А.Н. Павленко, И.П. Стародубцева // Теплофизика и аэромеханика. – 1998. – Т. 5. – №2. – С. 195–207.
- [59] Зейгарник, Ю.А. Микропузырьковое кипение: механизм процесса, задачи и методы исследований / Ю.А. Зейгарник, К.А. Ходаков, В.Л. Низовский, Ю.Л. Шехтер // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т. 47. – №5. – С. 707–711.
- [60] Луцет, М.О. Предельная скорость переключения режимов кипения / М.О. Луцет // Письма в Журнал технической физики. – 1998. – Т. 24. – В. 9. – С. 21–27.
- [61] Lloveras, P. Boiling crisis as a critical phenomenon / P. Lloveras, F. Salvat-Pujol, L. Truskinovsky, E. Vives // Phys. Rev. Lett. – 2012. – V. 108. – №21. – P. 215701(4).
- [62] Kuzovlev, Y.E. Kinetic theory beyond conventional approximations and $1/f$ -noise / Y.E Kuzovlev // Cond. mat / 9903350.

- [63] Бочков, Г.Н. Новое в исследованиях $1/f$ -шума / Г.Н. Бочков, Ю.Е. Кузовлев // Успехи физических наук. – 1983. – Т. 141. – С. 151–186.
- [64] Лукьянчикова, Н.Б. Флуктуационные явления в полупроводниках и полупроводниковых приборах. / Н.Б. Лукьянчикова. – Москва: Радио и связь, 1990. – 295 с.
- [65] Balandin, A.A. Low-frequency $1/f$ noise in graphene devices / A.A. Balandin // Nature Nanotechnology. – 2013. – V. 8 – P. 549–555.
- [66] Milotti, E. $1/f$ noise: a pedagogical review / E. Milotti, 2002. – arXiv:physics/0204033.
- [67] Carlson, J.M. Dynamics of earthquake faults / J.M. Carlson, J.S. Langer, B.E. Shaw // Rev. Mod. Phys. – 1994. – V. 66. – P. 657–670.
- [68] Telesca, L. $1/f^\alpha$ fluctuations of seismic sequences / L. Telesca, V. Cuomo, V. Lapenna // Fluctuation and Noise Letters. – 2002. – V. 2 – №4. – P. L357–L367.
- [69] Mandelbrot, B.B. Some long-run properties of geophysical records / B.B. Mandelbrot, J.R. Wallis // Water Resources Research. – 1969. – V. 5. – №2. – P. 321–340.
- [70] Montanari, A. A seasonal fractionally differenced ARIMA model: an application to the Nile River monthly flows at Aswan / A. Montanari, R. Rosso, M.S. Taqqu // Water Resources Research. – 2000. – V. 36. – P. 1249–1259.
- [71] Bloomfield, P. Trends in global temperature / Bloomfield P. // Climatic Change. – 1992. – V. 21. – P. 1–16.
- [72] Agu, M. $1/f$ noise as a nonequilibrium temperature fluctuation / M. Agu, H. Akabane // Journal of the Physical Society of Japan. – 2003. – V. 72. – №9. – P. 2396–2397.
- [73] McHardy, I. Fractal X-ray time variability and spectral invariance of the Seyfert galaxy NGC5506 / I. McHardy, B. Czerny // Nature. – 1987. – V. 325. – P. 696–698.
- [74] Ryabov, V.B. From chaotic to $1/f$ processes in solar mcw-bursts / V.B. Ryabov et al. // Astronomy & Astrophysics. – 1997. – V. 324. – P. 750–762.

- [75] Maino, D. Removing $1/f$ noise stripes in cosmic microwave background anisotropy observations / D. Maino et al. // *Astronomy & Astrophysics*. – 2002. – V. 387. – P. 356–365.
- [76] Usher, M. Dynamic pattern formation leads to $1/f$ noise in neural populations / M. Usher, M. Stemmler, Z. Olami // *Physical Review Letters*. – 1995. – V. 74 – №2. – P. 326–329.
- [77] Rikvold, P.A. Punctuated equilibria and $1/f$ noise in a biological coevolution model with individual-based dynamics / P.A. Rikvold, R.K.P. Zia // *Physical Review E. Part 1*. – 2003. – V. 68. – №3. – art. no.-031913.
- [78] Soma, R. $1/f$ noise outperforms white noise in sensitizing baroreflex function in the human brain / R. Soma, D. Nozaki, S. Kwak, Y. Yamamoto // *Physical Review Letters*. – 2003. – V. 91. – №7. – art. no.-078101.
- [79] Patel, M. Autocorrelation and frequency analysis differentiate cardiac and economic bios from $1/f$ noise / M. Patel, H. Sabelli // *Kybernetes*. – 2003. – V. 32. – №5-6. – P. 692–702.
- [80] Lowen, S.B. Quantal neurotransmitter secretion rate exhibits fractal behavior / S.B. Lowen, S.S. Cash, P. Mu-ming, M.C. Teich // *Journal of Neuroscience*. – 1997. – V. 17. – №15. – P. 5666–5677.
- [81] Campbell, M.J. Cyclic changes in insulin needs of an unstable diabetic / M.J. Campbell, B.W. Jones // *Science*. – 1972. – V. 177. – P. 889–891.
- [82] Goldberger, A.L. On a mechanism of cardiac electrical stability / A.L. Goldberger, V. Bhargava, B.J. West, A.J. Mandell // *Biophysical Journal*. – 1985. – V. 48. – P. 525–528.
- [83] Pimm, S.L. The variability of population densities / S.L. Pimm, A. Redfearn // *Nature*. – 1988. – V. 334. – P. 613–614.
- [84] Li Wentian Absence of $1/f$ spectra in Dow Jones daily average / Li Wentian // *International Journal of Bifurcation and Chaos*. – 1991. – V. 1. – №3. – P. 583–597.
- [85] Csabai, I. $1/f$ noise in computer network traffic / I. Csabai // *Journal of Physics A*. – 1994. – V. 27. – P. L417–L421.

- [86] Liu, F. Phase transition and $1/f$ noise in a computer network model / F. Liu, X.M. Shan, Y. Ren, J. Zhang // *Physica A – Statistical Mechanics and Its Applications*. – 2003. – V. 328. – №3-4. – P. 341–350.
- [87] Voss, R.F. $1/f$ noise in music and speech / R.F. Voss, J. Clarke // *Nature*. – 1975. – V. 258. – P. 317–318.
- [88] Beran, J. Analyzing musical structure and performance – a statistical approach / J. Beran, G. Mazzola // *Statistical Science*. – 1999. – V. 14. – №1. – P. 47–79.
- [89] Van Viet, C.M. Random walk and $1/f$ noise / C.M. Van Viet // *Physica A*. – 2002. – V. 303. – №3-4. – P. 421–426.
- [90] Relano, A. Quantum chaos and $1/f$ noise / A. Relano et al. // *Physical Review Letters*. – 2002. – V. 89. – №24. – art. no.-244102.
- [91] Voss, R.F. Flicker ($1/f$) noise: Equilibrium temperature and resistance fluctuations / R.F. Voss, J. Clarke // *Phys. Rev. B*. – 1976. – V. 13. – №2. – P. 556–573.
- [92] Ландау, Л.Д. Гидродинамика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – Москва : Наука, 1986. – 736с.
- [93] Климонтович, Ю.Л. Статистическая теория открытых систем / Ю.Л. Климонтович. – Москва : ТОО «Янус», 1995. – 624 с.
- [94] Bak, P. Self-organized criticality / P. Bak, Ch. Tang, K. Wiesenfeld // *Phys. Rev. A*. – 1988. – V. 38. – №1. – P. 364–374.
- [95] Бак, П. Самоорганизованная критичность / П. Бак, К. Чен // *В мире науки*. – 1991. – №3. – С. 16–24.
- [96] Малинецкий, Г.Г. Самоорганизованная критичность / Г.Г. Малинецкий, Н.А. Митин // *Журнал физической химии*. – 1995. – Т. 69. – №8. – С. 1513–1518.
- [97] Jensen, H.J. Self-organized criticality / H.J. Jensen. – New York : Cambridge UP, 1998. 168 p.
- [98] Cross, M.C. Pattern formation outside of equilibrium / M.C. Cross, P.C. Hohenberg // *Rev. Mod. Phys.* – 1993. – V. 65. – P. 851–1112.

- [99] Paczuski, M. Avalanche dynamics in evolution, growth, and depinning models / M. Paczuski, S. Maslov, P. Bak // *Phys. Rev. E.* – 1996. – V. 53. – P. 414–443.
- [100] Скрипов, В.П. Амплитудно–частотное представление фликкер-шума / В.П. Скрипов, В.В. Мансуров // *Доклады АН.* – 1994. – Т. 334 – №2. – С. 159–160.
- [101] Коверда, В.П. Возникновение $1/f$ -шума при неравновесном фазовом переходе / В.П. Коверда, В.Н. Скоков, В.П. Скрипов // *Доклады АН.* – 1997. – Т. 356. – В. 5. – С. 614–616.
- [102] Коверда, В.П. $1/f$ -шум при неравновесном фазовом переходе. Эксперимент и математическая модель / В.П. Коверда, В.Н. Скоков, В.П. Скрипов // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 1998. – Т. 113. – В. 5. – С. 1748–1757.
- [103] Koverda, V.P. An origin of $1/f$ fluctuations at a nonequilibrium phase transition / V.P. Koverda, V.N. Skokov // *Physica A.* – 1999. – V. 262. – P. 376–386.
- [104] Скоков, В.Н. Фликкер-шум при переходе к кризисному режиму кипения на нелинейном нагревателе / В.Н. Скоков, В.П. Коверда // *Теплофизика высоких температур.* – 2000. – Т. 38. – В. 2. – С. 268–273.
- [105] Коверда, В.П. Самоподстройка критического состояния и $1/f^\alpha$ спектры при фазовых переходах в сосредоточенных системах / В.П. Коверда, В.Н. Скоков // *Доклады АН.* – 1999. – Т. 366. – В. 56. – С. 752–754.
- [106] Скоков, В.Н. $1/f$ -шум в модели пересекающихся фазовых переходов / В.Н. Скоков, В.П. Коверда // *Письма в Журнал технической физики.* – 1999. – Т. 25. – В. 9. – С. 9–14.
- [107] Коверда, В.П. Критическое поведение и $1/f$ шум в сосредоточенных системах при взаимодействии двух фазовых переходов / В.П. Коверда, В.Н. Скоков // *Журнал технической физики.* – 2000. – Т. 70 – В. 10. – С. 1–7.
- [108] Скоков, В.Н. Самоорганизация критического состояния и $1/f$ флуктуации при взаимодействии фазовых переходах в распределенных

- системах / В.Н. Скоков, В.П. Коверда // Письма в Журнал технической физики. – 2000. – Т. 26. – В. 20. – С. 13–19.
- [109]Хакен, Г. Синергетика. Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. Пер. с англ. Ю.А. Данилова / Г. Хакен. – Москва: Мир, 1985. – 423 с.
- [110]Хакен, Г. Синергетика. Пер. с англ. В.И. Емельянова / Г. Хакен. – Москва: Мир. 1980. – 404 с.
- [111]Скоков, В.Н. Флуктуации с $1/f^\alpha$ спектром при пленочном кипении / В.Н. Скоков, В.П. Коверда, А.В. Решетников // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1999. – Т. 69. – В. 8. – С. 590–593.
- [112]Skokov, V.N. Self-organization of a critical state and $1/f^\alpha$ fluctuations at film boiling / V.N. Skokov, V.P. Koverda, A.V. Reshetnikov // Phys. Lett. A. – 1999. – V. 263. – P. 430–433.
- [113]Решетников, А.В. Фликкер-шум при кризисных режимах кипения / А.В. Решетников, В.Н. Скоков, В.П. Коверда, А.П. Малыгин // В сб.: Метастабильные состояния и фазовые переходы. – Вып. 3. – Екатеринбург: УрО РАН. – 1999. – С. 40–48.
- [114]Скоков, В.Н. Самоорганизация критических флуктуаций и $1/f$ -спектры в кризисных режимах кипения / В.Н. Скоков, А.В. Решетников, В.П. Коверда // Теплофизика высоких температур. – 2000. – Т. 38. – В. 5. – С. 786–791.
- [115]Vinogradov, A.V. $1/f$ fluctuations in boiling crisis / A.V. Vinogradov, A.V. Reshetnikov, V.N. Skokov, V.P. Koverda, // Heat Transfer Research. – 2007. Volume 38. – №5. – P. 399–406.
- [116]Коверда, В.П. Устойчивость низкочастотных пульсаций в переходных режимах теплообмена с фазовыми превращениями / В.П. Коверда, В.Н. Скоков, А.В. Виноградов // Теплофизика высоких температур. – 2013. – Т. 51. – №3. – С. 471–476.

- [117]Капля на горячей плите: появление $1/f$ -шума при переходе к сфероидальной форме / В.П. Скрипов и др. // Журнал технической физики. – 2003. – Т. 73. – В. 6. – С. 21–23.
- [118]Виноградов А.В. Флуктуации при кипении капель на горизонтальной поверхности. / А.В. Виноградов // В сб.: Метастабильные состояния и фазовые переходы. – Вып. 7. – Екатеринбург : УрО РАН. – 2004. – С. 95–104.
- [119] Фликкер-шум в струе перегретой жидкости / А.В. Решетников и др. // Доклады АН. – 2001. – Т. 380. – №2. – С. 176–178.
- [120]Решетников, А. В. Термодинамический кризис во вскипающих потоках. Обнаружение фликкер-шума / А.В. Решетников, В.П. Скрипов, В.П. Коверда, В.Н. Скоков // Известия Академии Наук. Энергетика. – 2003. – №1. – С. 118–125.
- [121] $1/f$ -флуктуации в кризисных режимах течения перегретой жидкости./ А.В. Решетников и др. // Теплофизика высоких температур. – 2002. – Т. 40. – №3. – С. 481–484.
- [122]Фликкер-шум и самоорганизованная критичность в кризисных режимах кипения / А.В. Решетников и др. // Прикладная механика и техническая физика. – 2002. – Т. 41. – №1. – С. 131–136.
- [123]Реактивная отдача и пульсации давления с $1/f$ спектром мощности в условиях взрывного вскипания струй перегретой жидкости / А.В. Решетников и др. // Теплофизика высоких температур. – 2002. – Т. 40. – С. 756–760.
- [124]Flicker-Noise in superheated liquid jets / A.V. Reshetnikov et al. // Heat Transfer Research. – 2004. – V. 35. – №1-2. – P.80–88.
- [125]Boiling up of jets of superheated ethanol-water solutions / A.V. Reshetnikov et al. // Journal of Engineering Thermophysics. – 2007. – V. 16. – №4. – P. 244–248.
- [126]Динамические характеристики вскипающих струй перегретых водных растворов / А.В. Решетников и др. // Теплоэнергетика. – 2010. – №8. – С.69–73.

- [127]Решетников, А.В. $1/f$ -шум в колебательных режимах горения / А.В. Решетников, А.В. Виноградов, В.П. Коверда, В.Н. Скоков // Доклады АН. – 2000. – Т. 374. – В. 4. – С. 481–483.
- [128]Skokov, V.N. Self-organized criticality and $1/f$ -noise at interacting nonequilibrium phase transitions/ V.N. Skokov, A.V. Reshetnikov, V.P. Koverda, A.V. Vinogradov // Physica A. – 2001. – V. 293. – P. 1–12.
- [129]Скоков, В.Н. $1/f$ -шум при взаимодействии фазовых переходов / В.Н. Скоков, А.В. Решетников, В.П. Коверда, А.В. Виноградов // Теплофизика высоких температур. – 2001. – Т. 39. – В. 2. – С. 316–321.
- [130]Коверда, В.П. Фликкер-шум при дуговом разряде / В.П. Коверда, А.В. Решетников, В.Н. Скоков, А.В. Виноградов // В сб.: Метастабильные состояния и фазовые переходы. – Вып. 4. – Екатеринбург: УрО РАН, 2000. – С. 42–45.
- [131]Скоков, В.Н. Самоорганизованная критичность и $1/f$ флуктуации при неравновесных фазовых переходах / В.Н. Скоков, В.П. Коверда, А.В. Решетников // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2001. – Т. 119. – В. 3. – С. 613–620.
- [132]Коверда, В.П. Пульсации с $1/f$ спектром при акустической кавитации воды / В.П. Коверда, В.Н. Скоков, А.В. Решетников, А.В. Виноградов // Теплофизика высоких температур. – 2005. – Т. 43. – В. 4. – С.631–636.
- [133]Коверда, В.П. Самоорганизованная критичность при акустической кавитации жидкостей / В.П. Коверда, В.Н. Скоков, А.В. Решетников, А.В. Виноградов // Доклады АН. – 2005. – Т. 404. – №5. – С. 615–617.
- [134]Skokov, V.N. $1/f$ fluctuations under acoustic cavitation of liquids / V.N. Skokov, V.P. Koverda, A.V. Reshetnikov, A.V. Vinogradov // Physica A. – 2006. – V. 364. – P. 63–69.
- [135]Скоков, В.Н. Спектры мощности флуктуаций при кавитации глицерина в ультразвуковом поле / В.Н. Скоков, В.П. Коверда, А.В. Решетников, А.В. Виноградов // Теплофизика и аэромеханика. – 2007. – Т. 14. – №1. – С. 51–56.

- [136]Скоков, В.Н. Динамика флуктуаций и $1/f$ спектры при акустической кавитации жидкостей / В.Н. Скоков, А.В. Решетников, А.В. Виноградов, В.П. Коверда // Акустический журнал. – 2007. – Т. 53. – В. 2. – С. 168–173.
- [137]Vinogradov, A.V. Spectral characteristics of fluctuations in ultrasonic cavitation of water and glycerin / A.V. Vinogradov // Heat Transfer Research. – 2008. – V. 39. – №6. – P. 519–527.
- [138]Dynamics of transition processes and structure formation in critical heat-mass exchange modes during liquid boiling and cavitation / A.N. Pavlenko et al. // Journal of Engineering Thermophysics. – 2009. – V. 18. – №1. – P. 20–38.
- [139] Виноградов, А.В. Флуктационные процессы со спектром мощности $1/f^\alpha$ -вида при акустической кавитации воды / А.В. Виноградов // Тепловые процессы в технике. – 2009. – Т. 1. – №11. – С. 483–487.
- [140]Скоков, В.Н. Низкочастотные колебания интенсивности лазерного луча, прошедшего через систему кавитационных кластеров воды / В.Н. Скоков, В.П. Коверда, А.В. Виноградов, А.В. Решетников // Теплофизика и аэромеханика. – 2010. – Т. 17. – №1. – С. 109–118.
- [141]Скоков, В.Н. Низкочастотные пульсации с $1/f^\alpha$ спектром мощности при кавитации воды / В.Н. Скоков, В.П. Коверда, А.В. Виноградов, А.В. Решетников // Теплофизика высоких температур. – 2010. – Т. 48. – №5. – С. 741–748.
- [142]Скрипов, В.П. Кризис кипения как термодинамический кризис / В.П. Скрипов // Свердловск : Тр. УПИ., 1962 – В. 123. – С.50–57.
- [143]Гезехус, Н.С. Применение электрического тока к исследованию сфероидального состояния жидкости / Н.С. Гезехус // Журнал русского физико-химического общества. – 1876. – Т. 8.
- [144]Плетенева, Н.А. Закономерности испарения капель жидкостей в сфероидальном состоянии / Н.А. Плетенева, П.А. Ребиндер // Журнал физической химии. – 1946. – Т. 20. – №9. – С. 961–972.

- [145]Скрипов, В.П. О температуре кризиса кипения при высоких давлениях/ В.П. Скрипов, Э.Н. Дубровина // Инженерно-физический журнал. – 1971. – Т. 20. –№4. – С. 725–729.
- [146]Бирюкова, Л.В. Поведение капель воды при соударении с нагретой поверхностью / Л.В. Бирюкова // В сб. Фазовые превращения в метастабильных системах. – Свердловск: УНЦ АН СССР. – 1983. – С. 37–46.
- [147]Measurement of the vapor layer under a dynamic Leidenfrost drop / Gi Cheol Lee et al. // Int. J. Heat and Mass Transfer. – 2018. – V. 124. – P. 1163–1171.
- [148]Бирюкова, Л.В. Определение интенсивности теплового взаимодействия при соударении капель воды с нагретой поверхностью / Л.В. Бирюкова, Е.Н. Сеницын // Метастабильные фазовые состояния: (Препринт). – Свердловск : УНЦ АН СССР. – 1981. – С. 25–29.
- [149]Бирюкова, Л.В. Перегрев чистых жидкостей и бинарных растворов при конвективном теплообмене с тонкой проволокой / Л.В. Бирюкова, Н.Н. Данилов, Е.Н. Сеницын // В сб.: Теплофизика метастабильных систем. – Свердловск: УНЦ ФН СССР. – 1977. – С. 23–28.
- [150]Кутателадзе, С.С. Теплопередача при конденсации и кипении / С.С. Кутателадзе. – Москва, Ленинград: Машгиз, 1952. – 231 с.
- [151]Bromley, L.A. Heat transfer in stable film boiling / L.A. Bromley // Chem. Eng. Progress. – 1950. – V. 46. – №5. – P. 221–227.
- [152]Никитин, Е.Д. Плотность центров парообразования в воде на платиновом нагревателе / Е.Д. Никитин, П.А. Павлов // Теплофизика высоких температур. – 1980. – Т. 18. – №6. – С. 1237–1241.
- [153]Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии // Скрипов В.П. и др. – Москва: Атомиздат, 1980. – 208 с.
- [154]Исследование нестационарного теплообмена на поверхности нагревателя при кипении жидкостей / М.О. Луцет и др. // Приборы и техника эксперимента. – 2000. – №3. – С. 143–148.
- [155]Pavlenko, A.N. Calculating model for critical heat flux and dynamical characteristics of film boiling regime development at transient heat generation on

- nonisothermal surfaces in cryogenic liquids / A.N. Pavlenko, I.P. Starodubtseva, V.Yu. Chekhovich // *Cryogenics*. – 1992. – V. 32. – №1. – P. 241–244.
- [156]Васильев, Н.В. О природе «газового» кризиса кипения / Н.В. Васильев, Ю.А. Зейгарник, К.А. Ходаков, В.М. Федуленко // *Теплофизика высоких температур*. – 2015. – Т. 53. – №6. – С. 881–884.
- [157]Зейгарник, Ю.А. Заметки о некоторых аспектах парового взрыва / Ю.А. Зейгарник, Ю.П. Ивочкин, В.С. Григорьев, А.А. Оксман // *Теплофизика высоких температур*. – 2008. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 797–800.
- [158]Pavlenko, A.N. Burnout heat transfer in insteady state heat generation in a cryogenic fluid / A.N. Pavlenko, V.Yu. Chekhovich // *Heat Transfer–Sov. Res.* – 1986. – V. 18. – №3. – P. 83–94.
- [159]Chekhovich, V.Yu. Head and mass transfer and wall shear stress in vertical gas-liquid flow / V.Yu. Chekhovich, N.J. Pechercin // *Experimental Heat Transfer*. – 1987. – V. 1. – P.253–264.
- [160]Lutset, M.O. Heat transfer in a rotating cryostat at high centrifugal acceleration fields / M.O. Lutset, V.Ye. Zhukov // *Cryogenics*. – 1989. – V. 29. – P.37–41.
- [161]Liang, Gangtao. Pool boiling critical heat flux (CHF). Part 1: Review of mechanisms, models, and correlations / Gangtao Liang, Issam Mudawar // *Int. J. Heat and Mass Transfer*. – 2018. – V. 117. – P. 1352–1367.
- [162]Liang, Gangtao. Pool boiling critical heat flux (CHF). Part 2: Assessment of models and correlations / Gangtao Liang, Issam Mudawar // *Int. J. Heat and Mass Transfer*. – 2018. – V. 117. – P. 1368–1383.
- [163]Bak, P. Punctuated equilibrium and criticality in a simple model of evolution / P. Bak, K. Sneppen // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 71. – P. 4083–4086.
- [164]Sneppen, K. Self-organized pinning and interface growth in a random medium/ K. Sneppen // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V. 69. – P. 3539–3542.
- [165]Jensen, H.J. $1/f$ noise, distribution of lifetimes, and a pile of sand / H.J. Jensen, H.C. Fogedby, and K. Christensen // *Phys. Rev. B*. – 1989. – V. 40. – R7425.

- [166]Коверда, В.П. Индуцированный шумом переход и $1/f$ флуктуации при пересечении неравновесных фазовых переходов / В.П. Коверда, В.Н. Скоков // Доклады АН. – 2002. – Т. 386. – В. 2. – С. 187–189.
- [167]Koverda, V.P. The origin of $1/f$ fluctuations and scale transformations of time series at nonequilibrium phase transitions / V.P. Koverda, V.N. Skokov // Physica A. – 2005. – V. 346. – №3-4. – P. 203–216.
- [168]Коверда, В.П. Релаксация при установлении стационарного стохастического процесса с $1/f$ спектром и статистика низкочастотных выбросов / В.П. Коверда, В.Н. Скоков // Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77. – В. 11. – С. 1–6.
- [169]Стырикович, М.А. Особенности кипения на поверхностях с нетеплопроводными пористыми покрытиями / М.А. Стырикович, С.П. Малышенко, Е.И. Сиренко, С.И. Коновалов // Доклады АН СССР. – 1978. – Т. 241. – №2. – С. 345–348.
- [170]Андрианов, А.Б. Гистерезисные и переходные явления при кипении на поверхностях с пористыми покрытиями / А.Б. Андрианов, С.П. Малышенко, Е.И. Сиренко, М.А. Стырикович // Доклады АН СССР. – 1981. – Т. 256. – №3. – С. 591–595.
- [171] Андрианов, А.Б. Особенности переходных процессов и форма кривой кипения на поверхностях с пористыми покрытиями / А.Б. Андрианов, С.П. Малышенко, М.А. Стырикович, И.В. Талаев // Доклады АН СССР. – 1983. – Т. 273. – №4. – С. 866–870.
- [172]Styrikovich, M.A. Investigation of boiling on porous surface / M.A. Styrikovich, S.P. Malysenko, A.B. Andrianov, I.V. Talaev // Heat Transfer–Soviet Research. – 1987. – V. 9. – №1. – P.23–28.
- [173]Левич, В.Г. Физико-химическая гидродинамика / В.Г. Левич. – Москва : ГИМФЛТ, 1959. – 699с.
- [174]Lauterborn, W. Experimental approach to a complex acoustic system / W. Lauterborn, E. Schmitz, A. Judt // Int. J. Bifurcation Chaos. – 1993. – V. 3. – №3. – P. 635–642.

- [175] Akhatov, I. Towards a theory of self-organization phenomena in bubble-liquid mixtures / I. Akhatov, U. Parlitz, W. Lauterborn // *Phys. Rev. E.* – 1996. – V. 54. – P. 4990–5003.
- [176] Spatiotemporal dynamics of acoustic cavitation bubble clouds / U. Parlitz et al. // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* – 1999. – V. 357. – P. 313–334.
- [177] Luther, S. Observation of acoustic cavitation bubbles at 2250 frames per second / S. Luther, R. Mettin, P. Koch, W. Lauterborn // *Ultrasonics Sonochemistry.* – 2001. – V. 8. – №3. – P.159–162.
- [178] Stereoscopic high-speed recording of bubble filaments / J. Appel et al. // *Ultrasonics Sonochemistry.* – 2004. – V. 11. – №1. – P. 39–42.
- [179] Акуличев, В.А. Кавитация в криогенных и кипящих жидкостях / В.А. Акуличев – Москва : Наука, 1978. – 279 с.
- [180] Перник, А.Д. Проблемы кавитации / А.Д. Перник. – Ленинград : Судпромгиз, 1963. – 335 с.
- [181] Кнэпп, Р. Кавитация / Р. Кнэпп, Дж. Дейлл, Ф. Хэммит. – Москва : Мир, 1974. – 688 с.
- [182] Акуличев, В.А. Периодические фазовые превращения в жидкостях / В.А. Акуличев, В.Н. Алексеев, В.А. Буланов. – Москва : Наука, 1986. – 280 с.
- [183] Akulichev, V.A. Acoustic cavitation in low-temperature liquids / V.A. Akulichev // *Ultrasonics.* – 1986. V. 24. – №1. – P. 8–18.
- [184] Бесов, А.С. О пороговых кавитационных эффектах в импульсных волнах разрежения / А.С. Бесов, В.К. Кедринский, Е.И. Пальчиков // *Письма в Журнал технической физики.* – 1989. – Т. 15. – В. 16. – С. 23–27.
- [185] Об аналогии начальной стадии разрушения твердых тел и жидкостей при импульсном нагружении / А.С. Бесов и др. // *Доклады АН.* – 2001. – Т. 378. – №3. – С. 333–335.
- [186] Кедринский, В.К. Гидродинамика взрыва: эксперимент и модели / В.К. Кедринский. – Новосибирск : Издательство СО РАН, 2000. – 435 с.

- [187]Pettersen, M.S. Experimental investigation of cavitation in superfluid Helium-4 / M.S. Pettersen, S. Balibar, H.J. Maris // Phys. Rev. – 1994. – V. 49. – 12062–12070.
- [188]Quantum cavitation in superfluid Helium-4 / S. Balibar et al. // J. Low Temp. Phys. – 1995. – V. 101. – №1-2. – P. 271–277.
- [189]Максимов, А.О. Особенности нелинейной динамики газового пузырька под действием резонансного и шумового акустических полей / А.О. Максимов, Е.В. Соседко // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2003. – Т. 29. – В. 3. – С. 40–45.
- [190]Санкин, Г.Н. Двухпороговый режим кавитации / Г.Н. Санкин, В.С. Тесленко // Доклады АН. – 2003. – Т. 393. – В. 6. – С. 362–365.
- [191]Вторичные акустические волны в полидисперсной пузырьковой среде / Д.В.Воронин и др. // Прикладная механика и техническая физика. – 2003. – Т. 44. – №1. – С.22–32.
- [192]Rod-shaped cavitation bubble structure in ultrasonic field / L. Bai et al. // Ultrason Sonochem. – 2018. – V. 44. – P. 184–195.
- [193]Tan, Wei Lun. Depth and horizontal distance of surface roughness improvement on vertical surface of 3D-printed material using ultrasonic cavitation machining process with abrasive particles / Wei Lun Tan, Moiz Sabbir Vohra, Swee Hock Yeo // Key Engineering Materials. – 2017. – V. 748. – P. 264–268.
- [194]Tzanakis, I. Pericleous characterizing the cavitation development and acoustic spectrum in various liquids / I. Tzanakis, G.S.B. Lebon, D.G. Eskin, K.A Pericleous // Ultrasonics Sonochemistry. – 2017. – V. 34. – P. 651–662.
- [195]Мержанов, А.Г. Нелинейные эффекты в макроскопической кинетике / А.Г. Мержанов, Э.Н. Руманов // Успехи физических наук. – 1987. – Т. 151. – В. 4. – С.553–593.
- [196]Райзер, Ю.П. Физика газового разряда / Ю.П. Райзер. – Москва : Наука, 1987. – 592 с.

- [197] Kramers, H.A. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions / H.A. Kramers // *Physica*. – 1940. – V. 7. – №4. – P. 284–304.
- [198] Nicolis, C. Solar variability and stochastic effects on climate / C. Nicolis // *Solar Physics*. – 1981. – V. 74. – P. 473–378.
- [199] Nicolis, C. Stochastic aspects of climatic transitions-response to a periodic forcing / C. Nicolis // *Tellus*. – 1982. – V. 34. – P. 1–9.
- [200] Nicolis, G. Stochastic resonance in chaotic dynamics / G. Nicolis, C. Nicolis, D. McKernan // *Journal of Statistical Physics*. – 1993. – V. 70. – №1-2. – P. 125–139.
- [201] Wellens, T. Stochastic resonance / T. Wellens, V. Shatokhin, A. Buchleitner // *Reports on Progress in Physics*. – 2004. – V. 67. – №1. – P. 45–58.
- [202] Luchinsky, D.G. Stochastic resonance in electrical circuits – I: Conventional stochastic resonance / D.G. Luchinsky, R. Mannella, P.V.E. McClintock, N.G. Stocks // *IEEE Transactions on Circuits and Systems II*. – 1999. – V. 46. – №9. – P. 1205–5214.
- [203] Luchinsky, D.G. Stochastic resonance in electrical circuits – II: Nonconventional stochastic resonance / D.G. Luchinsky, R. Mannella, P.V.E. McClintock, N.G. Stocks // *IEEE Transactions on Circuits and Systems II*. – 1999. – V. 46. – №9. – P. 1215–5224.
- [204] Anton, S.R. A review of power harvesting using piezo-electric materials (2003-2006) / S.R. Anton, H.A. Sodano // *Smart Materials and Structures*. – 2007. – V. 16. – P. R1–R21.
- [205] Moss, F. Stochastic resonance and sensory information processing: a tutorial and review of application / F. Moss, L. Ward, W. Sannita // *Clinical Neurophysiology*. – 2004. – V. 115. – P. 267–781.
- [206] McDonnell, M.D. Stochastic resonance: from suprathreshold stochastic resonance to stochastic signal quantization / M.D. McDonnell, N.G. Stock, C.E.M. Pearce, D. Abbott. – New York, Cambridge : Cambridge University Press, 2008. – 425 p.

- [207]Tuckwell, H.C. Introduction to theoretical neurobiology: V. 2. Nonlinear and Stochastic theories / H.C. Tuckwell. – Cambridge: Cambridge University Press, 1988. – 288 p.
- [208]F. Moss, Stochastic resonance: from the ice ages to the monkey's ear contemporary problems in statistical physics // In: Contemporary problems in statistical physics. Chapter 5, ed. by G.H. Weiss. – Philadelphia: SIAM, 1994. P. 205–253.
- [209]Berglund, N. Noise-induced phenomena in slow-fast dynamical systems / N. Berglund, B. Gentz. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2006. – 276 p.
- [210]Nonlinear dynamics of chaotic and stochastic systems / V.S. Anishchenko et al. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2003. – 446 p.
- [211]Weisstein,E.W. Stochastic Resonance / E.W. Weisstein // From MathWorld – A Wolfram Web Resource [Электронный ресурс]. – <http://mathworld.wolfram.com/StochasticResonance.html>.
- [212] Inchiosa, M.E. Signal detection statistics of stochastic resonators / M.E. Inchiosa, A.R. Bulsara // Physical Review E. – 1996. – V. 53. – №3. P. 2021–1024.
- [213]Resonant subharmonic absorption and second-harmonic generation by a fluctuating nonlinear oscillator / M.I. Dykman et al. // Physical Review E. – 1996. – V. 54. – №3. – P. 2366–6377.
- [214]F. Apostolico, F. Resonant trapping: A failure mechanism in switch transitions / F. Apostolico, L. Gammaitoni, F. Marchesoni, S. Santucci // Phys. Rev. E. – 1997. – V. 55. – P. 36–39.
- [215]Скоков, В.Н. Стохастический резонанс при взаимодействующих фазовых переходах / В.Н. Скоков, В.П. Коверда // Доклады АН. – 2013. – Т. 451. – № 6. – С. 638–642.
- [216]Skokov, V.N. Stochastic resonance in a nonlinear system with a $1/f$ spectrum/ V.N. Skokov, V.P. Koverda // Technical Physics. 2014. – V. 59. – №5. – P. 637–641.

- [217]Koverda, V.P. Stochastic resonance and $1/f$ noise at coupled phase transitions/ V.P. Koverda, V.N. Skokov // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 2014. – V. 393. – P. 173–181.
- [218]Pavlenko, A.N. Interconnection between dynamics of liquid boiling-up and heat transfer crisis for nonstationary heat release / A.N. Pavlenko, V.Yu. Chekhovich // Journal of Engineering Thermophysics. – 2007. – V. 16. – №3. – P. 175–187.
- [219]Вараксин, А.Ю. Гидродинамика и теплофизика двухфазных потоков: проблемы и достижения (обзор) / А.Ю. Вараксин // Теплофизика высоких температур. – 2013. – Т. 51. – №3. – С. 421–455.
- [220]Володин, О.А. Теплообмен и волновые характеристики при течении пленки бинарной смеси фреонов по поверхности с трехмерной текстурой/ О.А. Володин, А.Н. Павленко, Н.И. Печеркин // Теплофизика высоких температур. – 2013. – Т. 51. – №6. – С. 864–874.
- [221]Чиннов, Е.А. Воздействие на контактную линию посредством искусственных возмущений в неизотермической пленке жидкости / Е.А. Чиннов, Е.Н. Шатский // Теплофизика высоких температур. – 2014. – Т. 52. – №3. – С. 477–480.
- [222]Чиннов, Е.А. Влияние внешних возмущений на длину начального термического участка / Е.А. Чиннов, С.С. Абдуракипов // Теплофизика высоких температур. – 2014. – Т. 52. – №2. – С. 246–251.
- [223] $1/f$ noise and self-organized criticality in crisis regimes of heat and mass transfer / V.N. Skokov et al. // Int. J. Heat and Mass Transfer. – 2003. – V. 46. – P. 1879–1883.
- [224]Koverda, V.P. Maximum entropy in a nonlinear system with a $1/f$ power spectrum / V.P. Koverda, V.N. Skokov// Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 2012. – V. 391. – P.21 – 28.
- [225]Koverda, V.P. Maximum entropy and stability of a random process with a $1/f$ power spectrum under deterministic action / V.P. Koverda, V.N. Skokov // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 2012. – V. 391. – P. 5850–5857.

- [226]Коверда, В.П. Взаимодействующие фазовые переходы под действием периодического возмущения / В.П. Коверда, В.Н. Скоков // Доклады АН. – 2014. – Т. 457. – №1. – С. 32–36.
- [227]Koverda, V.P. Stochastic Resonance and 1/f Noise at Coupled Phase Transitions/ V.P. Koverda, V.N. Skokov // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 2014. – V. 393. – P.173–181.
- [228]Суртаев, А.С. Кризисные явления в стекающих пленках жидкости при периодически изменяющейся тепловой нагрузке / А.С. Суртаев, А.Н. Павленко // Теплофизика и аэромеханика. – 2009. – Т. 16. – № 3. – С. 485–496.
- [229] Burton, E.F. The crystal structure of ice at low temperatures / E.F. Burton, W.F. Oliver // Proceedings of the Royal Society A. – 1935. – V. 153. – P. 166–172.
- [230] Burton, E.F. X-ray diffraction patterns of ice / E.F. Burton, W.F. Oliver // Nature volume. – 1935. – V. 135. – P. 505–506.
- [231] Liquid-like relaxation in hyperquenched water at ≤ 140 K / I. Kohl et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. V. 7. – P. 3210–3220.
- [232] Velikov, V. The glass transition of water, based on hyperquenching experiments / V. Velikov, S. Borick, C.A. Angell // Science. – 2001. – V. 294. – P. 2335–2338.
- [233] Yue, Y. Clarifying the glass-transition behaviour of water by comparison with hyperquenched inorganic glasses / Y. Yue, C.A. Angell // Nature. – 2004. – V. 427. – P. 717–720.
- [234] Yue, Y. Water behaviour: Glass transition in hyperquenched water? (reply) / Y. Yue, C.A. Angell // Nature. – 2005. – V. 435. – P. E1–E2.
- [235] Bhat, S.N. Vittrification and glass transition of water: insights from spin probe ESR / S.N. Bhat, A. Sharma, S.V. Bhat // Phys Rev Letters. – 2005. – V. 95. – P. 235702.

- [236] Olander, D.S. Preparation of amorphous solid water / D.S. Olander, S.A. Rice // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 1972. – V. 69. – P. 98–100.
- [237] Mitterdorfer, C. Small-angle neutron scattering study of micropore collapse in amorphous solid water / C. Mitterdorfer et al. // *Physical Chemistry Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 16013.
- [238] A.H. Narten, A.H. Diffraction pattern and structure of amorphous solid water at 10 and 77 °K / A.H. Narten, C.G. Venkatesh, S.A. Rice // *Journal of Chemical Physics*. – 1976. – V. 64. – P. 1106–1121.
- [239] Palumbo, M.E. The morphology of interstellar water ice / M.E. Palumbo // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2005. – V. 6. – P. 211–216.
- [240] Roy, R. The structure of liquid water; novel insights from materials research; potential relevance to homeopathy / R. Roy, W.A. Tiller, I. Bell, M.R. Hoover // *Mat. Research Innovat.* – 2005. – V. 9-4. – P. 93–124; online 577-607.
- [241] Debenedetti, P.G. Supercooled and glassy water / P.G. Debenedetti // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – V. 15. – P. R1669–R1726.
- [242] Speedy, R.J. Comment on “Supercooled and glassy water” / R.J. Speedy // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2004. – V. 16. – P. 6811–6813.
- [243] Debenedetti, P.G. Reply to comment on “Supercooled and glassy water” / P.G. Debenedetti // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2004. – V. 16. – P. 6815–6817.
- [244] Kim, C.U. Evidence for liquid water during the high-density to low-density amorphous ice transition / C.U. Kim, B. Barstow, M.W. Tate, S.M. Gruner // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2009. – V. 106. – P. 4596–4600.
- [245] Колмогоров, А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов / А.Н. Колмогоров // *Известия АН СССР, сер. Математика*. – 1937. – №3. – С. 355–359.

- [246] Зельдович, Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация / Я.Б. Зельдович // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1942. – Т. 12. – №11-12. – С. 525–538.
- [247] Uhlmann D.R. A kinetic treatment of glass formation // J. Non-Cryst. Solids. – 1972. – V. 7. – №4. – P. 337–348.
- [248] Ziabicki, A. Generalized theory of nucleation kinetics. II. Athermal nucleation involving spherical clusters / A. Ziabicki // J. Chem. Phys. – 1968. – V. 48. – №10. – P. 4368–4374.
- [249] Коверда, В.П. Кинетика кристаллизации и стеклование однокомпонентных жидкостей / В.П. Коверда // В сб.: Метастабильные состояния при фазовых превращениях. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. – С. 20–23.
- [250] Александров, Л.Н. О кинетических параметрах процесса взрывной (ударной) кристаллизации / Л.Н. Александров // Письма в Журнал теоретической физики. – 1982. – Т. 8. – №6. – С. 368–371.
- [251] Шкловский, В.А. Взрывная кристаллизация аморфных веществ / В.А. Шкловский, В.М. Кузьменко // Успехи физических наук. – 1989. – Т. 157. – В. 2. – С. 311–338.
- [252] Любов, Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах / Б.Я. Любов. – Москва : Наука, 1975. – 256 с.
- [253] Suga, H. Thermodynamic investigation on glassy states of pure simple compounds / H. Suga, S. Seki // J. Non-Cryst. Solids. – 1974. – V. 16. – №2. – P. 171–194.
- [254] Буторин, Г.Т. Кристаллизация переохлажденной воды / Г.Т. Буторин, В.П. Скрипов // Кристаллография. – 1972. – Т. 17. – №2. – С. 379–385.
- [255] Осипов, Ю.А. Сдвиговая вязкость воды, переохлажденной до -35°C / Ю.А. Осипов, Б.В. Железный, Н.Ф. Бондаренко Н.Ф. // Журнал физической химии. – 1977. – Т. 51. – №5. – С. 1264–1266.
- [256] Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. – Москва : Физматгиз, 1963. – 708 с.

- [257] Davy, H. The Bakerian lecture. On some of the combinations of oxymuriatic gas and oxygen, and on the chemical relations of these principles to inflammable bodies / H. Davy // *Phyl. Trans. Roy. Soc.* – 1811. – V. 101. – P. 1–30.
- [258] Федосеев, С.М. Газовые гидраты криолитозоны / С.М. Федосеев // *Наука и образование.* – 2006. – Т. 1. – №41. – С. 22–27.
- [259] Макогон, Ю.Ф. / Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. – Москва: Недра, 1985. – 232 с.
- [260] Makogon, Y.F. Hydrates of Hydrocarbons / Tulsa, Oklahoma: PennWell, 1997. – 503 p.
- [261] Powell, H.M. / *Ibid.* – 1948. – P. 61–73.
- [262] Makogon, Y.F. A gas hydrate formation in the gas saturated layers under low temperature / Y.F. Makogon // *Gazov Promst.* – 1965. – V. 5. – P. 14–15.
- [263] Makogon, Y.F. Natural gas-hydrates – a potential energy source for the 21st century / Y.F. Makogon, S.A. Holditch, T.Y. Makogon // *J. Petrol. Sci. Eng.* – 2007. – V. 56. – P. 14–31.
- [264] Buffett, B.A. Clathrate hydrates / B.A. Buffett // *Annual. Rev. Earth Planet Sci.* – 2000. – V. 28. – P. 477–507
- [265] Белослудов, В.П., Дядин Ю.А., Лаврентьев М.Ю. Теоретические модели клатратообразования / В.П. Белослудов, Ю.А. Дядин, М.Ю. Лаврентьев. – Новосибирск: Наука, 1991. – 128 с.
- [266] Davidson, D.W. Clathrate hydrates / D.W. Davidson // In: *Water in crystalline hydrates aqueous solutions of simple nonelectrolytes*, ed. by F. Franks – US: Springer, 1973. – P. 115–234.
- [267] Englezos, P. Clathrate hydrates / P. Englezos // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1993. – V. 32. – P. 1251–1274.
- [268] Veluswamy, H.P. Hydrogen storage in clathrate hydrates: current state of the art and future directions / H.P. Veluswamy, R. Kumar, P. Linga // *Appl. Energy.* – 2014. – V. 122. – P. 112–132.

- [269] Cicerone, R.J. Biogeochemical aspects of atmospheric methane / R.J. Cicerone, R.S. Oremland // *Global Biogeochem Cycles*. – 1988. – V. 2. – P. 299–327.
- [270] Three decades of global methane sources and sinks / S. Kirschke et al. // *Nat. Geosci.* – 2013. – V. 6. – P. 813–823.
- [271] Whiticar, M.J. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation-isotope evidence / M.J. Whiticar, E. Faber, M. Schoell // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1986. – V. 50. – P. 693–709.
- [272] Seol, J. Natural gas hydrate as a potential energy resource. From occurrence to production / J. Seol, H. Lee // *Korean J. Chem. Eng.* – 2013. – V. 30. P. 771–786.
- [273] Zatsepina, O.Y. Phase equilibrium of gas hydrate: Implications for the formation of hydrate in the deep sea floor / O.Y. Zatsepina, B.A. Buffett // *Geophys. Res. Lett.* – 1997. – V. 24. – P. 1567–1570.
- [274] Buffett, B.A. Formation of gas hydrate from dissolved gas in natural porous media / B.A. Buffett, O.Y. Zatsepina // *Mar. Geol.* – 2000. – V. 164. P. 69–77.
- [275] Rempel, A.W. Formation and accumulation of gas hydrate in porous media / A.W. Rempel, B.A. Buffett // *J. Geophys. Res: Solid Earth*. – 1997. – V. 102. – P. 10151–10164.
- [276] Physical properties of hydrate-bearing sediments / W.F. Waite et al. // *Rev. Geophys.* – 2009. – V. 47. – RG4003. – P. 1–38.
- [277] Subramanian, S. Evidence of structure II hydrate formation from methane plus ethane mixtures / S. Subramanian, R.A. Kini, S.F. Dec, E.D. Sloan // *Chem. Eng. Sci.* – 2000. – V. 55. – P. 1981–1999.
- [278] Complex gas hydrate from the Cascadia margin / H.L. Lu et al. // *Nature*. – 2007. – V. 445. – P. 303–306.
- [279] Kang, S.P. Phase behavior of methane and carbon dioxide hydrates in meso- and macro-sized porous media / S.P. Kang, J.W. Lee, H.J. Ryu // *Fluid Phase Equilib.* – 2008. – V. 274. – P. 68–72.

- [280] Effects of pore sizes on dissociation temperatures and pressures of methane, carbon dioxide, and propane hydrates in porous media / T. Uchida et al. // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V. 106. – P. 820–826.
- [281] Dickens, G.R. Methane hydrate stability in pore water: a simple theoretical approach for geophysical applications / G.R. Dickens, M.S. Quinby-Hunt // J. Geophys. Res. B: Solid Earth. – 1997. – V. 102. – P. 773–783.
- [282] Morphology of methane hydrate formation in porous media / P. Babu et al. // Energy Fuels. – 2013. – V. 27. – P. 3364–72.
- [283] Dickens G.R. Methane hydrate stability in seawater / G.R. Dickens, M.S. Quinby-Hunt // Geophys. Res. Lett. – 1994. – V. 21. – P. 2115–2118.
- [284] Milkov, A.V. Gas hydrates at minimum stability water depths in the Gulf of Mexico: significance to geohazard assessment / A.V. Milkov, R. Sassen, I. Novikova, E. Mikhailov // Gulf Coast Assoc. of Geolog. Soc. Trans. – 2000. – V. 1. – P. 217–224.
- [285] Buffett, B. Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean / B. Buffett, D. Archer // Earth Planet Sci. Lett. – 2004. – V. 227. – P. 185–99.
- [286] Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges / Zheng Rong Chong, She Hern Bryan Yanga, Ponnivalavan Babua, Praveen Linga, Xiao-Sen Li // Applied Energy. – 2016. – V. 162. – P. 1633–1652.
- [287] Bonnefoy, O. Van der Waals interactions in systems involving gas hydrates / O. Bonnefoy, F. Gruy, J.M. Herri // Fluid Phase Equilib. – 2005. – V. 231. – P. 176–187.
- [288] Handa, Y.P. Calorimetric determinations of the compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85–270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton / Y.P. Handa // J. Chem. Thermodyn. – 1986. – V. 18. – P. 891–902.
- [289] Texture change of ice on anomalously preserved methane clathrate hydrate / W. Shimada et al. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – P. 5802–5807.

- [290] In situ Raman spectroscopy investigation of the dissociation of methane hydrate at temperatures just below the ice point / T. Komai et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 8062–8068.
- [291] Stern, L.A. Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm / L.A. Stern, S. Circone, S.H. Kirby, W.B. Durham // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 1756–1762.
- [292] Zhang, G. Ultra-stability of gas hydrates at 1 atm and 268.2 K / G. Zhang, R.E. Rogers // *Chem. Eng. Sci.* – 2008. – V. 63. – P. 2066–2074.
- [293] Kida, M. Pressurization effects on methane hydrate dissociation / M. Kida, M. Watanabe, Y. Jin, J. Nagao // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 53. – P. 018003.
- [294] Wen, Y.G. Research progress on hydrate self- preservation effect applied to storage and transportation of natural gas / Y.G. Wen, Q.X. Chen, Y.W. Chen, S.S. Fan // *Adv. Mater. Res.* – 2013. – V. 772. – P. 795–801.
- [295] Falabella, B.J. A study of natural gas hydrates: Doctoral Dissertations Available from Proquest: AAI7605849 / B.J. Falabella. – Amherst: University of Massachusetts, 1975.
- [296] Hwang, M.J. An experimental study of crystallization and crystal growth of methane hydrates from melting ice / M.J. Hwang, D.A. Wright, A. Kapur, G.D. Holder // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 1990. – V. 8. – P. 103–116.
- [297] Stern, L.A. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice / L.A. Stern, S.H. Kirby, W.B. Durham // *Science.* – 1996. – V. 273. – P. 1843–1848.
- [298] Stern L.A. Polycrystalline methane hydrate: synthesis from superheated ice, and lowtemperature mechanical properties / L.A. Stern, S.H. Kirby, W.B. Durham // *Energy Fuels.* – 1998. – V. 12. – P. 201–211.
- [299] Optical cell evidence for superheated ice under gas-hydrate-forming conditions / L.A. Stern // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 2627–2632.
- [300] Wang, X. Kinetics of methane hydrate formation from polycrystalline deuterated ice / X. Wang, A.J. Schultz, Y. Halpern // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – V. 106. – P. 7304–7309.

- [301] Kuhs, W.F. Formation of methane hydrate from polydisperse ice powders / W.F. Kuhs, D.K. Staykova, A.N. Salamatina // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – P. 13283–13295.
- [302] Chen, P.-C. Methane hydrate synthesis from ice: influence of pressurization and ethanol on optimizing formation rates and hydrate yield / P.-C. Chen, W.-L. Huang, L.A. Stern // Energy Fuels. – 2010. – V. 24. – P. 2390–23403.
- [303] McLaurin, G. Antifreezes act as catalysts for methane hydrate formation from ice / G. McLaurin, K. Shin, S. Alavi, J.A. Ripmeester // Angew. Chem. – 2014. – V. 126. – P. 10597–10601.
- [304] A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates / H.P. Veluswamy et al. // Applied Energy. – 2018. – V. 216. – P. 262–285.
- [305] Dontsov, V.E. Dilution and hydrate forming process in shock waves international / V.E. Dontsov, A.A. Chernov // Int. J. Heat and Mass Transfer. – 2009. – V. 52. – №21-22. – P. 4919–4928.
- [306] Komissarov, K.B., Finochenko V.A. Facility for obtaining gas hydrate / K.B. Komissarov, V.A. Finochenko // Patent RF 2045718, F 25 D 3/12, №5044706/13, Appl. 29.05.1992, Publ. 10.10.1995, Bull. №28.
- [307] Kozo, Y., Tetsuro F., Takahiro K., Yuichi K. Production method for gas hydrates and device for producing same / Y. Kozo, F. Tetsuro, K. Takahiro, K. Yuichi // Patent GB 2347938A, C 07 C7/152, N 0006039.2., Publ. 20.09.2000.
- [308] Донцов, В.Е., Накоряков В.Е. Ударно-волновой способ получения газогидратов / В.Е. Донцов, В.Е. Накоряков // Патент РФ 2405740, № 2009106493/05, заявл. 24.02.09, опубли. 10.12.10, Бюл. №34.
- [309] Chernov, A.A., Dontsov V.E. The processes of dissolution and hydrate forming behind the shock wave in the gas–liquid medium with gas mixture bubbles / A.A.Chernov, V.E.Dontsov // Int. J. Heat and Mass Transfer. – 2011. – V. 54. – №19-20. – P. 4307–4316.

- [310] Hydrate formation in the cyclic process of refrigerant boiling-condensation in a water volume / A.A. Chernov // *Int. J. Heat and Mass Transfer*. – 2017. – V. 108. – Part B. – P. 1320–1323.
- [311] Misyura, S.Y. Efficiency of methane hydrate combustion for different types of oxidizer flow / S.Y. Misyura // *Energy*. – 2016. – V. 103. – P. 430–439.
- [312] Misyura, S.Y. The influence of porosity and structural parameters on different kinds of gas hydrate dissociation / S.Y. Misyura // *Nature: Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – P. 30324.
- [313] Misyura, S.Y. Wall effect on heat transfer crisis / S.Y. Misyura // *Exp. Therm. Fluid Sci.* – 2016. – V. 70. – P. 389–396.
- [314] Misyura S.Y. Dissociation of natural and artificial gas hydrate / S.Y. Misyura, I.G. Donskoy // *Chem. Eng. Sci.* – 2016. – V. 148. – P. 65–77.
- [315] New hydrate formation methods in a liquid-gas medium / A.A. Chernov et al. // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – P. 40809.
- [316] Chernov A.A. Gas segregation during crystallization process / A.A. Chernov, A.A. Pil'nik // *Int. J. Heat Mass Transfer*. – 2018. – V. 119. – P. 963–969.
- [317] Chernov A.A. Analytical solution of the problem of dissolved gas segregation in melt by the plain crystallization front / A.A. Chernov, A.A. Pil'nik // *J. Cryst. Growth*. – 2018. – V. 483. – P. 291–296.
- [318] Gas nucleus growth in high-viscosity liquid under strongly non-equilibrium conditions / A.A. Chernov et al. // *Int. J. Heat and Mass Transfer*. – 2018. – V. 123. – P. 1101–1108.
- [319] Способ хранения природного газа / Мельников В. П. и др. // Патент РФ 2293907, №2004125806/06, заявл. 24.08.2004, опубл. 20.02.2007, Бюл. №5.
- [320] Коверда, В.П., Решетников А.В., Файзуллин М.З. Способ получения газовых гидратов / В.П. Коверда, А.В. Решетников, М.З. Файзуллин // Патент РФ 2457010, № 2010146944/05, заявл. 17.11.10; опубл. 27.07.12, Бюл. № 21.

- [321] Коверда, В.П., Файзуллин М.З. Конденсационный способ получения газовых гидратов / В.П. Коверда, М.З. Файзуллин // Патент РФ 2568731, 2014124611/05, заявл. 17.06.2014; опубл. 20.11.2015, Бюл. № 32.
- [322] Faizullin, M.Z. Glass transition and crystallization of water and aqueous solutions of organic liquids / M.Z. Faizullin, V.N. Skokov, V.P. Koverda // J. Non-Cryst. Solids. – 2010. – V. 356. – № 23-24. – P. 1153–1157.
- [323] Excess volume of vapor-deposited molecular glass and its change due to structural relaxation: studies of light interference in film samples / K. Ishii et al. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. – P. 876–881.
- [324] McMillan, J.A. Vitreous ice: irreversible transformations during warm up / J.A. McMillan, S.C. Los // Nature. – 1965. – V. 206. – №4986. – P. 806–807.
- [325] Hallbrucker, A. Glass-liquid transition and the enthalpy of devitrification of annealed vapor-deposited amorphous solid water. A comparison with hyperquenched glassy water / A. Hallbrucker, E. Mayer, G.P. Johari // J. Phys. Chem. – 1989. – V. 93. – №12. – P. 4986–4990.
- [326] Angel, C.A. Liquid fragility and the glass transition in water and aqueous solutions / C.A. Angel // Chem. Rev. – 2002. – V. 102. – P. 2627–2650.
- [327] Johari, G.P. Calorimetric features of high-enthalpy amorphous solids and glass-softening temperature of water / G.P. Johari // J. Phys. Chem. – 2003. – V. 107. – P. 9063–9070.