Marcin Zientara

Badanie parowania naładowanych mikrokropli wody

Rozprawa doktorska
wykonana pod kierunkiem
prof. dr hab. Macieja Kolwasa
w Instytucie Fizyki
Polskiej Akademii Nauk

Warszawa 2004

Prof. Maciejowi Kolwasowi
dziękuję za opiekę i współpracę.

Pragnę także podziękować
reszcie zespołu za pomoc,
cenne uwagi i wsparcie.

Pracę dedykuję swoim
rodzicom.

Spis treści

1 Wstęp **3**

2 Parowanie **4**

2.1 Model parowania naładowanej kropli wody 4

2.1.1 Transport masy 5

2.1.2 Transport ciepła 11

2.1.3 Ewolucja promienia $a(t)$ i temperatury $T_a(t)$ kropli w czasie 13

2.2 Wnioski wynikające z matematycznego modelu parowania naładowanej kropli wody 16

3 Stabilność naładowanej kropli wody. Warunek stabilności Rayleigha **23**

4 Współczynniki parowania α_C i α_T **29**

4.1 Wpływ ładunku Q kropli na współczynnik α_C 30

5 Układ doświadczalny. Doświadczenie **34**

6 Analiza danych doświadczalnych **38**

6.1 Metody wyznaczania funkcji zmiany promienia kropli w czasie $a(t)$ 38

6.1.1 Metoda FFT 40

6.1.2 Metoda biblioteczna (porównawcza) 41

6.2 Metoda wyznaczania współczynników α_C i α_T, wilgotności S oraz ładunek Q 49

7 Wyniki **56**

8 Wnioski **61**

9 Dodatek A **63**

10 Dodatek B **65**

11 Ważniejsze symbole użyte w tekście **66**

1 Wstęp

Tematem badań przedstawionych w niniejszej pracy jest parowanie naładowanych kropel wody. Celem tych badań było poznanie charakteru tego procesu, opracowanie i sprawdzenie modelu opisującego zjawisko oraz stworzenie metody pozwalającej na jego analizę. Badania parowania naładowanych kroplę wody są ważnym zagadnieniem z punktu widzenia fizyki atmosfery. Wynika to z wpływu wody -w postaci naładowanych kropli - na procesy zachodzące w atmosferze związane z fizyką chmur [1], [2]. Znajomość własności wody w takiej postaci ma też duże znaczenie dla lidarowych pomiarów zanieczyszczeń atmosfery [3].

W pracy został zastosowany model parowania naładowanych kropli wody, opierający się na analizie transportu masy i ciepła w przestrzeni wokół kropli. W modelu uwzględniono efekty kinetyczne związane z zachowaniem się pary wodnej w bliskim sąsiedztwie kropli oraz określono warunki w jakich przewidywania modelu mają sens fizyczny. Model dzięki określonemu zbiorowi parametrów umożliwia pełny opis parowania (i kondensacji) wody. Przedstawiona metoda analizy danych doświadczalnych umożliwia wyznaczenie tych parametrów poprzez analizę światłą rozproszonego przez parującą kroplę.

W rozdziale 2 pracy został omówiony model zjawiska i wnioski z niego płynące, a w rozdziale 3 opisano zakres jego stosowalności. Rozdział 4 zawiera omówienie parametrów opisujący zjawisko z punktu widzenia kinetycznej teorii gazu. W rozdziale 5 został opisany układ doświadczalny i omówiono doświadczenie służące potwierdzeniue poprawności modelu, a następnie użyte do badania procesu parowania kropli wody. Rozdział 6 stanowi opis technik opracowania i analizy danych pomiarowych, a rozdziały 7 i 8 przedstawiają wyniki i wnioski płynące z badań.

2 Parowanie

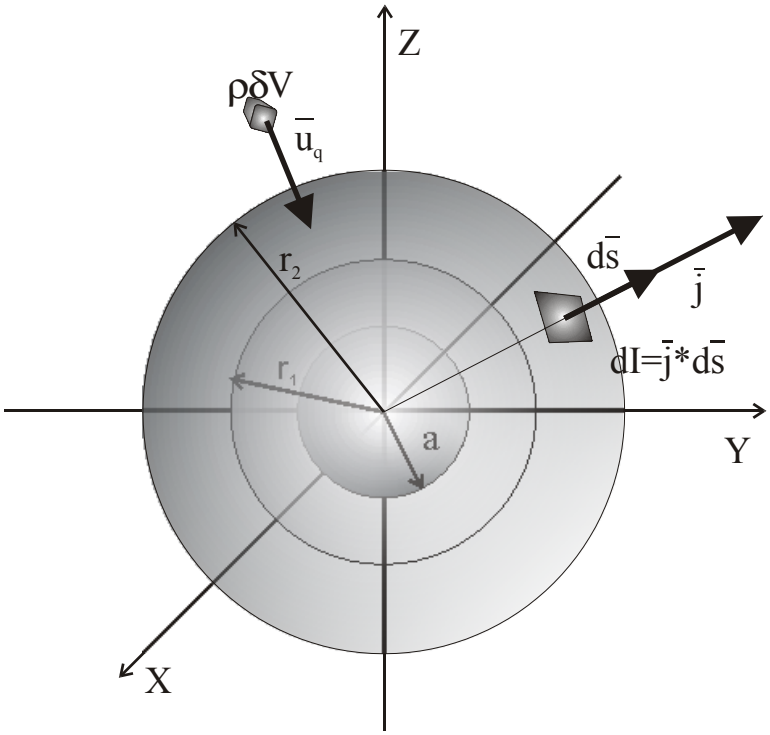
Parowanie jest jednym z najpowszechniej występujących zjawisk fizycznych w przyrodzie. Polega ono na przechodzeniu substancji ze stanu ciekłego do stanu gazowego. Zachodzi w każdej temperaturze na powierzchni cieczy i odbywa się kosztem ciepła własnego parującej substancji -czemu towarzyszy spadek jej temperatury -lub dostarczonego z zewnątrz. Miarą ilości ciepła, jaka jest konieczna do odparowania $1kg$ substancji, jest tzw. *ciepło parowania*.

Z mikroskopowego punktu widzenia parowanie jest procesem przejścia elementarnych składników substancji (takich jak atomy, cząsteczki) posiadających energię kinetyczną, umożliwiającą pokonanie bariery potencjału warstwy granicznej, ze stanu związanego, jakim jest ciecz, do stanu niezwiązanego, jakim jest gaz (pary substancji traktujemy jako gaz doskonały).

Jednym ze szczególnych przypadków tego zjawiska jest odbywające się w atmosferze parowanie naładowanych kropli wody. W rozdziale tym zostanie omówiony matematyczny model procesu parowania pojedynczej kropli.

2.1 Model parowania naładowanej kropli wody

Przedmiotem badań jest naładowana kropla wody o promieniu a równym kilkunastu mikrometrów. Wykorzystanie wprost wiedzy płynącej z obserwacji parowania wody, np. z naczynia, do opisywania parowania kropli jest niewystarczające, konieczne jest zatem stworzenie modelu tego procesu, opartego o ogólne prawa fizyki. Model taki powinien opisywać transport masy i wymianę ciepła między cieczą a jej parą i być stosowny do warunków. Jego matematyczną postać uzyskamy analizując układ fizyczny, składający się z kropli wody i otaczającego ją wilgotnego powietrza (powietrze atmosferyczne + para wodna) o wilgotności względnej S. Składniki układu będą względem siebie nieruchome, to znaczy nie będzie występował uporządkowany ruch powietrza względem kropli. Założymy także, że zagadnienie jest sferycznie symetryczny, czyli kropla i otaczający ją gaz są izotropowe. Zagadnienie jest więc jednowymiarowe względem promienia r.



Rysunek 1: Transport masy i ciepłą

Wszystkie założenia dokonane w trakcie formułowania modelu będą miały na celu odtworzenie warunków, w jakich parowanie naładowanej kropli wody zachodzi w atmosferze.

2.1.1 Transport masy

W celu znalezienia ilościowego opisu wymiany masy między kroplą a jej otoczeniem rozważymy relację pomiędzy strumieniem masy wody I_w a strumieniem pary wodnej I_v na powierzchni kropli oraz przeanalizujemy rozchodzenie się tej ostatniej w przestrzeni.

Aby opisać transport pary wodnej, rozważymy jej zachowanie w otaczającym kroplę obszarze przestrzeni V, ograniczonym dwiema koncentrycznymi sferami o promieniach r_1i r_2 takimi, że $a \leq r_1 < r_2$ (patrz rys.1) Przez

objętość tę przepływa wypadkowy strumień masy

$$I = \oint_s \overrightarrow{j} * d\overrightarrow{s} \tag{1}$$

gdzie $\overrightarrow{j}$ jest wektorem gęstości strumienia masy przepływającej przez element powierzchni ds. Ponieważ strumień wypływającej masy m musi być ze znakiem przeciwnym równy ubytkowi masy w czasie z obszaru V, więc $\frac{\partial m}{\partial t} = -I$. Podstawiając tą relację do (1) otrzymamy

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\oint_s \overrightarrow{j} * d\overrightarrow{s} \tag{2}$$

Dokonując przejścia granicznego $r_2 \to r_1$, przyjmując że w granicy $m = \rho * \delta V$, ρ jest gęstością masy i korzystając z twierdzenia Gaussa-Ostrogradskiego, otrzymamy równanie opisujące przepływ masy w przestrzeni otaczającej kroplę

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\bigtriangledown \overrightarrow{j} \tag{3}$$

Otrzymane równanie jest jedną z form zapisu *równania ciągłości,* użyteczną w naszych rozważaniach.

Używając równania (3), przyjmując w oparciu o pierwsze prawo Ficka, że wektor gęstości strumienia masy pary wodnej $\overrightarrow{j_v}$ można zapisać jako sumę części dyfuzyjnej i części unoszenia z prędkością zdefiniowaną jako $\overrightarrow{u} = (\rho_a\overrightarrow{u_a}+\rho_v\overrightarrow{u_v})/(\rho_a+\rho_v)$ (ρ_a, u_a i ρ_v, u_v są gęstością i prędkością odpowiednio suchego powietrza i pary wodnej)

$$\overrightarrow{j_v} = -D_v \bigtriangledown \rho_v + \rho_v \overrightarrow{u} \tag{4}$$

gdzie D_v jest współczynnikiem dyfuzji pary wodnej w powietrzu, a ρ_v jest gęstością masy pary wodnej i wykorzystując tożsamość $\bigtriangledown(\rho_v \overrightarrow{u}) = \rho_v \bigtriangledown \overrightarrow{u} + \overrightarrow{u} \bigtriangledown \rho_v$ uzyskamy *równanie dyfuzji i unoszenia* pary wodnej:

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} + \overrightarrow{u} \bigtriangledown \rho_v = D_v \bigtriangledown^2 \rho_v \tag{5}$$

Wyprowadzając równanie (5) przyjęliśmy za [4], że $\bigtriangledown \overrightarrow{u} = 0$ oraz że D_v i gęstość masy powietrza ρ_a są stałe na interesującym nas obszarze przestrzeni w pobliżu kropli.

We wstępie do niniejszego rozdziału powiedzieliśmy, że nie występuje żaden ruch powietrza względem kropli, tzn. $\overrightarrow{u_a} = 0$. Wynika stąd równość $\overrightarrow{u} = \rho_v \overrightarrow{u_v}/(\rho_a + \rho_v)$. Ponieważ sytuacją typową w atmosferze jest $\rho_v << \rho_a$, można więc przyjąć $\overrightarrow{u} = 0$ (patrz [4]). W efekcie składnik sumy $\overrightarrow{u} \bigtriangledown \rho_v$ z lewej strony równania (5) znika. Dyskusja innych efektów jak np. lokalne gradienty ciśnienia czy temperatury prowadzące do dyfuzyji z nimi związanych, przeprowadzona w [4] pokazują ich pomijalny wpływ na proces parowania kropli wody.

Kolejnym zagadnieniem związanym z analizą procesu jest charakter przepływu. W rozważanym przypadku możemy przyjąć, że jest on stacjonarny i w równaniu (5) wstawić $\frac{\partial \rho_v}{\partial t} = 0$. Wynika to z niewielkiej masy wody zawartej w kropli w stosunku do objętości otoczenia.W efekcie ilość pary wodnej uwolnionej z kropli jest relatywnie mała i w całości jest odprowadzana do obszaru o promieniu $r \in \langle r_\infty, \infty)$ takim, że $\frac{d\rho_v}{dr} = 0$. Ilość ta jest zbyt mała by zmienić wilgotność powietrza tzn. $S(t) = const.$

Powyższa dyskusja pozwala równanie (5) sprowadzić do równania Laplace'a

$$\bigtriangledown^2 \rho_v = \frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\rho_v) = 0 \tag{6}$$

Rozwiązując je dla warunków granicznych $\rho_v(a) = \rho_{v,a}$ i $\rho_v = \rho_{v,\infty}$ dla $r \to \infty$ otrzymamy zależność ρ_v od r

$$\rho_v(r) = \rho_{v,\infty} + (\rho_{v,a} - \rho_{v,\infty})\frac{a}{r} \tag{7}$$

(Rozwiązanie równania niestacjonarnego i pokazanie zaniedbywalności efektów związanych z nim można znaleźć w [4]). Następnie, jeżeli utożsamimy zmianę masy kropli dm/dt ze strumieniem masy pary wodnej przez powierzchnię kropli $-I_{v,a}$ otrzymamy zależność opisującą tą zmianę

$$\frac{dm}{dt} = -I_{v,a} = -\oint_{r=a} \overrightarrow{j_v} * d\overrightarrow{s} = 4\pi a D_v(\rho_{v,\infty} - \rho_{v,a}) \tag{8}$$

Jak widać w (8) szybkość zmiany masy zależy od różnicy gęstości pary wodnej w *nieskończoności* i przy powierzchni. Traktując parę wodną jako gaz doskonały i korzystając z *równania stanu gazu doskonałego* $p = \rho_v \frac{\mathbb{R}}{M_w} T$ otrzymamy:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi a D_v M_w}{\mathbb{R}} \left(\frac{p_\infty}{T_\infty} - \frac{p_a}{T_a}\right) \tag{9}$$

gdzie M_w jest masą molową wody, $\mathbb{R}$ stałą gazową, p_∞,T_∞,p_a,T_a odpowiednio ciśnieniem i temperaturą pary wodnej na powierzchni kropli i w *nieskończonosci*. O charakterze procesu i czynnikach mających wpływ na niego decyduje postać $\rho_{v,a}$ lub p_a.

Uzyskane formuły (8) lub (9) dobrze opisują dynamikę zmiany masy kropli dla promienia a znacznie większego niż średnia droga swobodna cząsteczek powietrza l. Gdy te dwie wielkości zaczynają być porównywalne, formuły te zawodzą. Związane jest to ze znacznym wzrostem gradientu gęstości $\rho_v(r)$ dla $r \in \langle a, a + \Delta_C)$ niż wynika to z (7), gdzie $\Delta_C \approx l$. Jako pierwszy zauważył to Langumir w 1915. Pierwszym, który rozwiązał to matematycznie, był Fuchs. Wyniki swe zawarł między innymi w książce „Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media" [5]. Niezgodność gradientów obserwowanego i wyliczonego z (7) wynika z faktu, że na dystansie rzędu średniej drogi swobodnej parująca cząsteczka nie ulega zderzeniom, a więc paruje jakby do *próżni*. W obszarze tym ruchem cząsteczek nie rządzą prawa dyfuzji, ale reguły wynikające z kinetycznej teorii gazów. Aby znaleźć właściwą formułę, musimy jeszcze raz rozwiązać równanie Laplace'a, tym razem bez warunku granicznego $\rho_v(a) = \rho_{v,a}$ i tylko dla obszaru $r \in \langle a + \Delta_C, \infty)$. Transport masy w warstwie $r \in \langle a, a + \Delta_C)$ musimy natomiast opisać w języku kinetycznej teorii gazów.

Nowe rozwiązanie równania Laplace'a ma postać

$$\rho_v(r) = \rho_{v,\infty} + \frac{A}{r} \tag{10}$$

gdzie A jest stałą, którą wyznaczymy z ciągłości rozwiązań w obszarzez dyfuzyjnym i kinetycznym na sferze granicznej o promieniu $a + \Delta_C$.

Z kinetycznej teorii gazów wynika, że strumień cząsteczek przechodzących

przez dowolnie zorientowaną jednostkową płaszczyznę wynosi

$$n\widetilde{v}/4 \tag{11}$$

gdzie n jest koncentracją cząsteczek, $\widetilde{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_p}}$ (m_p masa cząsteczki, k stała Boltzmanna) ich średnią prędkością, wynikającą z rozkładu Maxwella-Boltzmanna.

Jeżeli przyjmiemy, że gęstość pary wodnej w odległości $a + \Delta_C$ od kropli wynosi $\rho_{a+\Delta_C}$ to strumień cząsteczek pary wodnej uderzających w kroplę zgodnie z (11) równy jest $w_s = \pi a^2 \rho_{a+\Delta_C} \widetilde{v}$, z tego tylko $\alpha_C w_s$ zostanie przechwyconych przez kroplę. Współczynnik α_C nosi angielską nazwę *mass condensation coefficient,* w języku polskim można go nazwać *współczynnikiem kondensacji.* W stanie równowagii termodynamicznej w danej temperaturze T_a strumień cząstek opuszczających kroplę w_{out} i strumień cząstek wychwytywanych przez kroplę muszą być sobie równe

$$w_{out} = \alpha_C w_s \tag{12}$$

Stąd, oraz z założenia, że strumień cząstek opuszczających kroplę jest funkcją tylko temperatury $w_{out} = w_{out}(T_a)$ i z równości słusznej dla stanu równowagii $\rho_a = \rho_{a+\Delta_C} = \rho_{sat,v}(T_a)$ wynika ważny wniosek: niezależnie czy kropla jest w stanie równowagi z dalszym otoczeniem czy nie jest, strumień cząstek opuszczających kroplę jest zawsze równy $w_{out} = w_{out}(T_a) = \alpha_C \pi a^2 \rho_{sat,v}(T_a)\widetilde{v}$. Implikacją tego jest to, że kropla pozostaje w stanie *quasi równowagi* z cienką warstwą swojej pary przylegającą do jej powierzchni. W efekcie wypadkowy strumień parowania można zapisać w postaci

$$I_{k,v} = \pi a^2 \alpha_C \widehat{v}(\rho_{sat,v}(T_a) - \rho_v(a + \Delta_c)) \tag{13}$$

gdzie $\rho_{sat,v}(T_a)$ jest gęstością nasyconej pary wodnej w temperaturze T_a, a $\rho_v(a + \Delta_C)$ gęstością pary wodnej w odległości $a + \Delta_C$ od kropli.

Ponieważ, jak już wspomnieliśmy, prawa dyfuzji opisują zjawisko transportu dla $r \geq a + \Delta_C a$, a kinetyczna teoria gazów dla $a \leq r < a + \Delta_C$, więc w $r = a + \Delta_C$ musimy scalić te opisy. Pozwoli to wyznaczyć dwie niewiadome

A i $\rho_v(a+\Delta_C)$. Z (8),(9) i (13) w punkcie $a+\Delta_C$ otrzymamy równość

$$4\pi D_v A = \pi a^2 \alpha_C \widetilde{v}(\rho_{sat,v}(T_a) - \rho(a+\Delta_C)) \tag{14}$$

Podstawiając do niej (10) w punkcie $a+\Delta_C$, możemy wyliczyć stałą A

$$A = \frac{a(\rho_{sat,v}(T_a) - \rho_{v,\infty})}{(\frac{a}{a+\Delta_C} + \frac{4D_v}{a\alpha_C \widehat{v}})} \tag{15}$$

a następnie uzyskać poprawione wyrażenie na gęstość pary wodnej

$$\rho_v(r) = \rho_{v,\infty} + \frac{a}{r}\frac{(\rho_{sat,v}(T_a) - \rho_{v,\infty})}{(\frac{a}{a+\Delta_c} + \frac{4D_v}{a\alpha_c \widehat{v}})} \tag{16}$$

Wstawiając je do (13) w punkcie $a+\Delta_C$, wykorzystując relację ubytku masy kropli ze strumieniem par przez jej powierzchnię (8) i wykonując kilka przekształceń, otrzymamy poprawione równania (8) i następnie (9)

$$\frac{dm}{dt} = -I_{k,v} = 4\pi a D_v^*(\rho_{v,\infty} - \rho_{sat,v}(T_a)) \tag{17}$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi a D_v^* M_w}{\mathbb{R}}(\frac{p_\infty(T_\infty)}{T_\infty} - \frac{p_{sat,v}(T_a)}{T_a}) \tag{18}$$

gdzie

$$D_v^* = \frac{D_v}{\frac{a}{a+\Delta_C} + \frac{D_v}{a\alpha_C}\sqrt{\frac{2\pi M_w}{\mathbb{R}T_a}}} \tag{19}$$

W (19) $\widetilde{v}$ zastąpiono wyrażeniem wynikającym z równania stanu gazu doskonałego $\sqrt{\frac{8\mathbb{R}T_a}{\pi M_w}}$.

Skutkiem uwzględnienia w procesie parowania efektów kinetycznych związanych z parowaniem w obszarze $a \leq r < a+\Delta_C$ jest poprawiony współczynnik dyfuzji, który teraz jest funkcją promienia kropli a i temperatury pary na powierzchni T_a. Na taką interpretację wyniku uwzględnienia poprawki kinetycznej pozwala podobieństwo form matematycznych równań (8), (9) i (17), (18). Różnica między nimi zawarta jest tylko w postaci stałej dyfuzji, odpowiednio D_v i D_v^*. Innym ważnym aspektem poprawki kinetycznej jest pojawienie się w równaniach (17), (18) nowego współczynnika

α_C i parametru Δ_C.

2.1.2 Transport ciepła

W podobny sposób jak transport masy można rozważyć transport ciepła. Uzyskany wynik będzie miał podobną strukturę matematyczną i również będzie zawierał modyfikacje związane z *poprawką kinetyczną*. To podobieństwo jest wynikiem identyczności mechanizmu obydwu procesów. Ciekawostką jest to, że efekty kinetyczne zaobserwowano najpierw dla gradientu temperatur, a dopiero -później poprzez analogię -zaczęto ich szukać dla gradientów gęstości [5].

Aby opisać transport ciepła, rozważmy ruch z prędkością $\overrightarrow{u}_q$ pewnej niezmiennej w czasie masy powietrza $\rho\delta V$ w przestrzeni wokół kropli (patrz rys.1). Zmianę w czasie ilości ciepła zawartego w tej objętości można podobnie do (2) wyrazić w postaci

$$\frac{dq}{dt} = - \bigtriangledown \overrightarrow{j_h} \delta V \tag{20}$$

gdzie $\overrightarrow{j_h}$ jest gęstością strumienia ciepła w objętości δV. Zmiana ciepła zawartego w masie powietrza $\rho\delta V$ będzie związana ze zmianą jej temperatury. Ponieważ powietrze w pobliżu kropli może swobodnie się rozszerzać lub kurczyć, możemy założyć, że ogrzewanie lub oziębianie masy powietrza $\rho\delta V$ zachodzi w stałym ciśnieniu. Pozwala to zapisać $dq = c_p \rho \delta V dT$ gdzie c_p jest ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu. Podstawiając to wyrażenie do (20) otrzymamy

$$c_p \rho \frac{dT}{dt} = - \bigtriangledown \overrightarrow{j_h} \tag{21}$$

Z prawa Fouriera transportu ciepła wynika, że

$$\overrightarrow{j_h} = -k \bigtriangledown T \tag{22}$$

gdzie k jest współczynnikiem przewodnictwa ciepła. Wstawiając to wyrażenie do (21) i definiując nowy współczynnik $\kappa \equiv \frac{k}{c_p \rho}$ uzyskamy równanie opisujące

pole temperatury wokół kropli

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \overrightarrow{u}_q \bigtriangledown T = \kappa \bigtriangledown^2 T \tag{23}$$

Widać, że w swojej formie równanie to jest podobne do równania (5) i ma także podobne rozwiązanie. Należy jednak podkreślić, że filozofia ich wyprowadzeń jest odmienna. W równaniu (5) rozważaliśmy lokalną, w zadanym punkcie przestrzeni zmianę gęstości w czasie, natomiast w (23) rozważamy zmianę temperatury w poruszającej się masie powietrze $\rho\delta V$. Podobieństwo tych równań powoduje, że współczynnik κ nosi nazwę *cieplnego współczynnika dyfuzji (thermal diffusivity)*

Wyprowadzając równanie (23) przyjęliśmy, że współczynnik przewodności cieplnej powietrza k_{air} na interesującym nas obszarze kilku promieni kropli wokół niej jest stały. Dodatkowo pominęliśmy efekty związane z tarciem poruszającej się objętości powietrza, jak i z tarciem związanym z ruchem wody w kropli (patrz [4]). Podobnie pominęliśmy efekty związane z radiacyjną wymianą ciepła. Pozwala na to niewielka różnica temperatur między parującą mikrokroplą a jej otoczeniem (patrz [4]).

Rozwiązując równanie (23) dla rozpatrywanego zagadnienia zakładamy, że całość ciepła transportowana przez masę $\rho\delta V$ jest oddawana kropli i że w trakcie przenoszenia ciepła nie przybywa, ani nie ubywa go w masie $\rho\delta V$. Prowadzi to nas znów do równania Laplacea

$$\bigtriangledown^2 T = 0 \tag{24}$$

które rozwiązujemy podobnie jak dla masy, uwzględniając poprawkę kinetyczną. Rozwiązując (24) dla warunku brzegowego $T = T_\infty$ gdy $r \to \infty$ oraz prowadząc analogiczne rozważania jak dla transportu masy związane z kinetycznymi procesami zachodzącymi w bezpośrednim sąsiedztwie parującej mikrokropli, wprowadzając analogiczne wielkości α_T nazywany *cieplnym współczynnikiem parowania (thermal accommodation coefficient)* i Δ_T *("thermal jump")* oraz utożsamiając zmianę w czasie ciepła zawartego w mikrokropli q_d ze strumieniem ciepła przechodzącym przez jej powierzchnię $\frac{dq_d}{dt} =$

$-I_{h,a} = -\oint\limits_{r=a} \overrightarrow{j_h} * d\overrightarrow{s}$, otrzymamy wyrażenię na tę zmianę ciepła

$$\frac{dq_d}{dt} = 4\pi a k^*_{air}(T_\infty - T_a) \tag{25}$$

gdzie

$$k^*_{air} = \frac{k_{air}}{\frac{a}{a+\Delta_T} + \frac{k_{air}}{\alpha_T a \rho_{air} c_{p,air}} \sqrt{\frac{2\pi M_{air}}{\mathbb{R} T_a}}} \tag{26}$$

Jak łatwo zauważyć, wyrażenia (17), (19) i (25), (26) są do siebie bardzo podobne w formie. Różnice między nimi zawierają się w tym, że opisują one inne wielkości oraz że stałe w nich zawarte w dwóch pierwszych odnoszą sie do wody i pary wodnej w dwóch pozostałych do otaczającego kroplę powietrza.

Przeprowadzone w punktach 2.1.1 i 2.1.2 rozważania nad transportem masy i ciepła w przestrzeni wokół parującej kropli wody pozwoliły wyprowadzić dwa równania (17) lub (18) i (25). Opisują one szybkości zmiany masy i temperatury przez kroplę. Wynika z nich, że szybkości te są proporcjonalne odpowiednio do różnic gęstości i temperatury pary wodnej w *nieskończoności* i na powierzchni kropli. Ponadto uwzględnienie efektów kinetycznych występujących w pobliżu powierzchni kropli spowodowało modyfikację współczynników dyfuzji D_v do postaci (19) i przewodności cieplnej k_{air} do postaci (26) oraz pojawienie się dwóch nowych współczynników α_C (19) i α_T (26) i związanych z nimi parametrów Δ_C i Δ_T. Są one omówienie w rozdziale 4.

2.1.3 Ewolucja promienia $a(t)$ i temperatury $T_a(t)$ kropli w czasie

Układ równań (17) i (25) jest ogólnym opisem procesu wymiany masy i ciepła przez mikrokrople wody i jej otoczenie. Nadanie mu kształtu opisującego parowanie odbywa się poprzez określenie postaci wyrazu $\rho_{sat,v}(T_a)$ w równaniu (17) lub wyrazu $p_{sat,v}(T_a)$ w równaniu (18). Ponieważ łatwiej jest

wyznaczyć cisnienie pary nasyconej nad krzywą powierzchnią niż jej gęstości znajdziemy postać wyrażenia $p_{sat,v}(T_a)$.

Ciśnienie par nasyconych nad zakrzywioną powierzchnią dane jest wzorem Kelvina (patrz [6])

$$\ln \frac{p_{sat,r}}{p_{sat}} = \frac{2\sigma M}{\mathbb{R}\rho T r} \tag{27}$$

gdzie $p_{sat,r}$ jest ciśnieniem pary nasyconej nad zakrzywioną powierzchnią o promieniu r, p_{sat} ciśnieniem pary nad płaską powierzchnią, σ napięciem powierzchniowym, r promieniem krzywizny, a M i ρ są odpowiednio masą molową i gęstością cieczy. Ponieważ rozważamy naładowaną kroplę musimy zmodyfikować powyższy wzór o czynnik związany z ładunkiem zawartym w kropli. Aby to zrobić, dodamy do wyrażenia na *energię swobodną Gibbsa* G układu -ciecz w kropli plus jej powierzchnia plus otaczająca ją nasycona para cieczy -składnik opisujący *energię swobodną* ładunku zgomadzonego w kropli. Ponieważ ładunek w kropli jest swobodny, więc zgodnie z prawem Gaussa gromadzi się na powierzchni kropli. Stąd *energię swobodną* ładunku w kropli możemy wyrazić jako energię ładunku na sferze o promieniu r

$$E_{Q,r} = \frac{Q^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \tag{28}$$

gdzie Q jest ładunkiem zgromadzonym w kropli, a ε_0 przenikalnością elektryczną próżni. Wstawiając to wyrażenie do funkcji G, a następnie szukając jej ekstremum, co odpowiada warunkom równowagii, uzyskamy poprawiony wzór (27) uwzględniający ładunek kropli

$$\ln \frac{p_{sat,a}}{p_{sat}} = \frac{M}{\mathbb{R}\rho T_a}\left(\frac{2\sigma}{a} - \frac{Q^2}{32\pi^2\varepsilon_0 a^4}\right) \tag{29}$$

(wyprowadzenie (29) znajduje się w Dodatku). Jeżeli teraz zapiszemy masę wody w kropli w postaci $m = \frac{4}{3}\pi\rho_w a^3$ i wstawimy ją razem z (29), uwzględniając oznaczenia stosowane w opisie kropli do (18), to otrzymamy równanie różniczkowe opisujące ewolucję w czasie promienia parującej naładowanej

kropli

$$\frac{da}{dt} = \frac{D_v^* M_w}{a\rho_w \mathbb{R}}(S\frac{p_{sat}(T_\infty)}{T_\infty} - \frac{p_{sat}(T_a)}{T_a}\exp[\frac{M}{\mathbb{R}\rho T_a}(\frac{2\sigma}{a} - \frac{Q^2}{32\pi^2\varepsilon_0 a^4})]) \tag{30}$$

Ciepło dq dostarczane w czasie dt do mikrokropli z zewnątrz zużywane jest na parowanie i na jej ogrzewanie. Możemy wiec napisać bilans cieplny

$$dq = dq_e + dq_T \tag{31}$$

gdzie dq_e jest ciepłem zużytym na parowanie, a dq_T ciepłem ogrzewającym kroplę. Korzystając z definicji ciepła parowania L (L_w-ciepło parowania wody) i ciepła własciwego c_p, możemy dla kropli zapisać $dq_e = -L_w dm = -4\pi L_w \rho_w a^2 da$ oraz $dq_T = c_p m dT_a = \frac{4}{3}\pi c_p \rho_w a^3 dT_a$. Wstawiając powyższe wyrażenia do wzoru (31), dzieląc go obustronnie przez dt i dokonując przejścia granicznego $dt \to 0$ otrzymamy

$$\frac{dq}{dt} = -4\pi L_w \rho_w a^2 \frac{da}{dt} + \frac{4}{3}\pi c_p \rho_w a^3 \frac{dT_a}{dt} \tag{32}$$

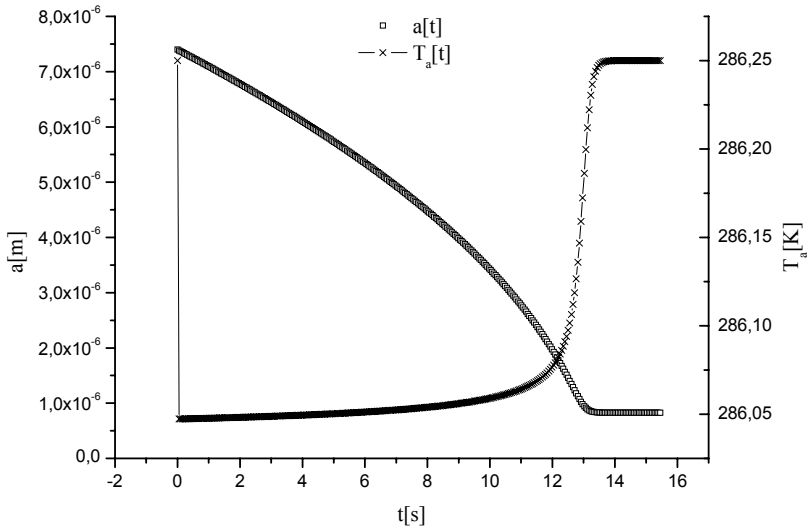
Lewa strona tej równości równa jest strumieniowi ciepła opisanego wzorem (25). Przyrównując prawe strony obu wyrażeń do siebie i dokonując kilku przekształceń, otrzymamy równanie różniczkowe opisujące zmianę temperatury kropli w czasie jej parowania

$$\frac{dT_a}{dt} = \frac{3}{c_p a^2}(L_w a \frac{da}{dt} - \frac{k_{air}^*}{\rho_w}(T_a - T_\infty)) \tag{33}$$

Równanie to wraz z równaniem (30) opisującym zmianę promienia stanowią *układ równań* różniczkowych w pełnii opisujący parowanie naładowanej kropli czystej wody w obrazie transportu ciepła i masy. Wynika z nich, że aby opisać zjawisko parowania należy znać sześć parametrów: współczynniki parowania α_C i α_T i powiązane z nimi parametry Δ_C i Δ_T oraz wilgotność S i ładunek Q.

2.2 Wnioski wynikające z matematycznego modelu parowania naładowanej kropli wody

Niestety otrzymanego *układu równań* (30), (33) nie można rozwiązać analitycznie, jest to możliwe tylko numerycznie. Wynik takiego przykładowego rozwiązania przedstawiony jest na rys.2 Rozwiązanie to zostało uzyskane



Rysunek 2: Ewolucja promienia $a(t)$ i temperatury $T_a(t)$ parującej naładowanej kropli czystej wody.

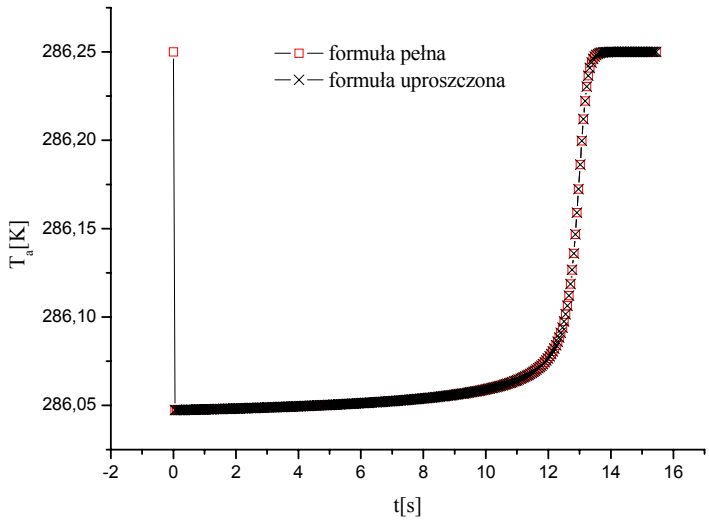
dla $a_{start} = 7400nm$, $T_\infty = 286,25K$, $T_{a,start} = 286,25K$, ciśnienia atmosferycznego $p_{atm} = 100600Pa$, ładunku $Q = 6,484 * 10^{-14}C$ i wilgotności względnej otoczenia $S = 0,978$. Aby móc symulować rzeczywiste sytuacje, konieczna jest dodatkowo znajomość zależności wszystkich parametrów występujących w równaniach (30) i (33) od temperatury i ciśnienia atmosferycznego. W większości są to zależności empiryczne wprowadzane do *równań* w trakcie obliczeń.

Symulacja przedstawiona na rys.2 odpowiada warunkom często występującym w atmosferze tzn. w chwili początkowej kropla ma taką samą temperaturę jak otoczenie. Przyglądając się rozwiązaniu, widzimy, że na początku

kropla gwałtownie traci swą temperaturę. Choć w skali bezwzględnej jest to spadek rzędu $0,2^oC$ jednak w odniesieniu do szybkości zmiany temperatury w trakcie parowani jest to skok o dużej wartości. Następnie kropla powoli paruje, w dobrym przybliżeniu liniowo zwiększając swą temperaturę T_a. Przybliżenie to, jak pokazują symulacje numeryczne, jest tym bliższe rozwiązaniu wynikającemu z modelu im ładunek Q jest mniejszy, a wilgotność względna S bliższa 1. W kolejnym etapie proces parowania zaczyna przyspieszać, czemu towarzyszy przyspieszenie wzrostu temperatury. Na końcu kropla zwalnia, aż w efekcie stabilizuje się, podobnie jak i temperatura, która osiąga wartość temperatury otoczenia, a więc swą wartość początkową. Przedstawione rozwiązanie nie uwzględnia warunku stabilności mechanicznej kropli. Powoduje to, że dla czystej wody od pewnego momentu jest ono niefizyczne. Analiza tego zagadnienia zostanie przedstawiona w rozdziale 3.

Jakościowo uzyskane rozwiązanie, a zatem i proces parowania, można wytłumaczyć w dość prosty sposób. W chwili początkowej kropla znajduje się w stanie równowagi cieplnej z otoczeniem, ponieważ $T_{a,start} = T_\infty = 286,25K$,a zatem nie ma wymiany ciepła. Istnieje natomiast wymiana masy, otoczenie nie jest nasycone $S < 1$. Powoduje to, że zaczyna się proces parowania i odbywa się on kosztem ciepła zgromadzonego w kropli. Efektem tego jest opuszczanie kropli przez cząstki wody o energii kinetycznej pozwalającej przekroczyć granicę potencjału związanego z oddziaływaniem z warstwą powierzchniową. Skutkiem jest spadek średniej energii kinetycznej cząsteczek wody zawartych w kropli, co powoduje gwałtowny spadek jej temperatury widoczny w rozwiązaniu. Ten etap parowania trwa bardzo krótko, rzędu setnych, tysięcznych części sekundy. W praktyce doświadczalnej jest on nierejestrowalny, dodatkowo zaszumiony efektami związanymi z dynamicznym umieszczeniem kropli w pułapce. Po tym szybkim procesie, w wyniku którego powstaje gradient temperatury pomiędzy kroplą a jej otoczeniem, parowanie odbywa się kosztem ciepła dostarczonego z zewnątrz.

Dokładniejsza analiza numeryczna *układu równań* (30), (33) pokazuje, że całe ciepło pobrane z otocznie jest praktycznie zużywane na parowanie, tzn. że po osiągnięciu przez temperaturę T_a minimum z bilansu (31) znika



Rysunek 3: Porównanie wyników wyliczenia zmiany temperatury kropli T_a uzyskanych z równania 33 i wzoru 34.

składnik dq_T. Co upraszcza (32) i prowadzi do nowego równania

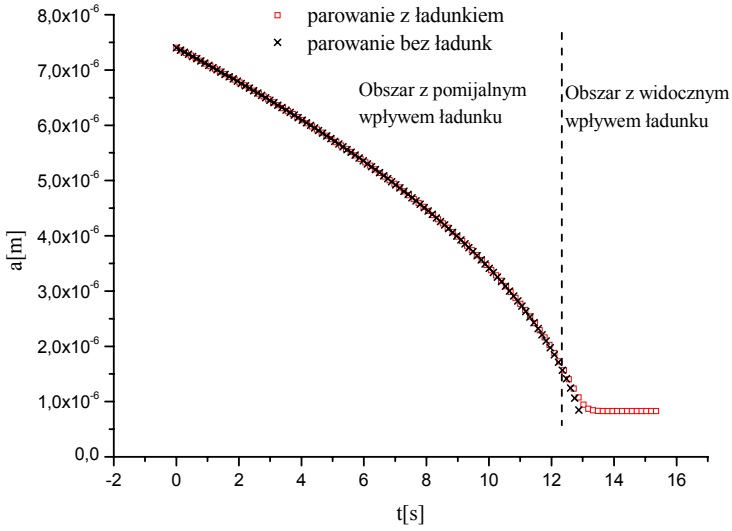
$$T_a(t) = T_\infty + \frac{\rho_w L_w}{k^*_{air}} a(t) \frac{da(t)}{dt} \tag{34}$$

Porównanie symulacji zmiany temperatury kropli $T_a(t)$ wyliczonych ze wzorów (33) i (34) pokazuje ich całkowitą zgodność dla $t > t_{\min}$ gdzie $T_a(t_{\min}) = T_{a,\min}$ (patrz rys.3) Wynika stąd, że zmiana temperatury jest wymuszana zmianą powierzchni kropli $s_d(t) = 4\pi a(t)^2$

$$T_a(t) = T_\infty + \frac{\rho_w L_w}{8\pi k^*_{air}} \frac{ds_d(t)}{dt} \tag{35}$$

Jest to ważny i interesujący wniosek.

Inną charakterystyczną cechą rozwiązania przedstawionego na rys.2 jest stabilizacja promienia kropli. Właśnie ten efekt *nie wyparowania* kropli do końca jest związany z ładunkiem. Widać to porównując rozwiązania numeryczne z ładunkiem i bez ładunku (patrz rys. 4)



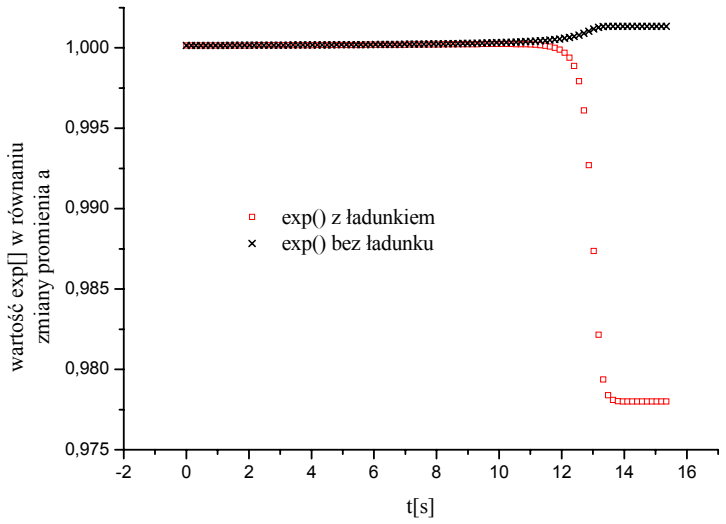
Rysunek 4: Porównanie rozwiązania *układu równań* (30), (33) z ładunkiem i bez ładunku.

Analizując rysunek 4, widzimy że przez dłuższy czas ewolucji rozwiązania nie różnią się od siebie. Różnice występują dopiero w końcówce. Pojawiają się gdy wyraz związany z ładunkiem zaczyna odgrywać rolę w wykładniku równania (30). Inaczej można powiedzieć, że różnice ujawniają się, gdy ciśnienia pochodzące od napięcia powierzchniowego i od ładunku zaczynają być porównywalne. Należy zwrócić uwagę, że wyrazy różnicy w nawiasie eksponentu w równaniu (30) mają wymiar ciśnienia.

Za kryterium pozwalającym wyznaczyć obszary, w których ładunek jest istotny dla procesu parowania lub zaniedbywalny, można przyjąć chwilę czasu t_Q dla której

$$(\frac{da^2(t)}{dt^2})_{t=t_Q} = 0 \tag{36}$$

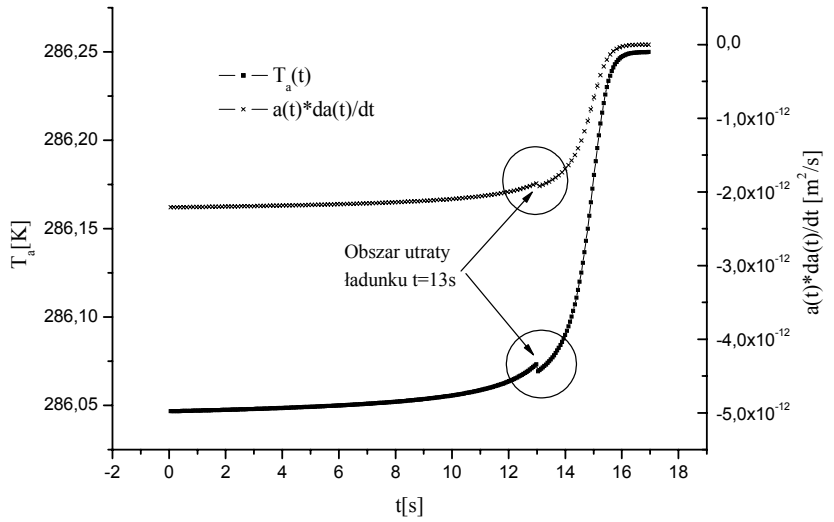
tzn. punkt przegięcia funkcji $a(t)$ [7]. Dla wszytkich wartości promienia dla $t < t_Q$ ładunek Q jest zaniedbywalny, a dla $t \geq t_Q$ jest istotnym czynnikiem, wpływającym na parowanie kropli. Jak pokazano wyżej, ładunek zmniejsza szybkość parowania kropli co widać dzięki obecności punktu przegięcia



Rysunek 5: Porównanie exp() z (30) z ładunkiem i bez ładunku

funkcji $a(t)$ dla kropli z ładunkiem (patrz rys.4). Istnienie dwóch obszarów jest bardzo ważne ze względu na analizę procesu i możliwość wyznaczenia z danych doświadczalnych wielkości opisujących parowanie. Metoda analizy danych doświadczalnych wykorzystująca istnienie dwóch obszarów ewolucji opisana jest w rozdziale 6.

Z analizy rozwiązania *układu równań* (30) i (33) można wysnuć wniosek, że ładunek zawarty w kropli wody stabilizuje ją, nie pozwalając wyparować jej do końca. W rzeczywistości tak nie jest. Zaprezentowane wyniki numeryczne nie uwzględniają oddziaływania ładunku zgromadzonego w kropli z jej warstwą powierzchniową. Związane jest to z brakiem w równaniach transportu (30) i (33) wyrazów opisujących to zjawisko. Uwzględnienie tych odziaływań jest jednak bardzo ważne, gdyż określają one ramy fizycznego sensu rozwiązań tych równań. Stąd płynie wniosek, że do pełnego opisu parującej kropli wody jest konieczne połączenie dwóch opisów: jednego opartego na transporcie masy i ciepła i drugiego opartego na analizie odziaływań zachodzących w warstwie powierzchniowej pomiędzy ładunkiem zgromadzonym na kropli a cząsteczkami wody tworzącymi tą warstwę oraz znajdującymi się



Rysunek 6: Symulacja zmiany $T_a(t)$ i $a(t)\frac{da(t)}{dt}$ dla kropli tracącej w $13s$ 22% początkowego ładunku $N = 1,22 * 10^6$. W symulacji nie uwzględniono utraty masy.

w bliskim sąsiedztwie pod nią.

Odziaływanie ładunku z warstwą powierzchniową kropli może prowadzić do utraty przez nią jego części (patrz rozdział 3). Skutkiem tego jest zmiana charakteru rozwiązania *układu równań* (30), (33). Związana jest ona ze zmianą szybkości ewolucji promienia a opisaną przez równanie (30) zawierające w sobie wyraz z ładunkiem. W rozwiązaniu utrata ładunku przedstawia się jako gwałtowny spadek temperatury kropli T_a. Szczególnie jest to dobrze widoczne w obszarze dla $t \geq t_Q$. Jakościowo można to tłumaczyć spadkiem średniej energii układu w wyniku emisji ładunku, której towarzyszy utrata pewnej części masy kropli, tym większej w stosunku do całej masy kropli, im większa jest gęstość powierzchniowa ładunku. Ponieważ temperatura T_a jest opisana przez (34), więc ubytek ładunku ujawnia się w przebiegu iloczynu $a(t) * \frac{da(t)}{dt}$, który podobnie jak temperatura T_a gwałtownie zmniejsza wartość w obszarze utraty ładunku przez kroplę. Przykładowa symulacja przedstawiona jest na rys. 6.

W rzeczywistości utracie ładunku towarzyszy zawsze utrata masy (patrz rozdział 3). Powoduje to, że z punktu widzenia *modelu* kroplę, która przeszła przez taki proces należy traktować jako nowy obiekt z nowym promieniem i temperaturą początkową oraz zmniejszonym ładunkiem. Mimo to obserwacja doświadczalnie uzyzkanego iloczynu $a(t) * \frac{da(t)}{dt}$ powinna pozwolić zidentyfikować miejsca w których nastąpiła emisja masy i ładunku.

Analiza przedstawionego *modelu* pod kątem jego zależności od α_C, α_T, S i Q pozwala wyznaczyć stopień jego czułości na ich zmiany. Rozwiązania numeryczne *układu równań* (30) i (33) dla różnych wartości poszczególnych parametrów pozwalają stworzyć *hierarchię czułości.* Parametrem, na zmianę którego najsilniej reaguje model jest wilgotność S.Wynika to z braku bezpośredniej relacji wilgotności i promienia kropli a (patrz (30)). Następne w hierachii są współczynniki parowania α_C i α_T. Ich wpływ na proces parowania wzrasta wraz ze zmniejszaniem się kropli. Jest to efektem ich związku z rozmiarem kropli (patrz (19) i (26)). Ostatnie w hierachii miejsce zajmuje ładunek, a przyczyny tego zostały omówione wyżej.

Możliwość przybliżenia ewolucji temperatury kropli $T_a(t)$ w dolnym jej odcinku funkcją liniową, istnienie obszaru gdzie ładunek ma wpływ na parowanie i obszaru gdzie można go zaniedbać, a także hierarchia czułości modelu na zmianę wartości parametrów opisujących proces parowania są bardzo ważnymi jego cechami. Umożliwiają one -w oparciu o znajomość funkcji $a(t)$ i jej pochodnej po czasie $da(t)/dt$ -wyznaczenie wartości wszystkich wielkości opisujących zjawisko parowania naładowanej kropli czystej wody: współczynniki α_C i α_T, parametry Δ_C i Δ_T oraz S i Q.

3 Stabilność naładowanej kropli wody. Warunek stabilności Rayleigha

Omówiony w poprzednim rozdziale model parowania naładowanej kropli wody opisuje tylko wymianę masy i ciepła pomiędzy nią i otoczniem. Nie opisuje warunków w jakich układ fizyczny złożony z kropli wody i zawartego na jej powierzchni ładunku może istnieć i być stabilny. Informacja o tym jest niezbędna, aby móc określić jak długo rozwiązanie *układu równań* (30) i (33) ma sens fizyczny. Kropla, która się rozpadła, nie może parować, a model z rozdziału 2 nie jest wstanie "wyczuć", kiedy kropla ginie lub zmienia swe parametry w związku z utrata części ładunku i masy.

Pełny opis zachowania się parującej kropli wymaga uzupełnienia *równań* (30) i (33) o więzy określające zakres ich stosowalności.

Odpowiedź na temat stabilności naładowanej kropli wody można uzyskać, rozważając oddziaływanie ładunku z warstwę powierzchniową kropli.

Jedną z pierwszych osób, które analizowały zachowanie się układu: kropla - ładunek był Lord Rayleigh [8]-[10]. Rozważał on oscylacje powierzchni nielepkiej, nieściśliwej i naładowanej kropli cieczy. Rozkładając drgania powierzchni kropli na multipole doszedł do wniosku, żę największy wkład w deformację mają oscylacje kwadrupolowe, które, gdy *siła kulombowska,* pochodząca od zgromadzonego ładunku jest porównywalna z *siłami spójności* w warstwie powierzchniowej kropli, stają się niestabilne, prowadząc w konsekwencji do rozpadu kropli. Wniosek ten wyraził w postaci warunku

$$X = \frac{E_Q}{2E_\sigma} < 1 \tag{37}$$

gdzie E_Q jest energią ładunku zgromadzonego na kropli, E_σ energią zgromadzoną w warstwie powierzchniowej, a X zwany jest *parametrem stabilności (fissility).* Warunek mówi, że naładowana kropla rozpadnie się, gdy energia zgromadzonego na niej ładunku będzie dwa razy większa od energii zmagazynowanej w warstwie powierzchniowej. Wyrażenie (37) nosi nazwę *warunku stabilności Rayleigha.*

Wyrażając energię E_Q jako $\frac{Q^2}{8\pi\varepsilon_0 a}$, a E_σ jako $4\pi\sigma a^2$ (37) można zapisać

dla mikrokropli w postaci

$$X = \frac{Q^2}{64\pi^2\varepsilon_0\sigma a^3} < 1 \tag{38}$$

Stąd wynika, że *warunek stabilności Rayleigha* dla obiektów makroskopowych takich jak mikrokrople cieczy jest funkcją ładunku Q i promienia a, a parametrycznie zależy od napięcia powierzchniowego σ.

Warunek (37) stosowany jest nie tylko w ocenie stabilności kropli cieczy, ale także do analizy takich obiektów jak klastery metalowe, które w takim przypadku traktowane są jako krople cieczy kwantowej [11]. W przypadku tych obiektów trudno mówic o deformacji powierzchni, jednak sens ilościowy warunku (37) pozostaje poprawną miarą stabilności takich układów, jak pokazali Bohr i Wheeler. Doświadczenia prowadzone między innymi na klasterach sodowych pokazały, że rozpad zachodzi poniżej *warunku stabilności Rayleigha*, dla $X \approx 0,85$ [9], [12]. Istnieją także układy np. klastery molekularne, dla których rozpad zachodzi gdy $X > 1$ [13]. Te nieścisłości między eksperymentem a *warunkiem Rayleihga* wynikają z kwantowego charakteru obiektów, które próbuje się opisać warunkiem klasycznym, nie uwzględniającym odziaływania pomiędzy elementami układu i ich wzbudzeniami termicznymi. Czynniki te są decydujące dla stabilności obiektów mikroskopowych.

Poprawność warunku (37) była sprawdzana eksperymentalnie również dla mikrokropli cieczy, należy ponadto pamietać, że właśnie analizując takie obiekty warunek ten został sformułowany. Początkowe badania prowadzone między innymi na kroplach w elektrostatycznych aerosolach, gdzie jednym z mierzonych parametrów był ładunek, a X wyznaczano z (38), wskazywały, że rozpad kropli następuje dla X z przedziału $0,7-0,8$ i towarzyszy temu utrata około 2% masy i 15% ładunku [14]. Nowsze badania prowadzone na kroplach glikolowych, polegające na bezpośredniej obserwacji zaburzeń powierzchni kropli i wyznaczaniu na tej podstawie parametru X wykazały, że *warunek stabilności Rayleigha* jest właściwy. Uzyskane wyniki wskazywały, że rozpad kropli następował dla X z przedziału $0,95-1$ [9]. Towarzyszyła temu utrata masy rzędu $0,2\%$ masy początkowej oraz ubytek ładunku około $25\% - 33\%$

[15], [16]. Emisja masy i ładunku ma formę strumieni zwanych *strumieniami Rayleigha* [16] lub *eksplozją kulombowską.*

Niedoszacowanie wartości X we wcześniejszych badaniach należy wiązać z trudnościami poprawnego wyznaczenia napięcia powierzchniowego σ dla zakrzywionej powierzchni cieczy, zaburzonej znajdującym się tam ładunkiem [9]. Już sama krzywizna powierzchni zmniejsza napięcie powierzchniowe σ w stosunku do wartości dla płaskiej powierzchni [17]. Ponadto ładunek zlokalizowany blisko powierzchni i odziałujący z cząsteczkami tworzącymi ją wprowadza lokalne modyfikacje wpływające na wartość σ [9].

Analizując warunek (38) można zauważyć, że możliwe jest uzyskanie go także z rozważań własności energetycznych układu złożonego z kropli wody, jej warstwy powierzchniowej i ładunku. Przyjmując, że istotny wpływ na całkowitą energię układu mają tylko energia ładunku i energia warstwy powierzchniowej, zaniedbując energię wewnętrzną wody znajdującej się w kropli możemy zapisać

$$E_c(a) = 4\pi\sigma a^2 + \frac{Q^2}{8\pi\varepsilon_0 a} \tag{39}$$

gdzie E_c jest energią całkowitą układu. Szukając minimum energii względem promienia a, uzyskamy warunek identyczny z (38).

Wzór (39) nie tylko pomija energię wewnętrzną wody, ale nie zawiera także wyrazu opisującego odziaływanie elektrostatyczne ładunku z cząsteczkami warstwy powierzchniowej kropli cieczy. Należy jednak przypuszczać, że oddziaływanie to ma znaczący wpływ na stabilność kropli i brak jego uwzględnienia czy to w postaci dodatkowego wyrazu w warunku (38), czy poprzez modyfikację napięcia powierzchniowego σ, prowadził do niedoszacowania parametru X we wczesniejszych badaniach. O niemożności pominięcia wpływu tego odziaływania na stabilność układu świadczą wspomniane wyżej *strumienie Rayleigha* składajace się z ładunku i porwanej przez niego masy cieczy. Wskazuje to na silne powiązanie ładunku z jej cząsteczkami. O sile tej świadczy porównanie energii najczęściej występujących pomiędzy cząsteczkami wody oddziaływań: *wiązania wodorowego* i *oddziaływania van der Wallsa* z energią odziaływania: dipol wody - ładunek elementarny. Przyj-

mując za [18] postać wyrażenia opisującego odziaływanie dipol - ładunek

$$E_{p,Q} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\overrightarrow{p}_{H_2O} * \overrightarrow{r}}{r^3} * q \tag{40}$$

gdzie $\overrightarrow{p}_{H_2O}$ jest wektorem momentu dipolowego wody, $\overrightarrow{r}$ wektorem położenia ładunku względem dipola, a q jest pojedyńczym ładunkiem oraz za [19] wartość momentu dipolowego cząsteczki wody $|\overrightarrow{p}| = 6,1863 * 10^{-30} mC$, za [20] energię wiązania wodorowego równą $9.8 kJmol^{-1}$ i energię oddziaływania van der Waalsa $9.8 kJmol^{-1}$ co odpowiada sumarycznej energii $2,541 * 10^{-20} J$ na wiązanie otrzymamy, że jest ona równoważną energii odziaływania dipol wody - ładunek elementarny na dystansie $\sim 4,9 \mathring{A}$. Długość wiązania wodorowego między cząsteczkami wody wynosi $1,88 \mathring{A}$.Wynika stąd, że ładunek w istotny sposób może zmieniać warstwę powierzchniową w swoim sąsiedztwie. Poprawne stosownie *warunku Rayleigha* wymaga więc albo wprowadzenia dodatkowego wyrazu opisującego odziaływanie ładunek-cząsteczki wody, albo takie zmodyfikowanie napięcia powierzchniowego σ, aby uwzględniało to oddziaływanie.

Jak wspomniano wyżej, znajomość warunków stabilności jest konieczna do określenia, kiedy rozwiązania *układu równań* (30) i (33) mają sens fizyczny. Warunek stabilności zapisany w postaci (38) można przekształcic i zapisać w postaci *ciśnieniowej*

$$X = \frac{p_Q}{p_\sigma} = \frac{\frac{Q^2}{32\pi^2\varepsilon_0 a^4}}{\frac{2\sigma}{a}} < 1 \tag{41}$$

gdzie p_σ jest ciśnieniem wywieranym przez warstwę powierzchniową na ciecz znajdującą się w kropli. p_Q można utożsamić z ciśnieniem wywieranym przez ładunek na warstwę powierzchniową. Zapis warunku (37) w postaci (41) pozwala go zinterpretować: kropla pozostaje stabilna dopóki ciśnienie pochodzące od napięcia powierzchniowego jest większe od ciśnienia pochodzącego od ładunku.

Czyste rozwiązanie matematyczne *układu rónań* (30) i (33) wskazuje, że kropla z ładunkiem w wyniku ewolucji czasowej (parowania) stabilizuje się, osiągając pewien promień końcowy i temperaturę otoczenie. Powstaje pytanie, czy w świetle warunku (37), (41) jest to możliwe? Odowiedź brzmi, że

dla czystej wody nie jest to możliwe.

W obszarze stabilizacji lewe strony równań (30) i (33) równają się zero co pozwala zapisać

$$\frac{\mathbb{R}\rho T_a}{M}\ln S = (\frac{2\sigma}{a} - \frac{Q^2}{32\pi^2\varepsilon_0 a^4}) \tag{42}$$

Ponieważ $S < 1$, więc $\ln S < 0$, a to oznacza, że ciśnienie pochodzące od ładunku jest większe od ciśnienia od napięcia powierzchniowego. W świetle (37), (41) jest to niemożliwe, co potwierdza też doświadczenie. Krótko mówiąc, parująca naładowana kropla czystej wody otoczona nienasyconą parą wodną nie może się ustabilizować ani też wyparować do końca. Efektem jej parowania jest rozpad spowodowany *eksplozją kulombowską*. Widzimy więc, że *warunk stabilności Rayleigha* narzuca modelowi opisanemu równaniami (30) i (33) ograniczenia.

Stabilizacja kropli wody jest możliwa tylko wtedy, gdy zawiera ona zanieczyszczenia zwiększające napięcie powierzchniowe lub osłabiające działanie ładunku. Z matematycznego punktu widzenia sprowadza się to do dodania trzeciego wyrazu do sumy w wykładniku równania (30), a zatem i w (42) [6]. Jeżeli dopuszczalnym fizycznie byłby promień a_s ($X < 1$), dla którego zachodziłaby równość w uzupełnionym (42), wtedy kropla ustabilizowałaby się dochodząc do promienia a_s. Natomiast w każdym przypadku, w którym prawa strona uzupełnionego (42) będzie większa od lewej, kropla powinna się rozpaść, nie stabilizując się.

Wszystkie powyżej opisane rozważania na temat stabilności kropli były prowadzo bez uwzględnienia otoczenia kropli. W realnych warunkach, oraz warunkach badań tu opisywanych, kropla nie paruje do próżni, lecz jest otoczona swoimi parami, które także wywierają na nią nacisk p_v. Jest on jednak z punktu widzenia stabilności kropli nieistotny gdyż o trwałości kropli decydują zjawiska i procesy zachodzące w warstwie powierzchniowej. Jego uwzględnienie pozwala jednak podać wzór na ciśnienie panujące w kropli (patrz Dodatek B)

$$p_a = \frac{2\sigma}{a} - \frac{Q^2}{32\pi^2\varepsilon_0 a^4} + p_v \tag{43}$$

Warunek (37) w postaci (38) jest niezbędnym uzupełnieniem modelu z rozdziału 2, określającym ramy jego sensu fizycznego. Wynika to z decydującego wpływu ładunku zgromadzonego na kropli na jej trwałość.

4 Współczynniki parowania α_C i α_T

Konieczność uwzględnienia efektów związanych z *kinetyczną teorią gazów* w *modelu* opisującym parowanie naładowanej kropli wody spowodowała pojawienie się czterech nowych wielkości fenomenologicznych: wspólczynników α_C i α_T oraz parametrów Δ_C i Δ_T. Wspólczynniki α_C i α_T są wilekościami zdefiniowanymi na gruncie *kinetycznej teorii gazów* i związane są z opisem transportu masy α_C i ciepła α_T przez powierzchnie rozdzielające gaz i ciecz lub gaz i stan stały. Są wielkościami bezwymiarowymi. Parametry Δ_C i Δ_T są wielkościami służącymi do połączenia obszaru *kinetycznego* z obszarem *dyfuzyjnym* parowania kropli (patrz rozdział 2.1). Wyznaczają miejsce, przejścia jednego obszaru w drugii, w przestrzeni wokół kropli i mają wymiar długości.

Pierwszym, który wprowadził pojęcie współczynników α_C i α_T był M. Knudsen. W latach dwudziestych ubiegłego wieku użył je do opisu transportu ciepła pomiędzy gazem, a ciałem stałym [21].

Współczynnik α_C jest prawdopodobieństwem, że uderzająca w powierzchnię cieczy cząsteczka gazu zostanie uwięziona w cieczy (przylepi się do powierzchni)

$$\alpha_C = \frac{liczba_czastek_uwiezionych}{liczba_czastek_uderzajacych_w_powierzchnie} \tag{44}$$

$\alpha_C \in \langle 0, 1\rangle$. Natomiast α_T jest ułamkiem cząsteczek gazu uderzających w powierzchnię, które w wyniku przekazania lub pobrania energii zrównają swą energię ze średnią energią cząsteczek tworzących powierzchnię (osiągają termiczną równowagę z powierzchnią cieczy), $\alpha_T \in \langle 0, 1\rangle$ [4]. Definiuje się go w postaci [4], [21]

$$\alpha_T \equiv \frac{T_2 - T_1}{T_a - T_1} \tag{45}$$

gdzie T_1 i T_2 są odpowiednio temperaturą cząsteczek gazu padających na powierzchnię i cząsteczek odbitych od niej, a T_a jest temperaturą powierzchni.

Obecnie wspólczynniki α_C i α_T odgrwają znaczącą rolę w badaniach atmosfery. Współczynnik α_C jest jednym z najważniejszych parametrów fizyko-

chemicznych. Znajomość jego wartości jest konieczna do prawidłowego opisu powstawania chmur, kondensacji pary wodnej w atmosferze na jądrach kondensacji lub parowania kropel wody itp.

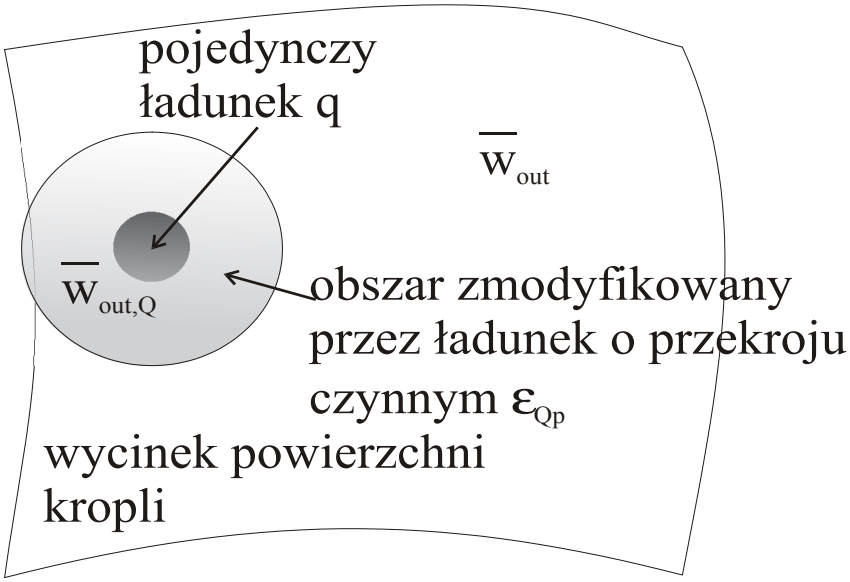
Próby wyznaczenia wartości współczynników α_C i α_T dla wody trwają już od lat dwudziestych XX wieku i, jak na razie, prowadzą do dużych rozbieżności w otrzymywanych wynikach. Jako pierwszy w 1925r. wartość α_C wyznaczył Rideal i wynosiła ona 0.003. Kolejne badania podawały wartości z zakresu $\sim 0,001 \div 1$. Najnowsze prace wskazują na wartości: $0,01 \leq \alpha_C \leq 1$ dla $T = 282 \div 293K$ [22], $0,01 \leq \alpha_C \leq 0,1$ [23], $0,04 \leq \alpha_C \leq 0,1$ dla $T = 238K$ [24] lub $0,17 \leq \alpha_C \leq 0,32$ dla $T = 280 \div 258K$ [25]. Podobne problemy występują z wyznaczeniem wartości α_T. Rozbieżności w podawanych wynikach są także spore. Zakres zmienności α_T zawiera się w granicach $0,1 \leq \alpha_T \leq 1$ [24], [25], [26]. Najczęściej w różnego rodzaju obliczeniach teoretycznych przyjmuje się wartość $\alpha_T = 1$.

Trudności z wyznaczeniem współczynników α_C i α_T należy wiązać ze specyfiką zjawisk, które były wykorzystywane w próbach wyznaczenia ich wartości.

4.1 Wpływ ładunku Q kropli na współczynnik α_C

Analiza parowania naładowanej kropli wody w świetle *kinetycznej teorii gazów*, oraz fakt hamowania szybkości parowania gdy ciśnienie pochodzące od ładunku jest porównywalne z ciśnieniem pochodzącym od napięcia powierzchniowego, nasuwa przypuszczenie, że ładunek zgromadzony na kropli modyfikuje w obszarach swego działania gęstość strumienia cząsteczek opuszczających $w_{out,Q}$ kroplę, a co za tym idzie wartość α_C rys.7.

Zakładając równomierny rozkład ładunku na powierzchni kropli oraz definiując gęstość strumienia parujących cząsteczek wody przez powierzchnię kropli w postaci zależności funkcyjnej od punktu A na tej powierzchni $w_{outQ} \equiv w_{outQ}(A)$, możemy wyliczyć strumień $I_{out,Q}$ cząstek opuszczających kroplę o promieniu a, całkując funkcję $w_{outQ}(A)$ po całej jej powierzchni kro-



Rysunek 7: Wpływ pojedyńczego ładunku q na gęstość strumienia $\overrightarrow{w}_{out}$ parujących cząstek wody

pli O

$$I_{out,Q} = \oint_O w_{out,Q}(A) * do \tag{46}$$

gdzie do jest infinitezymalnie małym wycinkiem powierzchni kropli. Aby wyliczyć całkę (46), podzielimy powierzchnię kropli na obszary $\varepsilon_{Q,p}$, w których ładunek wpływa na $w_{outQ}(A)$ tzn. $w_{out,Q} = w_{out,Q}(A) = w_Q$, gdzie w_Q jest zmodyfikowaną gęstością strumienia przez ładunek w obszarze ε_{Qp} i na obszar o, w którym parujące cząsteczki wody nie czują jego obecności, tzn. $w_{out,Q} = w_{out}$, gdzie w_{out} jest niezmodyfikowaną gęstością strumienia przez ładunek. Taki podział umożliwia zapisanie strumienia I_{out} w postaci

$$I_{out,Q} = w_{out}(4\pi a^2 - N\varepsilon_{Q,p}) + N\varepsilon_{Q,p}\xi w_{out} \tag{47}$$

gdzie N jest ilością ładunku zgromadzonego na kropli, a $\xi = w_Q/w_{out}$. Dzieląc obydwie strony (47) przez $4\pi a^2$ i wyciągając w_{out} przed nawias otrzymamy

$$\widetilde{w}_{out,Q} = w_{out}(1 - \delta\varepsilon_{Qp}(1 - \xi)) \tag{48}$$

$\widetilde{w}_{out,Q} = I_{out}/4\pi a^2$ jest średnią gęstością strumienia cząsteczek opuszczających kroplę, a δ jest gęstościa powierzchniową ładunku. Korzystając z równości (12) i analogicznie do niej sformułowanej równości $\widetilde{w}_{out,Q} = \alpha_C(Q)w_s$, otrzymamy wyrażenie opisujące zmianę współczynnika α_C, spowodowaną ładunkiem zgromadzonym na kropli

$$\frac{\alpha_C(Q)}{\alpha_C} = 1 - \delta\varepsilon_{Qp}(1-\xi) \tag{49}$$

Z (49) widać, że stosunek modyfikowanego współczynnika $\alpha_C(Q)$ do niezmodyfikowanego $\alpha_C = \alpha_C(0)$ w pierwszym przybliżeniu jest liniową funkcją gęstości ładunku δ, parametycznie zależną od dwóch parametrów ε_{Qp} i ξ. Parametr ξ opisuje wpływ pola wytwarzanego przez pojedynczy ładunek na strumień cząstek parujących w pobliżu ładunku, natomist $\varepsilon_{Q,p}$ określa zasięg oddziaływania ładunku. $\varepsilon_{Q,p}$ można nazwać *przekrojem czynnym oddziaływania ładunek-parujace cząsteczki wody.* Ponieważ obydwa parametry są ze sobą powiązane oraz formuła (49) jest pewnym przybliżeniem rzeczywistej zależności opisującej wpływ ładunku na α_C, możemy wyskalować (49), przyjmując $\xi = 0$ i odpowiadający takiemu założeniu *przekrój czynny* ε_{Qp}. Dla takiego skalowania wyrażenie (49) uprości się do postaci

$$\frac{\alpha_C(Q)}{\alpha_C} = 1 - \delta\varepsilon_{Qp} \tag{50}$$

Wartość ε_{Qp} można wyznaczyć, przyjmując, że ładunek uniemożliwia ucieczkę cząsteczkom wody na obszarze, w którym

$$E_{kH_2O} \leq E_{Qp} \tag{51}$$

E_{kH_2O} jest energią kinetyczna cząsteczki wody równą $\frac{3}{2}kT_a$ gdzie k jest stałą Boltzmana, a $E_{Q,p}$ energią odziaływania ładynek-dipol cząsteczki wody wyrażoną (40). Zakładając, że ładuneke obraca dipol wody w swoim kierunku, możemy z (51) wyliczyć ε_{Qp}

$$\varepsilon_{Qp} = \frac{1}{6\varepsilon_0}\frac{|\overrightarrow{p}| * q}{kT_a} \tag{52}$$

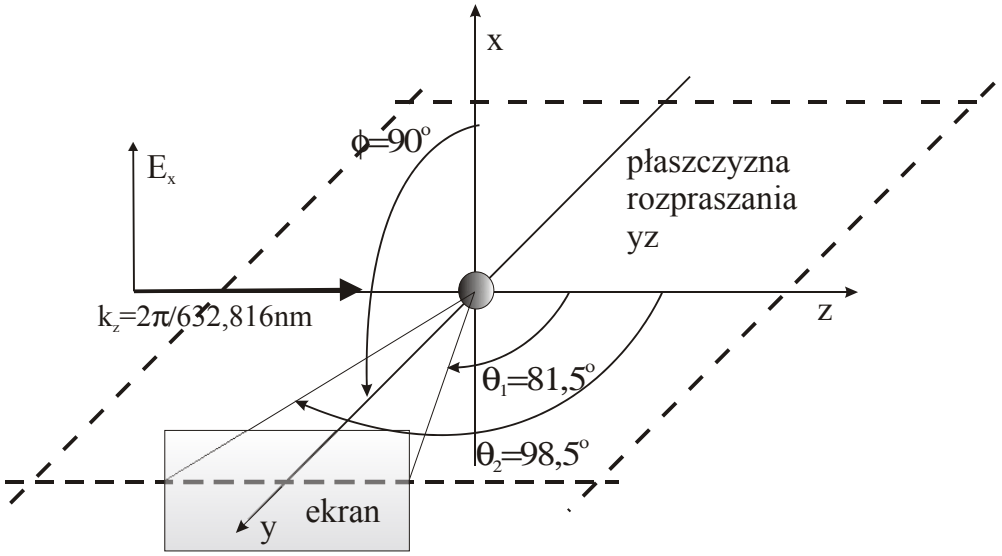
Dla $T_a = 13,05^oC$, momentu dipolowego cząsteczki wody $|\overrightarrow{p}| = 6,1863 * 10^{-30}mC$ [19] i ładunku elementarnego e przekrój czynny $\varepsilon_{Qp} \approx 452\mathring{A}^2$.

Prównanie rozwiązań równań (30) i (33) z uwzględnieniem wyrażenia (50) i (52) ukazuje minimalną różnicę. Tempo parowania z uwzględnieniem (50) i (52) jest minimalnie mniejsze niż bez nich.

5 Układ doświadczalny. Doświadczenie

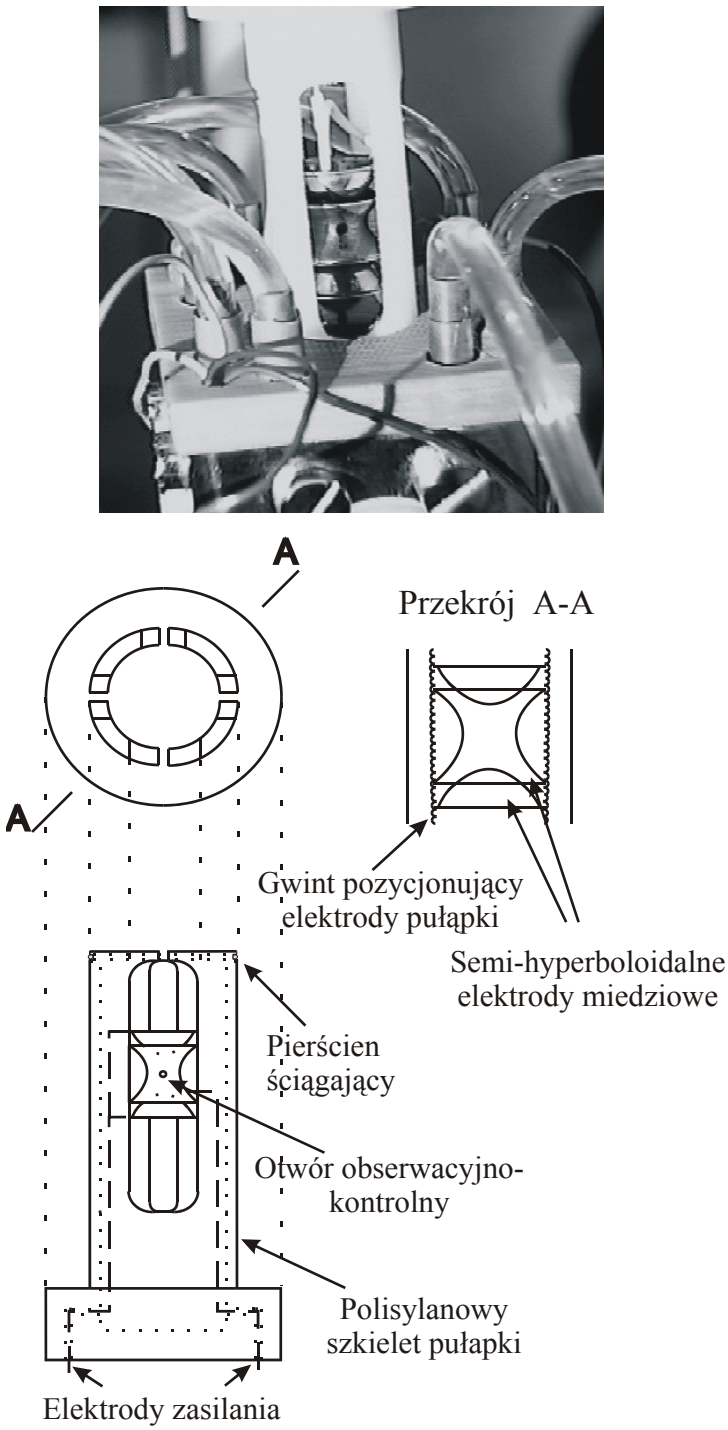
W celu badania parowania naładowanych kropli wody zostało przeprowadzone doświadczenie. Polegało ono na obserwacji obrazu interferencyjnego kropli wody powstałego w wyniku rozpraszania padającej na nią monochromatycznej wiązki światła. Teoretycznym opisem tego zjawiska, służącego do interpretacji obrazów jest teoria Miego [27], [28]. Zawiera ona matematyczny opis rozproszonego pola elektromagnetycznego (EM) w sferycznym układzie współrzędnych (r, ϕ, θ).

W doświadczeniu kropla była oświetlona wiązką laserowną $\lambda = 632,618nm$, pochodzącą z lasera He-Ne o mocy $7mW\ CW$, spolaryzowaną pionowo. Rejestracja odbywała się pod kątem prostym do wiązki padajacej w zakresie kątów $\theta = 90^o \pm 8,5^o$ dla $\phi = 90^o \pm 2,5^o$ (patrz rys. 8) za pomocą kamery B/W CCD. Wynikiem doświadczenia był film zawierający zmiany obrazu intereferencyjnego kropli wody.



Rysunek 8: Konfiguracja doświadcznia

Kropla w trakcie doświadczenia umieszczana była w *mikrokomórce klimatycznej*, której sercem jest pułapka elektrodynamiczna typu Paula [29] (patrz rys.9). Pułapka za pomocą trzech elektrod hiperboloidalnych generuje



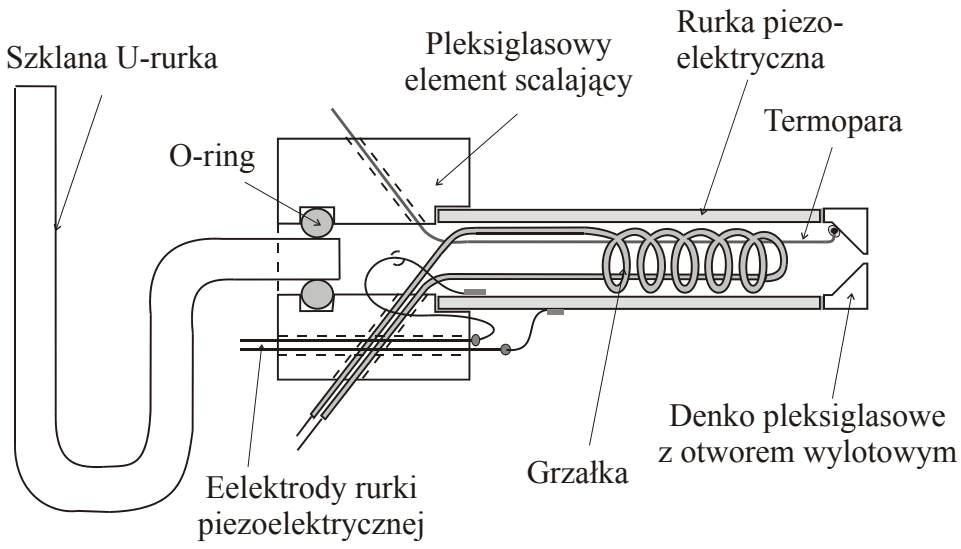
Rysunek 9: Pułapka elektrodynamiczna Paula

pułapkujące pole kwadrupolowe (elektrody górna i dolna są na tym samym potencjale). Pułapka zasilana jest napięciem sinusoidalnym o $\sim 3kV\ RMS$. Napięcie generowane jest w zasilaczu sterowanym generatorem funkcyjnym. Układ zasilający połączony jest z pułapką transformatorem o przełożeniu $1:66$.

Aby zapobiec przebiciom pomiędzy elektrodami pułapki wywołanymi wysoką wilgotnością panującą w pułapce $\sim 97\% - 98\%$, są one powleczone emalią izolujacą oraz wyczernione, aby zredukować ewentualne odbicia rozproszonego światła. Środkowa elektroda posiada cztery symetrycznie wywiercone $2mm$ otwory służce do wstrzykiwania i obserwacji kropli oraz wprowadzania i wyprowadzania wiązki laserowej.

Mikrokomora klimatyczna zaopatrzona jest w sześć portów. Cztery boczne odpowiadają otworom wykonanym w elektrodzie środkowej, dwa pozostałe -górny i dolny -służą do wprowadzania i wyprowadzania gazów. Komora umożliwia wytworzenie i utrzymanie otoczenia o żądanych parametrach. Zainstalowane elementy peltierowskie umożliwiają sterowanie temperaturą w zakresie $+60^oC\ -30^oC$. Pomiar temperatury odbywa się za pomocą dwóch termopar typu T umieszczonych nad i pod pułapką. Wysoka wilgotność w komorze uzyskiwana jest poprzez wtłaczanie wilgotnego powietrza. Kontrolę wilgotności zapewniają dwa czujniki *Honeywell HIH 3610-2,* umieszczone odpowiednio przy górnym i dolnym porcie komory. Wtłaczane powietrze jest filtrowane. Przed każdą sesją pomiarową komora wraz z pułapką jest przedmuchiwana ciekłem azotem, aby pozbyć się zanieczyszczeń.

Kropla wstrzykiwana jest do pułapki za pomocą piezoelektrycznej strzykawki (patrz rys. 10). Składa się ona ze szklanej rurki, na którą nałożona jest rurka piezoelektryczna. Strzykawka z jednej strony zakończona jest pleksiglasowym denkiem z wywierconym otworem $\sim 0,5mm$, przez który wydostaje się woda. Z drugiej strony znajduje sie U-rurka utrzymująca odpowiednie ciśnienie wody w strzykawce. Strzykawka uruchamiana jest wysoko napięciowym impulsem. Powstaje on w uzwojeniu pierwotnym transformatora impulsowego w trakcie rozładowywania się kondensatora, z którym jest połączony. Moment rozładowania kontrolowany jest przez układ synchronizujący kondensator z polem w pułapce. Umożliwia to kontrolę znaku

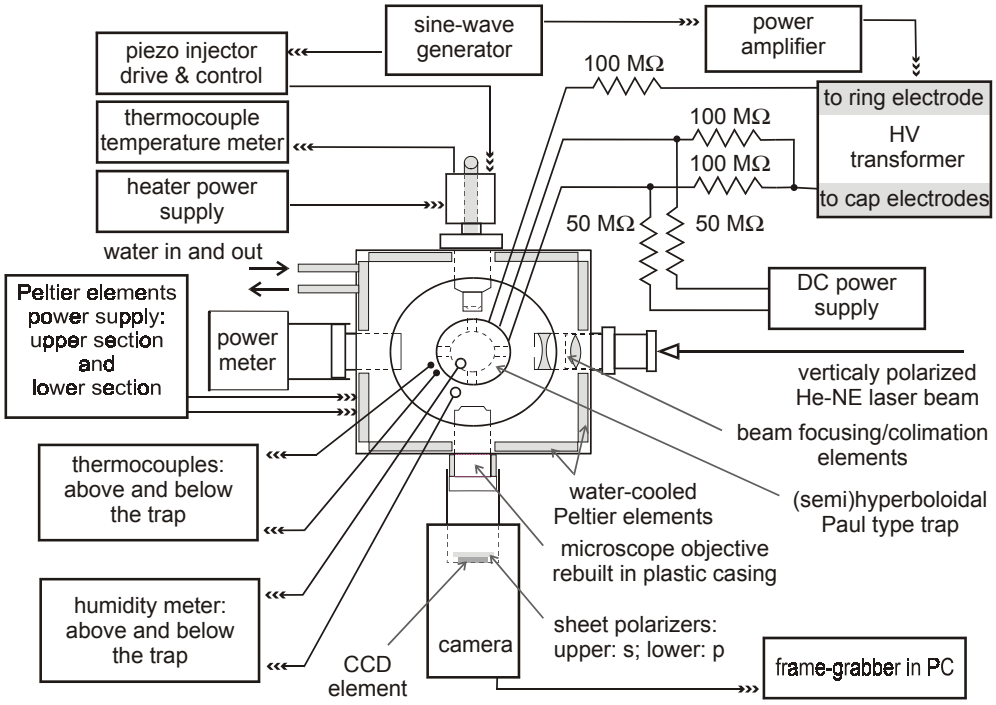


Rysunek 10: Strzykawka piezoelektruczna

ładunku na kropli (kropla ładuje się w trakcie przelotu przez środkową elektrodę) oraz wybór optymalnej chwili wystrzału dla zapewnienia spułapkowania kropli.

Układ obserwacji składa się z obiektywu z filtrem polaryzacyjnym i kamery CCD połaczonej z magnetowidem. Umożliwia to rejestrację obrazu z częstotliwością 25 klatek na sekundę.

Schemat układu doświadczalnego zawarty jest na rysunku 11, a jego pełniejszy opis znajduje sie w [30].



Rysunek 11: Schemat układu doświadczalnego

6 Analiza danych doświadczalnych

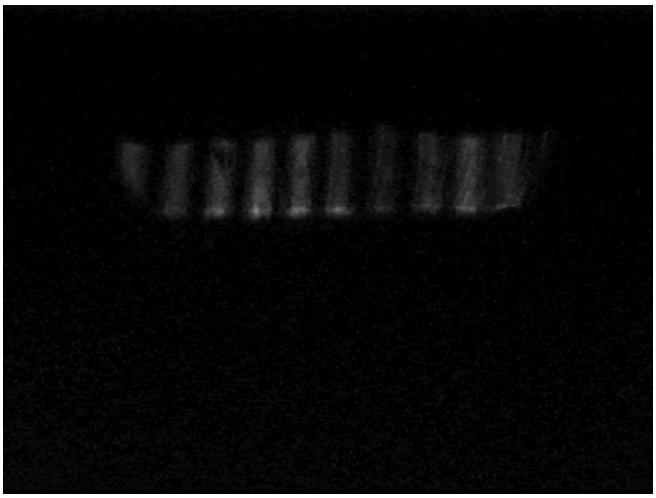
Wynikiem doświadczenia opisanego w poprzednim rozdziale jest film zawierający ewolucję obrazu interferencyjnego kropli w czasie. Informacje zawarte na każdej klatce filmu w postaci prążków interferencyjnych są podstawą analizy zjawiska parowania naładowanej kropli wody w oparciu o model opisany w rozdziale 2.

6.1 Metody wyznaczania funkcji zmiany promienia kropli w czasie $a(t)$

Każda klatka filmu zawiera obraz interferencyjny kropli. Jego matematyczny opis, jak wspomniano wyżej, zawiera teoria rozpraszania monochromatycznej fali płaskiej na obiektach sferycznych, sformułowana przez Miego w 1908r. Przedstawia ona rozproszoną falę elektromagnetyczną powstałą

wokół obiektu jako superpozycję nieskończonej liczby fal kulistych oraz wiąże wektor elektryczny wypadkowej fali z promieniem i współczynnikiem załamania obiektu $\overrightarrow{E} = \overrightarrow{E}(a, n)$. Zależność ta umożliwia w oparciu o znajomość współczynnika załamania wyznaczenie z obrazu interferencyjnego promienia kropli, a w konsekwencji określenie funkcji $a(t)$.

Aby wyznaczyć funkcję $a(t)$, najpierw rozkładamy film na poszczególne klatki.

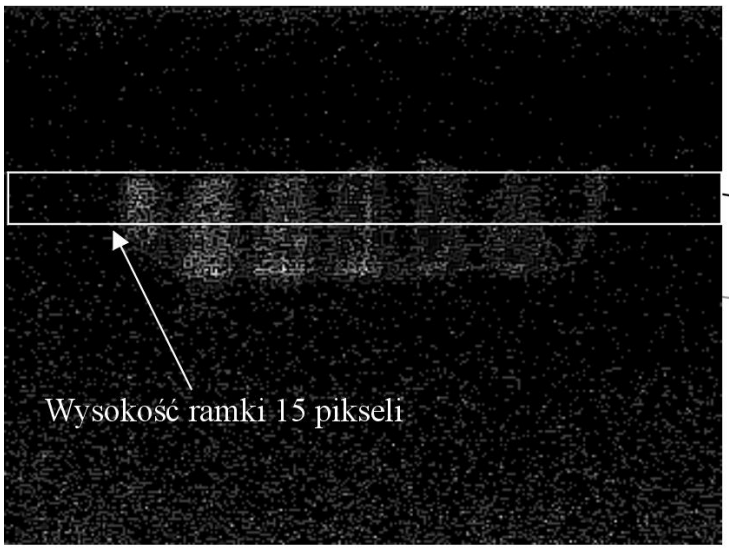


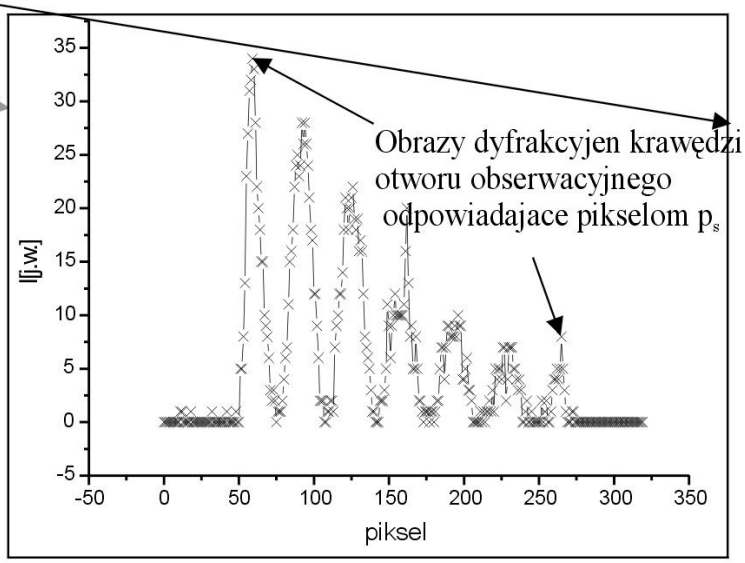
Przykładowa klatka z zarejestrowanego filmu przedstawiająca obraz interferencyjny kropli

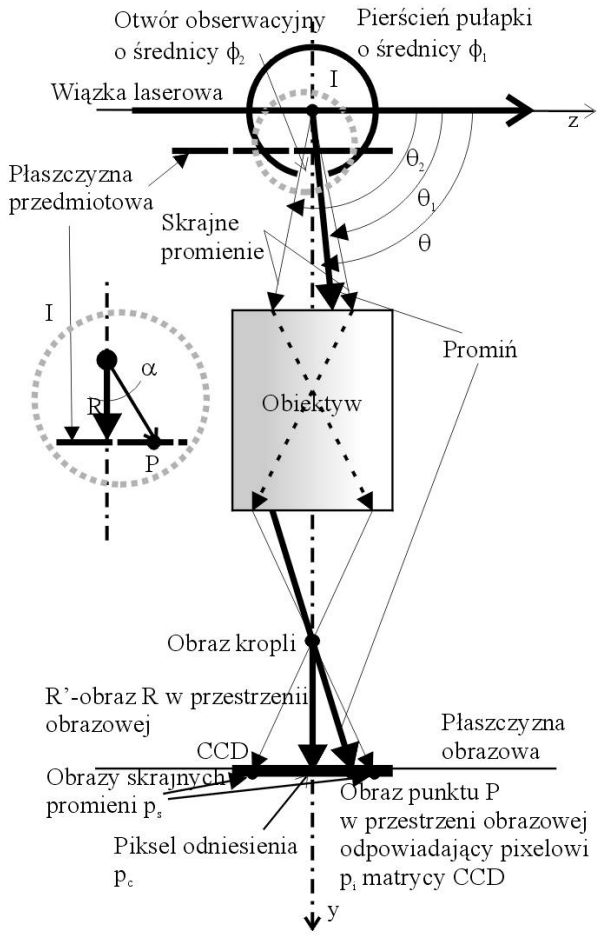
Następnie wyznaczamy w płaszczyznie yz rozkład natężeń fali rozproszonej w funkcji pikseli detektora CCD. Na końcu, korzystając z wymiarów geometrycznych pułapki (określenie zakresu wartości kąta θ), liniowości układu optycznego (transformacja przestrzeni przedmiotowej w przestrzeń obrazową z zachowaniem relacji liniowości) i dyfrakcji fali na krawędzi otworu obserwacji [31] (skalowanie obrazu), poszczególnym pikselom przypisujemy odpowiednie wartości kąta θ. Efektem tych operacji jest *funkcja* $I(\theta)$ opisująca rozkład prążków interefrencyjnych w funkcji kąta θ. Umożliwia ona wyznaczenie -w oparciu o teorię Mie -promienia kropli odpowiadającego danej klatce filmu, a w konsekwencji określenie funkcji $a(t)$.

W trakcie badań omówionych w tej pracy stosowano dwie metody umożliwiające wyznaczenie promienia a kropli na podstawie obrazu interferencyjnego i w konsekwencji wyznaczenie funkcji $a(t)$.

Metoda przypisania punktom obrazu katów θ





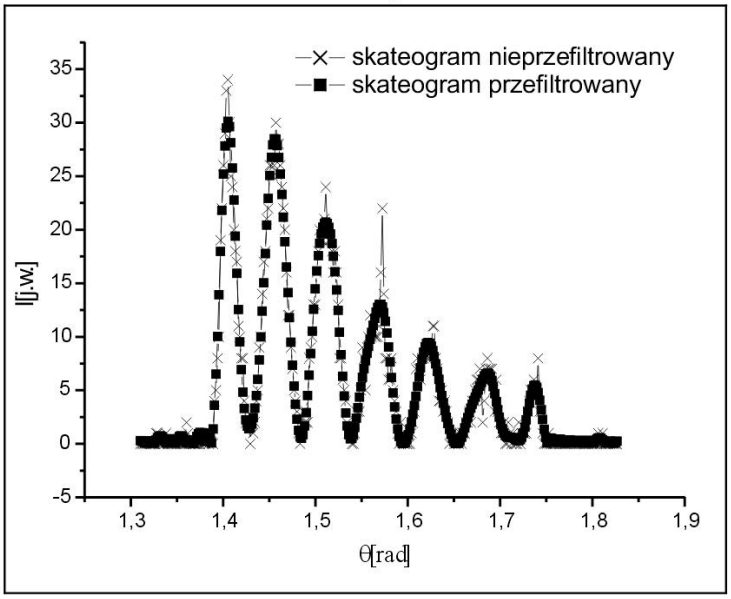


$\theta_i=\pi/2-\text{arctg}((p_i-p_s)g/R')$

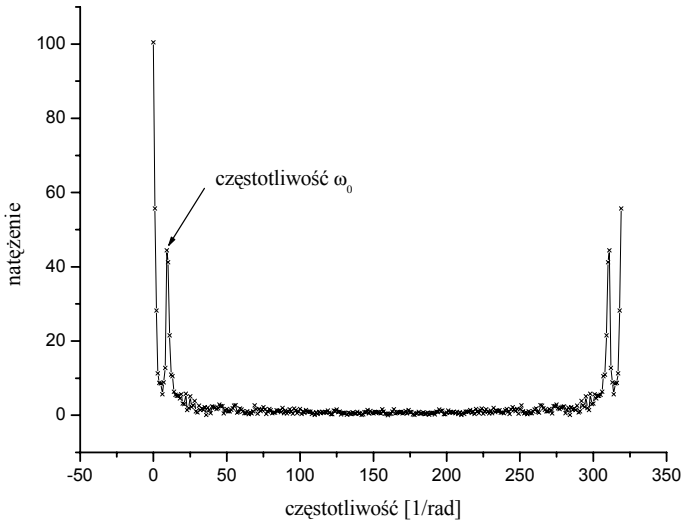
Liniowość układu optycznego

$\text{tg}(\theta-\pi/2)=|\phi_2/\phi_1|=|g(p_s-p_c)/R'|$

g-przelicznik[m/pixel]



Metoda przypisania odpowiedniego kąta θ poszczególnym pikselom obrazu wykorzystuje dwie cechy układu 1.liniowość układu optycznego, 2.dyfrakcję fali rozproszonej na krawędzi otworu obserwacyjnego. Liniowość umożliwia przetransformowanie pikseli w kąty, a obraz dyfrakcyjny pozwala wyskalować transformację



Rysunek 12: Widmo zarejestrowanego obrazu interferencyjnego

6.1.1 Metoda FFT

Pierwszą metodą zastosowaną do analizy uzyskanych *funkcji* $I(\theta)$ była technika oparta o analizę widma fourierowskego tych funkcji [32]. Wykorzystuje ona dwie własności rozproszonej fali wynikające z teorii Miego. Pierwszą z nich jest bardzo słaba zależność struktury pola elektrycznego $\overrightarrow{E}$ rozproszonej fali powstałej z pionowo spolaryzowanej fali padającej od współczynnika załamania obiektu rozpraszającego. Drugą własnością, która umożliwia wyznaczenie promienia kropli z analizy widma fourierowskego *funkcji* $I(\theta)$ jest występowanie w widmie charakterystycznej częstości ϖ_0 odpowiadającej najsilniejszemu *pikowi* (patrz rys. 12). (Rozważamy oczywiście połowę widma) Częstość ta jest proporcjonalna do tzw. parametru rozmiaru wystepujacego w teorii Miego $x = 2\pi a/\lambda$ gdzie a jest promieniem kropli, a λ długością fali padającej. Współczynnik proporcjonalności wynosi $4.83 * 10^{-3}$ [32]. Jego wartość została wyznaczona numerycznie. Stosowana w praktyce formuła ma postać

$$a = \frac{10^3}{2\pi * 4,83}\lambda\varpi_0 \tag{53}$$

Metoda ta ma dwie zalety. Pozwala w miarę szybko wyznaczyć promień kropli oraz jest uniwersalna. Ma ona także i swoje wady. Główną wadą jest mała dokładność dla obiektów o małych promieniach. Autorzy metody podają, że dokładność jest rzędu 2% [32] jednak jest to prawdą tylko dla dużych kropli o promieniach rzędy $50\mu m$ i więcej. Dla kropli opisywanych w tej pracy, a więc o promieniach około $10\mu m$ i mniej dokładność znacznie spada, malejąc nawet do 10%. Tak znaczny spadek dokładności wynika z małej ilości prążków w obrazie interfrencyjnym dla małych kropli w obserwowanym zakresie kata θ. Powoduje to trudności z dokładnym wyznaczeniem widma, a w konsekwencji niedokładne określenie częstości ϖ_0 . Aby zwiększyć dokładność wyznaczenia tej częstości autorzy metody zalecają dopasowanie maksimum do *piku krzywej Gaussa* i przyjęcie za wartość ϖ_0 wartości częstości centralnej *krzywej Gaussa.* W przypadku przedstawianych tu badań nie zwiększyło to dokładności wyznaczenia częstości ϖ_0 , a zatem i promienia kropli. Spowodowane jest to małą liczbą punktów w *piku,* z reguły *trzech* co uniemożliwia wiarygodne dopasowanie *krzywej Gaussa.* Inną trudnością związaną z metodą jest zlewanie się *piku* z maksimum widma dla częstości *zerowej* dla coraz mniejszych promieni. Utrudnia to identyfikację *piku* oraz powoduje wzrost błędu wyznaczenia promienia a.

6.1.2 Metoda biblioteczna (porównawcza)

Metodą, która pozwala dokładnie wyznaczyć funkcje $a(t)$,a dzięki temu i pochodną $da(t)/dt$ jest metoda biblioteczna (porównawcza). Oparta jest na porównywaniu doświadczalnie wyznaczonej *funkcji* $I(\theta)$ z numerycznie wyliczonymi na podstawie teorii Miego *funkcjami* $I_T(a_T, \theta)$ dla różnych, spodziewanych wartości promienia a. Gdy stopień podobieństwa porównywanych *funkcji fazowych,* doświadczalnej i teoretycznej osiągnie odpowiednio duży poziom, przyjmuje się, że kropla o danym zarejestrowanym obrazie intereferencyjnym ma promień przypisany teoretycznie wyznaczonemu obrazowi interferencyjnemu. Miarą podobieństwa jest odwrotnośc funkcji P

zdefiniowanej w postaci

$$P(a_T, \beta) = \int_{\theta_1}^{\theta_2} (\widetilde{I}(\theta) - \widetilde{I_T}(a_T, \theta - \beta))d\theta \tag{54}$$

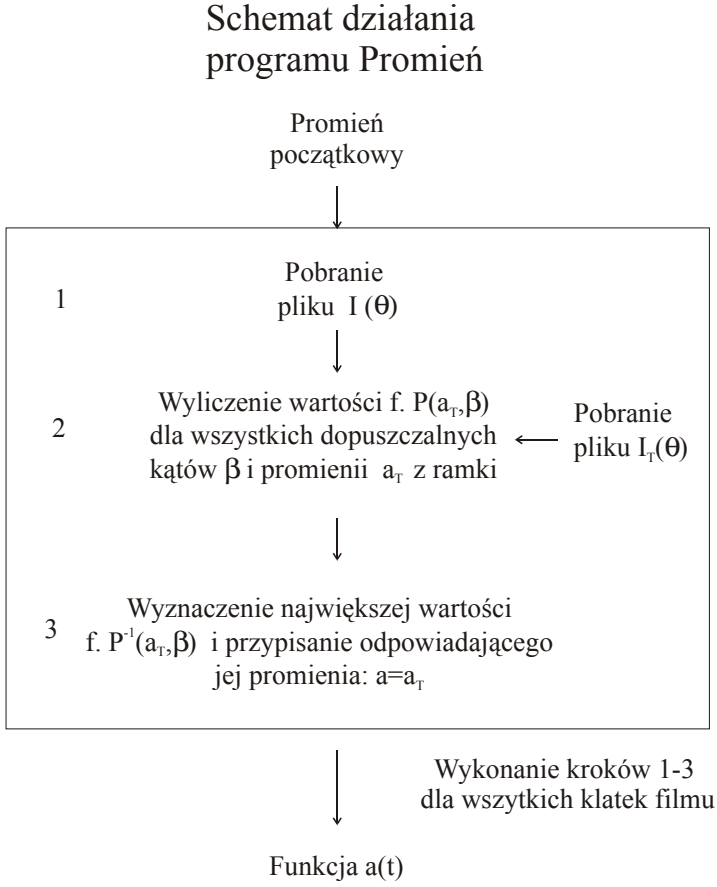
gdzie $\widetilde{I}(\theta) = I(\theta)/I_{\max}$ i$\widetilde{I_T}(a_T, \theta - \beta) = I_T(a_T, \theta - \beta)/I_{T\max}$, a $I_{\max}$ i $I_{T\max}$ są maksymalnymi wartościami funkcji $I(\theta)$ i $I_T(a_T, \theta - \beta)$ dla $\theta \in \langle\theta_1, \theta_2\rangle$. a_T jest promieniem przypisanym obrazowi teoretycznemu $I_T(a_T, \theta)$, $\beta \in \langle\beta_{\min}, \beta_{\max}\rangle$-jest kątem przesunięcia pomiędzy funkcjami $I(\theta)$, a $I_T(a_T, \theta)$. Im $P(a_T, \beta)^{-1}$ większe tym podobieństwo jest większe

Formuła (54) jest podobna do funkcji korelacji, znanej z teorii sygnałów [33]. Różni się od niej działaniem pod całką oraz sensem wielkości, względem której tworzona jest zależność funkcyjna. W korelacji parametr analogiczny do β określa odległość między porównywanymi sygnałami, natomiast w funkcji (54) β określa odchylenie rzeczywistego kąta obserwacji od kąta spodziewanego. Odchylenie to związane jest ze skończoną dokładnością ustawienia względem siebie osi wiązki laserowej i osi optycznej układu obserwacji oraz skończonej dokładności położenia kropli w centrum pułapki i centrum pulapki względem wspomnianych osi.

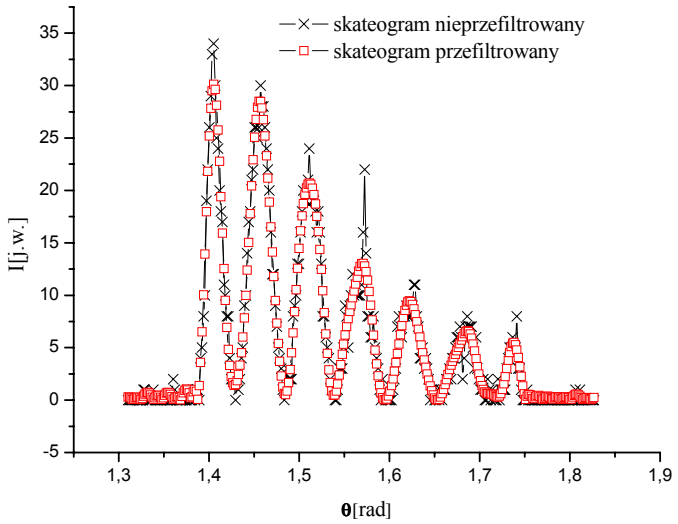
Metoda wraz z kryterium (54) została zastosowana w programie *"Promień"* służącym do wyznaczania na podstawie doświadczalnych *funkcji* $I(\theta)$ funkcji $a(t)$.

Program w pojedynczej sekwencji swego działania pobiera plik z doświadczalną funkcją $I(\theta)$, a następnie porównuje ją z zawartymi w bazie danych teoretycznymi funkcjami $I_T(a_T, \theta)$. Ponieważ dla opisywanych badań baza zawiera około 20000 plików i porównanie funkcji doświadczalnej ze wszystkimi plikami bazy byłoby bardzo czasochłonne i niecelowe, analizowany jest tylko pewien zakres wzorców o promieniach a_T zawartych w pewnym przedziale wartości wyznaczonym względem promienia a wskazanego dla klatki wcześniejszej. Taka procedura przeszukiwania wymaga dokładnego wyznaczenia promienia dla pierwszej badanej klatki. Promień początkowy określa sie poprzez połączenie *metody FFT,* za pomocą której określa się przybliżoną wartość promienia z *metodą porównawczą* służącą do

ostatecznego wyznaczenia promienia początkowego. Każdy wzorzec $I_T(a_T, \theta)$ porównywany jest z funkcją doświadczalną $I(\theta)$ dla wszystkich dopuszczalnych kątów przesunięcia $\beta \in \langle \beta_{\min}, \beta_{\max} \rangle$.Wynikiem działania procedury porównawczej jest wartość promienia a, kąt odchylenia β, czas odpowiadający chwili rejestracji obrazu interferencyjnego kropli liczony od chwili zaobserwowania kropli w pułapce t oraz wartość $P(a_T, \beta)^{-1}$. Gdy program przetworzy wszytkie pliki zawierające doświadczalne *funkcje* $I(\theta)$ zmieniającego się w czasie obrazu intereferencyjnegi kropli wody, wyprowadza poszukiwaną funkcję $a(t)$.



Dokładność metody, a zatem i programu jest duża. Porównanie wyznaczonych nią wartości promieni z wartościami uzyskanymi z bezposredniego

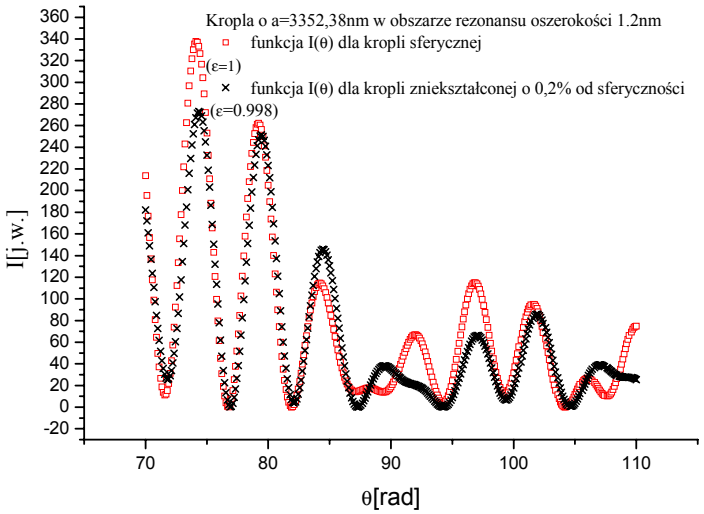


Rysunek 13: Porównanie funkcji $I(\theta)$ przefiltrowanej filtrem fourierowskim i nieprzefiltrowanej

fitu teorii Miego do wybranych funkcji doświadczalnych $I(\theta)$, pozwala ocenić ją na $\leqslant 30nm$ dla przeciętnej jakości danych pomiarowych. Aby zwiększyć dokładność wyznaczenia promienia a, doświadczalne *funkje* $I(\theta)$ odszumia się przed analizą, stosując dolnoprzepustowy filtr fourierowski. Filtr ten usuwa z obrazu interferencyjnego wszytkie częstości $> \varpi_0$ (patrz rys.13).

Dokładność metody, nie tylko tej, bardzo zależy od zachowania przez parującą kroplę sferyczności w trakcie pomiaru. Symulacje w oparciu o metodę *T-matrix*, wykonane przy pomocy programu *„ScatLab”* [34], pokazują, że już niewielkie odchylenia od sferyczności prowadzą do znacznych zmian w obrazie intereferencyjnym, czego skutkiem będzie błędne przypisanie przez procedurę promienia (patrz rys.14).

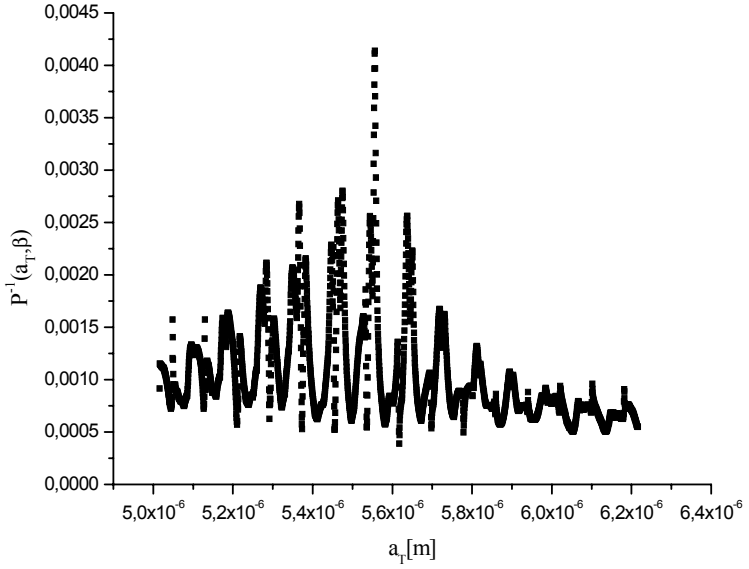
Ważną cechą metody bibliotecznej jest radzenie sobie z rezonansami Miego, tzn. wąskimi obszarami zmienności promienia kropli, dla których znika charakterystyczny „prążkowy” obraz interferencyjny i zachodzą gwałtowne zmiany. Powoduje to niemożność wyliczenia *transformaty fouriera*, a więc brak pozytywnego działania metody FFT. Metoda biblioteczna nie



Rysunek 14: Róznica obrazów interferencyjnych kropli sferycznej i eliptycznej

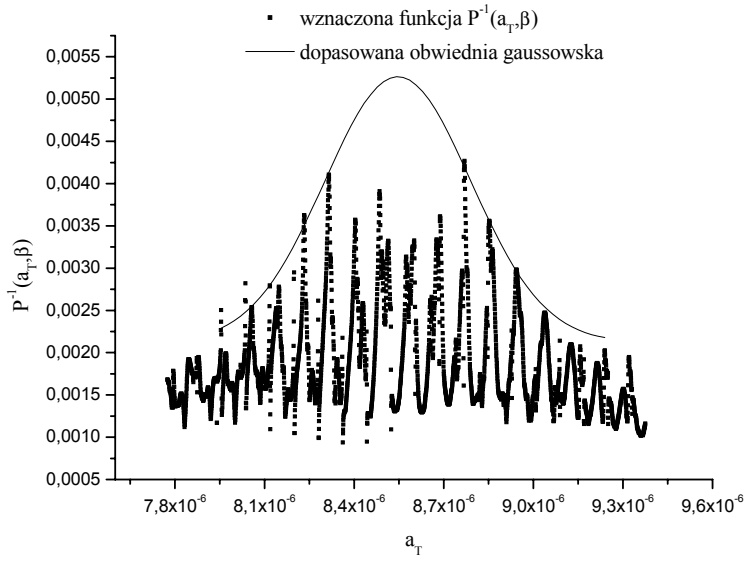
jest czuła na ten problem, gdyż porównuje ona obrazy. Jedynym ograniczeniem w takim obszarze zmienności promienia jest dokładność wyznaczenia doświadczalnej *funkcji* $I(\theta)$. Ponieważ obszary odpowiadające rezonansom Miego są bardzo wąskie, parująca kropla szybko przez nie przechodzi. Czas ekspozycji klatki filmu trwa $0,25s$, co przy szybko zmieniającym się obrazie, może powodować silne zniekształcenie rejestrowanego obrazu. Skutkiem będzie błędne wyznaczenie promienia a kropli.

Funkcja $P(a_T, \beta)^{-1}$, będąca miarą podobieństwa *funkcji*, doświadczalnej i teoretycznej, dla idealnych obrazów, w pełni do siebie podobnych powinna rozbiegać się do ∞ . W rzeczywistości, gdy porównywane obrazy osiągają maksimum podobieństawa, tzn gdy można przyjąc, że $a = a_T$, funkcja generuje ostry pik (rys. 15). Analiza własności tej funkcji pokazuje, że pik ten odpowiada globalnemu maksimum. Jest ono po obydwu stronach otoczone lasem znacznie mniejszych maksimów lokalnych, malejących im bardziej a_T oddala sie od a (patrz rys.15 i 16). Ważną własnością funkcji $P(a_T, \beta)^{-1}$jest układanie się jej maksimów lokalnych i maksimum globalnego na obwiedni,



Rysunek 15: Funkcja $P^{-1}(a_T, \beta)$ z pikiem maksymalnego podobieństwa

którą można opisać *krzywą Gaussa,* gdy funkcja przemierza zakres zmienności zmiennej a_T. Cecha ta umożliwia dopasowanie promienia, również gdy nie można wyznaczyć maksymalnego piku, ale dobrze określone są lokalne maksima boczne(patrz rys. 16).Sytuacja taka może wystąpić na przykład, gdy skok promienia a_T w bazie jest zbyt duży i nie można dopasować do siebie *funkcji* $I(\theta)$ i $I_T(\theta)$ tak aby wystąpił silny pik pozwalający na jednoznaczne wyznaczenie promienia (patrz rys. 16). Możliwość dopasowania obwiedni gaussowskiej jest także ważna w przypadku rozszerzenia metody na dwa wymiary, to znaczy wyznaczanie metodą porównywania nie tylko promienia kropli, ale także jej współczynnika załamania n. W tym przypadku dziedzinę funkcji miary podobieństwa P^{-1} należałoby rozszerzyć o kolejną zmienną, do postaci $P(a_T, n_T, \beta)^{-1}$. Graficznym przedstawieniem tej funkcji byłby dwuwymiarowy las maksimów lokalnych otaczających globalne masimum wystepujące gdy $a = a_T$ i $n = n_T$, który można by było przykryć dwuwymiarową obwiednią gaussowską. Wstępne numeryczne badania wskazują,

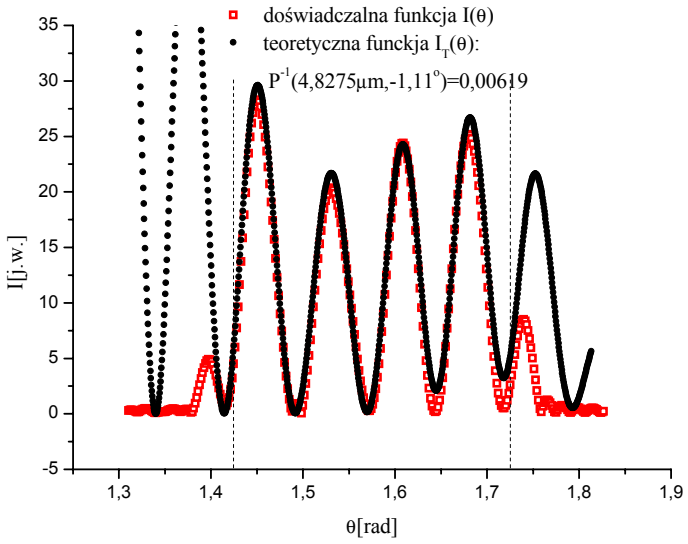


Rysunek 16: Dopasowanie obwiedni gaussowskiej do funkcji $P^{-1}(a_T, \beta)$

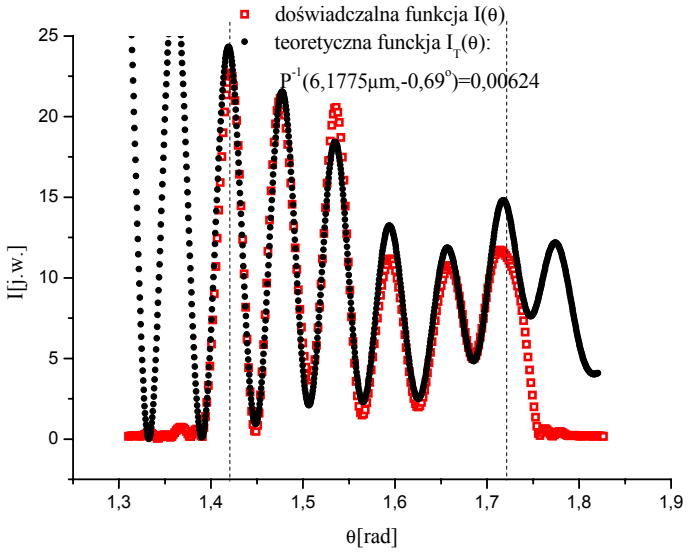
że dla dwuwymiarowego zagadnienia wyznaczenia parametrów kropli metodą biblioteczną często brak jest silnego, wyraźnego piku, pozwalającego na jednoznaczne określenie promienia i współczynnika załamania. Związane jest to głównie z utratą informacji zawartej w dynamice funkcji $I(\theta)$ (zakłócenie relacji między maksimami, a minimami prążków interferencyjnych) w wyniku filtrowania. Źródłem problemu jest charakter zależności obrazu interferencyjnego dla pionowej polaryzacji od promienia i współczynika załamania obiektu rozpraszającego. Informacja o promieniu zawarta jest w rozkładzie prążków, co, jak opisano wyżej, wykorzystuje *metoda FFT,* natomiast informacja o współczynniku załamania wpisana jest w natężenie prążków intereferencyjnych. Ta specyfika powoduje, że użycie filtru w przypadku dopasowywania promienia przy znanym współczynniku załamania nie powoduje utraty informacji niezbędnej do wyznaczenia maksymalnego piku, natomiast stanowi problem przy równoczesnym dopasowywaniu promienia i współczynnika załamania. Rozwiązaniem jest dopasowanie do dwuwymiarowego rozkładu funkcji $P(a_T, n_T, \beta)^{-1}$obwiedni gaussowskiej i przypisanie

jej maksimum szukanym promieniowi a i współczynnikowi załamania n.

Podsumowywując opis metody należy stwierdzić, że pozwala ona bardzo dokładnie wyznaczyć funkcję $a(t)$.



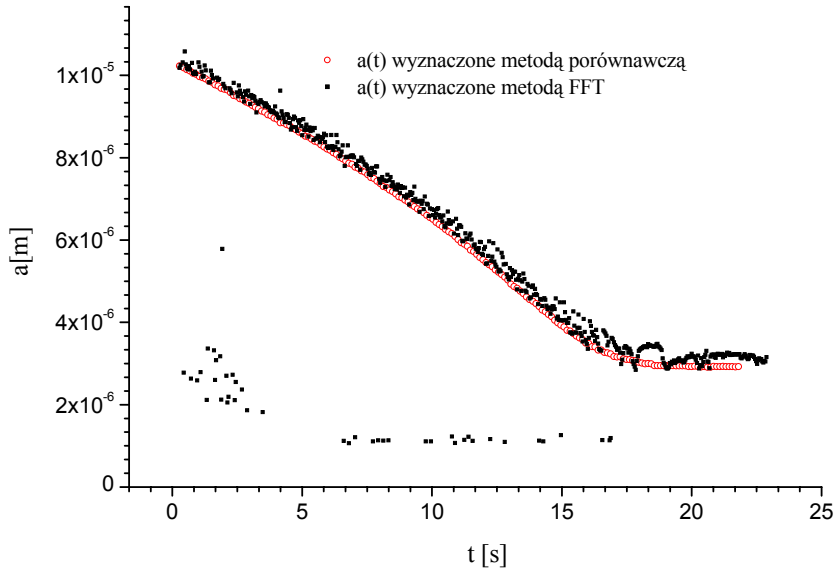
Przykład dopasowania funkcji $I(\theta)$ i $I(a_T, \theta)$



Przykład dopasowania funkcji $I(\theta)$ i $I(a_T, \theta)$

Dobrą miarą precyzji metody jest możliwość wyznaczenia na podstawie

uzyskanej funkcji $a(t)$ dokładnej jej pochodnej. Metoda jest tym dokładniejsza, im lepszej jakości są dane doświadczalne: niezaszumiony obraz, bliski zeru kąt β, możliwie najkrótszy czas ekspozycji pojedynczej klatki filmu oraz im gęstsza jest baza porównawcza funkcji $I_T(a_T, \theta)$.W przypadku badań opisanych w tej pracy baza była wygenerowana z krokiem promienia a_T 0,5nm.



Porównanie dokładności metody FFT z metodą porównawczą

6.2 Metoda wyznaczania współczynników α_C i α_T, wilgotności S oraz ładunek Q

Dokładna znajomość funkcji $a(t)$ i wyliczonej na jej podstawie pochodnej $da(t)/dt$ pozwala na wyznaczenie współczynników α_C i α_T oraz wilgotności względnej S i ładunku $Q = eN$ (e -ładunek elementarny, N -ilość ładunku elementarnego).

Analiza modelu parowania naładowanej kropli wody umożliwia dokonanie spostrzeżeń umożliwiających takie jego przetworzenie, aby w kilku etapach dysponując jedynie danymi doświadczalnymi w postaci $a(t)$ i $da(t)/dt$ wyz-

naczyć parametry α_C, α_T i S.

Na podstawie dyskusji modelu przeprowadzonej w punkcie 2.2 możemy temperaturę $T_a(t)$ przybliżyć funkcją liniową

$$T_a(t) = d * t + b \tag{55}$$

Przybliżenie to jest spełnione w przedziale czasu t zawartym między $t_{\min}$, gdzie $(dT_a(t)/dt)_{t=t_{\min}} = 0$ i $T_a(t_{\min}) = T_{a\,\min}$, a obszarem czasu dla którego wyraz z ładunkiem w eksponencie równania (30)(36) jest do zaniedbania. Zauważyliśmy także, że równanie na temperaturę (33) można zastąpić wzorem (34). Łącząc (34) z (55) otrzymamy równanie z trzema niewiadomymi

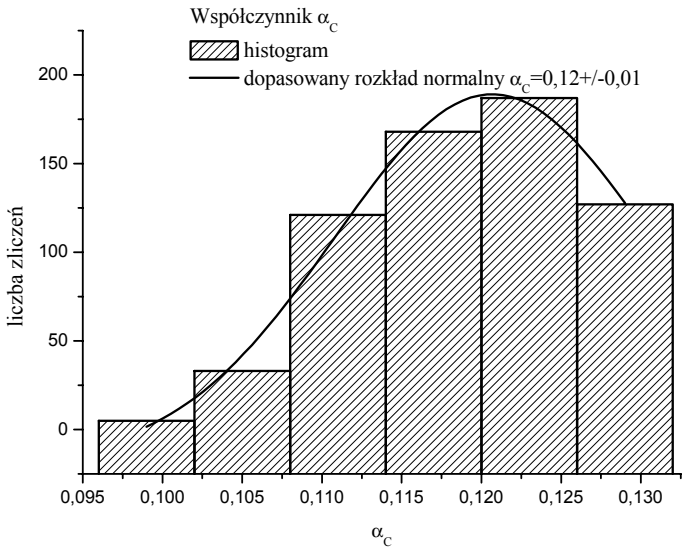
$$d * t + b = T_\infty + \frac{\rho_w L_w}{k^*_{air}} a(t) \frac{da(t)}{dt} \tag{56}$$

W równaniu tym nie znamy stałych d, b i α_T (zawarta w k^*_{air}, patrz (26)). Ponieważ jednak funkcja $a(t)$ i jej pochodna $da(t)/dt$ określone są dla różnych chwil czasu, więc zapisując (56) dla trzech różnych chwil, uzyskamy układ trzech równań z trzema niewiadomymi, który numerycznie można rozwiązać. Budując kilkaset lub kilka tysięcy takich układów równań, dla różnych trójek czasu $t \in \langle t_{\min}, t_Q \rangle$ z zakresu, w którym stosujemy przybliżenie liniowe $T_a(t)$, uzyskamy pewny rozkład rozwiązań, który umożliwia w oparciu o metody statystyczne [35], [36] na wyznaczenie wartości współczynnika α_T. Przed zastosowaniem analizy statystycznej odrzucane są rozwiązania, które nie mają sensu fizycznego, tzn. rozwiązania, w których $d < 0$ lub $b < 0$ albo $\alpha_T < 0$ lub $\alpha_T > 1$. Zakładamy, że pozostałe rozwiązania α_T podlegają *rozkładowi normalnemu* lub *lognormalnemu.* Budujemy histogram i staramy się tak dobrać szerokości przedziałów, aby uzyskać podobieństwo do wymienionych rozkładów. Następnie dopasowywujemy odpowiedni rozkład i jako najlepsze przybliżenie wartości α_T traktujemy punkt maksimum rozkładu, a za bł ąd -połowę *szerokości połówkowej* rozkładu.

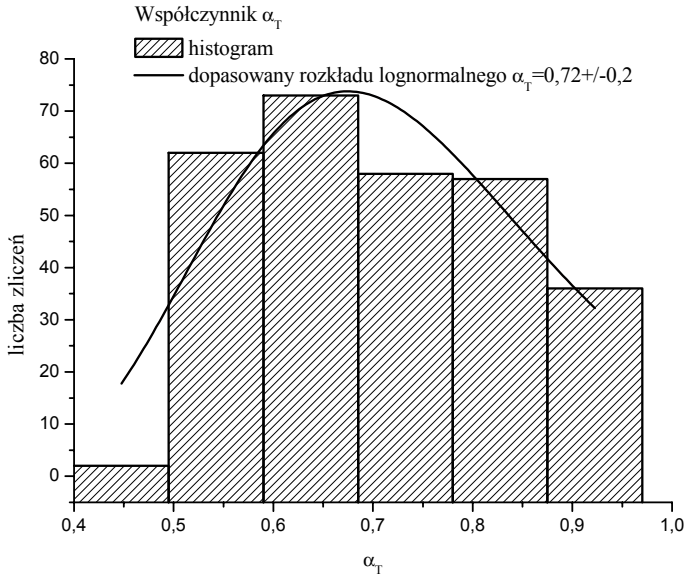
Znając wartość α_T i wyrażenie (34) wyliczamy ewolucję temperatury kropli $T_a(t)$.

Stosując podobną technikę jak dla α_T z (30) na podstawie znajomości

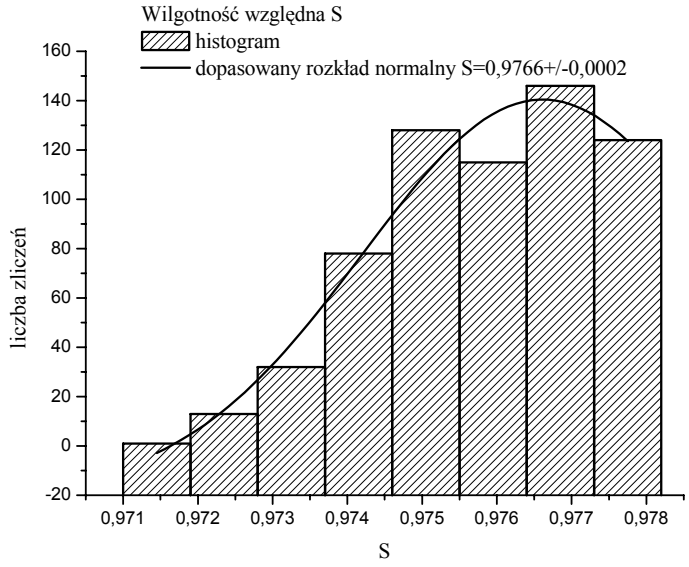
$a(t)$, $da(t)/dt$ i $T_a(t)$ w przedziale czasu $t \in \langle t_{\min}, t_Q \rangle$, możemy wyznaczyć α_C i S. Ponieważ w tym przypadku mamy dwie niewiadome, więc z (30) budujemy wiele układów dwóch równań dla dwóch różnych chwil. Rozwiązujemy je, a następnie postępujemy tak samo jak w przypadku α_T. Odrzucamy rozwiązania, które są niefizyczne tzn. $\alpha_C < 0$ lub $\alpha_C > 1$ lub $S < 0$ albo $S > 1$.



Przykład wyznaczenia współczynnika α_C poprzez dopasowanie *rozkładu normalnego*



Przykład wyznaczenia współczynnika α_T poprzez dopasowanie *rozkładu lognormalnego*



Przykład wyznaczenia wilgotności względnej S poprzez dopasowanie *rozkładu malnego*

W wyniku zastosowania wyżej opisanej techniki wyznaczamy trzy wielkości niezmienne w czasie, opisujące w pełni proces parowania nienaładowanej kropli wody. Aby opisać parowanie naładowanej kropli, należy jeszcze wyznaczyć ładunek zgromadzony na kropli. Najlepszą metodą jest jego bezpośredni pomiar. Jest to jednak dosyć skomplikowany problem techniczny i w trakcie wykonywania opisywanych doświadczeń nie dysponowliśmy odpowiednią techniką.

Ładunek N został wyznaczony w oparciu o technikę dopasowania modelu parowania kropli wody do doświadczalnie uzyskanej funkcji ewolucji promienia kropli wody $a(t)$. Odpowiednia procedura oparta na metodzie gradientowej [37] wykorzystująca *układ równań* (30) i (33) została napisana w środowisku obliczeń matematycznych *"Mathematica"*. Jako parametry dopasowania procedura wykorzystuje promień początkowy a_{start}, liczbę ładunków elementarnych N oraz wilgotność S i dodatkowo α_C w celu ewentualnej korekcji wartości wyznaczonej wcześniej. Funkcją celu procedury jest *zredukowany test* $\widetilde{\chi}^2$ zdefiniowany w postaci [35]

$$\widetilde{\chi}^2 \equiv \frac{\sum_{1}^{m}\left(\frac{promień_zmierzony - promień_wyliczony}{dokadność_wyznaczenia_promienia}\right)^2}{m} \tag{57}$$

gdzie m jest liczbą punktów doświadczalnych.

Pierwszym zagadnieniem dopasowania jest wyznaczenie warunków granicznych dla procedury rozwiązywania równań różniczkowych (30) i (33). Warunki graniczne określone są przez trzy wielkości t_{start}, $a_{start} = a(t_{start})$ i $T_{astart} = T_a(t_{start})$. Ponieważ z danych doświadczalnych nie można odczytać tych trzech danych tzn. nie znamy wartości czasu t_{start} oraz wartości promienia początkowego, a jednocześnie chcemy ograniczyć liczbę dopasowywanych parametrów, więc za punkt startu przyjmujemy wartość promienia $a = a_{start}$ odpowiadającą chwili $t = t_{start} = 0,04s$, tzn. pierwszej klatce filmu. Wartość T_{astart} wyliczamy z równania

$$0 = L_w a \frac{da}{dt} - \frac{k^*_{air}}{\rho_w}(T_a - T_\infty) \tag{58}$$

które uzyskujemy z przyrównania do zera (33). Cała procedura wyznaczenia warunków początkowych opiera się na założeniu, że temperatura $T_{a\,\min}$ z dobrą dokładnością równa jest temperaturze $T_a(0,04)$, co pozwala wyliczyć tę ostatnią z (58).

Praktyka pokazuje, że bardzo trudno jest wyznaczyć wartości wszystkich parametrów jednocześnie. Wynika to z różnej wagi ich wpływu na wynik rozwiązania układu równań (30) i (33). W rozdziale pierwszym zostało powiedziane, że najsilniej kształt rozwiązania zależy od promienia początkowego a_{start} i wilgotności S, nastepnie od α_C, i na końcu od N. Hierarchia ta narzuca kolejność dopasowania.

W pierwszej kolejności dopasowywane są a_{start}, S i α_C. Realizowane jest to dla odcinka funkcji $a(t)$, na którym mozna zaniedbać obecność ładunku zgodnie z kryterium (36). Za wartości początkowe parametrów dopasowania przyjmowane są dla S i α_C wartości uzyskane metodą opisaną powyżej, natomiast za początkową wartość promienia startu a_{start} przyjmujemy wartość uzyskaną z ekstrapolacji funkcji doświadczalnej $a(t)$ do chwili $t = 0,04s$. Ponieważ do modelu chcemy dopasowywać dane odpowiadajace procesowi stacjonarnemu pomijamy z reguły dwie pierwsze klatki filmu jako zakłócone efektami niestacjonarności, związanymi głównie z wstrzeliwaniem kropli do pułapki.

Po wyznaczeniu trzech *najsilniejszych* parametrów kolejnym krokiem jest wyznaczenie liczby ładunków elementarnych N. Realizujemy to biorąc całość funkcji $a(t)$. Ponieważ liczba punktów doświadczalnych, dla których obecność ładunku jest widoczna, jest niezbyt duża, oraz ponieważ dokładność wyznaczenia promienia kropli dla małych promieni maleje, precyzję wyznaczenia ładunku należy szacować na około 20%. Dokładność ta jest jednak wystarczająca aby móc oszacować *parametr stabilnośći* z *warunku Rayleigha* (38).

Za wartość początkową liczby ładunków N w procesie dopasowania przyjmujemy liczbę wyznaczoną z *warunku Rayleigha* (37) dla $X = 1$ i wartości promienia odpowiadajacej wartości wyznaczonej dla ostatniej klatki filmu.

Dokładność metod wyznaczenia współczynników α_C i α_T oraz wilgotności S i liczby ładunków elementarnych N jest dosyć trudna do oszaco-

wania. Pierwszym i najważniejszym czynnikiem wpływającym na precyzję wyliczenia tych wielkości jest dokładność określenia funkcji $a(t)$ na podstawie klatek filmu zawierającego obrazy interferencyjne kropli w kolejnych chwilach. Dokładna znajomość tej funkcji pozwala dokładnie wyznaczyć jej pochodną, co przekłada się na precyzję wyznaczenia szukanych parametrów. Jednak wyliczenie, jak błąd wyznaczenia funkcji $a(t)$ przenosi się na błęd oszacowania wartości poszczególnych parametrów nie jest możliwe. Jedyną drogą są metody statystyczne i pewne doświadczenie wynikające z praktyki doświadczalnej. Na podstawie otrzymanych wyników można oszacować górne granice błędów wyznaczenia poszczególnych parametrów: dla α_T i α_C błąd jest $< 10\%$, dla S jest $< 0,1\%$, a dla N jest $< 20\%$. Faktyczną dokładność metody przedstawionej powyżej można będzie ocenić dopiero po przeanalizowaniu znacznie większej liczby danych doświadczalnych.

Pomimo trudności z oceną dokładności, zaletą metody jest jej prostota, mała ilość danych doświadczalnych konieczna do wyznaczenia szukanych wielkości oraz możliwość jej adaptacji do wyznaczenia kolejnych dwóch parametrów pojawiajacych się w *modelu* i opisanych w rozdziale 4 Δ_T i Δ_C (W badaniach opisanych w niniejszej pracy parametry te zostały potraktowane jako wielkości znane z literatury. Patrz rozdział 7).

7 Wyniki

Przeprowadzone doświadczenia nad parującymi naładowanymi kroplami wody potwierdziły poprawność modelu opisanego w rozdziale 2. Kształt uzyskanych doświadczalnych funkcji $a(t)$ odpowiadał krzywym generowanym przez numeryczne rozwiązania *układu równań* (30) i (33). Zaproponowana w rozdziale 5 metoda analizy danych doświadczalnych pozwoliła uzyskać wiarygodne wartości parametrów opisujących model. Wyliczona na ich podstawie z *układu równań* (30) i (33) ewolucja $a(t)$ bardzo dobrze pokrywała się z doświadczalną ewolucją promienia.

Wiarygodność opisanego modelu dowodzi poprawności przyjętych w trakcie jego formułowania założeń.

Zgodność doświadczalnej ewolucji promienia $a(t)$ z wyliczoną z modelu dowodzi, że naładowaną parującą kroplę można traktować jako kulę, a całe zagadnienie rozważać jako sferycznie symetryczne. Zgodność ta wskazuje także, że przyjęte w punkcie 2.1.1 założenia: 1. traktowania jako gaz doskonały otaczających krople par, 2. strumień cząstek opuszczających kroplę jest tylko funkcją temperatury $w_{out} = w_{out}(T_a)$ są poprawne. Słuszność swą potwierdziło także twierdzenie, że zgromadzony na kropli ładunek należy traktować jako swobodny, gromadzący się na jej powierzchni (patrz (28) i (38)). Bardzo ważnym wynikiem uzyskanym w trakcie pomiarów jest niezależność parowania od znaku zgromadzonego ładunku, na poziomie dokładności prowadzonych eksperymentów i metod analizy danych. Badania potwierdziły również tezę z rozdziału 3 o niemożności stabilizacji rozmiaru parującej naładowanej kropli czystej wody.

Wyznaczone wartości parametrów α_C, α_T, S uzyskane metodą rozwiązywania układów równań dla różnych kropli zostały przedstawione w tabeli

nr. kropli	$T_\infty(\pm 0,1)$	S	α_C	α_T	z. Q
1217_04	$13,7$	$0,977 \pm 0,003$	$0,12 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,1$	$-$
1417_05	$13,7$	$0,974 \pm 0,002$	$0,12 \pm 0,01$	$0,62 \pm 0,07$	$-$
1217_07	$13,1$	$0,98 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,05$	$+$
1217_08	$13,1$	$0,979 \pm 0,008$	$0,12 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,1$	$+$
1217_10	$13,1$	$0,983 \pm 0,001$	$0,12 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,12$	$+$

W trakcie opracowywania danych informacje o parametrach wody, pary wodnej i wilgotnego powietrza występujących w równaniach (30), (33) i wzorach (19), (26) zostały zaczerpnięte z [4], [38], [39] , [40] i [41] dla wody i z [42] dla wilgotnego powietrza. Wartości Δ_T i Δ_C zostały zaczerpnięte z [4].

W kolejnym kroku przetwarzania danych wilgotność S i współczynnik α_C zostały skorygowane poprzez dopasowanie *układu równań* (30), (33) do doświadczalnych krzywych $a(T)$. Stosując tą metodę uzyskano także wartości ilości ładunku N i *parametru stabilności* X w chwili rozpadu kropli. Dopasowywanymi wielkościami były: promień początkowy a_{start} odpowiadający chwili $t = 0,04$ (patrz punkt 6.2), wilgotność S, współczynnik α_C i ilość ładunku N. Współczynnik α_T nie był korygowany. Przyjęto, że wartość wyznaczona w pierwszym etapie analizy danych jest dostatecznie dokładna. Ponadto wpływ zmiany jego wartości na funkcję $a(t)$ jest pomijalny w stosunku do zmiany wartości współczynnika α_C.Wyznaczone wartości zostały przedstawione w tabeli

nr. kropli	S	α_C	$N \pm 20\%N$	$a_r[\mu m]$	χ^2	X
1217_04	$0,9722$	$0,12$	303778	$1,754$	$0,052$	$1,1 \pm 0,6$
1417_05	$0,9708$	$0,122$	130275	$0,915$	$0,059$	$1,4 \pm 0,6$
1217_07	$0,9771$	$0,122$	568575	$1,031$	$0,092$	18 ± 8
1217_10	$0,9805$	$0,12$	570000	$3,231$	$0,076$	$0,6 \pm 0,02$

a_r jest promieniem, dla którego kropla się rozpadła. Został wyznaczony z dopasowania dla ostatniej klatki filmu, na której kropla jest jeszcze widoczna.

Porównując obydwie tabele, można dostrzec zmiany w wartościach wilgot-

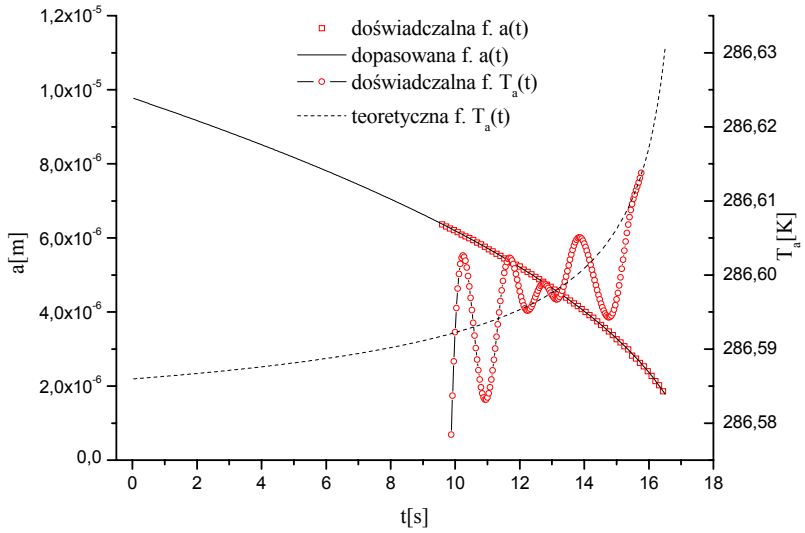
ności S oraz współczynnika α_C. Krok, jaki mógł wykonać α_C w każdym kolejnym kroku dopasowania, wynosił $0,002$. W świetle tej wartości modyfikacja współczynnika α_C jest minimalna i można przyjąć, że pierwotnie wyznaczona wartość jest dokładna. Inaczej rzecz się ma z wilgotnością względną S. Tutaj dopasowanie danych potwierdziło bardzo dużą czułość przebiegu funkcji $a(t)$. Zmiana wartości S nawet o $0,0001$ powodowała wyraźnie widoczną zmianę w wartości parametru χ^2 (jego definicja patrz (57)). Krok, z jakim wilgotność mogła się zmieniać, wynosił 0.0001. Tak duża czułość parowania na wilgotność każe traktować pierwotnie uzyskane wartości S jako orientacyjne, które można znacznie poprawić dopasowując *układ równań* (30), (33) do danych doświadczalnych. Należy także dodać, że wyliczona wartość wilgotności znacznie różni się od wartości wskazywanych przez czujniki (dokładność ich pomiarów wynosi około 1% wilgotności i znacznie spada w pobliżu 100%). Wynika to z konstrukcji pułapki i rozmieszczenia względem niej czujników. Nie mierzą wilgotności powietrza bezpośrednio w pułapce, aby nie zakłócać kształtu potencjału pułapkującego. Ponadto pułapka konstrukcyjnie jest obiektem prawie zamkniętym (patrz rys. 9), co utrudnia wymianę powietrza w jej obszarze i umożliwia utrzymywanie się wysokiej wilgotności w wyniku nawilżenia powietrza przed pomiarami.

Wartości ilości ładunku N oraz *parametru stabilności* X należy traktować orientacyjnie. Ograniczona dokładność wyznaczenia N była spowodowana przyczynami omówionymi w punkcie 6.2. Wartość *parametru stabilności* X wyliczono na podstawie wzoru (38) dla wyznaczonego N, σ -dla wody o niezakrzywionej i nienaładowanej powierzchni cieczy -oraz a_r. Bł ąd X został wyznaczony z maksymalnego oszacowania błędu, jako suma bezwzględnych wartości rózniczek wyrażenia (38) względem N i a_r.

Uzyskane wartości X dla kropel 1217_04, _05 i _10 odpowiadają wartościom oczekiwanym zgodnie z warunkiem (37). Oznacza to, że były to krople czystej wody, które nie osiągneły stabilizacji zgodnie z (42). Inna jest sytuacja w przypadku kropli 1217_07, która rozpadła się zanim osiągnęła stabilność rozmiaru, ale wartość jej *parametru* X, znacznie powyżej jedności, wskazuje, że była ona jednak zabrudzona. Podobnie zachowała sie kropla 1217_08. Zachowanie takie nie jest sprzeczne z warunkiem (42) uzupełnionym z prawej

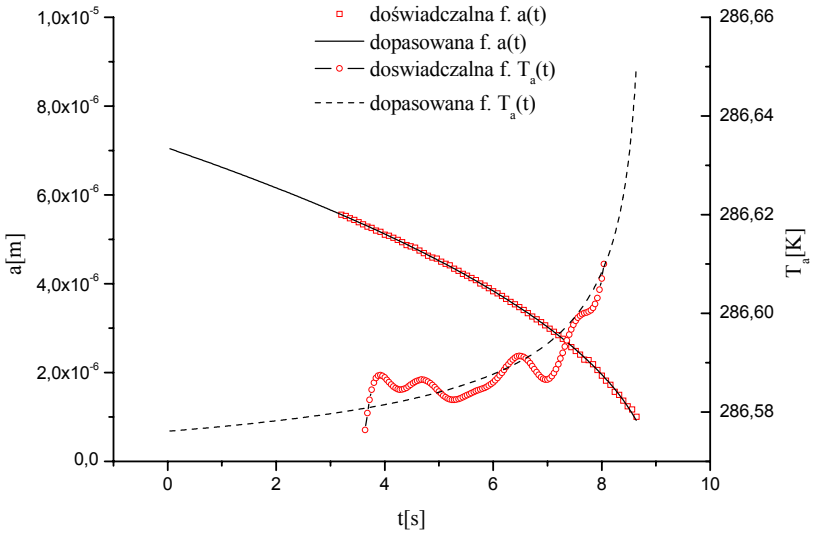
strony o wyraz opisujący zabrudzenie[1].

Dokładność dopasowania jaką osiągnięto w trakcie dopasowywania jest bardzo duża. Wskazują na to wartości *testu* χ^2. Korzystając z jego definicji (57) oraz założonej w trakcie dopasowywania, bardzo zaniżonej dokładności wyznaczenia promienia, można pokazać, że średnia różnica pomiędzy promieniem wyznaczonym metodą biblioteczną a promieniem wyliczonym z dopasowania wahała się od $18nm$ do $11nm$, co należy uznać za wysoką dokładność w odniesieniu do jakości danych doświadczalnych. Wykresy przedstawiajace dopasowanie *układu równań* (30), (33) do danych doświadczalnych pokazane są na rysunkach: 18, 17, 19 i 20.

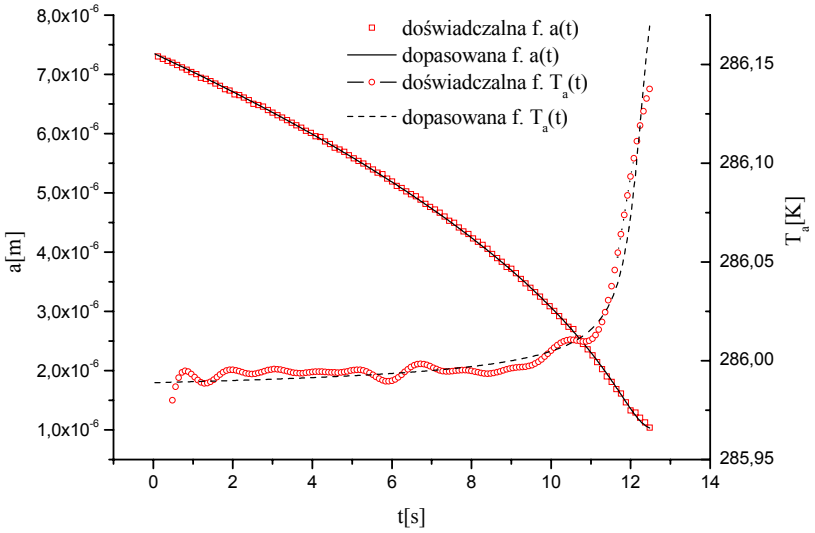


Rysunek 17: Dopasowanie *układu równań* (30), (33) do kropli 1217_04

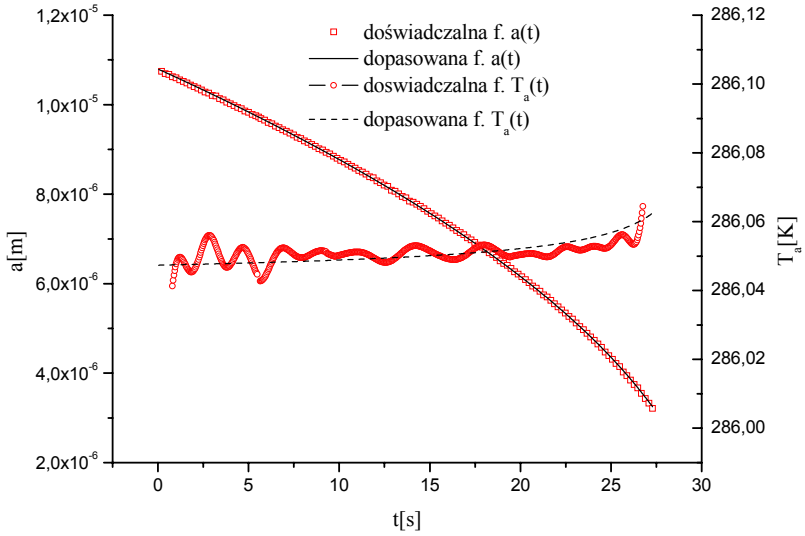
[1]Przedstawione na rysunku 19 dopasowanie *układu równań* (30) i (33) do funkcji $a(t)$ kropli 1217_07 z powodu jej zabrudzenia jest błędne, jednak dla przykładu zostało zamieszczone w pracy.



Rysunek 18: Dopasowanie *układu równań* (30), (33) do kropli 1217_05



Rysunek 19: Dopasowanie *układu równań* (30), (33) do kropli 1217_07



Rysunek 20: Dopasowanie *układu równań* (30), (33) do kropli 1217_10

8 Wnioski

Jak już stwierdzono początku poprzedniego rozdziłu, doświadzczenia oraz analiza danych z nich uzyskanych potwierdziły poprawność modelu i jego użyteczność do opisu parowania naładowanych kropel wody. Uzyskane wyniki, szczególnie wartości współczynników α_C i α_T, zawierają się w zakresie teoretycznnie przewidzianych wartości. W świetle wyników uzyskanych przez innych autorów przedstawionych w rozdziale 4 są one wiarygodne i mieszczą się na pograniczu dwóch poglądów, szczególnie w odniesieniu do α_C, dla którego część zespołów twierdzi, że powinien być mniejszy od 0,1, a część że wiekszy. Wyniki przedstawione w tej pracy wskazyją, że $\alpha_C \approx 0,12$, a $\alpha_T \approx 0,63$. Szersza i bardziej kompetentna opina na temat wartości tych współczynników będzie możliwa po przeprowadzeniu w oparciu o opisaną w tej pracy metodę gł ębszych badań dla różnych temperatur i np. ciśnień. Badania w różnych ciśnieniach mogłyby pokazać, czy istnieje jakaś zależność między współczynnikami α a odpowiadającymi im parametrami Δ.

Przeprowadzona analiza danych uzyskanych wyników pokazała także dużą

dokładność i użyteczność *metody porównawczej* w wyznaczaniu rozmiarów np. kropli, a jej dyskusja w rozdziale 6 wykazała możliwość rozszerzenia jej na równoczesne wyznaczanie dwóch parametrów.

Wnioskiem płynącym z omówionych badań jest także konieczność uświadomienia sobie wpływu ładunku zgromadzonego na kropli na własności jej warstwy powierzchniowej i ostrożnego stosowania napięcia powierzchniowego przy analizowaniu *warunku Rayleigha.*

Innym ciekawym wnioskiem, mogącym mieć praktyczne, pomiarowe zastosowanie, jest duża czułość parowania kropli wody na zmianę wilgotności względnej S sięgająca setnych części procenta. Ta własność pozwala myśleć o przyrządzie pomiarowym mierzącym wilgotność z dokładnością co najmniej jednej dziesiątej procenta.

9 Dodatek A

Wyprowadzenie wzoru (28) opiera się o analizę *energii swobodnej Gibbsa G* układu: woda w kropli, powierzchnia kropli, ładunek i para wodna otaczająca kroplę. Opierając się o postać G [6] dla podobnego układu fizycznego, ale bez ładunku możemy zapisać

$$G = n_v\mu_v(p_v, T_a) + n_w\mu_w(p_v, T_a) + 4\pi r^2\sigma + \frac{Q^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \tag{59}$$

gdzie n_v i n_w są ilością moli wody w parze wodnej i w kropli, a $\mu_v(p_v, T_a)$ i $\mu_w(p_v, T_a)$ odpowiednimi *potencjałami chemicznymi* (na mol) dla temperatury na powierzchni kropli T_a i ciśnienia pary wodnej p_v.

Załóżmy, że układ zmienia swą *energię swobodną Gibbsa G* wyniku wymiany cząsteczek między fazami w stałym ciśnieniu p_v i temperaturze T_a: $dn_w = -dn_v$. Układ w takich warunkach osiągnie stan równowagi gdy $dG = 0$. Różniczkując stronami (59) względem n_w, następnie przyjmując, że w stanie równowagi $dG/dn_w = 0$ i na końcu zakładając, że $n_w = 4\pi r^3/3\gamma_w$ (γ_w- objętość jednego mola ciekłej wody) otrzymamy

$$\mu_w - \mu_v + \frac{2\sigma\gamma_w}{r} - \frac{Q^2\gamma_w}{32\pi^2\varepsilon_0 r^4} = 0 \tag{60}$$

Obliczając różniczkę lewej strony (60) względem ciśnienia p_v oraz wykorzystując ogólny wzór znamy z termodynamiki $d\mu/dp = \gamma$ [43] uzyskamy

$$(\gamma_v - \gamma_w)dp_v = 2\sigma\gamma_w d(\frac{1}{r}) - \frac{Q^2\gamma_w}{32\pi^2\varepsilon_0} d(\frac{1}{r^4}) \tag{61}$$

Ponieważ w normalnych warunkach $\gamma_v >> \gamma_w$ oraz z kinetycznej teorii gazów dla gazu doskonałego, a za taki uważamy pare wodną, $\gamma_v = \mathbb{R}T_a/p_v$ (61) upraszcza się do postaci

$$\mathbb{R}T_a\frac{dp_v}{p_v} = 2\sigma\gamma_w d(\frac{1}{r}) - \frac{Q^2\gamma_w}{32\pi^2\varepsilon_0} d(\frac{1}{r^4}) \tag{62}$$

Całkując teraz (62) obustronnie w granicach $p_v = p_{sat}$ dla $r = \infty$ i $p_v = p_{sat,a}$

dla $r = a$ i wstawiając $\gamma_w = M/\rho$ otrzymamy wzór (29)

$$\ln \frac{p_{sat,a}}{p_{sat}} = \frac{M}{\mathbb{R}\rho T_a}(\frac{2\sigma}{a} - \frac{Q^2}{32\pi^2\varepsilon_0 a^4}) \tag{63}$$

10 Dodatek B

Uwzględnienie dodatkowego ciśnienia p_v umożliwia podanie wzoru na ciśnienie panujące we wnętrzu parującej kropli p_a. Posługując się warunkami równowagi zaczerpniętymi z termodynamiki, powiążemy wszytkie ciśnienia występujące w układzie kropla wody, jej wasrtwa powierzchniowa, ładunek i otoczenie. Rozważając układ o stałej, całkowitej objętości $V_a + V_v = const \rightarrow dV_a = -dV_v$($V_a$ - objętość kropli, V_v - objętość par), nie wymieniający pomiędzy sobą masy (brak przepływu masy między cieczą, a jej parą) i znajdujący sie w stałej temperaturze, możemy zapisać wyrażenie na zmianę *energii swobodnej* takiego układu

$$dF = -p_a dV_a - p_v dVv + \sigma dA + (-\frac{Q^2}{8\pi\varepsilon_0 a^2})da \tag{64}$$

Gdy układ znajduje się w równowadze, zmiana *energii swobodnej* wynosi zero oraz $da = 0$ co pozwala wyliczyć ciśnienie wywierane na wodę w kropli o promieniu a

$$p_a = \frac{2\sigma}{a} - \frac{Q^2}{32\pi^2\varepsilon_0 a^4} + p_v \tag{65}$$

(patrz wzór (43))

11 Ważniejsze symbole użyte w tekście

a -promień kropli

$a(t)$ -funkcja opisująca ewolucję promienia kropli

α_C, α_T -współczynniki parowania

Δ_C, Δ_T -parametry opisujące odległości sfer, przejścia opisów - kinetycznego i dyfuzyjnego -dla transportu masy i ciepła, od powierzchni kropli

S -wilgotność względna

D_v -współczynnik dyfuzji pary wodnej w powietrzu

k_{air} -współczynnik przewodnictwa cieplnego wilgotnego powietrza

ρ_v -gęstość pary wodnej

$\rho_{v,a}$ -gęstość pary wodnej na powierzchni kropli

$\rho_{v,\infty}$ -gęstość pary wodnej w nieskończoności

T_∞, T_a -temperatury w nieskończoności i na powierzchni kropli

p_∞, p_a -ciśnienia w nieskończoności i na powierzchni kropli

p_{sat}, $p_{sat,v}$ -ciśnienia nasyconej pary wodnej nad płaską powierzchnią i nad powierzchnią kropli

σ -napięcie powierzchniowe

Q -ładunek zgromadzony na kropli

L_w -ciepło parowania wody

$c_{p,air}$ -ciepło właściwe wilgotnego powietrza, w stałym ciśnieniu

E_Q -energia ładunku

E_σ -energia zgromadzona w warstwie powierzchniowej

X -współczynnik stabilności

$I(\theta)$ -doświadczalna funkcja rozkładu natężenia światła rozproszonego (obraz interferencyjny) kropli wody

$I_T(a_T, \theta)$ -teoretyczna funkcja rozkładu natężenia światła rozproszonego (obraz interferencyjny) sfery wyliczony z teorii Miego dla promienia a_T

a_T -promień sfery odpowiadający teoretycznemu obrazawi interferencyjnemu $I_T(a_T, \theta)$

β - kąt przesunięcia między obrazami doświadczalnym $I(\theta)$ i teoretycznym $I_T(a_T, \theta)$

$P^{-1}(a_T, \beta)$ -funkcja podobieństwa obrazów dyfrakcyjnych kropli: doświadczalnego $I(\theta)$ i teoretycznego $I_T(a_T, \theta)$

Literatura

[1] J. R. Garratt, L. D. Rotstayn and P. B. Krummel, Climate Dynamics **19** 397-415 (2002)

[2] L. D. D. Harvey and R. K. Kaufman, J.Climate **15** 2837-61 2002)

[3] D. R. Cutten, J. D. Spinhirne i in. J. Geophy. Res. **103** 19649-19661 (1998)

[4] H.R. Pruppacher and J.D. Klett „Microphysics of Clouds and Precipitation"; Kluwer Academic Publishers 1997

[5] N.A. Fuchs „Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media"; Pergamon Press Ltd. 1959

[6] Sheldon K.Friedland „Smoke, Dust, and Haze Fundamentals of Aerosol Dynamics"; Oxford University Press Oxford New York 2000 (Secend Edition)

[7] F. Leja „Rachunek różniczkowy i całkowy ze wstępem do równań różniczkowych"; PWN W-wa 1976

[8] Lord Rayleigh, Pholos, Mag. **14**, 184 (1882)

[9] D. Durft, H. Lebius, B. A. Huber, C. Guet and T. Leisner Phys. Rev. Lett **89** (8) 084503 (2002)

[10] R. W. Hasse, Annals of Phys. **93,** 68-87 (1975)

[11] W. A. Saunders and N. Dam, Z. Phys. D. **20** 111-113 (1991)

[12] F. Chandezon, S. Tomita, D. Cormier, P. Grūbling, H. Lebius, A. Pesnelle and B. A.Huber Phys. Rev. Lett **87** (15) 153402 (2001)

[13] I. Last, Y. Levy and J. Jortner, PNAS **99** (14) 9107-9112 (2002) (www.pans.org)

[14] A. Gomez and K. Tang, Phys. Fluids **6** (1) (1994)

[15] B. Manil, G. E. Ntamack, H. Lebius, B.A. Huber, D. Duft, T. Lisner, F. Chandezon and, Guet, Nucl. Instr. and Meth in Phys. Res. B **205** 684-689 (2003)

[16] D. Duft, T. Achtzehn, R. Mūller, B. A. Huber and T. Leisner, Nature **421** (2003)

[17] D. Kashchiev, J. Chem. Phys. **118** (20) (2003)

[18] R. P. Feynman, R. B. Leigthon, M. Sands, „Feynmana wykłady z fizyki Elektryczność i magnetyzm Elktrodynamika tom 2.1"; PWN Warszawa 2001

[19] „Tablice Fizyczno-Astronomiczne", Wydawnicywo Adamaon, W-wa 1995

[20] www.lsbu.ac.uk/water/hbond.html (S. J. Suresh and V. M. Naik, „Hydrogen bond thermodynamic properties of water from dielectric constant data", J. Chem. Phys. **113** 9727-9732 (2000); M. Henry, „Nonempirical quantification of molecular interactions in supramolecular assemblies", J. Phys. Chem **3** 561-569 (2002))

[21] M. Knudsen „The Kinetic Theory of Gases: Some modern aspects"; Methuen & CO. LTD. London (1952)

[22] D. E. Hagen, j. Schmitt, M. Trublood, J. Carstens, J. Atmos. Sci **46** 803 (1989)

[23] V. A. Zagaynow, V. M. Nuzhny, T. A. Cheeusova A. A. Lushnikov, J. Aerosol Sci **31** suppl. 1, S975 (2000)

[24] R. A. Shaw, D. Lamb, J. Chem. Phys. **111** 10659 (1999)

[25] Y. Q. Li, P. Davidovits, Q. Shi, J. T. Jayne, C. E. Kolb and D. R. Worsnop, J. Phys. Chem. **105** 47 (2001)

[26] G. Sageev, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, S. Arnold J. Colloid Inreface Sci. **113** 421 (1986)

[27] G. Mie „Beitrāge zur Optik trūber Medien, speziell kolloidaler Metallōsungen", Annalen der Physik **25** 337-445 (1908)

[28] M. Born and E. Wolf „Principles of Optics"; Pergamon, Oxford, 1970

[29] W. Paul, Rev. Mod. Phys. **62** 631-540 (1990)

[30] D. Jakubczyk, M. Zientara, W. Bazhan, M. Kolwas and K. Kolwas, Opto-Elect. Rev. **9**(4), 423-430 (2001)

[31] J. Petykiewicz „Optyka falowa"; PWN W-wa 1986

[32] B. Steiner, B. Berge, R. Gausmann, Jens Rohmann and E. Rūhl, Applied Opt. **38**(9), 1523, (1999)

[33] K. Gniadek „Optyczne przetwarzanie informacjji"; PWN W-wa 1992

[34] W. Bazhan, program „ScatLab", informacja prywatna

[35] J. R. Taylor „Wstęp do Analizy Błędu Pomiarowego"; PWN W-wa 1995

[36] A. Bielski i R. Ciuryło „Podstawy Metod Opracowania Pomarów"; Wydawnictwo UMK Toruń 1998

[37] S. Brandt „Analiza Danych Metody Statystyczne i Obliczeniowe", PWN W-wa 2002

[38] Revised Release on the IAPS Formulation 1985 for the Thermal Condactivity of Ordinary Water Substance, The International Association for the Properties of Water and Steam, London 1998

[39] Revised Supplemantary Release on Saturation Properties of Ordinary Water Substance, The International Association for the Properties of Water and Steam, St. Petersburg 1992

[40] IAPWS Revised on Surface Tension of Ordinary Water Substance, The International Association for the Properties of Water and Steam, 1994

[41] Harven, Gallagher and Levelt-sangers; J. Phys. Chem. Ref. Data **27** (41) (1998)

[42] K. Rasmussen „Calculation methods for the physicla properties of air used in the calibration microphones. A proposal for unified calibration procedure to be used among European Metrology Laboratories" (1997); żródło pochodzdenia Internet

[43] A. I. Anselm „Podstawy Fizyki Statystycznej i Tremodynamiki"; p. 8.1, PWN W-wa 1984