

КЛАСТЕРНОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ПЕРВОГО РОДА В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ

С.Ф.Растопов, А.Т.Суходольский

Обнаружен эффект упорядочивания во времени процесса вскипания бинарных жидкоких растворов при его инициировании непрерывным лазерным излучением. Эффект интерпретируется на основе нового кластерного механизма образования зародышей новой фазы в перегретой ассоциированной жидкости.

Известны два основных механизма образования зародышей новой фазы при фазовых переходах первого рода (кавитации) в жидкостях:

- 1) гомогенный, наблюдаемый в чистых жидкостях, который описывается флуктуационными механизмами зародышеобразования;
- 2) гетерогенный, обусловленный неоднородностями нагреваемой поверхности, наличием примесей и т. п.^{1, 2}.

В данной работе описаны эксперименты по исследованию процессов термокавитации при лазерно-индуцированных фазовых переходах в бинарных растворах, начатые ранее в³. Обнаружен эффект упорядочивания вскипания под действием непрерывного лазерного излучения при переходе от однокомпонентной жидкости к бинарному раствору. Показано, что эффект можно объяснить кластерным механизмом образования зародышей в бинарных растворах, когда центрами нуклеации служат кластеры, обогащенные летучей компонентой раствора, а фазовый переход начинается тогда, когда размер критического зародыша, определяемый в однородном растворе с концентрацией, соответствующей мольной доле компонент в кластере, становится меньше размера кластера.

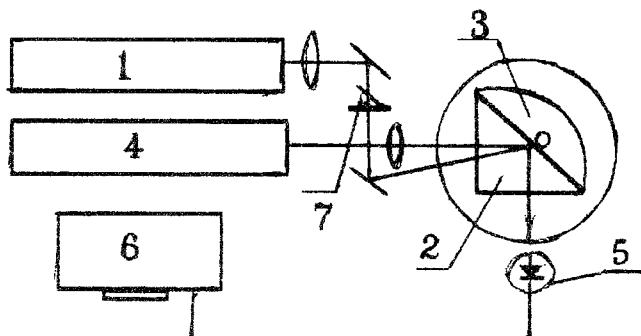


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

Кавитация инициировалась излучением непрерывного аргонового лазера (1) (рис. 1) мощностью до 1 Вт, которое фокусировалось линзой ($f = 15$ см) на большую грань призмы (2), которая служила стенкой кюветы с исследуемым раствором (3). Рост температуры и момент появления зародыша измерялся по интенсивности отраженного вблизи угла полного внутреннего отражения⁴ излучения Не–Не-лазера (4), которое фокусировалось ($f = 4$ см) в область нагрева. Сигнал с фотодиода (5) посыпался на запоминающий осциллограф (6) (С8-9). Однократное включение лазера, необходимое для измерения нестабильности момента появления критического зародыша и достигаемой при этом температуры перегрева, осуществлялось оптическим затвором (7). Исследовались растворы воды с этанолом, в которые в качестве теплового сенсибилизатора вводился краситель родамин Ж до достижения величины коэффициента поглощения порядка 200 см^{-1} . Краситель мало влиял на

наблюдаемый эффект, что было проверено в контрольных опытах по возбуждению термокавитации в чистых растворах с помощью CO_2 -лазера.

На рис. 2 представлены осцилограммы, иллюстрирующие наблюдаемый эффект упорядочивания термокавитации в бинарном растворе. Рост интенсивности отраженного света обусловлен ростом температуры, а крутой спад на осцилограмме – точка фазового перехода. Отчетливо видно, что при добавлении всего 5% этанола термокавитация переходит из стохастического в регулярный периодический режим. Началу фазового перехода в объеме жидкости соответствует наличие в нагреваемом объеме хотя бы одного зародыша с размером, большим критического. Поэтому статистика вскипания определяется распределением зародышей новой фазы по размерам.

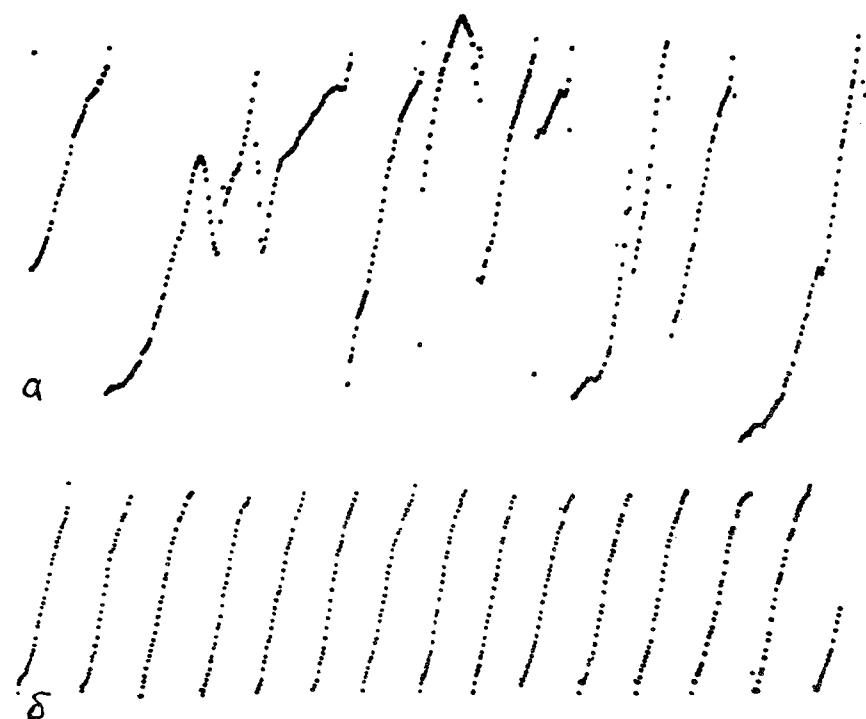


Рис. 2. Зависимость интенсивности пробного пучка, отраженного от границы раздела в области фазового перехода при возбуждении термокавитации в режиме непрерывного нагрева для однокомпонентной воды (а) и 5%-ного раствора этанола (б). Сплошная линия внизу – уровень интенсивности отраженного пучка при комнатной температуре жидкости

Для того, чтобы исключить влияние предыдущего процесса вскипания на последующий статистика появления первого критического зародыша в нагреваемом объеме измерялась в режиме однократного включения лазера с помощью затвора (7). На рис. 3а представлена экспериментально измеренная зависимость вероятности появления первого критического зародыша от температуры для воды и 5% раствора этанола в воде. Зависимость измерялась по временному интервалу t_f между включением оптического затвора и началом фазового перехода. Проводилась серия из 50 измерений с интервалом 1 мин, результаты которых усреднялись и нормировались. Температура фазового перехода T определялась по времени нагрева t и полученной из независимых рафрактометрических измерений функции $T(t)$.

Следует отметить, что наблюдаемый в режиме непрерывного нагрева (рис. 2 б) эффект упорядочивания определяется более крутым ходом зависимости вероятности зародышебразования при непрерывном росте температуры в случае бинарного раствора по сравнению с

однокомпонентной жидкостью (рис. 3 α). Сравнивая рис. 2 δ и 3 α следует обратить внимание на то, что в периодическом режиме упорядочивание во времени носит более ярко выраженный характер. Это объясняется тем, что стабилизация температуры вскипания в бинарном растворе приводит к стабилизации размера образующейся паровой полости, что приводит в свою очередь к стабилизации температуры жидкости к началу следующего цикла нагрева. Стабилизация начальной температуры отсутствует при термокавитации в однокомпонентной жидкости, что видно из рис. 2 α .

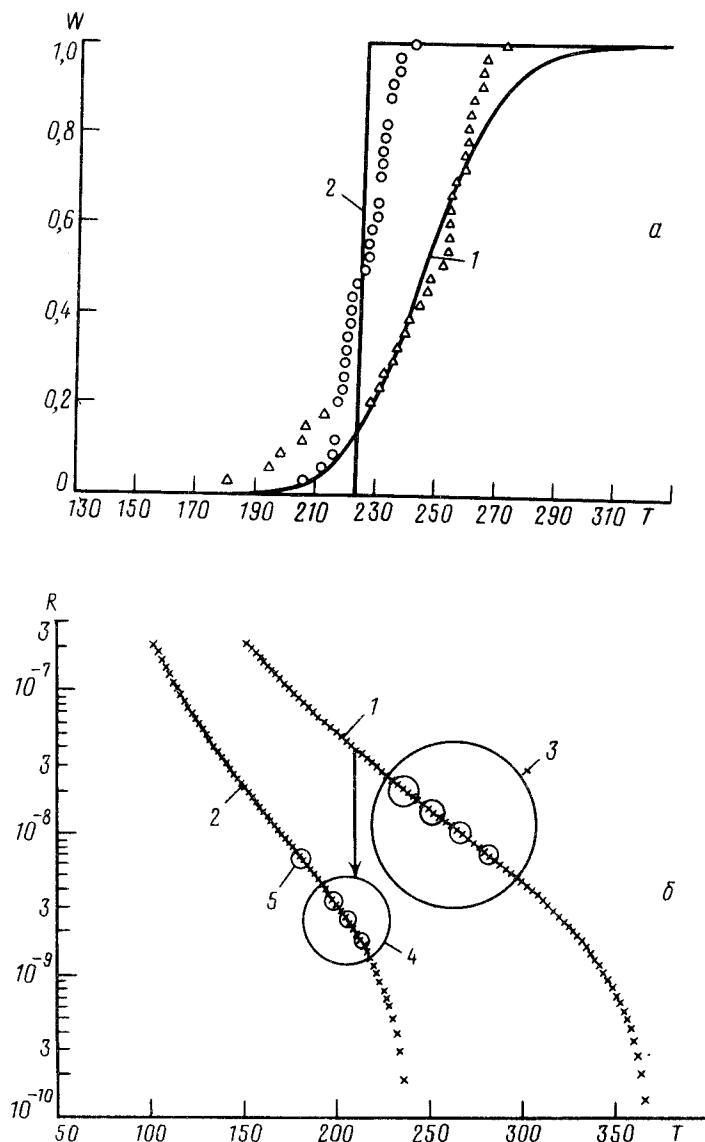


Рис. 3. α – Вероятность появления первого критического зародыша в нагреваемом объеме, рассчитанная из выражения (3) для воды (кривая 1) и 5%-ного раствора этилового спирта (2) Δ и \circ – соответствующие вероятности измеренные экспериментально в режиме однократного включения лазера накачки.; β – зависимость размеров критических зародышей от температуры для однокомпонентных этанола и воды

Для того чтобы объяснить особенности наблюдаемого эффекта нами предложен новый – кластерный механизм возникновения критического зародыша новой паровой фазы в объеме бинарной жидкости. Интерпретация основывается на том, что одноатомные спирты и их

водные растворы относятся к так называемым ассоциированным жидкостям, склонным к образованию кластеров ⁵.

Рассмотрим бинарный раствор с объемной концентрацией летучей компоненты $C = v_1/(v_1 + v_2)$, где v_1 и v_2 – объем летучей и малолетучей компонент. Более летучая компонента ассоциирована в N кластеров с соотношением компонент, отличающимся от среднего по объему, причем концентрация летучей компоненты в кластере $C_k > C$. Основу предлагаемого механизма образования зародыша составляет тот факт, что если бы весь раствор был однородным и имел концентрацию C_k , то ему соответствовал бы критический зародыш определенного объема $v_k(T)$, содержащий в себе количество вещества $m_k(T) = \rho_k v_k(T)$. Поэтому, если в ассоциированном растворе масса i -го кластера m_i меньше этой величины, то масса кластера, обогащенного летучей компонентой, недостаточна для образования критического зародыша. Условие начала фазового перехода записывается в этом случае как $m_i > m_k(T)$. Покажем, что для интерпретации экспериментов, в области малых концентраций летучей компоненты достаточно предположить наличие кластеров, обусловленных флуктуацией концентрации раствора, распределение которых по размерам можно найти из формулы Смолуховского ⁶. Нетрудно показать, что в этом случае, в сосуде объемом V число кластеров N с объемом $v_i = 4/3 \pi R_k(T_i)^3$, доля спирта в которых равна 100 % подчиняется распределению

$$N(v_i) = \frac{V}{v} \bar{n}^n \exp(-\bar{n}), \quad (1)$$

где $n = v_i/v_s$ – число молекул этанола с объемом v_s в кластере с критическим объемом v_k , $\bar{n} = C v_i/v_s$ – взятое по всему объему сосуда среднее число молекул этанола приходящееся на тот же объем, $R_k(T_i)$ – радиус критического зародыша, рассчитываемый для чистого этанола. Здесь и далее $i = 1, 2, 3 \dots L$, номер дискретного шага по рассматриваемой шкале температур, разбитой на L интервалов. Вероятность P_i того, что в области лазерного нагрева, имеющей объем v_0 окажется хотя бы одна частица массы m_i описывается зависимостью, которая следует из распределения Пуассона ⁷:

$$P(v_i) = 1 - \exp(-\alpha(v_i)), \quad (2)$$

здесь $\alpha = N(v_i) v_0 / V$. Если температура T_i нарастает во времени линейно, то вероятность W_i того, что за отрезок времени t_i , когда температура в нагреваемом объеме v_0 достигнет T_i появится хотя бы один критический зародыш будет определяться вероятностью появления в v_0 хотя бы одного кластера с массой $m_i > m_k(T)$. Поэтому, переходя к суммированию вероятностей P_i из (2) по всем кластерам v_i , которые к моменту времени t_i имеют массу больше критической, получим функцию распределения $W(T_i)$, описываемую рекуррентной формулой

$$W(T_{i+1}) = W(T_i) + P(T_{i+1})(1 - W(T_i)). \quad (3)$$

На рис. 3а сплошными линиями представлены функции распределения W , полученные из (3) с учетом (2) и (1) для кластеров в 5 %-ном этанольном растворе (кривая 1) и кривая 2 для вероятности появления хотя бы одного критического зародыша в однокомпонентной воде с введенной дисперсией гетерогенных зародышей в виде

$$N(v_i^w) = c_1 \exp(-c_2 R_k^w(T_i)), \quad (5)$$

здесь v_i^w , R_k^w – объем и радиус критического зародыша для воды. Константы c_1 и c_2 (равные $1 \cdot 10^7$ и $1 \cdot 10^8$) подбирались из наилучшего совпадения экспериментальных и расчетных данных. Сравнивая расчетную вероятность появления критического зародыша с экспериментально измеренной для кластерного зародышебразования (кривая 2 на рис. 3а), следует обратить внимание на более пологий характер экспериментально измеренной зависимости. Это

связано, очевидно, с ролью гидродинамических флюктуаций конвективного потока вблизи стенки, что приводит к флюктуации зависимости $T(t)$.

Механизм кластерного зародышеобразования можно объяснить на представленных на рис. 3б зависимостях радиусов критических зародышей для однокомпонентных воды и этанола, рассчитанных из² с учетом температурной зависимости поверхностного натяжения $\sigma(T)$ ³ и давления насыщенных паров от температуры и радиуса критического зародыша. Для однокомпонентной воды повышение температуры соответствует движению в пространстве размеров⁴ критических зародышей вдоль кривой 1 (рис. 3б). Фазовый переход возникает, когда в нагреваемом объеме окажется зародыш с размером, равным критическому (область 3). В бинарном растворе, содержащем кластеры, кавитация возникает раньше, что отмечено переходом по стрелке вниз. Этот переход соответствует экспериментально измеренной температуре перегрева 220°C (см. рис. 3а). Он возникает за счет того, что при повышении температуры в бинарной смеси независимо происходит движение в пространстве размеров кластеров вдоль ветви 2, а фазовый переход начинается, когда размер кластера станет больше критического (область 4). При этом достижимая температура перегрева в малоконцентрированном спиртовом растворе становится практически критической для кластера, 100%-но обогащенного спиртом. Точка 5 на рис. 3б соответствует температуре фазового перехода при гомогенном зародышеобразовании, рассчитанной согласно теории Деринга–Фольмера¹⁰ для чистого этанола. Из рис. 3б видно, что область кластерного зародышеобразования (4) не совпадает с областью гомогенного (5) так и гетерогенного (3) зародышеобразования.

Следует заметить, что эффект упорядочивания наблюдался в диапазоне концентраций этанола 5–95%. Но для описания особенностей кластерного зародышеобразования во всем диапазоне концентраций необходимо учитывать как размер кластера так и мольную долю компонент в нем. Это можно будет сделать в случае измерения плотности вероятности появления критического зародыша при данной температуре во всем диапазоне концентраций. Тогда по контуру измеренной функции и ее отличию от гауссовой формы можно будет экспериментально измерить размер кластера и его состав. Таким образом, обнаруженный эффект и проведенные исследования позволяют надеяться на то, что наряду с другими методами диагностики¹¹ он может найти применение для исследования ассоциатов и комплексов в жидких растворах.

Авторы выражают благодарность П.П.Пашинину за поддержку работы и плодотворные дискуссии.

Литература

1. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972.
2. Несис Е.И. Кипение жидкостей. М.: Наука, 1973.
3. Растопов С.Ф., Суходольский А.Т. ДАН СССР, 1987, 295, 1104.
4. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1977.
5. Эрден-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976.
6. Эйнштейн А., Смолуховский М. Броуновское движение. М.: ОНТИ 1976.
7. Прохоров Ю.В., Розанов Ю.Ф. Теория вероятностей. Основные понятия. Предельные теоремы. Случайные процессы. Справочник. М.: Наука, 1987.
8. Теплофизические свойства веществ. Справочник под ред. Н.Б.Варгафтика М.–Л.: Гос. энергоиздат, 1956.
9. Зельдович Я.Б. ЖЭТФ, 1942, 12, 525.
10. Föllmer V. Kinetik der Phasenbildung, Dresden–Leipzig, 1939.
11. Исследования строения, теплового движения и свойств жидкостей, М.: из-во МГУ, 1986.

Поступила в редакцию

23 февраля 1990 г.

После переработки

19 апреля 1990 г.