DOI: 10.31857/S0023291226050084
УДК 544.77.051.5+544.77.051.1

Оригинальная статья / Original Article

Нанодиспергирование простых жидкостей при тепловом испарении и акустической кавитации

А.А. Сокуров, С.Ш. Рехвиашвили*

Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН, Нальчик, КБР, Российская Федерация
**E-mail: rsergo@mail.ru*

Аннотация. Построена теория нанодиспергирования простой жидкости с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения применительно к тепловому испарению в пересыщенной среде и ультразвуковой кавитации. Показано, что учет этой зависимости снижает энергетический барьер нуклеации, уменьшает критический радиус зародыша и вызывает значительную асимметрию кинетики роста и испарения нанокапель. С использованием модифицированного уравнения Рэлея–Плессета установлено, что размерная зависимость поверхностного натяжения увеличивает капиллярную жесткость пузырька, подавляет хаотические режимы и сохраняет масштабно-инвариантную (фрактальную) структуру кавитационных колебаний. Получен новый критерий исчезновения барьера нуклеации. Показано, что в реальных условиях ультразвуковой кавитации пересыщение достигает достаточно высоких значений, что соответствует переходу в спинодальный режим спонтанного фазового разделения и обосновывает образование нанокапель (размером 1–3 нм) без активационной задержки.

Ключевые слова: нанодиспергирование, поверхностное натяжение, формула Толмена, ультразвуковая кавитация, испарение нанокапель, фрактальный анализ

Финансирование. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция теоретической модели – РСШ, САА; аналитический вывод уравнений и размерных зависимостей – РСШ; численное моделирование и фрактальный анализ – САА; анализ данных литературы – РСШ, САА; написание рукописи – РСШ, САА; редактирование – РСШ; работа со списком литературы и рисунками – САА.

Ссылка для цитирования: Сокуров А.А., Рехвиашвили С.Ш. Нанодиспергирование простых жидкостей при тепловом испарении и акустической кавитации. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. Т. 88. № 5. С. 691–702. https://doi.org/10.31857/S0023291226050084

Nanodispersion of Simple Liquids during Thermal Evaporation and Acoustic Cavitation

A.A. Sokurov, S.Sh. Rekhviashvili*

Institute of Applied Mathematics and Automation KBSC of RAS, Nalchik, Russian Federation
**E-mail: rsergo@mail.ru*

Abstract. A theory of nanodispersion of a simple liquid has been developed, taking into account the size dependence of surface tension as applied to thermal evaporation in a supersaturated medium and ultrasonic cavitation. It is shown that accounting for this dependence lowers the nucleation energy barrier, reduces the critical nucleus radius, and induces a significant asymmetry in the growth and evaporation kinetics of

© Сокуров А.А., Рехвиашвили С.Ш., 2026 / © Sokurov A.A., Rekhviashvili S.Sh., 2026

nanodroplets. Using a modified Rayleigh–Plesset equation, it is established that the size dependence of surface tension increases the capillary stiffness of the bubble, suppresses chaotic regimes, and preserves the scale-invariant (fractal) structure of cavitation oscillations. A new criterion for the disappearance of the nucleation barrier is obtained. It is shown that under real conditions of ultrasonic cavitation, supersaturation reaches sufficiently high values, which corresponds to a transition to the spinodal regime of spontaneous phase separation and justifies the formation of nanodroplets (1–3 nm in size) without an activation delay.

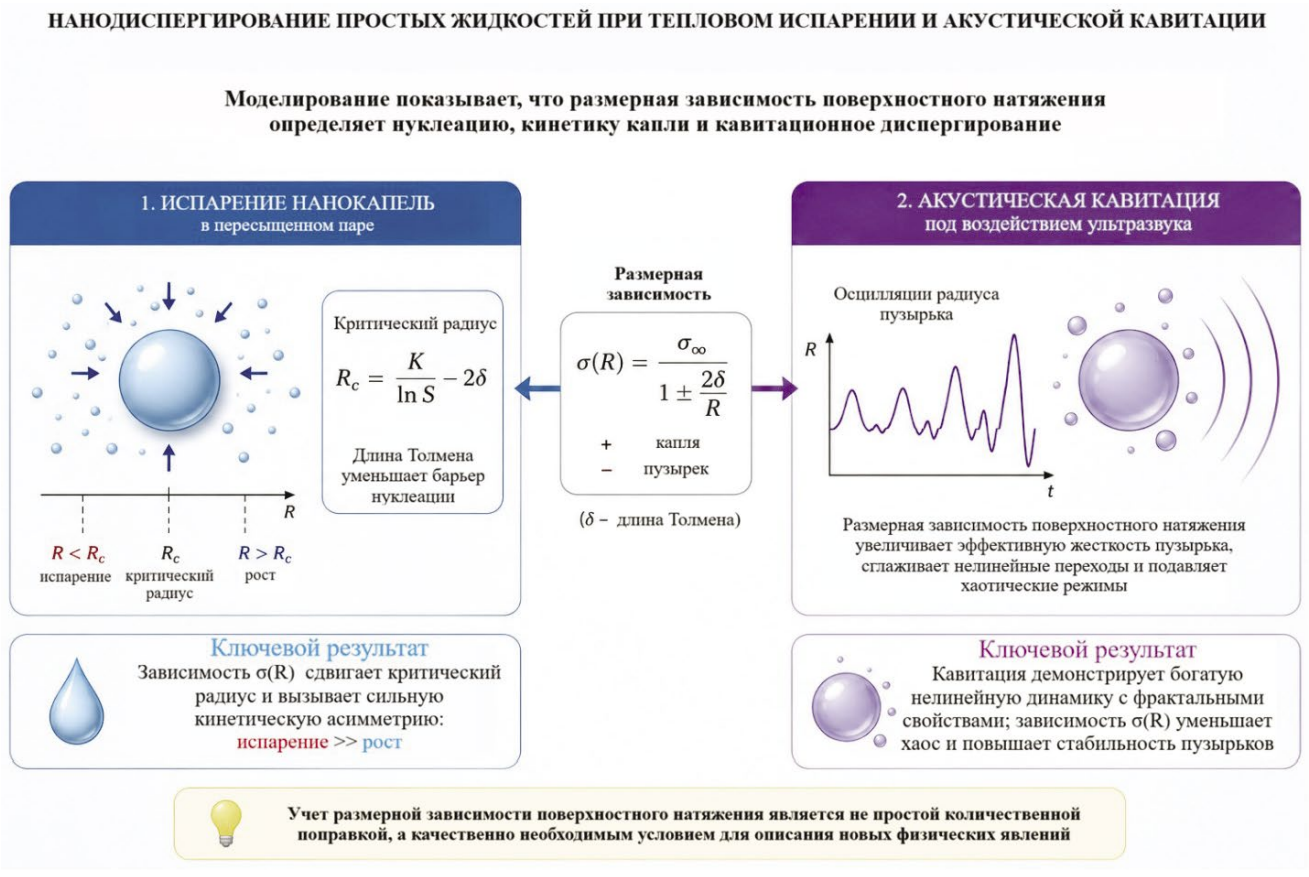
Keywords: nanodispersion, surface tension, Tolman formula, ultrasonic cavitation, nanodroplet evaporation, fractal analysis

Funding. This work was funded from the budget of the Institute of Applied Mathematics and Automation KBSC of RAS. No additional grants were received for conducting or supervising this particular study.

Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. Conceptualization of the theoretical model – RSSh, SAA; analytical derivation of equations and dimensional dependencies – RSSh; numerical modeling and fractal analysis – SAA; analysis of literature data – RSSh, SAA; manuscript writing – RSSh, SAA; editing – RSSh; reference list and figure preparation – SAA.

For Citation: Sokurov A.A., Rekhviashvili S.Sh. Nanodispersion of Simple Liquids during Thermal Evaporation and Acoustic Cavitation. *Kolloidnyi zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(5):691–702. (In Russ.) https://doi.org/10.31857/S0023291226050084



ВВЕДЕНИЕ

Диспергирование жидкости представляет собой процесс разрушения сплошной фазы на мелкие капли [1–3]. Этот процесс лежит в основе множества современных технологий – от фармацевтики и косметологии до энергетики и микроэлектроники. Дробление вещества позволяет многократно увеличить площадь межфазной поверхности, интенсифицировать

тепло/массообмен и обеспечить высокую гомогенность получаемых смесей. На практике это открывает возможности для создания высокоэффективных эмульсий, аэрозолей и микрочастиц с заданными функциональными характеристиками, а также прецизионного управления сложными технологическими циклами.

Физическая природа диспергирования представляет собой сложное явление, определяемое конкуренцией между силами поверхностного натяжения (ПН), стремящимися сохранить целостность фазы, и внешними воздействиями. Именно поверхностные силы создают основной энергетический барьер, который необходимо преодолеть для фрагментации сплошной среды. Чем выше значение ПН на границе раздела фаз, тем больше энергии требуется для диспергирования, и тем быстрее происходит обратная коалесценция или агрегация частиц в отсутствие мощных стабилизаторов.

Особую актуальность эта проблема приобретает в связи с развитием нанотехнологий, где целевой размер капель составляет от единиц до сотен нанометров. В этом диапазоне классические представления о диспергировании требуют пересмотра, поскольку величина ПН перестает быть постоянной и начинает зависеть от радиуса кривизны межфазной границы, то есть проявляется так называемый размерный эффект. Данное обстоятельство приводит к необходимости выделить нанодиспергирование как особый режим дробления жидкости, при котором учет зависимости ПН от размера частиц становится обязательным. По аналогии с нанотермодинамикой [4–6], где классические термодинамические соотношения обобщаются на малые системы, нанодиспергирование требует построения теорий, учитывающих кривизну поверхности на наномасштабах.

Цель настоящей работы состоит в развитии теории нанодиспергирования применительно к диффузионному росту/испарению нанокапель и ультразвуковой кавитации. Теория строится для простой жидкости, под которой понимается однокомпонентная ван-дер-ваальсовская среда без поверхностно-активных примесей, для которой размерная зависимость ПН определяется исключительно кривизной межфазной границы через единственный параметр – длину Толмена δ. Модель не описывает многокомпонентные системы (например, туманы, смоги, растворы ПАВ), где адсорбционные эффекты вносят дополнительный вклад в ПН, однако результаты для простых жидкостей являются базовыми для понимания фундаментальных механизмов нанодиспергирования. В режиме испарения равновесный размер зародышей задается балансом давления насыщенного пара и капиллярного давления, которое в нанометровом диапазоне существенно модифицируется из-за зависимости ПН от кривизны межфазной границы. При акустическом воздействии генерация пузырьков, их рост и инерционное схлопывание создают интенсивные ударные волны и микропотоки, приводящие к фрагментации сплошной фазы. Стабильность пузырьковой структуры, амплитуда коллапса и, как следствие, эффективность диспергирования напрямую зависят от ПН на границе жидкость–пар.

Для учета размерного эффекта используется обобщенная формула Толмена для капли и пузырька. На ее основе построены основные уравнения теории. Проанализированы особенности наномасштабных фазовых переходов, установлен критерий исчезновения энергетического барьера нуклеации и показано, как размерная зависимость ПН влияет на устойчивость и фрактальную структуру кавитационных пульсаций. Полученные соотношения устанавливают количественные связи между термодинамическими параметрами системы и кинетикой образования нанофаз.

РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Прежде чем перейти к описанию теории, отметим, что корректность понятия ПН для наномасштабных объектов подробно обсуждалась в нашей недавней работе [7]. Там показано, что использование понятия ПН в рамках подхода Гиббса справедливо для объектов с малым радиусом, причем критерий (42) из [7] устанавливает нижнюю границу применимости континуального описания. Для типичных молекулярных жидкостей эта граница лежит в диапазоне единиц нанометров, что соответствует рассматриваемому в настоящей работе масштабу. Поэтому в дальнейшем мы используем ПН как термодинамически определенную величину без дополнительных оговорок.

Проблема размерной зависимости ПН малых капель и пузырьков исследовалась в работах [7–15]. Используя результаты этих работ, для определения функции ПН $\sigma = \sigma(R)$ можно написать уравнение Гиббса–Толмена–Кенига–Баффа в виде:

$$\frac{d\ln\sigma}{d\ln R} = \frac{\dfrac{2\delta}{R}\left[1 \pm \dfrac{\delta}{R} + \dfrac{1}{3}\left(\dfrac{\delta}{R}\right)^2\right]}{\dfrac{2\delta}{R}\left[1 \pm \dfrac{\delta}{R} + \dfrac{1}{3}\left(\dfrac{\delta}{R}\right)^2\right] \pm 1}, \qquad (1)$$

где R – радиус капли/пузырька, $\delta > 0$ – длина Толмена (условно положительная величина), знаки плюс и минус отвечают соответственно капле и пузырьку. Уравнение (1) интегрируется точно. Наиболее компактно решение записывается в виде:

$$\sigma = \sigma_\infty \frac{R}{\delta}\prod_{k=1}^{3}\left(\frac{R}{\delta} - a_k\right)^{b_k}, \qquad (2)$$

где $a_1 \approx -0.558$, $a_{2,3} \approx -0.721 \pm i0.822$ и $b_1 \approx -0.442$, $b_{2,3} \approx -0.279 \mp i0.822$ – для капли (для пузырька коэффициенты a_k берутся с противоположными знаками, коэффициенты b_k не меняются), σ_∞ – ПН плоской поверхности жидкости (при $R \to \infty$). Графики функции (2) показаны на рис. 1. При $\delta/R << 1$ из (1) получается обобщенная формула Толмена:

$$\sigma = \frac{\sigma_\infty}{1 \pm \dfrac{2\delta}{R}}. \qquad (3)$$

Основным преимуществом (3) является возможность получать различные решения теории (например, радиус критического зародыша) в аналитическом виде.

Расчеты показывают, что для пузырька при $R = 4\delta$ и капли при $R = 2\delta$ относительные погрешности формулы (3) по сравнению с точной формулой (2) составляют 13.77 и 9.86 %. С увеличением R эти погрешности быстро уменьшаются, стремясь к нулю при $R/\delta \to \infty$. Для нанокапель и нанопузырьков типичный диапазон отношения R/δ приходится на интервал от 10 до 100, поэтому применение формулы (3) является вполне обоснованным и гарантирует достаточную для практических и теоретических расчетов точность.

Из (3) следует, что при $R \to 2\delta$ имеет место особенность $\sigma(R) \to \infty$. Аналогичная особенность существует и у точного решения (2), но при меньшем R. Физически это обусловлено тем, что при уменьшении радиуса пузырька различие между двумя разделяющими поверхностями, эквимолекулярной поверхностью и поверхностью натяжения, становится принципиальным. В процессе схлопывания первой исчезает эквимолекулярная поверхность, а поверхность натяжения существует вплоть до некоторого конечного радиуса [12]. Для капли, в отличие от пузырька, такая ситуация не возникает.

В качестве примера, иллюстрирующего важность размерной зависимости ПН при диспергировании, рассмотрим дробление исходной капли радиуса R_0 на n одинаковых сферических капель. Полная поверхностная энергия системы с учетом (3) равна $E_n = 4\pi R_0^3 \sigma_\infty \Big/ \left(R_0 n^{-1/3} + 2\delta\right)$. При $\delta = 0$ энергия неограниченно растет с увеличением n. Напротив, модель Толмена предсказывает конечный предел при бесконечном делении $E_\infty = 2\pi R_0^3 \sigma_\infty / \delta$, поскольку при уменьшении радиуса капли $\sigma \to 0$. Таким образом, учет зависимости σ от R обеспечивает физически разумное описание энергетики диспергирования в нанообласти.

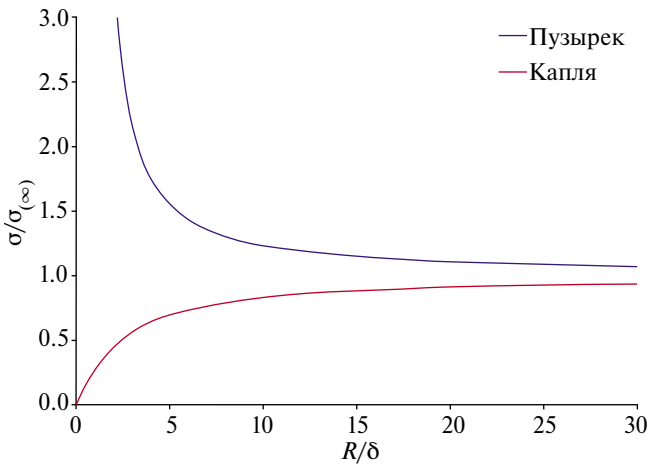


Рис. 1. Размерные зависимости поверхностного натяжения капли и пузырька

Fig. 1. Size dependences of surface tension for a droplet and a bubble

МОДЕЛЬ ДИФФУЗИОННОГО РОСТА И ИСПАРЕНИЯ НАНОКАПЛИ В ПЕРЕСЫЩЕННОЙ СРЕДЕ

Рассмотрим сферическую каплю, находящуюся в условиях термодинамического равновесия с собственным паром. Скорость изменения радиуса R со временем t подчиняется закону Максвелла:

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{DM}{\rho R R_g T}\left(P_v - P_\infty\right), \qquad (4)$$

где D – коэффициент диффузии, P_∞ – давление пара вдали от капли, P_v – давление насыщенного пара над искривленной поверхностью, M – молярная масса, ρ – плотность жидкости, R_g – универсальная газовая постоянная, T – температура системы. Уравнение (4) описывает диффузию пара и справедливо при $R >> \lambda$, где λ – длина свободного пробега молекул пара. В условиях пересыщения, характерных для кавитации, давление пара высоко, а λ мало, что расширяет применимость диффузионного приближения. Если число Кнудсена $Kn = \lambda/R \sim 1$, то процесс уже может лимитироваться поверхностной кинетикой. Это, однако, не влияет на порог нуклеации и равновесный радиус, определяемый балансом давлений. Давление насыщенного пара над искривленной поверхностью определяется формулой Кельвина:

$$P_v = P_{v\infty} \exp\left(\frac{2\sigma M}{\rho R R_g T}\right), \qquad (5)$$

где $P_{v\infty}$ – давление насыщенного пара над плоской поверхностью. Подставляя (3) в (5), получим:

$$P_v = P_{v\infty} \exp\left[\frac{2\sigma_\infty M}{\rho R_g T\left(R + 2\delta\right)}\right]. \qquad (6)$$

С учетом (6) уравнение (4) примет вид:

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{DM}{\rho R R_g T}\left\{P_{v\infty} \exp\left[\frac{2\sigma_\infty M}{\rho R_g T\left(R + 2\delta\right)}\right] - P_\infty\right\}$$

или

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{A}{R}\left[\exp\left(\frac{K}{R + 2\delta}\right) - S\right], \qquad (7)$$

если ввести обозначения

$$K = \frac{2\sigma_\infty M}{\rho R_g T}, \quad A = \frac{DMP_{v\infty}}{\rho R_g T}, \quad S = \frac{P_\infty}{P_{v\infty}},$$

где $S > 1$ – пересыщение. Особой точкой уравнения (7) является точка, в которой правая часть обращается в нуль. Приравнивая (7) к нулю и разрешая относительно радиуса, находим:

$$R_c = \frac{K}{\ln S} - 2\delta. \quad (8)$$

Качественный анализ решения задачи Коши для уравнения (7) позволяет сделать важные выводы. Если в начальный момент времени $R(0) = R_c$, то единственным решением будет константа $R(t) = R_c$. Если $R(0) = R_c + \Delta R$, где $\Delta R > 0$ – сколь угодно малая добавка, то правая часть (7) остается положительной для любых $t > 0$, следовательно, решение монотонно возрастает. При $R(0) = R_c - \Delta R$ правая часть всегда отрицательна, и (7) допускает только монотонно убывающее решение. Двум рассмотренным случаям, очевидно, соответствуют рост и испарение капли. Уравнение (7) не имеет другой особой точки кроме (8).

Применительно к обсуждаемой физической задаче сказанное выше трактуется следующим образом. Состояние $R = R_c$ соответствует критическому зародышу, находящемуся в нестабильном равновесии с окружающей средой. В отсутствие внешнего воздействия система остается в равновесном состоянии сколь угодно долго. Но в реальной системе из-за тепловых флуктуаций плотности или столкновений с молекулами пара радиус капли постоянно испытывает малые случайные возмущения, выводящие ее из равновесия. В случае, когда флуктуация приводит к уменьшению радиуса, давление Кельвина на мгновение становится выше внешнего давления, поэтому начинается испарение. Данный процесс необратим и неизбежно заканчивается физическим исчезновением капли за конечный промежуток времени. Если же флуктуация увеличивает радиус, капля становится центром конденсации. В рамках данной модели она начинает неограниченно расти, поглощая вещество из пересыщенной среды.

Классический радиус критического зародыша [16] получается из (8) как предельный случай при $\delta = 0$. Учет конечной толщины межфазного слоя приводит к уменьшению критического радиуса на величину 2δ. Для обычных режимов длина Толмена, имеющая молекулярный масштаб, пренебрежимо мала по сравнению с макроскопическим радиусом R_c. В таких случаях классическая теория остается адекватным приближением для большинства стандартных задач. Однако поправка 2δ становится определяющей при глубоких пересыщениях. В этом случае поправка Толмена существенно модифицирует капиллярное давление, снижая энергетический барьер нуклеации. Как следствие, зародыши новой фазы могут образовываться при меньших размерах, чем предсказывает классическая теория с постоянным ПН.

Приведем уравнение (7) к безразмерному виду, выбрав в качестве характерной длины параметр Толмена δ:

$$\frac{dx}{d\tau} = -\frac{1}{x}\left[\exp\left(\frac{\kappa}{x+2}\right) - S\right], \quad (9)$$

где

$$x = \frac{R}{\delta}, \quad \tau = \frac{A}{\delta^2}t, \quad \kappa = \frac{K}{\delta}.$$

На рис. 2 показаны результаты численного решения задачи Коши для уравнения (9), а также для аналогичного уравнения с точной формулой (2) и при $\sigma = \text{const}$. Чтобы описать естественные тепловые возмущения радиуса и проследить последующую эволюцию капли, в качестве начальных условий к (9) задавались малые отклонения от критического радиуса: $x(0) = x_c \pm \varepsilon$, где $\varepsilon = \Delta R/\delta$. В расчетах принято $\varepsilon = 10^{-3}$. Можно

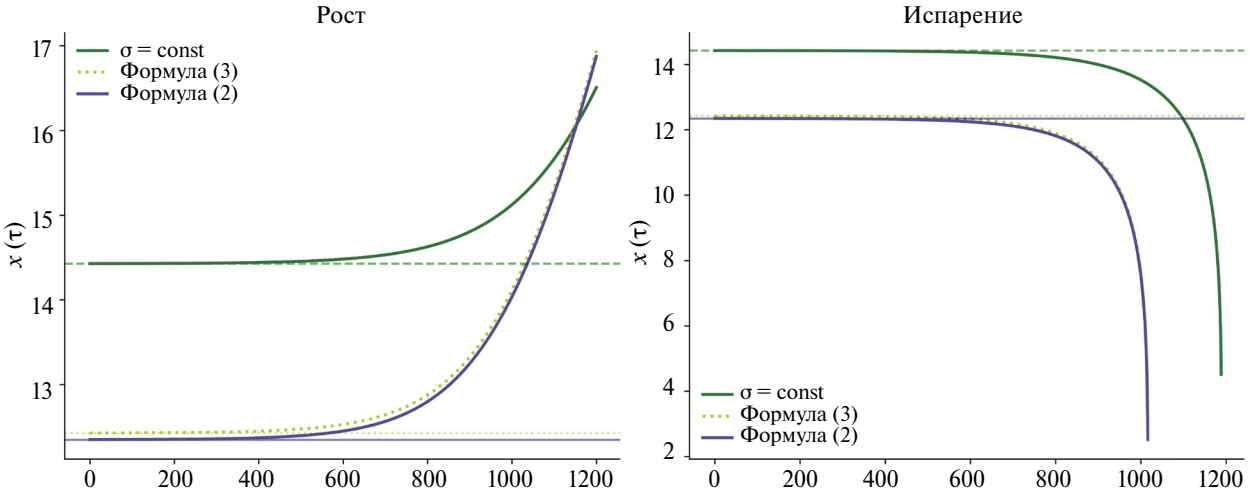


Рис. 2. Кинетика роста и испарения капли. Параметры: $\kappa = 10$; $S = 2$; критический радиус капли 12.35 (точная формула (2)), 12.43 (формула Толмена (3)), 14.43 (постоянное ПН, $\delta = 0$)

Fig. 2. Kinetics of droplet growth and evaporation. Parameters: $\kappa = 10$; $S = 2$; critical droplet radius: 12.35 (exact formula (2)), 12.43 (Tolman formula (3)), 14.43 (constant surface tension, $\delta = 0$)

наблюдать постепенный выход системы из состояния неустойчивого равновесия. Видно, что с учетом размерной зависимости ПН процесс роста и испарения начинается раньше. Таким образом, при одинаковых термодинамических условиях размерная зависимость не только смещает величину критического радиуса, но и изменяет кинетику фазового перехода. Проведенные расчеты, кроме того, демонстрируют надежную применимость формулы (3); погрешность определения критического радиуса составляет менее 1%.

Обращает на себя внимание выраженная асимметрия скорости роста и испарения. Такое поведение обусловлено совместным действием следующих физических факторов. Во-первых, давление насыщенного пара, определяемое формулой Кельвина (5), возрастает при уменьшении радиуса капли и убывает при его увеличении. Во-вторых, скорость изменения радиуса обратно пропорциональна самому радиусу (множитель $1/R$ в уравнении (7)), что дополнительно ускоряет испарение и замедляет рост. В результате оба фактора действуют одновременно, создавая существенную кинетическую асимметрию – испарение происходит намного быстрее роста при одинаковых по модулю начальных флуктуациях радиуса.

МОДЕЛЬ АКУСТИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ С КАВИТАЦИЕЙ

Прохождение ультразвуковых волн (УЗВ) высокой интенсивности через жидкость сопровождается возникновением зон разрежения, в которых локальное давление падает ниже давления насыщенных паров. Это приводит к разрыву сплошности среды и образованию кавитационных пузырьков. Динамика их роста и последующего коллапса носит ярко выраженный нелинейный характер и определяется балансом инерционных сил, давления газа внутри пузырька и внешнего давления в жидкости. Количественное описание динамики радиуса пузырька R дается уравнением Рэлея–Плессета [17]:

$$R\frac{d^2R}{dt^2}+\frac{3}{2}\left(\frac{dR}{dt}\right)^2+\frac{1}{\rho}\left(\frac{2\sigma}{R}+\frac{4\mu}{R}\frac{dR}{dt}+\Delta P\right)=0, \quad (10)$$

где ρ и μ – плотность и динамическая вязкость жидкости, ΔP – разность между внешним давлением в бесконечно удаленной точке и внутренним давлением пузырька. Внутреннее давление пузырька P_{in} складывается из давления пара P_v и давления неконденсируемого газа, подчиняющегося политропному закону:

$$P_{in}=P_v+P_g\left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\gamma}, \quad (11)$$

где P_g – начальное давление газа, R_0 – начальный радиус, γ – показатель политропы. Для простых одноатомных жидкостей, рассматриваемых в настоящей работе, в адиабатическом приближении показатель адиабаты $\gamma = 5/3$ остается постоянным в широком диапазоне температур, достигаемых при схлопывании, поскольку у частиц отсутствуют вращательные и колебательные степени свободы. Поэтому использование $\gamma = \text{const}$ в (11) является вполне оправданным в рамках принятой модели. Для молекулярных жидкостей учет переменного $\gamma(T)$ потребовал бы дополнительного анализа, что выходит за рамки данной работы.

Внешнее давление P_∞ представляет собой суперпозицию гидростатического и акустического полей

$$P_\infty = P_0 - P_a\sin(\omega t), \quad (12)$$

где P_0 – гидростатическое давление в объеме жидкости, P_a и ω – амплитуда и угловая частота УЗВ соответственно. На начальной стадии зарождения кавитационных пузырьков и в момент коллапса, когда их радиусы становятся соизмеримы с толщиной межфазного слоя, ПН уже нельзя считать постоянным. Для более корректного анализа эволюции пузырька следует учитывать поправку на размерную зависимость.

Перепишем уравнение (10), подставив в него соотношения (11), (12) и формулу (3) для размерной зависимости ПН пузырька:

$$R\frac{d^2R}{dt^2}+\frac{3}{2}\left(\frac{dR}{dt}\right)^2+\frac{1}{\rho}\left[\frac{2\sigma_\infty}{R-2\delta}+\frac{4\mu}{R}\frac{dR}{dt}+P_0-P_a\sin(\omega t)-P_v-P_g\left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\gamma}\right]=0. \quad (13)$$

Сингулярность в (13) при $R = 2\delta$ не достигается в процессе схлопывания, поскольку остановка сжатия происходит за счет вязкости и давления неконденсируемого газа при конечных $R > 2\delta$. Аналогичная ситуация имеет место и в классическом уравнении Рэлея–Плессета с постоянным σ, где сингулярность при $R \to 0$ также не достигается из-за тех же диссипативных механизмов. В безразмерной форме (13) представляется в виде системы дифференциальных уравнений первого порядка:

$$xv'+\frac{3}{2}v^2+\frac{2\Sigma}{x-2\Delta}+\frac{4v}{\mathrm{Re}\,x}+ +1-\Pi_a\sin(\Omega\tau)-\Pi_v-\frac{\Pi_g}{x^{3\gamma}}=0, \quad (14)$$

$$x'=v, \quad (15)$$

где

$$x = \frac{R}{R_0}, \quad \tau = \frac{t}{T_0}, \quad T_0 = R_0\sqrt{\frac{\rho}{P_0}},$$

$$\Pi_a = \frac{P_a}{P_0}, \quad \Pi_g = \frac{P_g}{P_0}, \quad \Pi_v = \frac{P_v}{P_0},$$

$$\Omega = \omega T_0, \quad \Sigma = \frac{\sigma_\infty}{P_0 R_0}, \quad \Delta = \frac{\delta}{R_0}, \quad \mathrm{Re} = \frac{R_0\sqrt{\rho P_0}}{\mu}.$$

Несмотря на то что рассматриваемая модель основана на динамике кавитационного пузырька, она используется в качестве базовой для процесса диспергирования жидкой фазы. Это связано с тем, что, например, при ультразвуковом воздействии именно кавитационные пузырьки являются первичным механизмом концентрации энергии, приводящим к последующему разрушению жидких структур и формированию капель. Таким образом, динамика пузырька рассматривается как промежуточная стадия процесса диспергирования, определяющая статистику и характер образования нанокапель.

Численное интегрирование системы уравнений (14), (15) выполнялось с использованием адаптивного метода LSODA с высокой точностью (относительная и абсолютная погрешности до 10^{-8}–10^{-10}). Исследовалась временная эволюция радиуса пузырька $x(t)$ при различных значениях параметров системы, включая число Рейнольдса, ПН для плоской поверхности и параметры внешнего возбуждения. Примеры моделирования представлены на рис. 3, 4.

В отсутствие внешнего возбуждения система демонстрирует релаксационную динамику с затухающими колебаниями и последующим выходом на устойчивое стационарное состояние (рис. 3). Данный режим соответствует балансу между давлением растворенного газа и поверхностными силами и может быть интерпретирован как устойчивое состояние одиночного пузырька после начального возмущения.

При включении внешнего периодического воздействия наблюдается переход к существенно более сложной динамике. В зависимости от параметров системы реализуются регулярные, квазипериодические и хаотические колебания. Последние характеризуются нерегулярной эволюцией радиуса и сложной структурой фазового пространства, что соответствует нелинейной неустойчивости промежуточной стадии процесса диспергирования. Данные результаты качественно согласуются с результатами работ [18, 19].

Фрактальный анализ временных рядов выявляет наличие признаков сложной масштабно-инвариантной динамики в хаотических режимах (рис. 4). В частности, наблюдается эффективная дробная размерность аттрактора, а также признаки степенного спектра мощности, что указывает на наличие широкого диапазона характерных временных масштабов. Эти особенности отражают многомасштабную природу процессов, связанных с кавитационным разрушением жидкости.

Спектр мощности сигнала колебаний $P(f)$ строится в двойных логарифмических координатах. Его линейный участок с отрицательным наклоном $-\beta$ свидетельствует о степенной зависимости $P(f) \sim 1/f^{\beta}$. Такой «розовый» или «коричневый» шум (при $\beta > 1$) указывает на наличие дальних временных корреляций и масштабную инвариантность – отсутствие характерного временного масштаба в кавитационных пульсациях.

Для анализа фрактальных по времени процессов часто используется R/S-анализ (отношение размаха к стандартному отклонению) [20]. Зависимость $\ln(R/S)$ от $\ln(\tau)$ аппроксимируется прямой, тангенс угла наклона которой дает показатель Херста H. Значения $H > 1/2$ свидетельствуют о персистентности (трендоустойчивости) и долговременной памяти, когда увеличение радиуса пузырька с большой вероятностью сменяется последующим увеличением, а не уменьшением. Это свойство характерно для фрактальных процессов в нелинейных диссипативных системах.

Для количественной оценки геометрии аттрактора по временному ряду $x(t)$ реконструировалось фазовое пространство методом задержек с использованием координат (x, v, a), где $v = dx/dt$ и $a = dv/dt$ задают скорость и ускорение. Для полученного множества точек вычислялся корреляционный интеграл $C(r)$, означающий долю пар точек, расстояние между которыми не превышает r. В двойных логарифмических координатах зависимость $C = C(r)$ имеет линейный участок, наклон которого дает корреляционную размерность D_2 согласно методу Грассбергера–Прокаччиа [21]. Дробное значение D_2 указывает на наличие странного аттрактора, т. е. хаотического режима с низкой размерностью, что отличает детерминированный хаос от случайного шума. На рис. 4 приведена гистограмма

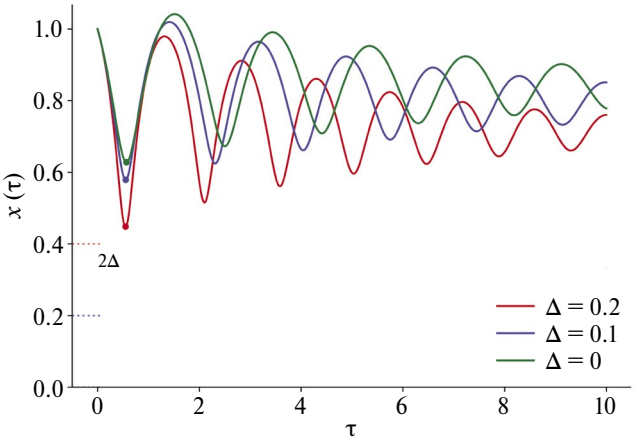


Рис. 3. Динамика пузырька без ультразвукового воздействия. Параметры: Re = 20; $\Sigma = 0.5$; $\Pi_g = 1$; $\Pi_v = 0.05$; $v(0) = -0.5$ (начальная скорость)

Fig. 3. Bubble dynamics without ultrasonic excitation. Parameters: Re = 20; $\Sigma = 0.5$; $\Pi_g = 1$; $\Pi_v = 0.05$; $v(0) = -0.5$ (initial velocity)

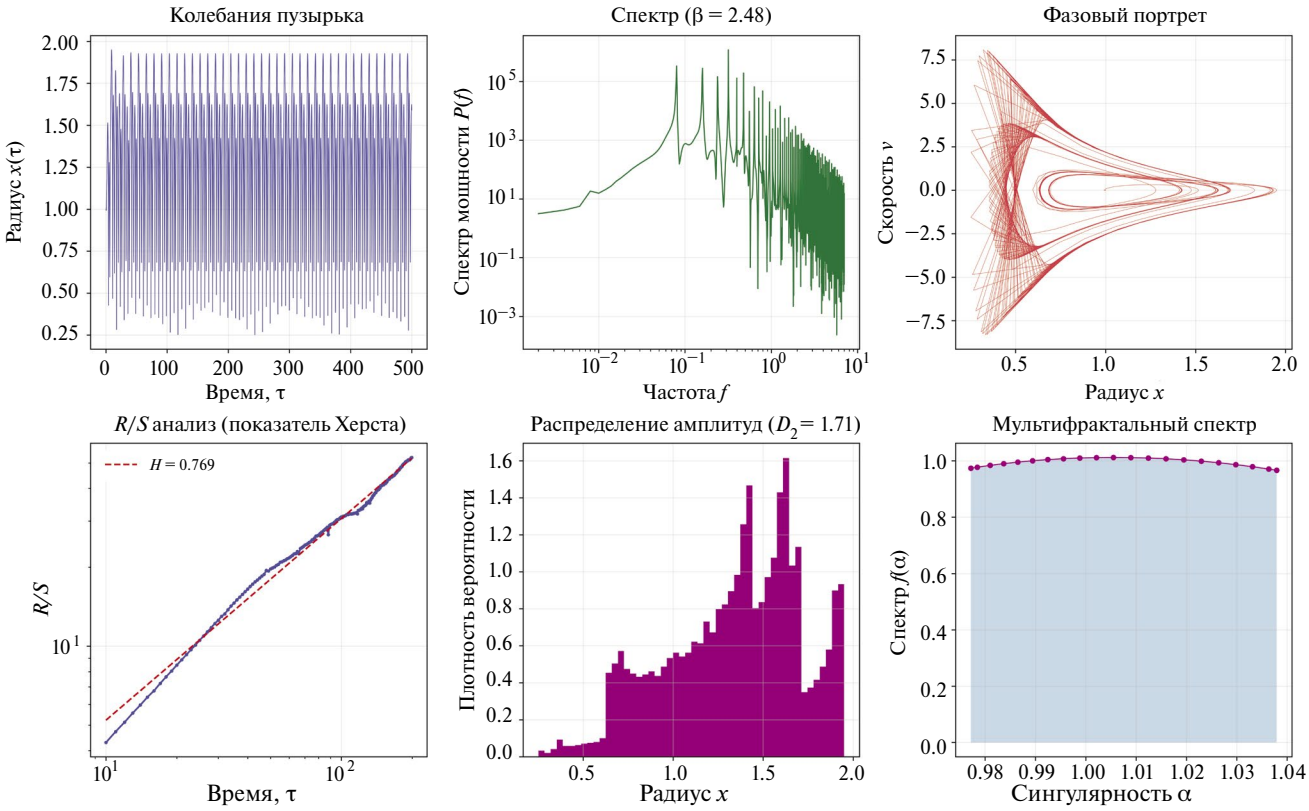


Рис. 4. Фрактальная динамика пузырька с учетом размерной зависимости ПН. Параметры: Re = 20; Δ = 0.1; ∑ = 0.1; Ω = 1; $\Pi_a = \Pi_g = 1$; $\Pi_v = 0.01$

Fig. 4. Fractal bubble dynamics accounting for the size dependence of surface tension. Parameters: Re = 20; Δ = 0.1; ∑ = 0.1; Ω = 1; $\Pi_a = \Pi_g = 1$; $\Pi_v = 0.01$

распределения значений радиуса, демонстрирующая несимметричный характер распределения амплитуд в изученном режиме.

Мультифрактальный спектр $f(\alpha)$ определяет зависимость спектра сингулярностей от показателя Гельдера α [22]. Ширина спектра и его форма отражают неоднородность динамики, а именно наличие нескольких различных локальных степенных законов. В нашем случае узкий мультифрактальный спектр ($\Delta\alpha \approx 0.6$) свидетельствует о слабой мультифрактальности системы и указывает на близость динамики к монофрактальному режиму с показателем Херста H~0.8. Такое поведение характерно для нелинейных диссипативных систем вблизи границы хаотического режима. Следовательно, учет поправки Толмена не только сглаживает нелинейные переходы (как указано выше), но и гомогенизирует фрактальную структуру аттрактора, приближая динамику к монофрактальной.

Из результатов моделирования следует, что учет размерной зависимости ПН существенно влияет на структуру динамических режимов и характер переходов между ними. Наблюдается перераспределение областей устойчивой и неустойчивой динамики, а также изменение выраженности хаотических режимов. Введение размерной поправки, связанной с конечной толщиной межфазного слоя, приводит к сглаживанию нелинейного отклика системы и уменьшению резкости динамических переходов при сохранении общего спектра возможных режимов. Это указывает на устойчивость качественной структуры динамики относительно микроскопической модификации поверхностных эффектов. С физической точки зрения данный эффект связан с увеличением эффективной капиллярной жесткости пузырька, что усиливает восстановительные силы при отклонении радиуса от равновесного значения. В результате система быстрее релаксирует к квазистационарному состоянию, снижается ее чувствительность к малым возмущениям и подавляется развитие хаотических режимов.

Полученные результаты дают возможность сформулировать механизм образования нанокапель при воздействии УЗВ. В кавитационном поле с параметрами $P_a = 2-5$ атм, $f = 20-100$ кГц в жидкости одновременно действуют несколько каналов диспергирования, формирующих полидисперсный аэрозоль: (i) микрокапли (d~1–10 мкм) за счет параметрической неустойчивости поверхности; (ii) субмикронные капли (d~100–500 нм)

при гидродинамической фрагментации ударными волнами; (iii) наноразмерные зародыши (d~1–3 нм) через термодинамическую нуклеацию из пересыщенного пара после коллапса пузырька.

Третий канал реализуется за счет последовательности стадий: разрежение → рост парового пузырька → инерционное схлопывание ($P_{max} \sim 10^2 - 10^3$ атм, $T_{max} \sim 10^3 - 10^4$ K) → быстрое охлаждение (например, для жидкого аргона до $T_{min} \sim 80 - 120$ K) → пересыщение (для жидкого аргона имеем значения $S \sim 10^2 - 10^4$). Энергетический барьер нуклеации определяется работой образования критического зародыша. В настоящей работе в качестве разделяющей поверхности используется поверхность натяжения [11], поэтому работа образования зародыша радиуса равна:

$$\Delta G_c = \frac{4\pi}{3} R_c^2 \sigma(R_c) = \frac{4\pi\sigma_\infty R_c^3}{3(R_c + 2\delta)}, \qquad (16)$$

где R_c определяется формулой (8). Барьер нуклеации исчезает при $R_c \to 0$, что соответствует предельному значению давления насыщенного пара над искривленной поверхностью и дает критическое пересыщение:

$$\ln S_c = \frac{\sigma_\infty M}{\rho R_g T_{min} \delta}. \qquad (17)$$

Отметим, что как точное решение (2), так и асимптотическая формула (3) для малой капли имеют одинаковую асимптотику при $R \to 0$, а именно $\sigma(R) \to 0$, поэтому формальный предельный переход $R_c \to 0$ в (3) качественно верно отражает поведение точного решения в области малых радиусов. Численные оценки для жидкого аргона при $\delta \approx 0.3$ нм [9] показывают, что пороговое пересыщение, при котором $\Delta G_c \to 0$, составляет $S_c \approx 4–6$. В реальных кавитационных условиях локальное пересыщение достигает $S >> S_c$, что соответствует переходу в спинодальный режим спонтанного фазового разделения. Данный механизм, разумеется, не заменяет классические гидродинамические каналы, а дополняет их и количественно обосновывает возникновение нанодисперсной фракции. При достижимых в поле УЗВ пересыщениях термодинамический барьер исчезает, и образование первичных зародышей происходит без активационной задержки, что принципиально отличает данный процесс от моделей механического дробления.

Полученные выше результаты позволяют сделать некоторые выводы о характере функции распределения капель по размерам в итоговом ансамбле. В классических режимах гидродинамического диспергирования, где дробление обусловлено сдвиговыми напряжениями или ударными волнами, распределение частиц, как правило, является унимодальным и хорошо описывается логнормальным законом [23]. Однако в кавитационных условиях добавляется спинодальная нуклеация. При $S >> S_c$ энергетический барьер исчезает, и зародыши возникают вследствие спонтанного роста флуктуаций плотности в пересыщенном паре, причем их начальное распределение по размерам определяется спектром этих флуктуаций вблизи спинодали [24]. Совместное действие этих механизмов должно приводить к формированию бимодального распределения, описывающего крупномасштабную и мелкомасштабную фракции. Детальный анализ функции распределения нанокапель требует отдельного численного моделирования и выходит за рамки настоящей работы.

Отметим, что процесс образования твердых наночастиц в жидкости под действием ультразвука рассмотрен ранее в [25]. В этой работе описан некавитационный режим с малой амплитудой колебаний, где ультразвук модулирует движущую силу фазового перехода, а ПН считается постоянным. В отличие от этого, в настоящей работе анализируется кавитационный режим и впервые учитывается размерная зависимость ПН через обобщенную формулу Толмена. Это позволяет описать переход в спинодальный режим нуклеации жидкой фазы, что принципиально отличает предложенный механизм от моделей кристаллизации твердых частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе развиты модели нанодиспергирования простых жидкостей для двух методов – диффузионного роста/испарения нанокапель и ультразвуковой кавитации. Основные результаты следующие.

1. Получены точная (2) и асимптотическая (3) формулы для размерной зависимости ПН капли и пузырька. Показана высокая точность асимптотики в диапазоне размеров, актуальном для нанодиспергирования.

2. Учет размерной зависимости ПН в модели испарения приводит к уменьшению критического радиуса зародыша и энергетического барьера нуклеации, а также к выраженной кинетической асимметрии, вследствие которой испарение нанокапель протекает значительно быстрее их роста.

3. Из численного решения модифицированного уравнения Рэлея–Плессета (13) следует, что размерная зависимость ПН увеличивает эффективную капиллярную жесткость пузырька, сглаживает нелинейные переходы и подавляет хаотические режимы, сохраняя при этом масштабно-инвариантную структуру пульсаций.

4. Впервые теоретически показано, что в кавитационном поле достижимы условия, при которых энергетический барьер нуклеации исчезает. Это открывает термодинамический канал образования жидкофазных зародышей нанометрового масштаба, дополняющий классические механизмы гидродинамического дробления.

Таким образом, учет размерной зависимости ПН является не простой количественной поправкой, а качественно необходимым условием для описания новых физических явлений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu-Yao Wei, Zi-Qiao Sun, Hao-Hui Ren et al. Advances in microdroplet generation methods. *Chin. J. Anal. Chem*. 2019. Vol. 47. no. 6. Pp. 795–804. https://doi.org/10.1016/S1872-2040(19)61162-X
2. Gupta A., Eral H.B., Hatton T.A. et al. Nanoemulsions: formation, properties and applications. *Soft Matter*. 2016. Vol. 12. no. 11. Pp. 2826–2841. https://doi.org/10.1039/C5SM02958A
3. Naseema A., Kovooru L., Behera A.K. et al. A critical review of synthesis procedures, applications and future potential of nanoemulsions. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2021. Vol. 287. P. 102318. https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102318
4. Rusanov A.I. Surface thermodynamics revisited. *Surf. Sci. Rep*. 2005. Vol. 58. nos. 5–8. Pp. 111–239. https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2005.08.002
5. Bedeaux D., Kjelstrup S., Schnell S.K. *Nanothermodynamics: Theory and Applications*. World Scientific: Singapore, 2023. https://doi.org/10.1142/13372
6. Chun Cheng Yang, Yiu-Wing Mai. Thermodynamics at the nanoscale: A new approach to the investigation of unique physicochemical properties of nanomaterials. *Mater. Sci. Eng.: R: Rep.* 2014. Vol. 79. Pp. 1–40. https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.02.001
7. Rekhviashvili S., Sokurov A. Self-consistent sessile droplet model with interfacial thickness effects. *Fluid Ph. Equilib*. 2026. Vol. 610. P. 114790. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2026.114790
8. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension. *J. Chem. Phys*. 1949. Vol. 17. Pp. 333–337. https://doi.org/10.1063/1.1747247
9. Ono S., Kondo S. Molecular theory of surface tension in liquids. In: *Structure of Liquids. Encyclopedia of Physics*. Vol. 3/10. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag, 1960. Pp. 134–280. https://doi.org/10.1007/978-3-642-45947-4_2
10. Русанов А.И. *Фазовые равновесия и поверхностные явления*. Москва: Химия, 1967.
11. Rowlinson J.S., Widom B. *Molecular Theory of Capillarity*. Oxford: Clarendon Press, 1982.
12. Рехвиашвили С.Ш., Киштикова Е.В. Влияние размерной зависимости поверхностного натяжения на динамику пузырька в жидкости. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2014. Т. 145. № 6. С. 1116–1120.
13. Рехвиашвили С.Ш. Размерная зависимость поверхностного натяжения малой капли в предположении постоянства длины Толмена: критический анализ. *Коллоидный журнал*. 2020. Т. 82. № 3. С. 386–390. https://doi.org/10.31857/S0023291220030088
14. Kalová J., Mareš R. Size dependences of surface tension. *Int. J. Thermophys*. 2015. Vol. 36. Pp. 2862–2868. https://doi.org/10.1007/s10765-015-1851-1
15. Burian S., Isaiev M., Termentzidis K. et al. Size dependence of the surface tension of a free surface of an isotropic fluid. *Phys. Rev. E*. 2017. Vol. 95. no. 6. P. 062801. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.95.062801
16. Girshick S.L. *Nucleation of Particles from the Gas Phase*. New York: Cambridge University Press, 2024.
17. Leighton T.G. *The Acoustic Bubble*. London: Academic Press, 1994. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-441920-9.X5001-9
18. Shikada S., Yoshimura H. Nonlinear phenomena in Rayleigh–Plesset equations for single bubble dynamics. *AIP Conf. Proc*. 2011. Vol. 1376. no. 1. Pp. 552–554. https://doi.org/10.1063/1.3651974
19. Varga R., Paál G. Numerical investigation of the strength of collapse of a harmonically excited bubble. *Chaos Solit. Fractals*. 2015. Vol. 76. Pp. 56–71. https://doi.org/10.1016/j.chaos.2015.03.007
20. Feder J. *Fractals*. New York: Plenum Press, 1988.
21. Grassberger P., Procaccia I. Measuring the strangeness of strange attractors. *Phys. D: Nonlinear Phenom*. 1983. Vol. 9. nos. 1–2. Pp. 189–208. https://doi.org/10.1016/0167-2789(83)90298-1
22. Halsey T.C., Jensen M.H., Kadanoff L.P. et al. Fractal measures and their singularities: The characterization of strange sets. *Phys. Rev. A*. 1986. Vol. 33. no. 2. Pp. 1141–1151. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.33.1141
23. Villermaux E. Fragmentation. *Annu. Rev. Fluid Mech*. 2007. Vol. 39. Pp. 419–446. https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.39.050905.110214
24. Скрипов В.П. *Метастабильная жидкость*. Москва: Наука, 1972.
25. Рехвиашвили С.Ш. Гомогенная нуклеация и диффузионный рост наночастицы при ультразвуковом воздействии. *Физика твердого тела*. 2025. Т. 67. № 9. С. 1712–1717. https://doi.org/10.61011/FTT.2025.09.61625.258-25

REFERENCES

1. Yu-Yao Wei, Zi-Qiao Sun, Hao-Hui Ren et al. Advances in microdroplet generation methods. *Chin. J. Anal. Chem*. 2019;**47**(6):795–804. https://doi.org/10.1016/S1872-2040(19)61162-X
2. Gupta A., Eral H.B., Hatton T.A. et al. Nanoemulsions: formation, properties and applications. *Soft Matter*. 2016;**12**(11):2826–2841. https://doi.org/10.1039/C5SM02958A
3. Naseema A., Kovooru L., Behera A.K. et al. A critical review of synthesis procedures, applications and future potential of nanoemulsions. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2021;**287**:102318. https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102318
4. Rusanov A.I. Surface thermodynamics revisited. *Surf. Sci. Rep*. 2005;**58**(5–8):111–239. https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2005.08.002
5. Bedeaux D., Kjelstrup S., Schnell S.K. *Nanothermodynamics: theory and applications*. World Scientific: Singapore, 2023. https://doi.org/10.1142/13372
6. Chun Cheng Yang, Yiu-Wing Mai. Thermodynamics at the nanoscale: A new approach to the investigation of unique physicochemical properties of nanomaterials. *Mater. Sci. Eng.: R: Rep.* 2014;**79**:1–40. https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.02.001
7. Rekhviashvili S., Sokurov A. Self-consistent sessile droplet model with interfacial thickness effects. *Fluid Ph. Equilib*. 2026;**610**:114790. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2026.114790
8. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension. *J. Chem. Phys*. 1949;**17**:333–337. https://doi.org/10.1063/1.1747247
9. Ono S., Kondo S. Molecular theory of surface tension in liquids. In: *Structure of Liquids. Encyclopedia of Physics*. Vol. 3/10. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag, 1960:134–280. https://doi.org/10.1007/978-3-642-45947-4_2
10. Rusanov A.I. *Fazovye ravnovesiia i poverkhnostnye iavleniia* [Phase equilibria and surface phenomena]. Moskva: Khimiia, 1967. (In Russ.)
11. Rowlinson J.S., Widom B. *Molecular Theory of Capillarity*. Oxford: Clarendon Press, 1982.
12. Rekhviashvili S.S., Kishtikova E.V. Influence of the size dependence of surface tension on the dynamics of a bubble in a liquid. *J. Exp. Theor. Phys*. 2014;**118**(6):985–989. https://doi.org/10.1134/S1063776114050070
13. Rekhviashvili S.S. Size dependence of the surface tension of a small droplet under the assumption of a constant Tolman length: Critical analysis. *Colloid J*. 2020;**82**(3):342–345. https://doi.org/10.1134/S1061933X20030084
14. Kalová J., Mareš R. Size dependences of surface tension. *Int. J. Thermophys*. 2015;**36**:2862–2868. https://doi.org/10.1007/s10765-015-1851-1
15. Burian S., Isaiev M., Termentzidis K. et al. Size dependence of the surface tension of a free surface of an isotropic fluid. *Phys. Rev. E*. 2017;**95**(6):062801. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.95.062801
16. Girshick S.L. *Nucleation of Particles from the Gas Phase*. New York: Cambridge University Press, 2024.
17. Leighton T.G. *The Acoustic Bubble*. London: Academic Press, 1994. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-441920-9.X5001-9
18. Shikada S., Yoshimura H. Nonlinear phenomena in Rayleigh–Plesset equations for single bubble dynamics. *AIP Conf. Proc*. 2011;**1376**(1):552–554. https://doi.org/10.1063/1.3651974
19. Varga R., Paal G. Numerical investigation of the strength of collapse of a harmonically excited bubble. *Chaos Solit. Fractals*. 2015;**76**:56–71. https://doi.org/10.1016/j.chaos.2015.03.007
20. Feder J. *Fractals*. New York: Plenum Press, 1988.
21. Grassberger P., Procaccia I. Measuring the strangeness of strange attractors. *Phys. D: Nonlinear Phenom*. 1983;**9**(1–2):189–208. https://doi.org/10.1016/0167-2789(83)90298-1
22. Halsey T.C., Jensen M.H., Kadanoff L.P. et al. Fractal measures and their singularities: The characterization of strange sets. *Phys. Rev. A*. 1986;**33**(2):1141–1151. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.33.1141
23. Villermaux E. Fragmentation. *Annu. Rev. Fluid Mech*. 2007;**39**:419–446. https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.39.050905.110214
24. Skripov V.P. *Metastabilnaia zhidkost* [Metastable liquid]. Moskva: Nauka, 1972. (In Russ.)
25. Rekhviashvili S.Sh. Homogeneous nucleation and diffusional growth of a nanoparticle under ultrasonic irradiation. *Phys. Solid State*. 2025;**67**(9):1647–1652. https://doi.org/10.61011/PSS.2025.09.62359.258-25

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Сокуров Аслан Артурович – канд. физ.-мат. наук; науч. сотр., Институт прикладной математики и автоматизации, Кабардино-Балкарский научный центр Российской академии наук, Нальчик, Российская Федерация
E-mail: isokuroff@mail.ru
https://orcid.org/0000-0001-9886-3602

Рехвиашвили Серго Шотович – д-р физ.-мат. наук; зав. отд., Институт прикладной математики и автоматизации автоматизации, Кабардино-Балкарский научный центр Российской академии наук, Нальчик, Российская Федерация
E-mail: rsergo@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-1514-857X

ABOUT THE AUTHORS

Sokurov, Aslan A. – Cand. Sc. (Physics and Mathematics); Research Officer, Institute of Applied Mathematics and Automation, Kabardin-Balkar Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Nalchik, Russian Federation
E-mail: isokuroff@mail.ru
https://orcid.org/0000-0001-9886-3602

Rekhviashvili, Sergo Sh. – Dr. Sci. (Physics and Mathematics); Head of the Division, Institute of Applied Mathematics and Automation, Kabardin-Balkar Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Nalchik, Russian Federation
E-mail: rsergo@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-1514-857X

Поступила в редакцию 05.06.2026
После доработки 02.07.2026
Принята к публикации 02.07.2026