

[7] Скрипов В.П., Синицин Е.И., Павлов Г.В. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. Справочник. М., Атомиздат, 1980, с. 208.

Всесоюзный электротехнический институт им. В.И. Ленина

Поступило в Редакцию
1 октября 1987 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 2

26 января 1988 г.

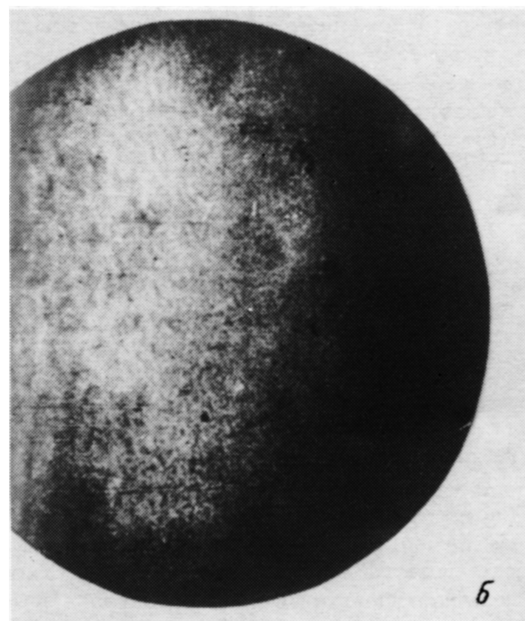
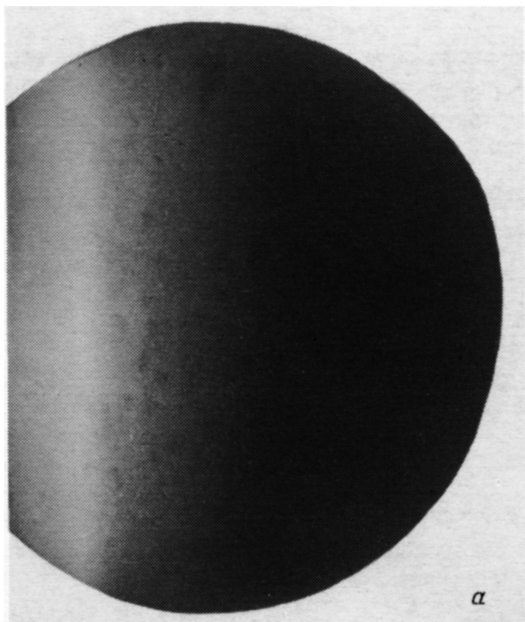
СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЙ СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ РАСТВОРАХ

Ф.В. Бункин, В.И. Подгаецкий,
В.Н. Семи́н

В последнее время получили широкое развитие оптотермодинамические методы исследования однокомпонентных жидкостей с целью определения их уравнения состояния, особенностей в поведении различных термодинамических переменных, диагностики критических параметров [1]. Возможности метода могут быть значительно расширены при исследовании многокомпонентных систем. В данной работе представлены результаты по наблюдению светоиндуцированного спиноподобного распада (СР) в растворах с нижней критической точкой расслоения, а также светоиндуцированной критической опалесценции (СКО) на ранних стадиях СР.

Исследование проводилось на водном растворе бутилцеллозольва (БЦ) критической концентрации $C_{кр} = 30.14$ масс. % БЦ, предварительно термостатируемом в гомогенном состоянии при температуре $T_0 < T_{кр} = 48.3$ °С. В качестве источника оптического излучения в эксперименте использовалась трубчатая ксеноновая импульсная лампа, которая за время вспышки $t_0 = 2$ мс обеспечивала плотность энергии падающего на раствор излучения $\omega_0 = 16$ Дж/см². Спектрально усредненный коэффициент его поглощения составлял $k_0 = 60$ см⁻¹ за счет введения в систему $6 \cdot 10^{-2}$ масс. % фильтрующего УФ-излучение лампы бензофенонового красителя. Регистрация светоиндуцированных явлений в пристеночной освещаемой области раствора производилась под прямым углом с помощью проекционного микроскопа, совмещенного со скоростным фоторегистратором, при длительности экспонирования каждого кадра ~ 80 мкс.

Оптотермодинамический перевод раствора через нижнюю критическую температуру расслоения в результате объемного энерговыделения в светопоглощающем слое приводил к созданию в нем состояния абсолютной термодинамической неустойчивости относительно его существования в первоначальной гомогенной фазе. Релаксация такой системы в устойчивое состояние происходила посредством спиноподобного распада раствора с образованием микрогетерофазных неоднородностей концентрации и последующим расслоением [2].



0 0.2 0.4 $x, \text{мм}$

Рис. 1. а) Слой СКО в растворе: $\omega(t) = 15.6 \text{ Дж/см}^2$, $\Delta T_{кр} = 19.2 \text{ }^\circ\text{C}$. б) Зернисто-ячеистая структура расслаивающегося раствора на поздней стадии процесса СР: $\omega(t) = 15.6 \text{ Дж/см}^2$, $\Delta T_{кр} = 2.8 \text{ }^\circ\text{C}$.

Объемный рост новой фазы при этом сопровождался появлением неоднородностей показателя преломления среды, что вызывало усиление рассеяния действующего на раствор излучения и появления опалесценции вблизи $T_{кр}$, т.е. СКО.

Наблюдаемая в эксперименте СКО носила динамический характер, являющийся следствием непрерывного подвода тепла и бугеровского поглощения излучения, когда условие достижения $T_{кр}$ в различных областях раствора имеет пространственно-временную взаимосвязь, описываемую уравнением баланса энергии

$$\Delta H_{кр} = \rho c_p \Delta T_{кр} = k_0 \eta \omega(t) \exp(-k_0 x_0), \quad (1)$$

где $\Delta H_{кр}$ - энтальпия, необходимая для нагрева системы на $\Delta T_{кр} = (T_{кр} - T_0)$, ρ - плотность, c_p - удельная теплоемкость раствора, $\eta = 0.15$ - спектральный КПД лампы в диапазоне фильтрации излучения, x_0 - глубина местоположения слоя СКО, где в момент времени t температура раствора достигает величины $T_{кр}$. При $x = x_0$ интенсивность рассеяния света I_p достигает максимального значения (рис. 1,а), в то время как при $x < x_0$ I_p ослабевает, а при $x > x_0$ $I_p \sim 0$. При сильном светоиндуцированном градиенте температуры в объеме раствора СКО наблюдается в узком рассеивающем слое, расположенном в плоскости, перпендикулярной направлению распространения света, и смещающимся с ростом t от места входа излучения в раствор ($x = 0$) вглубь кюветы (рис. 2). Его движение описывается выражением

$$x_0(t) = \frac{1}{k} \ln \frac{k_0 \eta \omega(t)}{\Delta H_{кр}}, \quad (2)$$

являющимся следствием выражения (1), где $k = k_0 + k_p$, а k_p - нелинейный коэффициент экстинкции, связанный с потерями излучения при рассеянии в области $x < x_0$. Движение слоя СКО позволяет диагностировать местоположение слоя раствора с температурой, равной $T_{кр}$, и визуализировать таким образом процесс распространения тепла.

На поздних стадиях СР в результате коалесценции одноименных микрогетерофазных неоднородностей наблюдается образование мелкокомасштабных (до 5 мкм) зерен каждой из фаз (рис. 1,б), которые группируются в более крупномасштабные (до 100 мкм) агрегации. Такая многоярусная самоорганизация расслаивающихся фаз приводит к созданию зернисто-ячеистой структуры (рис. 1,б), характерной для процесса СР и ранее наблюдавшейся при закалке в твердых сплавах и при ликвации в стеклах [2]. Такую структуру впервые удалось получить в жидком растворе благодаря использованию в эксперименте оптотермодинамического метода, который позволяет перевести систему достаточно глубоко за $T_{кр}$ в лабильную область с тем, чтобы такая структура образовалась в относительно макроскопических размерах и достаточно быстро, так, что она, образовавшись, не успела разрушиться в поле тяжести.

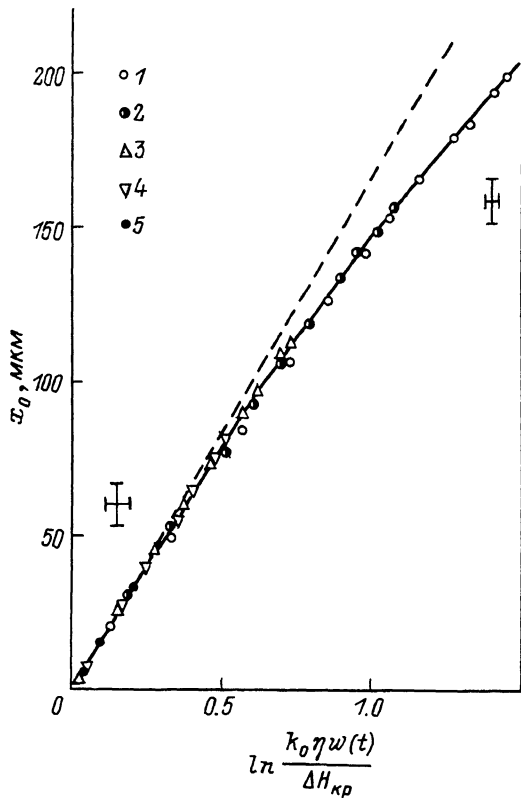


Рис. 2. Смещение слоя СКО x_0 под действием излучения при различных $\Delta T_{кр}$, равных: 7.6 (1), 11.1 (2), 15.4 (3), 19.2 (4), 26.4 °С (5). Пунктиром отложена зависимость (2) при $K = K_0$.

Рассматриваемое явление может быть использовано для быстрого срыва химических реакций, протекающих в среде расслаивающегося раствора, за счет диспергирования его компонентов при СР и избирательной растворимости реагентов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Бункин Ф.В., Трибельский М.И. – УФН, 1980, т. 130, № 2, с. 194–239.
- [2] Скрипов В.П., Скрипов А.В. – УФН, 1979, т. 128, № 2, с. 193–321.

Институт общей физики
АН СССР, Москва

Поступило в Редакцию
29 сентября 1987 г.