

ЭФФЕКТ ВОЗВРАЩАЕМОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ СПИНОДАЛЬНОМ РАСПАДЕ ЖИДКОГО РАСТВОРА

А.В.Антонов, Н.Ф.Бункин, А.В.Краснослободцев, А.В.Лобеев, Г.А.Ляхов, А.И.Маляровский

*Институт общей физики РАН
117942 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 4 февраля 1993 г.

При переводе расслаивающегося раствора (2,4,6 – триметилпиридин + вода) в лабильную область в условиях замедленной конвекции обнаружены квазипериодические во времени изменения структуры спинодального распада. Показано, что такую неравновесность распада обеспечивает потоковый механизм пространственного разделения фаз.

Физический раствор может находиться в трех качественно различных состояниях¹, области реализации которых на фазовой диаграмме разграничены бинодалью и спинодалью. В лабильной области (внутри спинодали) коэффициент диффузии отрицателен, поэтому основное состояние пространственно неоднородно. Реализацию его (спинодальный распад) наблюдать трудно из-за конвекции; только определение положения спинодали на фазовой диаграмме вынуждает применять либо экстраполяционные методики², действующие лишь около критической точки T_c , либо нетривиальные способы быстрого изменения (светоиндуцированного³ или за счет интенсивного перемешивания⁴) параметров. Требования к скорости перевода в состояние распада ужесточаются с увеличением "глубины погружения" ΔT в лабильную область – в кювете с размером ~ 1 см раствор расслаивается при $\Delta T \sim 10^{-3}$ К за 15 мин, а при $\Delta T \sim 1$ К – в течение 1с. Скорость расплывания упорядоченной распадной структуры за счет конвективного противотока легкой и тяжелой фаз уменьшается с ростом вязкости раствора либо с уменьшением разности плотностей сопряженных фаз; это, однако, неуправляемые параметры.

Выходом служит использование тонкослойной вертикальной геометрии кюветы с исследуемым раствором. Конвекцию здесь замедляют силы поверхностного натяжения – время жизни структур спинодального распада увеличивается до десятков минут при $\Delta T \sim 1 \div 10$ К. При этом оказывается возможным, в дополнение к фиксации упорядоченной структуры (первое наблюдение ее⁵ проведено в сантиметровой кювете с раствором метанол+циклогексан), исследовать и кинетику распада. В частности, вывод о монотонной по времени динамике распада правомерен только в коротком временном интервале; с другой стороны, теория распада⁶ ограничена предположением о малости отклонений концентрации от равновесной. Нелинейная же кинетика (с учетом зависимости) может быть нетривиальной, как и в других системах самоорганизационного типа⁷.

Эксперимент по наблюдению спинодального распада проведен с водным раствором 2,4,6 – триметилпиридина (ТМП), входящего в биологически важный класс азинов (нуклеотиды ДНК и РНК, ряд витаминов и лекарственных

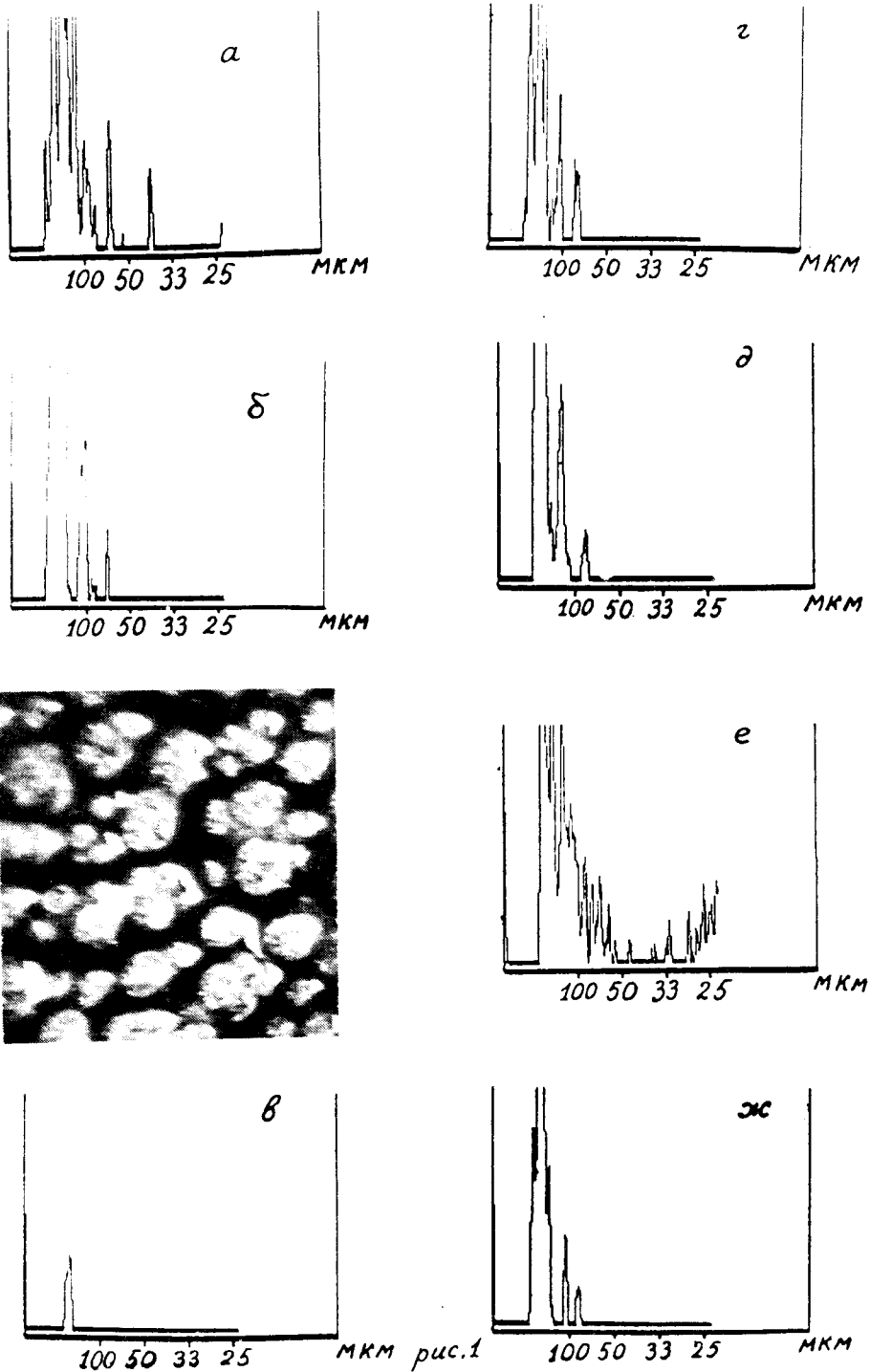


Рис.1. Динамика углового спектра рассеянного света при спиновальном распаде; время t от начала прогрева 1,5 мин (а), 2,8 мин (б), 2,9 мин (в), показана также соответствующая этому моменту времени микрофотограмма структуры распада; 3,5 мин (д), 6,2 мин (е), 12,8 мин (е), 16,1 мин (ж)

соединений). Физические свойства растворов ТМП определяет кинетика водородных связей N...H, обеспечивающих расслоение при повышении температуры (нижняя критическая точка $T_c = 5,7^\circ\text{C}$). Кинетику перемешивания раствора критической концентрации (97% мол. H_2O) в тонкой кювете (расстояние между окнами $d = 50\text{ мкм}$) определяла только диффузия, поэтому для глубокого захода в лабильную область (до $25\text{--}30^\circ\text{C}$) достаточным было использование обычного термостата. Время установления теплового равновесия в растворе составляло ~ 10 мин.

Экспериментальная установка включала одномодовый He-Ne лазер с плоскопараллельным пучком гауссова профиля (диаметр пятна, сформированного телескопом и "мягкой диафрагмой" составляет $\sim 1,5\text{ см}$), который просвечивал кювету с исследуемым раствором. Через собирающую линзу ($f = 4\text{ м}$ и диаметр апертуры $22,5\text{ см}$), захватывающую лучи, рассеянные и крупно-, и мелкомасштабными структурами, и маску, перекрывающую нулевой максимум, излучение попадало в телекамеру с диаметром апертуры 2 см . Отдельные участки кюветы с помощью микроскопа проецировались на вторую телекамеру для параллельного наблюдения динамики структур и углового спектра рассеяния на них. С помощью микроскопа мы наблюдали, что через 1 мин после включения термостата появляется движущийся поперек кюветы фронт волны спинодального распада, за фронтом видны мелкие ячеистые структуры с размером $1 - 10\text{ мкм}$, затем во всем поле наблюдения структуры укрупняются до 100 мкм ($t = 2,9$ мин, см. фото рис.1), наконец, эти 100 мкм ячейки объединяются в агрегаты $\sim 1\text{ см}$.

Сигналы спектра рассеяния с телекамеры после аналого-цифрового преобразователя обрабатывались компьютером; компьютер считывал яркость кадра вдоль выделенной телевизионной строки. Аналоговый сигнал записывался с временным интервалом 1 с либо 5 с в течение 20 мин. Размер рассеивающей структуры определялся заменой кюветы дифракционной решеткой с известным шагом; с учетом маски система обработки фиксировала структуры с размерами от 20 до 300 мкм .

Типичная серия полученных денситограмм углового спектра представляет следующую картину развития спинодального распада (рис.1). До момента времени $t \sim 1$ мин концентрация однородна; начало распада соответствует появлению рефлексов по всему полю телекамеры (рис.1а). С течением времени мелкие структуры исчезают и видны лишь рефлексы от структур размерами $300 - 60\text{ мкм}$ (рис.1б); далее структуры становятся столь крупными, что рефлекс от них перекрывается маской (рис.1в). Денситограммы, соответствующие большим временам, демонстрируют периодичность процесса: вновь появляются крупномасштабные структуры с размерами $50 - 300\text{ мкм}$ ($t = 3, 5$ и $12,8$ мин); затем ($t = 6, 2$ и $16,1$ мин) восстанавливается картина с тремя четко выраженными рефлексами.

Обработка массива из 240 либо 1200 денситограмм угловых спектров типа рис.1 представляет динамику интенсивности рассеяния света структурами заданных масштабов. Для структур размером 60 мкм (рис.2а) рост и спад интенсивности сменяют друг друга как в еще не установившемся тепловом режиме (моменты $t \approx 2$ и 5 мин соответствуют появлению тройки характерных рефлексов на рис.1), так и в режиме, стационарном по температуре: при $t \geq 10$ мин также имеют место рост, спад и выход на квазипостоянный уровень интенсивности (момент возврата к трехрефлексному спектру - $t \sim 16$ мин). Ка-

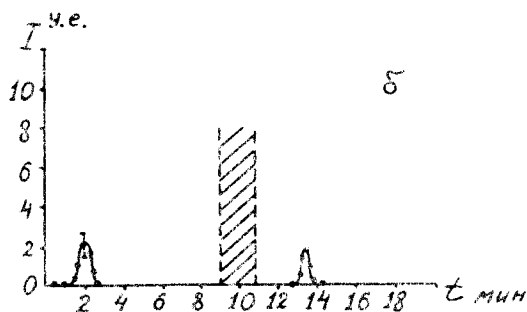
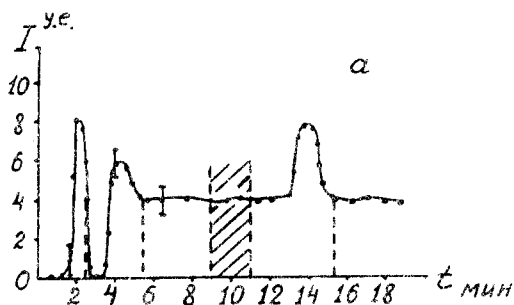


Рис.2. Временная зависимость интенсивности рефлекса от структуры фиксированного масштаба: 60 мкм (а), 30 мкм (б), штриховкой обозначен временной интервал, в который гарантированно попадает момент установления теплового равновесия

ественно аналогичный характер имеет динамика интенсивности рассеяния от структур с размером 30 мкм (рис.2б), в то же время квазипериод спиноподобного распада зависит от размера распадающейся структуры. Определенную роль здесь может играть конечная толщина слоя раствора в кювете (50 мкм). Существенный же вывод заключается в том, что, во-первых, динамика спектров практически не зависит от процесса установления теплового режима, во-вторых, спиноподобный распад явно демонстрирует известную в физике нелинейных систем "возвращаемость" (см. 7). Это именно нелинейный эффект, так как определяющими в распаде служат диффузионные, а не волновые процессы. Описание его требует обобщения теории 6, учитывающего зависимость параметров от концентрации.

Исходным для такого обобщения служит функционал свободной энергии

$$F = \int dV [f(u) + K(\text{grad}u)^2], \quad (1)$$

где u — концентрация одной из компонент смеси. Вариация (1), в отличие от макроскопически равновесных фазовых переходов, не дает сразу уравнение движения для параметра порядка: $V^{-1} \cdot \delta F / \delta u = \mu_1 - \mu_2$ — разность химических потенциалов двух компонент. Массовый поток $J_1 = -L \text{grad}(\mu_1 - \mu_2)$, где L — коэффициент подвижности, и условие неразрывности $\partial_t u = -\text{div} J_1$ приводит к диффузионному уравнению:

$$u_t = L\nabla^2(\partial f/\partial u - 2K\nabla^2 u). \quad (2)$$

Линеаризация, $f = -(a/2)u^2$, позволяет определить только границы области (u, T) спиноподального распада^{6,1}. Для исследования его кинетики необходим учет нелинейности f : $f(u) = -(a/2)u^2 + (b/3)u^3 + (d/4)u^4$, где $d > 0$, а единственный зависящий от температуры коэффициент $a = \alpha(T - T_c)/T_c$ изменяет знак в критической точке.

Стационарные ($u_t = 0$) решения (2) удается получить аналитически в одномерной модели ($\text{grad} u = u_x$). Их общий тип – периодический:

$$u_\infty = [u_2 - u_1 \text{msn}^2(k, \lambda x)]/[1 - \text{msn}^2(k, \lambda x)]. \quad (3)$$

Здесь $m = (u_3 - u_2)/(u_3 - u_1)$; $\lambda^2 = (d/8K)(u_4 - u_2)(u_3 - u_1)$; $\text{sn}(k, \lambda x)$ – эллиптический синус Якоби с модулем $k^2 = (u_3 - u_2)(u_4 - u_1)/[(u_4 - u_2)(u_3 - u_1)]$; u_i – пронумерованные в порядке возрастания корни потенциала $u_x^2 = K^{-1}f(u) + Au + B$; A и B – константы граничных условий. Пространственные колебания (3) концентрации происходят между значениями u_2 и u_3 с периодом $X = (2/\lambda)\mathcal{R}(k)$; $\mathcal{R}(k)$ – полный эллиптический интеграл.

Для анализа нелинейной диффузионной задачи (2) используем прием, вводящий "медленный период": предполагаем, что нестационарное решение имеет пространственную зависимость (3) с переменным периодом $X(t)$, а следовательно, введя $Z(t) = 1 - k^2(t)$, имеем

$$u = u_\infty[x, Z(x, t)]. \quad (4)$$

Условия применимости приближения "медленного периода" следующие:

$$|\partial \ln Z/\partial x| \ll X^{-1}, \quad |\partial \ln Z/\partial t| \ll (L/X^2)|\partial f/\partial(u^2)|, \quad LK/X^4. \quad (5)$$

Подставляя (4) в (2) и проводя усреднение по периоду X с учетом (5), для возмущения Z гауссова профиля приходим к уравнению типа Эйри, решение которого дает искомый результат:

$$Z \sim (p_3qt)^{-1/3} Ai[(x + p_1qt)(p_3qt)^{-1/3}], \quad q = 0, 13(\mu/\Delta). \quad (6)$$

Пространственный период распределения концентрации квазипериодически изменяется во времени, асимптотически стремясь к стационарному значению. Квазипериод \mathfrak{S} здесь медленно изменяется со временем:

$$\mathfrak{S}_n = 7,7 y_n (p_3/p_1^4)^{1/3} (\Delta^{7/6}/\mu), \quad (7)$$

где $y_1 = 2,30$, $y_2 = 2,70$, $y_3 = 4,05, \dots$ – нули функции Эйри. Его измерение (зависящее от граничных условий через Δ и μ) позволяет получить еще одну (одновременно с X) комбинацию неизвестных констант модели фазового перехода ($p_1 \sim L(-a + 2bu_1 + 3du_1^2)$, $p_3 \sim KL$).

Таким образом, расслаивающийся раствор в лабильной области обнаруживает наряду с "восходящей" диффузией и квазипериодическую временную "возвращаемость". Это свойство нелинейных систем нетипично для диффузионных процессов, моделирующих равновесные фазовые переходы, поэтому детальное исследование широкого круга аналогичных физических задач перспективно для уточнения общего механизма неравновесности: свойство "возвращаемости" при

спинодальном распаде должны обнаруживать и другие системы, претерпевающие фазовый переход; необходимым условием для этого является, по-видимому, нелокальность механизма разделения фаз. Очевидно, необходим более общий анализ модели (1), учитывающий неоднородную геометрию, явную (и нестационарную) зависимость параметров модели от температуры. Естественный подход к этому обобщению дает приближение "медленного периода".

-
1. В.И.Скринов, А.В.Скринов, УФН **128**, 193 (1979).
 2. В.Chu, E.J.Schoens, and M.E.Fisher, Phys. Rev. **185**, 219 (1969).
 3. А.В.Антонов, Н.Ф.Бункин, А.В.Лобеев, Г.А.Ляхов, ЖЭТФ **99**, 1718 (1991).
 4. О.М.Атабаев, А.А.Саидов, П.А.Таджибаев и др., ДАН СССР, **315**, 889 (1990).
 5. J.S.Huang, V.I.Goldburg, and A.W.Bjerkaas, Phys. Rev. Lett. **32**, 921 (1974).
 6. J.W.Cahn, Acta Met. **9**, 795 (1961).
 7. А.В.Гапонов-Грехов, М.И.Рабинович, УФН **128**, 579 (1979).