

## ЛАЗЕРНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ РАСТВОРОВ

*С.А.Визнюк, П.П.Пашинин, А.М.Прохоров, С.Ф.Растопов,  
В.Н.Семин, А.Т.Суходольский*

Обнаружен эффект оптотермического разделения бинарных растворов с нижней критической температурой расслоения в лазерном пучке. Дана интерпретация эффекта основанная на дрейфе частиц дисперсной фазы, из-за градиентов поверхностного натяжения на границах раздела фаз.

В последние годы все больший интерес вызывают исследования поверхностных явлений в дисперсных системах. Бинарные жидкие растворы с нижней критической точкой расслоения представляют собой пример систем в которых диспергирование и связанное с ним образование развитой поверхности раздела фаз осуществляется путем фазового перехода при нагреве<sup>1</sup>.

В данной работе представлены результаты экспериментов по первому наблюдению эффекта оптотермического разделения расслаивающихся растворов при лазерном нагреве, которое сопровождается изменением коэффициента поглощения смеси при пространственном переносе ее компонент в зоне действия лазерного излучения. Дана интерпретация эффекта, основанная на светокапиллярном дрейфе частиц, вызванном градиентами поверхностного натяжения на границах раздела фаз.

В эксперименте использовалось излучение аргонового лазера с мощностью  $\sim 1$  Вт. В качестве расслаивающегося раствора использовался бинарный раствор воды и бутилцеллозола (БЦ) имеющей нижнюю критическую точку расслоения  $48,3^\circ\text{C}$ . Концентрация БЦ составляла 30,14 мас.%, что соответствовало критической концентрации. В раствор также вводился органический краситель с сильной полосой поглощения, который хорошо растворим в БЦ и практически нерастворим в воде. Концентрация красителя составляла  $\sim 10^{-4}$  мас.%

Для исследования динамики лазерно-индуцированного расслоения и связанного с ним эффекта разделения, с помощью фотодиодов регистрировались временные зависимости интенсивности зондирующего излучения с момента включения нагревающего лазерного излучения по схемам представленным на рис. 1 (а, б).

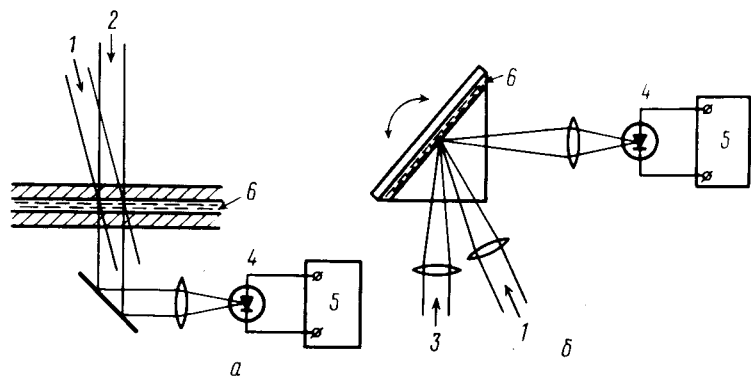


Рис. 1

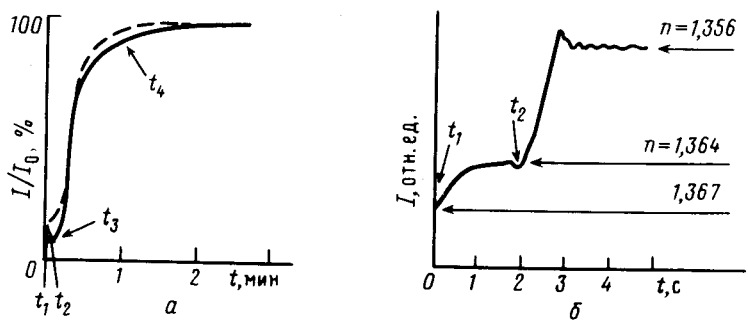


Рис. 2

Рис. 1. Схема эксперимента: а – исследование динамики просветления раствора, б – рефрактометрические исследования – 1 и 2 – пучок накачки и пробный пучок аргонового лазера, 3 – пробное излучение HeNe-лазера, 4 – фотодиод, 5 – самописец, 6 – расслаивающийся раствор

Рис. 2. а – Временная зависимость интенсивности пробного пучка в эксперименте (рис. 1, а) – сплошная линия. Пунктир-кривая – зависимость, полученная в результате расчета, при  $\alpha = 5 \cdot 10^{-11}$  и  $h_1 = 10^{-4}$  б – временная зависимость интенсивности отраженного пучка в эксперименте (рис. 1, б). Справа – измеренные показатели преломления жидкости

На рис. 2, а представлена полученная временная зависимость интенсивности зондирующего излучения (10 мВт,  $\lambda = 0,5145$  мкм), прошедшего через слой жидкости толщиной 0,2 мм. В момент времени ( $t_1$ ) открывалось излучение накачки, нагревающее жидкость, которая при комнатной температуре представляет собой гомогенный раствор. Время ( $t_2$ ) соответствует

началу расслоения и резкому падению интенсивности зондирующего излучения за счет критической опалесценции. В период времени  $(t_3) - (t_4)$  в рамках расслоенной системы интенсивность прошедшего света растет за счет того, что жидкость разделяется на прозрачную фазу в центре пучка и область с повышенной концентрацией красителя на его периферии.

На рис. 2, б представлена зависимость интенсивности отраженного излучения от границы раздела стекло/жидкость полученная по схеме представленной на рис. 1, б. Здесь изменение интенсивности отраженного света происходит за счет изменения показателя преломления жидкости, которая при нагреве стремится к значению показателя преломления воды. Это показывает, на то, что при разделении в центре собирается вода (с примесью БЦ).

В основу интерпретации и приведенного далее расчета положены следующие факты: 1) в бинарных растворах с нижней точкой расслоения повышение температуры приводит к увеличению поверхностного натяжения на границе раздела фаз <sup>2</sup>, 2) градиент температуры приводит к градиенту поверхностного натяжения и массопереносу вблизи поверхности раздела за счет эффекта Марангони <sup>3</sup>.

Рассмотрим динамику массопереноса в зоне лазерного нагрева после фазового перехода. Для описания эффекта разделения на начальной стадии процесса можно воспользоваться выражением для скорости движения частицы дисперсной фазы (фаза 1) радиуса  $R$  за счет светодиффузии <sup>4</sup>:

$$u_{\phi} = - \frac{2\Delta\sigma}{3(3\eta_1 + 2\eta_2)} = - \frac{4R \frac{d\sigma}{dr}}{3(3\eta_1 + 2\eta_2)}, \quad (1)$$

где  $d\sigma/dr$  — градиент поверхностного натяжения,  $\eta_1, \eta_2$  — динамическая вязкость дисперсной фазы и дисперсной среды (фаза 2) соответственно. Выражение (1) получено для случая малой объемной доли  $V_1$  фазы 1. Но в процессе разделения  $V_1$  растет и при  $V_1 \sim 74\%$ , что соответствует системе плотно упакованных шаров формула (1) становится неприменимой. Для описания процесса разделения в этом случае рассмотрим модель плотно упакованной фазы 1 в виде отдельных замкнутых объемов со средним размером  $h_1$ , разделенных незамкнутыми промежутками фазы 2 со средним размером  $h_2 \ll h_1$ . Движение жидкости в фазах 1 и 2 подчиняется уравнениям движения, записанным в приближениях капиллярной гидродинамики <sup>5</sup> (полагаем, что движение происходит только вдоль координаты  $r$ ):

$$\eta_1 \frac{\partial^2 v_1}{\partial z^2} = \frac{\partial p}{\partial r}, \quad \eta_2 \frac{\partial^2 v_2}{\partial z^2} = \frac{\partial p}{\partial r} \quad (2)$$

с граничными условиями  $v_1|_{z=0} = v_2|_{z=0}, v_1|_{z=-h_1} = v_1|_{z=0}, v_2|_{z=h_2} = v_2|_{z=0}$ ,

$$\frac{d\sigma}{dr} = \eta_1 \left. \frac{\partial v_1}{\partial z} \right|_{z=0} - \eta_2 \left. \frac{\partial v_2}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (3)$$

и уравнениям непрерывности для всей смеси

$$\int_{-h_1}^0 v_1 dz + \int_0^{h_2} v_2 dz = 0 \quad (4)$$

и фазы 1, отражающее ее замкнутость

$$\int_{-h_1}^0 v_1 dz = u_{\text{д}} h_1, \quad (5)$$

где  $u_{\text{д}}$  — скорость дрейфа частицы фазы 1 как целого.

Решая уравнения (2), (4), (5) с учетом (3) получаем выражение для  $u_{\text{д}}$ :

$$u_{\text{д}} = \frac{h_2 \frac{d\sigma}{dr}}{6(h_1 + h_2)^2} \left( \frac{h_2^2}{\eta_2} - \frac{h_1^2}{\eta_1} \right).$$

Поскольку при выводе этой формулы мы действовали в рамках указанной выше модели т. е. при  $V_2 \ll V_1$ , то можно пренебречь слагаемым  $h_2^2/\eta_2$  по сравнению с  $h_1/\eta_1$ , и, таким образом, получить:

$$u_{\text{д}} = - \frac{h_2 \frac{d\sigma}{dr}}{6\eta_1} \quad (6)$$

Заметим, скорость движения частиц при светодифракции (1) и скорость дрейфа фазы из (6) совпадают с точностью до коэффициента порядка единицы.

Так как скорость движения фазы 1 определяет скорость роста прозрачной области в центре пучка, то можно воспользоваться (6) для расчета временной зависимости радиуса  $r$  этой области и следовательно интенсивности прошедшего пробного пучка согласно выражению  $I \sim 1 - \exp(-r^2/r_0^2)$ , где  $r_0$  — радиус пробного пучка. Расчетная кривая представлена пунктиром на рис. 2, а, в которой в качестве независимых параметров подбирались:  $h_2$  и коэффициент  $\alpha$  в зависимости  $\sigma$  от температуры, которую мы аппроксимируем вблизи критической точки выражением  $\sigma = \alpha(T - T_{\text{кр}})^2$ .

Анализ экспериментальных результатов и проведенного расчета позволяет сделать вывод о том, какая из фаз, в общем случае, в расслаивающихся растворах должна собираться в лазерном пучке. В системах с нижней критической точкой расслоения в центр собирается вещество дисперсной среды и наоборот, в системах с верхней критической точкой в центре собирается вещество дисперсной фазы.

### Литература

1. Phase Transitions Processes, Ed. Levy M., N.Y. London, 1982.
2. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия, М.: изд. МГУ, 1982 г., стр. 83.
3. Marangoni C.G.M. Ann. Phys., 1871, 143, 337.
4. Суходольский А.Т. Известия АН СССР, сер. физическая, 1986. 50, 1091.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Учебное пособие. том 6. Гидродинамика, М.: Наука, 1986 г.