

ИЗМЕРЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПОДВИЖНОСТИ В РАССЛАИВАЮЩЕМСЯ ЖИДКОМ РАСТВОРЕ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Ф.В.Бункин, М.А.Давыдов, Н.П.Китаев, Г.А.Ляхов, Ю.П.Свирко,
К.Ф.Шутилов, Т.А.Шмаонов*

Впервые наблюдался эффект концентрационной нелинейной рефракции света в бинарном жидком растворе (нитрометан – *n*-амиловый спирт). По результатам эксперимента оценены – независимо от других кинетических параметров – пределы изменения макроскопической подвижности.

1. Кинетику бинарных растворов в линейном приближении Онзагера определяет (вместе с коэффициентами теплопроводности и термодиффузии) коэффициент кинетической подвижности L , связывающий массовый поток с градиентом химического потенциала μ . Величина L до сих пор непосредственно не измерена (точнее говоря, не измерена вне комбинации с каким-либо другим критическим параметром) ни в одном растворе. Простой анализ уравнения диффузии показывает, что это измерение возможно лишь при включении интенсивных внешних воздействий; имеются предложения использовать для этой цели мощные световые ¹ либо звуковые ² пучки. Реализация предложенного в ¹ метода эксперимен-

тального определения величины L по параметрам концентрационного самовоздействия света описывается ниже.

2. В эксперименте, поставленном по схеме рис. 1, излучение рубинового лазера PL (одно-модовый режим свободной генерации; энергия импульса $E = 0,7$ Дж при длительности $\tau = 1$ мс) фокусировалось линзой L в кювету K с критической смесью нитрометана (0,61 мольных доли) и n -амилового спирта. По измерениям в двух плоскостях \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 ширины поперечного распределения интенсивности фиксировалось изменение рефракции светового пучка в зависимости от температуры раствора и плотности энергии падающего пучка. Кювета была помещена в ячейку электронного термостата; точность термостабилизации в диапазоне от 27 до 48°C (критическая температура расслоения $T_K = 26,7^\circ\text{C}$) составляла $\pm 10^{-3}$. Для измерений температуры и дополнительного контроля термостабилизации было использовано градуированное с точностью $\pm 10^{-4}$ термосопротивление. Изменение плотности энергии падающего пучка осуществлялось подбором светофильтров и линз. Результаты измерения величины $\theta = (2a_3)^{-1} (2a_3 - \text{ширина пучка по половинному уровню интенсивности})$ в плоскости \mathcal{E}_1 представлены на рис. 2. Штриховые горизонталы на нем отмечают значения θ в слабом поле (линейная дифракционная расходимость). Вдали от критической точки ($T > 33^\circ\text{C}$) нелинейность отодвигает фокус от входной грани кюветы. Здесь действует тепловая дефокусирующая линза; степень нелинейной дефокусировки падает с приближением к T_K в основном из-за роста теплоемкости C_p . Одновременно с этим увеличивается вклад всегда фокусирующего нелинейного концентрационного механизма¹. При $T < 33^\circ\text{C}$ наблюдается собственно концентрационная самофокусировка, усиливающаяся при $T \rightarrow T_K$ из-за роста L . Наклон $\theta(T)$ увеличивается при больших интенсивностях; ход кривых изменяется при варьировании фокусного расстояния линзы L — это указывает именно на концентрационный механизм эффекта (нелинейная фокусная длина пропорциональна плотности энергии W в импульсе, в то время как у тепловой линзы определяющим параметром служит полная энергия).

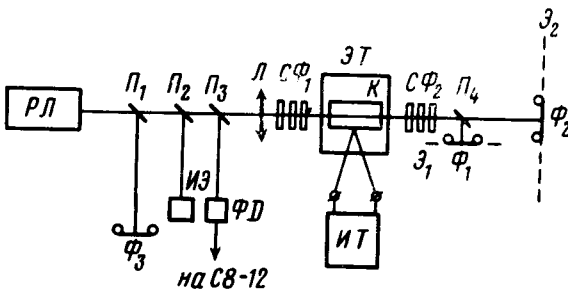


Рис. 1. Экспериментальная установка: PL — рубиновый лазер, P_{1-4} — делительные пластины, Φ_{1-3} — фотоаппараты, $ИЭ$ — измеритель энергии, $ФД$ — фотодиод ЛФД-2, L — линза, $СФ_{1-2}$ — светофильтры, $ЭТ$ — электронный термостат, K — кювета с раствором, $ИТ$ — измеритель температуры

Рис. 2. Температурная зависимость обратной ширины пучка в плоскости \mathcal{E}_1 . Фокусное расстояние линзы $F = 100$ см (а), 50 см (б). Энергия лазерного импульса $E = 0,7$ Дж (\square); 0,4 Дж (\triangle); 0,28 Дж (\circ)

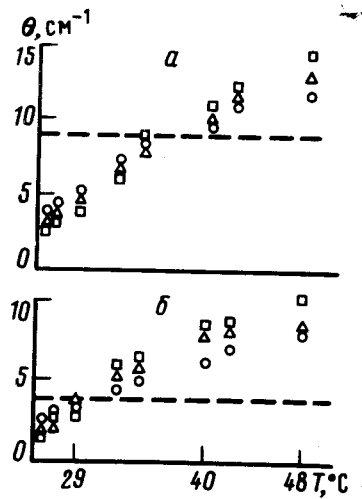


Рис. 2

3. Экспериментальные результаты были обработаны с помощью теории концентрационной самофокусировки¹ в известном безабберационном приближении³; в этом же приближении был проведен учет тепловой дофокусировки. Более того, учитывая медленность обоих этих процессов, $\tau_c > \tau_T > \tau$ (время установления концентрационной нелинейности $\tau_c \sim a^2/D \sim 10^2$ с, D — коэффициент диффузии, $\tau_T \sim a^2/\chi \sim 10$ с, χ — коэффициент тем-

пературопроводности, a — радиус пучка в плоскости линзы), мы принимали в расчете дельтаобразную форму импульса. Единственным параметром, описывающим рефракцию, служила разность

$$\alpha = (E/E_T) - (W/W_c). \quad (1)$$

Здесь E_T и W_c — параметры, характеризующие тепловой и концентрационный механизмы нелинейности:

$$E_T = nrc_p \lambda^2 / 8\pi\delta \left| \partial n / \partial T \right|, \quad W_c = cn\rho^2 \lambda^2 / 8\pi L (\partial n / \partial c)^2, \quad (2)$$

n — показатель преломления раствора, ρ — плотность, λ — длина волны, δ — коэффициент поглощения. Сопоставление данных $\alpha(T, E)$ при двух значениях a (линзы с фокусным расстоянием $F = 50$ и 100 см) позволило найти в отдельности $E_T(T)$ и $W_c(T)$. "Тепловая энергия" E_T монотонно увеличивается от 0,02 Дж ($T = 48^\circ\text{C}$) до 0,03 Дж ($T = 27,5^\circ\text{C}$). Соответствующие значения W_c уменьшаются от 10,0 до 4,6 Дж · см⁻², что согласуется с общей тенденцией к увеличению L при $T \rightarrow T_K$.

4. Данные о параметрах (даже некритических) исследованного раствора неполны (см. ⁴); подставляя в ² рассчитанные в самой грубой аддитивной модели значения $n = 1,39$, $\rho = 1,01$ г · см⁻³, $\partial n / \partial c = 0,02$ (эта величина может быть и порядка единицы, соответственно оценка L окажется существенно завышенной), получаем $L = (1,4 \div 0,6) \cdot 10^{-4}$ г · с · см⁻³ в указанном диапазоне температур. Это гораздо больше, чем подвижность в идеальных растворах: $L_n \sim 10^{-12}$ г · с · см⁻³; последняя оценка строго верна, однако, только для растворов изотопов и дает лишь нижнюю границу L . Наша экспериментальная оценка L , требующая, разумеется, уточнения (необходимо параллельное измерение некритических параметров, входящих в ², а также расширение статистики оптических измерений), показывает, что величина L в расслаивающихся растворах даже в некритических условиях (напомним, что $L \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow T_K$) может быть намного больше идеальной асимптотики.

Литература

1. Бункин Ф.В., Ляхов Г.А., Шипилов К.Ф., Шмаонов Т.А. Письма в ЖЭТФ, 1982, 35, 251.
2. Бункин Ф.В., Ляхов Г.А., Шуман О.Б. Письма в ЖТФ, 1982, 8, 1048.
3. Ахманов С.А., Сухоруков А.П., Хохлов Р.В. УФН, 1967, 93, 19.
4. Вайсбергер А. и др. Органические растворители. М.: ИИЛ, 1958.