

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Исследование спинодального распада в расслаивающихся растворах лазерными методами

Н.Ф. Бункин, А.В. Лобеев, Г.А. Ляхов

Экспериментально реализован автоколебательный режим спинодального распада в двухкомпонентном жидкоком расслаивающемся растворе при глубоком погружении в лабильную область. Представлен опто-термодинамический метод экспериментального определения положения бинодали и спинодали в координатах "температура–концентрация" для расслаивающихся растворов с нижней критической точкой. Показано, что эффективным механизмом перевода расслаивающегося раствора в метастабильную область служит светоиндуцированная бародиффузия.

PACS numbers: 05.90.+m, 64.60.My, 64.70.Ja

Содержание

1. Введение (1069).
2. Исследование динамики спинодального распада при глубоком заходе в лабильную область (1072).
 - 2.1. Экспериментальная методика исследования спинодального распада при глубоком заходе в лабильную область.
 - 2.2. Эксперимент по наблюдению спинодального распада в ассоциированном водном растворе.
 - 2.3. Описание динамики спинодального распада в приближении эффективной свободной энергии.
3. Определение бинодали и спинодали при лазерном воздействии на расслаивающийся раствор (1078).
 - 3.1. Способы определения фазовых кривых для расслаивающихся растворов.
 - 3.2. Локальное светоиндуцированное расслоение.
 - 3.3. Экспериментальная реализация оптического метода определения бинодали и спинодали.
4. Заключение (1084).

Список литературы (1085).

1. Введение

Интерес к исследованиям жидких растворов (здесь и далее речь пойдет только о бинарных) обусловлен возможностью фазового перехода расслоения при изменении концентрации i или температуры T , многие черты которого далеко не ясны. Одна из проблем связана с существованием растворов, обнаруживающих аномальное поведение с изменением температуры T : расслоение на две фазы происходит не при охлаждении (когда

снижается интенсивность перемешивания), а при нагревании (см., например, [1, 2]). Для фазовой диаграммы таких растворов в координатах i , T характерно наличие нижней критической точки (НКТ). Качественно такое аномальное поведение может быть объяснено следующим. При смешивании ассоциированных (образующих межмолекулярные связи) жидкостей A и B, — а именно для них характерно расслоение с НКТ, — с броуновским перемешиванием конкурируют энтропийные эффекты, обусловленные образованием "прямых" ($A-A$, $B-B$) и "перекрестных" ($A-B$) связей между молекулами (модель стохастических связей для жидкой фазы предложена в [3]). Интенсивность броуновского перемешивания и энтропийные эффекты зависят от температуры, вообще говоря, по-разному, поэтому их одновременное действие может приводить к немонотонной зависимости растворимости компонентов от T . Ясно, что в низкотемпературной области растворов все же должен разделяться на две фазы (интенсивность броуновского перемешивания исчезающе мала). Очевидно также, что при достаточно высоких температурах интенсивное броуновское движение разрывает межмолекулярные связи и расслоения не происходит. В результате общая фазовая диаграмма на плоскости iT должна иметь вид, как на рис. 1 [4] (число замкнутых областей расслоения определяется числом типов межмолекулярной связи). Низкотемпературный (прилегающий к оси i) участок фазовой диаграммы расслоения может оказаться в области кристаллизации; высокотемпературный участок, в свою очередь, может соответствовать газовой фазе. Чаще поэтому реализуются фазовые диаграммы, показанные на рис. 2; они являются фрагментами полной фазовой диаграммы, ограниченными сверху температурой кипения, а снизу температурой кристаллизации смеси.

Последовательной микроскопической теории ассоциированных растворов пока не существует, несмотря на многочисленные экспериментальные результаты по исследованию кинетики таких растворов. Кроме того,

Н.Ф. Бункин, А.В. Лобеев, Г.А. Ляхов. Институт общей физики РАН, 117942 Москва, ул. Вавилова 38, Россия
Тел. (095) 952-05-40
Факс (095) 135-82-34
E-mail: nbunkin@kapella.gpi.ru

Статья поступила 24 февраля 1997 г., после доработки 15 мая 1997 г.

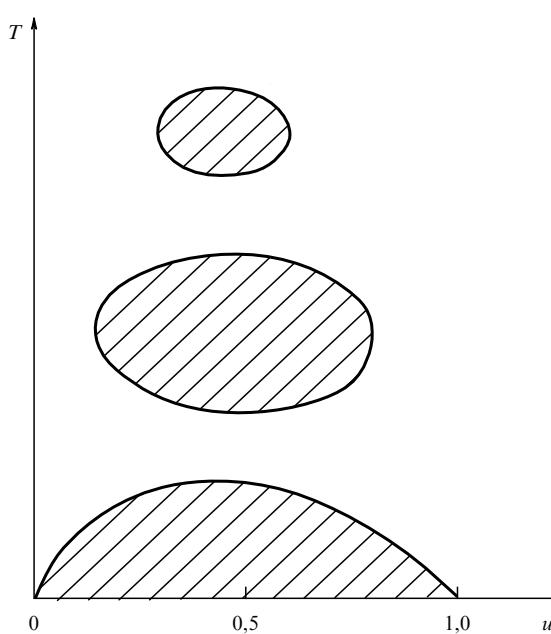


Рис. 1. Общая фазовая диаграмма расслаивающегося раствора в координатах "концентрация – температура".

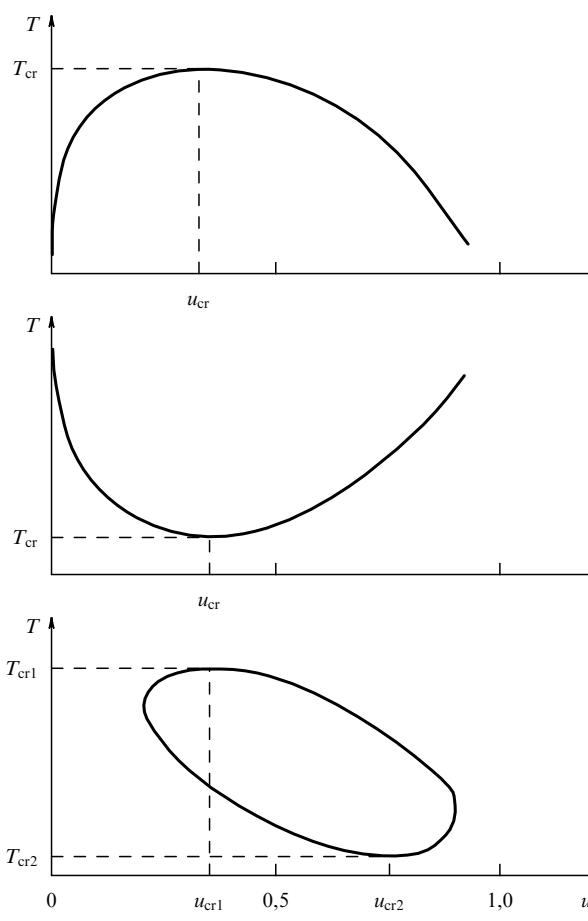


Рис. 2. Кривые расслоения растворов: (а) с верхней критической точкой (ВКТ), (б) с нижней критической точкой (НКТ), (в) замкнутая (ВКТ и НКТ).

применительно к водным ассоциированным растворам научный интерес дополняется многочисленными технологическими приложениями.

Фазовая диаграмма раствора включает бинодаль (это граница между стабильным и метастабильным состоянием) и спинодаль, которая ограничивает область абсолютно неустойчивых (лабильных) однородных состояний. На бинодали выполнено равенство химических потенциалов двух равновесных фаз: $\mu_1 = \mu_2$. На спинодали выполнено условие

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial u_1} = \frac{\partial \mu_2}{\partial u_2} = 0,$$

где $u_{1,2}$ — мольные доли компонентов раствора, $u_1 + u_2 = 1$. Коэффициент D взаимной диффузии компонентов раствора пропорционален $\partial \mu_{1,2} / \partial u_{1,2}$, поэтому при приближении к спинодали происходит резкое замедление диффузионного переноса. Во внешней по отношению к бинодали области I (рис. 3) устойчиво состояние с однородным пространственным распределением концентрации; в метастабильной области II диффузия обеспечивает движение к одному из однородных состояний, выделенному спонтанным нарушением симметрии, — зародышу сопряженной фазы. В критической точке спинодаль касается бинодали. Лабильная область III, составляющая вместе с метастабильной и стабильной областями полный набор возможных фазовых состояний вещества, остается наименее исследованной как экспериментально, так и теоретически. Известно, что если систему удается перевести в лабильное состояние, то ее последующая релаксация в устойчивое гетерофазное состояние может реализоваться в виде особого неравновесного фазового перехода, называемого спинодальным распадом (СР) [5]. Процесс СР характеризуется "усилением" случайных неоднородностей, в результате чего на ранних стадиях появляется зернистая релаксационная структура без фазовых границ. На более поздних стадиях возникает обычная гетерогенность — одна из фаз диспергирована внутри другой при наличии устойчивой

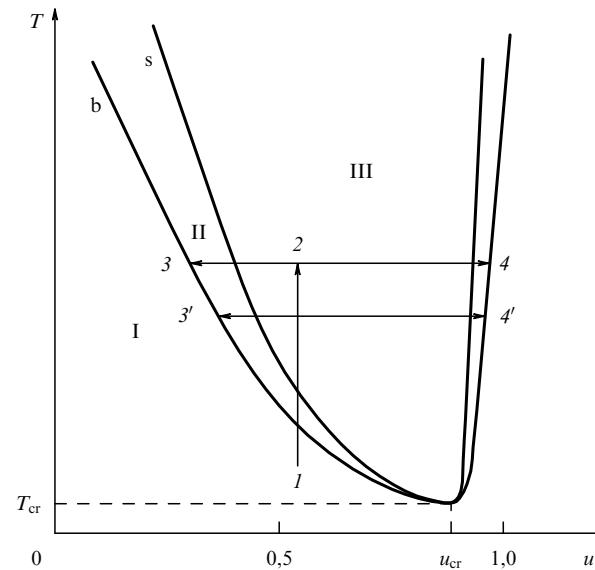


Рис. 3. Фазовая диаграмма расслаивающегося раствора с НКТ; указаны области, в которых реализуются стабильные, метастабильные и лабильные состояния.

межфазной границы (имеющей, конечно, сложную топологию).

В основе теории СР [6–11], модифицированной в [12–14] (в частности, для растворов полимеров), принято, что в каждой точке раствора концентрация u какого-либо компонента (индексы 1, 2 при u мы далее опускаем) мало отличается от средней u_0 . Изменение концентрации в первом приближении описывается линеаризованным уравнением диффузии

$$\frac{\partial u}{\partial t} = L \nabla^2 (\chi^{-1} - 2K \nabla^2 u), \quad (1.1)$$

решение которого может быть представлено рядом Фурье [5]:

$$u(\mathbf{r}, t) - u_0 = \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}, t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (1.2)$$

где

$$A(\mathbf{k}, t) = A(\mathbf{k}, 0) \exp[R(k)t], \quad (1.3)$$

$$R(k) = -Lk^2(\chi^{-1} + 2Kk^2).$$

Здесь $L = L_{11} > 0$ — кинетический коэффициент Онзагера, характеризующий подвижность молекул, $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$ — разность химических потенциалов компонентов раствора, $K = D/2L$, $k = |\mathbf{k}|$ — базисный набор волновых чисел, соответствующих элементарным концентрационным модам, $\chi = \partial u / \partial(\Delta\mu)$. В лабильную область $\chi < 0$, поэтому инкремент $R(k)$ положителен при $k < k_c = (-2K\chi)^{-1/2}$, достигая максимальной величины при $k = k_m = k_c/\sqrt{2}$.

Наблюдаемой в оптическом эксперименте величиной обычно служит интенсивность рассеянного излучения $I(\mathbf{q}, t)$, где \mathbf{q} — волновой вектор рассеяния, $|\mathbf{q}| = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, λ — длина волны излучения, θ — угол между падающим и рассеянным лучами. Полагая $\mathbf{q} = \mathbf{k}$, получаем в борновском приближении [15] $I(\mathbf{q}, t) \propto \propto |A(\mathbf{q}, t)|^2$; поэтому измерение $I(\mathbf{q}, t)$ дает прямую информацию о пространственном спектре флуктуаций состава в системе. В линеаризованной теории интенсивность рассеяния $I(\mathbf{q}, t)$, согласно (1.3), имеет вид

$$I(\mathbf{q}, t) = I(\mathbf{q}, 0) \exp[2R(q)t], \quad (1.4)$$

т.е. предсказывается экспоненциальный рост I для $q < q_c$ и экспоненциальное затухание для $q > q_c$. В направлении q_m (которое определяется максимумом инкремента) интенсивность рассеянного света имеет максимум. Именно такое поведение структур, формирующихся на ранних стадиях СР, как правило, наблюдается в экспериментах, и простая формула (1.4) может быть положена в основу экспериментальной проверки линеаризованной теории СР.

Спинодальный распад в бинарных расслаивающихся жидкостях растворах впервые наблюдался в [16]. Фазовое разделение в смеси "метанол + циклогексан" вблизи критической точки изучалось с помощью рассеяния излучения Не–Не-лазера в кювете длиной несколько сантиметров. Угловое распределение интенсивности рассеянного света регистрировалось фотоумножителями, а также на фотопластинке. Лабильное состояние было реализовано изменением температуры раствора. "Глубина захода" в лабильную область $\Delta T = |T - T_{cr}| = 2 \times 10^{-3}$ К, T_{cr} — критическая температура. После перевода системы в лабильное состояние на фотопла-

стинке, установленной в дальней зоне перпендикулярно падающему пучку, помимо центрального пятна от прошедшего пучка появлялось кольцо, обусловленное рассеянием на структуре близкого порядка. Формирование кольца указывает на возникновение в системе упорядоченной структуры с характерным размером $\lambda_m = 2\pi/q_m$. В течение примерно одной минуты после захода в лабильную область интенсивность рассеяния подчинялась закону $I(t) \propto \exp[2R(q_m)t]$, а радиус кольца оставался неизменным. По истечении нескольких минут радиус кольца уменьшался и оно склонялось, что соответствовало увеличению масштаба структуры.

Таким образом, наблюдаемый в [16] процесс соответствует СР на ранней стадии. Отметим попутно, что интересный метод перевода бинарной жидкости в лабильное состояние предложен в [17]. Он основан на зависимости температуры T_{cr} от давления. Критическая смесь "изобутиловая кислота + вода" переводилась в лабильную область быстрым изменением приложенного давления при постоянной температуре. В отличие от [16] в [17] экспоненциальный рост $I(t)$ не наблюдался даже на ранних стадиях распада. Экспериментальные данные [17] можно считать надежными, так как здесь обеспечивался быстрый перевод в лабильную область, что позволило избежать трудностей, связанных с конечным временем установления теплового равновесия. Надо сказать, что время существования дифракционного кольца уменьшается с увеличением глубины захода в лабильную область. Малость времени наблюдения значительно ограничивает возможности изучения СР.

Теория СР, основанная на линеаризованном уравнении диффузии, применима, как уже сказано, лишь к начальным стадиям распада, когда флуктуации концентрации малы. На более поздней стадии предположение о малости величины $u - u_0$ становится неправомерным из-за постоянного ее возрастания. На этой стадии временная динамика интенсивности рассеяния соответствует степенному закону [18–23], $I(t) \propto t^\beta$, причем показатель степени β может зависеть и от времени, и от глубины вторжения в лабильную область (в [18] специально выделен режим с неизменным по времени показателем β). Аналогичный описанному в [16] экспериментальный метод применен для исследования СР в растворе "2-бутидин + вода" с НКТ [24, 25]. Было показано, что на определенных стадиях распада справедлива аппроксимация $I(t) \propto t^{1/3}$ для всех исследованных значений глубины захода в лабильную область. В [26] также изучена кинетика СР в зависимости от глубины захода; получено, что при $\Delta T < 2 \times 10^{-3}$ К зависимости $q_m(t)$ и $I(q_m(t))$ хорошо согласуются с теорией Кавасаки, описывающей степенной закон по t [21]. При $\Delta T \geq 2 \times 10^{-3}$ К согласие теории и эксперимента исчезает, что может быть связано с конечной скоростью изменения температуры в эксперименте.

На развитой стадии СР происходит дальнейший рост рассеивающих структур (капель одной из фаз, диспергированных в другой фазе); зависимость $I(t)$ определяется трансцендентным уравнением Фуракавы [22]. Интересная особенность динамики СР обнаружена в [18]. На начальной стадии масштаб капель характеризуется единственной зависящей от t величиной — размером капли сопряженной фазы R . Однако, когда концентрация в центральных областях капель равновесна, а на их границах еще далека от равновесия, появляется еще один

зависящий от t пространственный масштаб — толщина межфазного слоя d . Наконец, на завершающей стадии распада разность концентрации на границах межфазного слоя настолько велика, что d перестает зависеть от t — имеет место возврат к ситуации, когда только один пространственный масштаб зависит от t : $R(t)$. (В разделе 2.2 будет показано, что временная "возвращаемость" при СР — одно из фундаментальных свойств этого явления.) Из приведенного здесь краткого (и далеко не полного) обзора работ по динамике СР следует, что полной ясности в этом вопросе до сих пор нет.

Перевод расслаивающегося раствора в лабильное состояние возможен также при тепловом воздействии излучения. Так, в экспериментах [27, 28] он осуществлен в водном растворе "триэтиламин + бутилцеллозоль" с НКТ за счет разогрева в результате объемного энерговыделения при поглощении мощного излучения. Для исследования отдельных стадий СР использовано излучение моноимпульсного YAG : Nd³⁺-лазера. Различные режимы СР при конечной скорости захода в лабильную область реализованы путем использования серии импульсов свободной генерации YAG : Nd³⁺-лазера, а также широкополосного излучения импульсной ксеноновой лампы. Применение этого метода для перевода раствора в лабильное состояние позволило существенно увеличить глубину и скорость захода в лабильную область, что значительно ускорило релаксационные диффузионные процессы. При этом было показано, что в поглощающих расслаивающихся растворах при воздействии на них мощного излучения возникают светонаведенные концентрационные структуры. Это обеспечивает присущий жидким смесям механизм светоиндуцированного диффузионного перераспределения компонентов и усиление этого эффекта при заходе в лабильную область. Светоиндуцированные концентрационные структуры при определенных условиях играют роль затравок для СР. В [29] определен вклад в процесс фазового разделения как спонтанной самодиффузии, так и светоиндуцированных диффузионных механизмов, связанных с термо- и бародиффузией, температуропроводностью и светоиндуцированным изменением $\Delta\mu$. Ранняя и поздняя стадии СР изучены в [29] не только по динамике "спинодального кольца" в картине рассеяния, но и по изменению коэффициента экстинкции зондирующего излучения. На ранней стадии коэффициент экстинкции возрастает линейно со временем: $\propto \Gamma t$, где $1/\Gamma$ соответствует времени появления модулированной пространственной структуры; Γ зависит от скорости подвода тепла $q \sim dQ/dt$ как $\Gamma \propto q^\psi$, где $\psi = 0,65$.

Интересная методика при переводе расслаивающегося раствора в лабильную область предложена в [30]. Смесь "метанол + гептан" с верхней критической точкой при уменьшении температуры переводилась из докритической области в закритическую. При выходе на бинодаль должно было начаться расслоение, обусловленное конвекционным разделением тяжелого и легкого компонентов. Расслоение подавлялось за счет интенсивного перемешивания жидкости, и таким способом удавалось достаточно долго поддерживать закритическое состояние.

В заключение отметим ряд работ [31–34], в которых для изучения СР использовались растворы полимеров. Скорость расплывания упорядоченной структуры СР за счет конвективного противотока легкой и тяжелой фаз в

таких растворах мала из-за большой вязкости. Для этой же цели использовались жидкие смеси, в которых плотности образовавшихся при фазовом разделении фракций близки [18, 35].

2. Исследование динамики спинодального распада при глубоком заходе в лабильную область

Изучение СР жидкого раствора при глубоком заходе в лабильную область и исследование временной динамики этого процесса проведено в [36, 37]. Для изучения кинетики СР расслаивающегося раствора "2,4,6-триметилпиридин (ТМП) – вода" (фазовая диаграмма раствора "ТМП – вода", взятая из справочника [38], изображена на рис. 4) используется низкоинтенсивное излучение He–Ne-лазера ($I \approx 2 \times 10^{-3}$ Вт см⁻²). Угловые спектры, наблюдаемые в результате рассеяния лазерного пучка, проходящего через кювету с исследуемой жидкостью, позволяют следить за развитием пространственной структуры СР. Физические свойства растворов ТМП во многом определяются кинетикой водородных связей между атомами азота из пиридиновых колец в молекулах ТМП и атомами водорода в молекулах воды. В частности, эти связи обеспечивают расслоение при повышении температуры (раствор имеет нижнюю критическую точку $T_{cr} = 5,7^\circ\text{C}$). Водные растворы метилпиридинов удобны тем, что их компоненты имеют близкие значения плотности, благодаря чему снижается влияние конвекций, и значительную разность показателей преломления: $|\Delta n| \approx 0,2$.

2.1. Экспериментальная методика исследования спинодального распада при глубоком заходе в лабильную область

Как уже отмечалось, СР — это процесс релаксации системы к равновесию, и его наблюдают в условиях

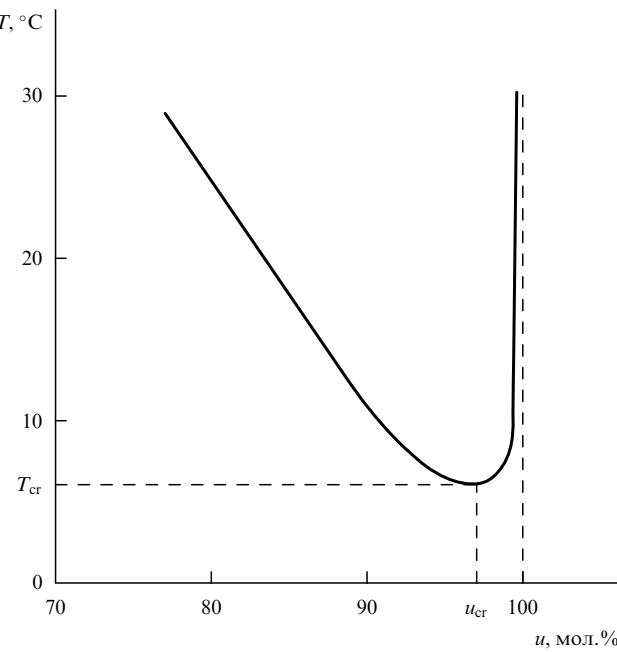


Рис. 4. Фазовая диаграмма водного раствора 2,4,6-триметилпиридин-воды.

нестационарности, характеризуемой определенным набором временных масштабов (см., например, [5]). Для оценки достижимой глубины вторжения в лабильную область $\Delta T = |T - T_{\text{cr}}|$ за время наблюдения T нужно знать среднее время возникновения зародыша $\langle \tau \rangle$ в элементе объема ΔV и время фазового разделения τ_s в этом элементе объема при наличии зародыша. Времена $\langle \tau \rangle$ и τ_s с ростом ΔT резко уменьшаются, поэтому максимально достижимой в эксперименте величине ΔT соответствует условие

$$T \lesssim \langle \tau \rangle + \tau_s.$$

Таким образом, для наблюдения СР при переходе из состояния 1 к точке 2 (см. рис. 3) соответствующее изменение температуры должно быть достаточно быстрым, чтобы диффузия не успевала увеличить зародыши сопряженных фаз (состояния 3, 4 и все промежуточные состояния типа 3', 4') до размера критического для расслоения за счет конвекции. Это условие становится более жестким с увеличением ΔT : в кювете размером порядка 1 см раствор расслаивается при $\Delta T \sim 10^{-3}$ К за 15 мин, а при $\Delta T \sim 1$ К — в течение секунды. Поэтому возможности известных экспериментов (см. введение) по наблюдению СР ограничены (в случае невязких растворов) трудновыполнимым условием для времен $\langle \tau \rangle$ и τ_s . Следовательно, вывод о монотонной по времени динамике распада правомерен только в пределах достаточно короткого временного интервала. С другой стороны, предсказание монотонности диффузионного по своей природе процесса СР уже предопределено предположением о малости разности $u - u_0$.

Альтернатива, использованная в эксперименте [36, 37], состоит в выборе тонкослойной вертикальной конструкции кюветы (расстояние между окошками $d = 25$ мкм) с исследуемым раствором. Конвективные потоки в кювете такого размера при нагреве жидкости пренебрежимо малы [37]. Действительно, пренебрегая градиентом температуры ∇T вдоль зазора между окнами, выразим ∇T вдоль радиуса $R = 1$ см окон кюветы в виде $(\nabla T)_r \cong \delta T / \sqrt{4\chi t}$; δT — разница между температурой на торцах окон (которые граничат с водяной рубашкой кюветы и температура которых соответствует максимальной, см. раздел 2.2) и температурой в центре окна в начале нагрева, χ — температуропроводность либо жидкости, либо материала окон кюветы (мы должны подставить максимальное из этих двух значений), t — время от начала нагрева. Отметим, что определенная таким образом величина δT фактически соответствует глубине погружения в лабильную область ΔT (это станет ясно из описания эксперимента). Конвективный противоток отсутствует, если время развития конвективной неустойчивости τ_{conv} превышает время завершения нагрева жидкости $R^2 / 4\chi$, т.е. время существования градиента $(\nabla T)_r$. Время τ_{conv} может быть оценено следующим образом. Скорость u жидкой частицы с плотностью ρ' и объемом V , которая всплывает под действием архимедовой силы, находясь внутри жидкости той же вязкости, но большей плотности $\rho > \rho'$, определяется как (см., например, [39])

$$u \approx \frac{gV^{2/3}}{10v} \left(1 - \frac{\rho'}{\rho} \right),$$

где $v = \eta/\rho$ — кинематическая вязкость, g — ускорение силы тяжести. Физический смысл и очевиден: это скорость перемешивания. Принимая $1 - \rho'/\rho = \beta\delta T$, где β — коэффициент теплового расширения (т.е. разница плотностей обусловлена нагревом), а $V \approx d^2 \sqrt{4\chi t}$, мы определяем время τ_{conv} как время, за которое объем V всплывает на высоту R :

$$R = \int_0^{\tau_{\text{conv}}} u dt.$$

После интегрирования получаем

$$\tau_{\text{conv}} \approx \left(\frac{5Rv}{g\beta\delta T} \right)^{3/4} \left(\frac{4}{\chi} \right)^{1/4} \frac{1}{d}.$$

Условие отсутствия конвекции $\tau_{\text{conv}} > R^2 / 4\chi$ может быть выражено в канонической форме:

$$Ra \equiv \frac{g\beta\delta TR^3}{v\chi} < Ra_{\text{cr}} \equiv 8 \left(\frac{4R}{d} \right)^{4/3},$$

Ra — число Рэлея. В нашем случае $\beta\delta T \sim 10^{-3}$ (диапазон изменения T и условия проведения эксперимента указаны в разделе 2.2), $v \sim 10^{-2}$ см² с⁻¹, $\chi \approx 5 \times 10^{-3}$ см² с⁻¹ для плавленого кварца, из которого были изготовлены окна кюветы (для воды χ в три раза меньше). Таким образом, получаем $Ra = 2,3 \times 10^4 < Ra_{\text{cr}} = 1,5 \times 10^5$, т.е., действительно, конвективный противоток должен быть подавлен. Отметим, что на самом деле величина Ra должна быть еще меньше, поскольку в нашем случае зазор между окнами кюветы сравним с толщиной пограничного слоя, в котором скорость жидкости убывает из-за наличия твердой стенки, и поэтому эффективное значение v в этом слое больше. Справедливость приведенного здесь рассмотрения подтверждается тем, что мы не наблюдали однородных прозрачных слоев, сформированных при разделении тяжелой и легкой фракций в поле тяжести. Таким образом, в условиях подавленной конвекции время жизни структур СР можно увеличить до десятков минут при $\Delta T \sim 1 - 10$ К. При этом само подавление конвекции, конечно, не оказывает влияния на процесс собственно образования новых фаз. Несомненным преимуществом тонких кювет является также и то, что в экспериментах по рассеянию можно с уверенностью пренебречь эффектами многократного рассеяния, поскольку размер капли сопряженной фазы сравним с зазором d . Отметим, наконец, что исследование СР в тонких кюветах проводилось в ряде работ (см., например, [40]); нам, однако, неизвестны работы, в которых этот процесс был изучен при глубоких заходах в лабильную область.

При решении уравнений теплового баланса в состоянии СР, как правило, используют приближение среднего поля для линеаризации этих уравнений. При глубоком заходе в лабильную область кинетика в условиях сильной нелинейности (с учетом зависимости релаксационных времен от концентрации) может быть нетривиальной, как и в других системах самоорганизационного типа (см., например, [42]). Поэтому метод среднего поля не может привести здесь к правильным результатам. Для интерпретации кинетики СР, которая в эксперименте [36, 37] оказалась немонотонной, развита нелинейная теория, описывающая качественно различные кинетические

режимы: релаксацию к равновесному уровню, солитонное прохождение, кноидальные волны.

2.2. Эксперимент по наблюдению спинодального распада в ассоциированном водном растворе

Поскольку перемешивание в растворе "ТМП + вода" (его концентрация в нашем эксперименте равна критической, $c_{cr} = 97$ мол.% H_2O) практически отсутствует, для глубокого захода в лабильную область не нужны особо быстрые способы изменения температуры; ее задавали с помощью обычного термостата. Нижнюю границу скорости нагрева определяет скорость диффузионного стремления к бинодали. Иными словами, раствор находится в лабильном состоянии, пока продолжается нагрев, т.е. СР развивается в нестационарных по температуре условиях. До начала эксперимента температура раствора в кювете с помощью термостата, подключенного к водяной рубашке кюветы, поддерживалась ниже T_{cr} . Далее жидкость в термостате в течение нескольких секунд нагревалась до температуры $T = 25 - 30^\circ C$, что соответствует глубокому заходу в лабильную область; момент включения термостата на прогрев служил началом отсчета времени t в эксперименте. Температурный фронт распространялся при нагреве радиально от торцов окон кюветы (рис. 5). Время прогрева наружной поверхности окон определялось экспериментально и составляло около 10 мин. Прогрев самой жидкости происходил быстрее из-за отсутствия контакта с воздухом и составлял примерно 5 мин (см. ниже).

Схема экспериментальной установки изображена на рис. 5. Излучение одномодового $He-Ne$ -лазера 1 с

гауссовым профилем пучка, полученным с помощью "мягкой" диафрагмы, и плоским фронтом (диаметр пятна, сформированного телескопом, составлял $\approx 1,5$ см) пропускалось через кювету 2 с исследуемым раствором. Сразу за кюветой размещалась собирающая линза 3 с фокусным расстоянием 4 м и диаметром апертуры 22,5 см. Эта линза формировалась картину рассеяния на детекторе. При этом она собирала лучи, рассеянные не только крупномасштабными (т.е. под малыми углами), но благодаря большой апертуре и достаточно мелкомасштабными структурами СР. В фокусе этой линзы размещалась круглая маска 4, полностью перекрывавшая прямой (нерассеянный) пучок (маска исключала попадание на детектор интенсивного, но неинформативного светового сигнала от прямого пучка), а за маской — телекамера 5 с диаметром апертуры 2 см. В то же время отдельные участки кюветы с помощью микроскопа 6 проецировались на другую телекамеру 7. Это позволяло одновременно визуально наблюдать динамику возникающих структур СР и исследовать угловой спектр рассеяния лазерного луча на этих структурах.

Фотографии (рис. 6), полученные с помощью микроскопа, иллюстрируют динамику СР. Сначала (время $t \sim 1$ мин после включения термостата 8) появляется движущийся поперек кюветы фронт волны СР, и за фронтом видны мелкие ячеистые структуры размером 1–10 мкм (рис. 6а), которые затем укрупняются до ~ 100 мкм во всем поле наблюдения ($t = 2,5$ мин, рис. 6б) и, наконец, объединяются в агрегаты размером ~ 1 см ($t = 5$ мин, рис. 6в).

Сигналы с телекамеры 5, соответствующие угловому спектру рассеяния, поступали на телемонитор 9. Аналоговый сигнал, соответствующий телевизионному кадру на телемониторе, оцифровывался с помощью аналого-цифрового преобразователя 10 с временным интервалом 1 с либо 5 с в течение всего эксперимента (примерно 20 мин). На рисунке 7 приведена фотография оцифрованного таким образом телевизионного кадра. Четкий круг слева, в котором явно отсутствуют рефлексы, соответствует маске 4, перекрывающей прямой пучок; свет, который виден справа от изображения маски, соответствует рассеянию на структурах, появившихся при СР. Более крупным размерам соответствуют световые рефлексы, расположенные ближе к изображению маски. Размер рассеивателей можно определить точно. Для этого на место кюветы с раствором помещалась дифракционная решетка с известным шагом и оцифровывался угловой спектр рассеяния на ней. Так устанавливалось соответствие между местоположением рефлексов от рассеивателя на входном зрачке телекамеры и размером этого рассеивателя. Рефлексы соответствовали размерам 30–300 мкм. Оцифрованный сигнал обрабатывался с помощью компьютера 11, который считывал яркость кадра вдоль выделенной телевизионной строки (см. рис. 7); она в течение всего времени эксперимента была строго фиксирована.

Типичная серия полученных таким образом угловых спектров представляет следующую картину развития СР во времени (рис. 8). До момента времени $t \sim 1$ мин от начала прогрева распределение концентрации остается однородным — рефлексы отсутствуют. Начало распада соответствует появлению рефлексов по всему полю телекамеры (рис. 8б, $t = 1,3$ мин). Далее рассеянный свет

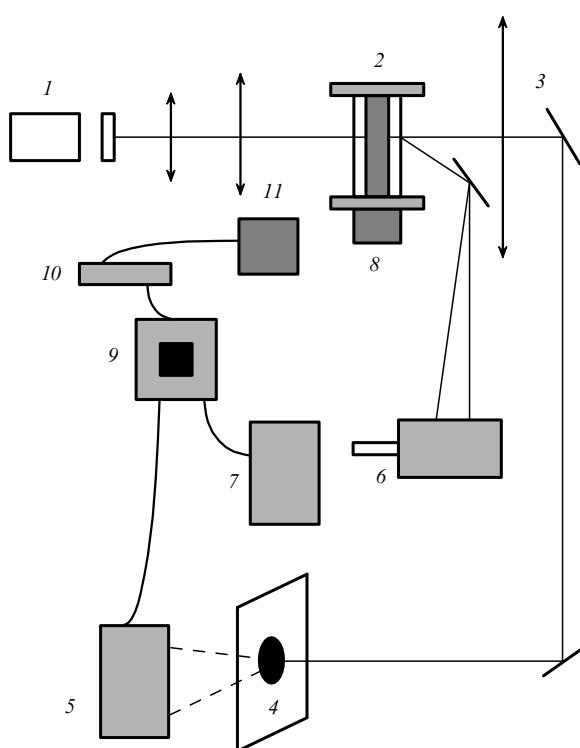


Рис. 5. Схема экспериментальной установки: 1 — $He-Ne$ -лазер, 2 — кювета с исследуемым раствором, 3 — широкоапertureнная длиннофокусная линза, 4 — маска, 5, 7 — телекамеры, 6 — микроскоп, 8 — термостат, 9 — телемонитор, 10 — аналого-цифровой преобразователь, 11 — компьютер.

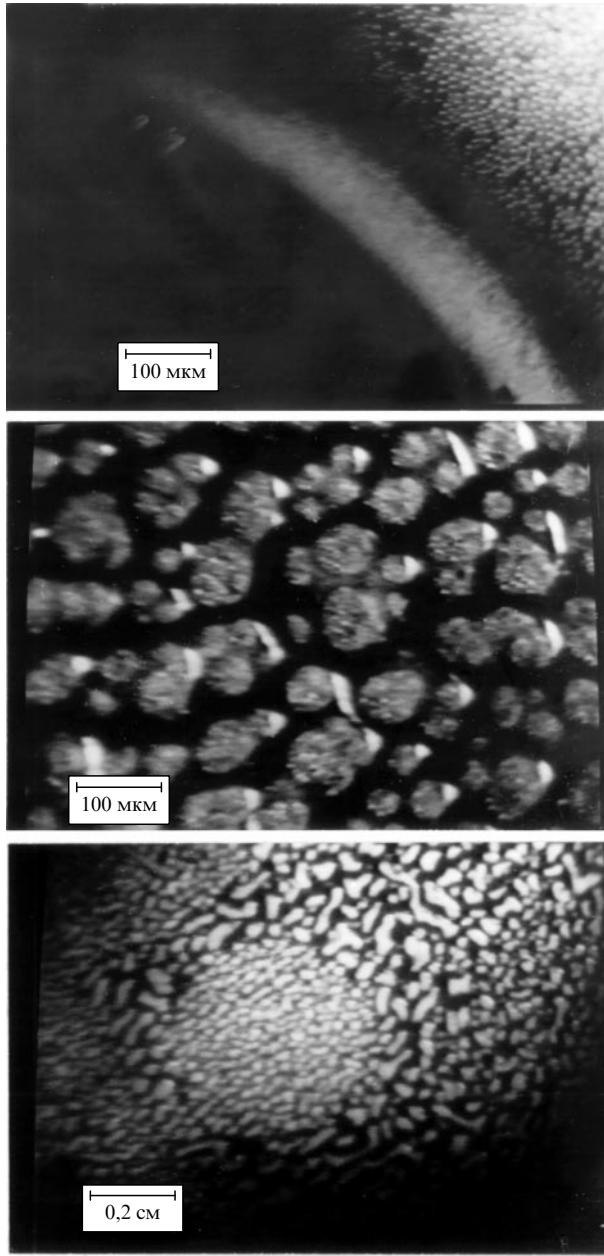


Рис. 6. Микрофотограммы спинодального распада в разные моменты времени от начала прогрева: (а) $t = 1$ мин, масштаб 100 мкм; (б) 2,5 мин, масштаб 100 мкм; (в) 5 мин, масштаб 0,2 см.

из поля телекамеры практически исчезает, так как структуры СР становятся столь крупными, что рефлексы от них перекрываются маской (рис. 8в, $t = 1,5$ мин).

Спектрограммы, соответствующие большим временным, демонстрируют явную периодичность процесса: вновь появляется картина характерная для среднемасштабных структур с размерами 80–100 мкм ($t = 1,8$ и 2,5 мин), сменяющаяся спектрами характерными для крупномасштабных структур, которые скрывают маску ($t = 2,1$ и 3,7 мин). И наконец, картина спектров принимает стабильный вид при $t \geq 4,5$ мин, что соответствует прекращению нагрева раствора, в результате чего система выходит из лабильного состояния. Таким образом, в течение примерно 5 мин раствор находится в лабильной области.

4*

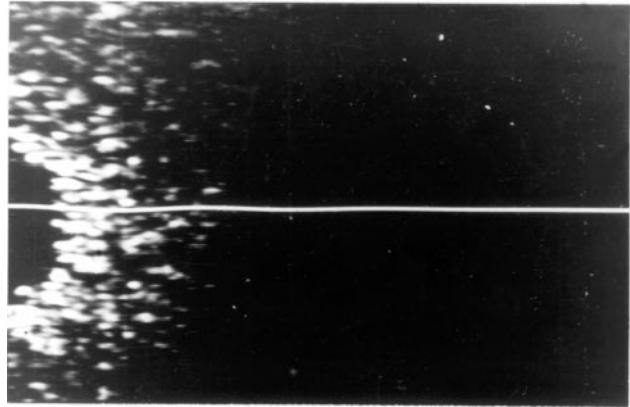


Рис. 7. Фотография оцифрованного изображения спектра рассеяния.

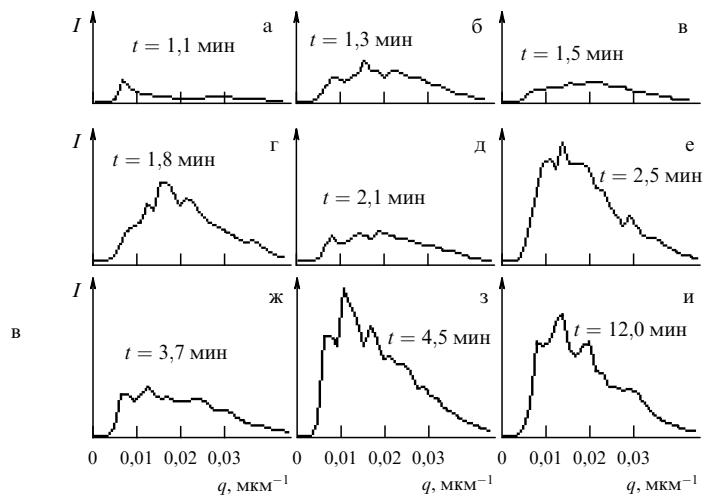


Рис. 8. Динамика углового спектра рассеянного света при спинодальном распаде.

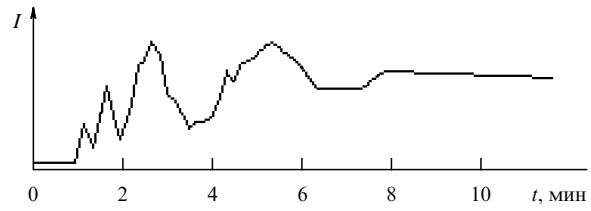


Рис. 9. Временная зависимость интенсивности рефлекса от структуры фиксированного масштаба; размер структуры 100 мкм.

Рисунок 9 иллюстрирует периодический характер временной зависимости интенсивности излучения, рассеянного на структурах СР размером 100 мкм. Для исключения временных флуктуаций яркости телевизионного сигнала каждая ордината здесь усреднена по нескольким последовательным спектрограммам.

Таким образом, СР явно демонстрирует известную в физике нелинейных систем "возвращаемость" (см., например, [42]). Это именно нелинейный эффект, так как определяющими в распаде служат диффузионные (монотонные в линейном режиме), а не волновые процессы. Описание его требует развития теории, учиты-

вающей нелинейную связь параметров этой задачи (например, зависимость времен релаксации от концентрации и от глубины вторжения в лабильную область). Нелинейная связь параметров, вообще говоря, обуславливает нелинейность взаимодействия концентрационных мод, суперпозиция которых описывает флуктуацию $u - u_0$, для широкого спектра волновых векторов \mathbf{k} (см. (1.2)); при этом спектр тем шире, чем больше ΔT . Учет такого рода взаимодействий — сложная задача, и она не была решена. Кроме того, приведенный ниже анализ не учитывает эффектов смачивания (ниже дана теория для объемного, а не для приповерхностного случая). Нами также не учитывалось то, что спинодальный распад развивается в условиях нагрева раствора. (Отметим, что влияние смачивания и нестационарности по T было нами рассмотрено в [37].) Однако в рамках сделанных здесь приближений получено хорошее согласие с результатами эксперимента.

2.3. Описание динамики спинодального распада

в приближении эффективной свободной энергии

Из соотношения Гиббса–Дюгема [41] при постоянных p и T следует, что плотность свободной энергии однородного состояния равна

$$f = \mu_1 u_1 + \mu_2 u_2 - pv, \quad (2.1)$$

где N_1 и N_2 — числа частиц двух сортов, $u_1 = N_1/(N_1 + N_2)$ и $u_2 = N_2/(N_1 + N_2)$ — концентрации, v — удельный объем.

Общий вид функционала энергии представляется как

$$F = \int dV [f(u) + K(u)(\text{grad } u)^2], \quad (2.2)$$

где $K(u)(\text{grad } u)^2$ характеризует энергию "концентрационной неоднородности" (здесь и далее опускаем индекс 1: $u_1 \equiv u$). Варьируя (2.2) по концентрации и используя уравнение неразрывности для концентрации,

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J} = 0, \quad (2.3)$$

а также выражение для концентрационного потока $\mathbf{J} = -L \text{grad}(\mu_1 - \mu_2)$, получаем для одномерного случая уравнение

$$u_t = L \left(\frac{\partial f}{\partial u} - 2K u_{xx} \right)_{xx}. \quad (2.4)$$

Для плотности свободной энергии используем разложение Ландау:

$$f(u) = -\frac{a}{2} u^2 + \frac{d}{4} u^4. \quad (2.5)$$

Здесь $a = \alpha(T - T_{\text{cr}})/T_{\text{cr}}$ — основной управляющий параметр динамической системы. Для раствора с нижней критической точкой $a > 0$ в закритической области и $a < 0$ в докритической. При $a > 0$ линейное решение уравнения (2.4) теряет устойчивость. Динамику системы определяет конкуренция между неустойчивостью, определяющей неограниченный рост линейного решения, и нелинейностью, этот рост ограничивающей.

Стационарные ($u_t = 0$) решения уравнений (2.4) и (2.5) определяются первым интегралом

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 = \frac{1}{K} f(u) + Au + B \equiv M(u), \quad (2.6)$$

A, B — константы интегрирования.

Интегрирование (2.6) обнаруживает три типа стационарных решений u_∞ . Первый тип — это уединенные решения, описывающие фронт фазового перехода. Второй тип — уединенные решения, имеющие вид капли одной из равновесных фаз. Третий, общий тип стационарных решений — пространственно-периодический:

$$u_\infty = \frac{u_2 - u_1 m \text{sn}^2(k, \lambda x)}{1 - m \text{sn}^2(k, \lambda x)}. \quad (2.7)$$

Здесь u_i — пронумерованные в порядке возрастания корни уравнения $M(u) = 0$,

$$m = \frac{u_3 - u_2}{u_3 - u_1}, \quad \lambda^2 = \frac{d}{8K} (u_4 - u_2)(u_3 - u_1),$$

$\text{sn}(k, \lambda x)$ — эллиптический синус Якоби с модулем k ,

$$k^2 = \frac{(u_3 - u_2)(u_4 - u_1)}{(u_4 - u_2)(u_3 - u_1)}.$$

Пространственные колебания (2.7) концентрации происходят между значениями $u = u_2$ и $u = u_3$; их период X равен

$$X = \frac{2}{\lambda} \int_0^1 du [(1 - u^2)(1 - k^2 u^2)]^{-1/2}. \quad (2.8)$$

Для анализа нелинейной нестационарной задачи (2.4) используем предложенный в [36] метод "медленного периода": предполагаем, что нестационарное решение имеет периодическую пространственную зависимость (2.7) с переменным по времени периодом $X(t)$. Представим $u(x, t)$ в виде

$$u = u_\infty(x, Z(\varepsilon_1 x, \varepsilon_2 t)). \quad (2.9)$$

"Пробная" функция $Z(t)$ имеет вид $Z(t) = 1 - k^2(t)$ — обращение в нуль именно этой функции отвечает переходу к бесконечному периоду (2.8), т.е. в решении "заложено", что пространственная периодичность возможна только в нестационарном случае. Нестационарность выражена в медленной зависимости $k(t)$; здесь $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ — символические параметры малости, соответствующие условиям применимости приближения "медленного периода":

$$\left| \frac{\partial \ln Z}{\partial x} \right| \ll \frac{1}{X}, \quad \left| \frac{\partial \ln Z}{\partial t} \right| \ll \frac{L}{X^2} \left| \frac{\partial f}{\partial (u^2)} \right|, \quad \frac{LK}{X^4}. \quad (2.10)$$

Подставляя (2.9) в (2.4), усредняя получившееся уравнение по пространственному периоду X с учетом (2.10) и выражая Z в явном виде, получаем для Z вблизи фазовой границы ($|Z| \ll 1$) слабонелинейное уравнение:

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = p_1 \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)^2 + \frac{p_2}{2} \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} - \frac{p_3}{3} \frac{\partial Z}{\partial x} \frac{\partial^3 Z}{\partial x^3} + p_4 \frac{\partial^4 Z}{\partial x^4}, \quad (2.11)$$

где

$$\begin{aligned} \frac{p_1}{L} &= (-a + 3du_1^2) \left(\frac{3}{4} + \frac{m}{1-m} \right) + 9du_1(u_2 - u_1) \times \\ &\quad \times \left(1 + \frac{m}{1-m} \right) \frac{1}{1-m} + \\ &\quad + 6d(u_1 - u_2)^2 \left(\frac{3}{8} + \frac{m}{1-m} \right) \frac{1}{(1-m)^2}, \\ \frac{p_2}{L} &= (-a + 3du^2) + \frac{6du_1(u_2 - u_1)}{1-m} + \frac{3d(u_2 - u_1)^2}{(1-m)^2}, \\ \frac{p_3}{L} &= 18K \left(\frac{3}{4} + \frac{m}{1-m} \right), \quad \frac{p_4}{L} = -2K. \end{aligned}$$

Введение функции $Z(t)$ является основной особенностью анализа для широкого частотного спектра концентрационных волн. Отметим, что для узкого спектрального пакета (т.е. при неглубоких заходах в лабильную область) можно использовать разложение вблизи центральной частоты ω_0 , что позволяет свести нелинейное уравнение (2.4) к уравнению типа Ландау–Гинзбурга и получить колебательный режим для $u(x, t)$ на начальном этапе развития нелинейности; в случае широкого частотного спектра необходимо ввести ансамбль возможных колебательных режимов. Можно показать, что этот ансамбль задается набором параметров — свободными постоянными A и B в полиноме

$$M(u) = \frac{d}{4K}(u - u_0)^4 - \frac{a}{2K}(u - u_0)^2 + A(u - u_0) + B,$$

где u_0 — начальная концентрация. Полагая коэффициент "асимметрии" A центрально-симметричной случайной функцией, получаем $\bar{A} = 0$; можно далее показать, что колебательные режимы возможны для $0 \leq B \leq a^2/4Kd$. Считая B случайной величиной на отрезке $[0, a^2/4Kd]$ со средним $\bar{B} = a^2/8Kd$, найдем корни полинома $M(u)$, соответствующие средним по ансамблю колебательным режимам:

$$\begin{aligned} u_1 &= -1,46\sqrt{\frac{a}{d}}, \quad u_2 = -0,54\sqrt{\frac{a}{d}}, \\ u_3 &= 0,54\sqrt{\frac{a}{d}}, \quad u_4 = 1,46\sqrt{\frac{a}{d}}. \end{aligned}$$

Зная u_i , последовательно находим $m \approx 0,58$, $k^2 \approx 0,83$, $\lambda^2 \approx 3,42a/8K$, $X \approx 4,7/\lambda \approx 1,46(2K/a)^{1/2}$. Проведем далее усреднение по ансамблю возможных колебательных режимов для (2.11); для этого достаточно пересчитать коэффициенты p_i , которые теперь явно связаны с физическими константами уравнения (2.4):

$$p_1 = 20,6aL, \quad p_2 = 12,5aL,$$

$$p_3 = 38,7KL, \quad p_4 = -2KL.$$

Как видим, средние значения коэффициентов p_i не зависят от параметра нелинейности d (см. (2.5)). Это означает, что мы нашли для пространственно-временных модуляций промежуточную асимптотику по пара-

метру нелинейности d : при $d = 0$ модуляции невозможны (поэтому принципиально $d \neq 0$), но средние значения p_i не зависят от d , что говорит об универсальности физического механизма модуляций.

Решение уравнения (2.11) в соответствии с приближением "медленного периода" (2.10) представляется суммой $Z = Z_0 + \zeta$, где "фоновую" функцию Z_0 описывает линейное диффузионное уравнение

$$\frac{\partial Z_0}{\partial t} \approx p_2 \frac{\partial^2 Z_0}{\partial x^2}.$$

Для "пробного" возмущения с гауссовым профилем

$$Z_0(0, x) = \frac{\mu}{(2\pi\Delta)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{\Delta}\right),$$

где μ и $\Delta^{1/2}$ — амплитуда и пространственный масштаб возмущения, последовательно используем приближение (2.10) и приходим к уравнению типа Эйри, решение которого

$$\zeta = c(p_3qt)^{-1/3} \text{Ai}[(x + p_1qt)(p_3qt)^{-1/3}],$$

где $\text{Ai}(x, t)$ — квазипериодическая функция Эйри. Амплитуду константу c здесь задает начальное условие; определяющим служит коэффициент $q = 0,13\mu/\Delta$. Это решение дает искомый результат: пространственный период распределения концентрации квазипериодически изменяется во времени, асимптотически стремясь к стационарному значению (см. рис. 9). Квазипериод T медленно меняется со временем:

$$T_n = 7,7y_n \left(\frac{p_3}{p_1^4} \right)^{1/3} \frac{\Delta^{7/6}}{\mu}, \quad (2.12)$$

где $y_1 = 2,30$, $y_2 = 2,70$, $y_3 = 4,05, \dots$ — нули функции Эйри. Зависимость квазипериода T_n от материальных констант, определяющих фазовый переход ($p_{1,3} = p_{1,3}(a, d, K, L)$), и от граничных и начальных условий (через Δ и μ) была рассчитана приближенно; можно теперь явно указать условие (2.10):

$$X \ll (p_3^4 p_1^{-4} \Delta^{7/2})^{1/9}. \quad (2.13)$$

Напомним, что X — средний размер пространственной структуры СР. Условие (2.13) указывает, что флуктуации концентрации, масштаб которых задается величиной $\Delta^{1/2}$, должны быть велики по сравнению с периодом X . Таким образом, приведенная теория верна для длинноволновых флуктуаций, а СР обусловлен именно такими флуктуациями. Так как $\Delta \sim l$, где l — максимальный размер кюветы, условие (2.13), по нашим оценкам, выполняется в конечной области пространства вблизи спинодали.

Существенно, что измерение периода T с численным уточнением теории позволяет определить еще одну комбинацию неизвестных констант модели (2.5) фазового перехода — это период пространственной структуры X и квазипериод нелинейных колебаний концентрации T . Интересно также, что автоколебательный режим СР является следствием нелинейности самой задачи и не обязательно связан с краевыми эффектами (смачиванием).

3. Определение бинодали и спинодали при лазерном воздействии на расслаивающийся раствор

В этом разделе будет описан эксперимент по светоиндцированному переводу расслаивающегося раствора в метастабильную и лабильную области. Даётся также краткий обзор экспериментальных методик обнаружения бинодали и спинодали.

3.1. Способы определения фазовых кривых для расслаивающихся растворов

Оптические методики определения бинодалей и спинодалей бинарных растворов традиционно основаны на измерении характеристик излучения, рассеянного в кювете с раствором фиксированной концентрации. Так, температуру, при которой наблюдается резкое изменение интенсивности рассеянного света, принимают за точку бинодали. Для измерения температуры спинодали также используется метод светорассеяния. В соответствии с теорией Орнштейна – Цернике имеем для интенсивности рассеяния на флуктуациях концентрации бинарной смеси в критической области (см., например, [43])

$$I \propto \left(\frac{u}{n} \frac{dn}{du} \right)^2 \frac{T}{T_{\text{cr}}} \left(\frac{T}{T_{\text{cr}}} - 1 + \frac{1}{6} q^2 l_c^2 \right)^{-1}, \quad (3.1)$$

где T_{cr} — критическая температура, u — концентрация одного из компонентов раствора, n — коэффициент преломления, l_c — длина корреляции флуктуаций u , $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, θ — угол рассеяния. При заданной концентрации раствора

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{I} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial u} \right)_{P,T} = b \left(\frac{T}{T_{\text{cr}}} - 1 \right)^\gamma, \quad (3.1a)$$

где γ — критический показатель, b — некоторый коэффициент. Далее, как следует из теории Орнштейна – Цернике, для критических смесей ширина рэлеевской линии рассеяния равна

$$\Delta\omega \approx D(T) q^2 \left[1 + \frac{1}{6} q^2 l_c^2 \left(\frac{T}{T_{\text{cr}}} - 1 \right)^{-2} \right], \quad (3.2)$$

где $D(T)$ — коэффициент диффузии. Поэтому

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\Delta\omega}{q^2} = D(T) = \alpha \left(\frac{\partial \mu}{\partial u} \right)_{P,T} = d \left(\frac{T}{T_{\text{cr}}} - 1 \right)^\eta, \quad (3.2a)$$

где η — еще один критический показатель, α и d — коэффициенты пропорциональности. В работе [43] показано, что поскольку в окрестности T_{cr} справедливо условие $T_{\text{cr}} \sim T_s$ (где T_s — температура спинодали), то в формулах (3.1a) и (3.2a) можно сделать замену $T_{\text{cr}} \rightarrow T_s$. Тогда эти формулы приобретают вид

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{I} = \frac{b}{T_{\text{cr}}^\eta} (T - T_s)^\gamma$$

и

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\Delta\omega}{q^2} = \frac{d}{T_{\text{cr}}^\eta} (T - T_s)^\eta$$

соответственно. Следовательно, точки спинодали можно получить экстраполяцией зависимостей $1/I = f_1(T)$ и $\Delta\omega/q^2 = f_2(T)$ к нулевому значению q при фиксированной концентрации. Поскольку не существует строгого теоретического обоснования правомочности такой экстраполяции вдали от температуры T_{cr} , этот метод эффективен только вблизи нее. Отметим, что при $T \sim T_{\text{cr}}$ время релаксации к равновесному состоянию велико и раствор может находиться в лабильном состоянии в течение времени, достаточном для проведения необходимых измерений.

Альтернативный способ определения положения бинодали и спинодали расслаивающегося раствора предложен в [30]. Однородное состояние раствора в метастабильной и лабильной областях поддерживается интенсивным перемешиванием. В эксперименте измерена теплоемкость смеси C_V в зависимости от температуры при фиксированной начальной концентрации раствора. В зависимости $C_V(T)$ были обнаружены две сингулярности при температурах T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$). Точка T_1 соответствует бинодали, а точка T_2 — спинодали раствора при данной концентрации. Высота пика C_V в точках T_1 и T_2 с ростом частоты перемешивания увеличивается. Аномальный отклик системы при температуре T_2 объяснен в [30] "затягиванием за спинодаль" благодаря интенсивному перемешиванию. Таким образом, в [30] удалось не только реализовать лабильное состояние расслаивающейся системы, но и определить положение границы лабильной области.

В описываемом в разделе 3.3 эксперименте также реализуется механизм перемешивания раствора. В используемой тонкой кювете это происходит за счет турбулентных потоков, возбуждаемых оптической (индуцированной лазерным излучением) кавитацией. Показано также, что при отсутствии оптической кавитации важным механизмом смещения локального равновесия является светоиндцированная бародиффузия молекул в области лазерного пятна. Ниже приведен теоретический анализ светоиндцированных процессов в поле мощных лазерных импульсов.

3.2. Локальное светоиндцированное расслоение

Рассмотрим поведение изотропного бинарного жидкого раствора, в котором вдоль оси z распространяется монохроматическая волна с частотой ω и напряженностью электрического поля

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} [\mathbf{x} E(x, y, t) \exp(-i\omega t + ikz) + \text{c.c.}] .$$

Динамика раствора описывается системой уравнений [4, 39], которая включает уравнения непрерывности —

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (3.3)$$

производства энтропии S —

$$\begin{aligned} \rho T \left[\frac{\partial S}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \mathbf{V}) S \right] &= -\mathbf{V} \cdot (\mathbf{q} - \mu \mathbf{i}) - (\mathbf{i} \cdot \mathbf{V}) \mu + \\ &+ \left(\frac{4\eta}{3} + \zeta \right) (\mathbf{V} \cdot \mathbf{v})^2 + \frac{c n \delta \mathbf{E}^2}{4\pi}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

сохранения массы каждого из компонентов —

$$\frac{\partial u}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) u = -(\nabla \cdot \mathbf{i}), \quad (3.5)$$

и сохранения импульса (уравнение Навье–Стокса) —

$$\begin{aligned} \rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] + \nabla P - \left(\frac{4\eta}{3} + \zeta \right) \nabla \cdot (\nabla \cdot \mathbf{v}) = \\ = \rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \nabla \cdot \frac{\mathbf{E}^2}{8\pi}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Здесь ρ , P , δ и ϵ — плотность, давление, коэффициент поглощения света и диэлектрическая проницаемость раствора, η и ζ — коэффициенты динамической и сдвиговой вязкости. Последнее слагаемое в правой части уравнения (3.4) задает поток тепла, возникающий в жидкости благодаря поглощению света. Правая часть уравнения (3.6) определяет электрострикционную силу в неоднородном электрическом поле. В (3.3)–(3.6) уже проведено усреднение по периоду световой волны — изменение термодинамических величин происходит за времена, значительно превышающие ее период.

Воздействие световой волны делает систему неравновесной, и в ней возникают диффузионные потоки тепла \mathbf{q} и массы \mathbf{i} , которые стремятся вернуть раствор к состоянию термодинамического равновесия. Вязкое трение, обусловленное необратимым переносом импульса, также служит источником энтропии (третье слагаемое в правой части (3.4)). Считая отклонения от состояния равновесия малыми, разложим \mathbf{q} и \mathbf{i} в ряд по градиентам химического потенциала и температуры [39]:

$$\begin{aligned} \mathbf{i} &= L_{11} \nabla \mu - L_{12} \nabla T, \\ \mathbf{q} - \mu \mathbf{i} &= -T L_{12} \nabla \mu - L_{22} \nabla T. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Здесь L_{ij} — коэффициенты Онзагера, которые определяют скорость установления термодинамического равновесия. В частности, коэффициент кинетической подвижности L_{11} характеризует скорость массовой диффузии. Система (3.3)–(3.7) замыкается через уравнение состояния.

Линеаризуем систему (3.3)–(3.7) по малым отклонениям термодинамических переменных от их равновесных значений. Эти отклонения будут обозначаться как S , T , ρ , P , u ; индексом "0" будут обозначаться равновесные значения самих параметров. Используя набор термодинамических переменных T , P , u , приходим к замкнутой системе уравнений для безразмерных переменных u , $\Theta = T/T_0$, $p = P/P_0$:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D(\nabla^2 u + k_T \nabla^2 \Theta + k_P \nabla^2 p - k_E \nabla^2 I), \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Theta}{\partial t} - \frac{k_T}{k_E} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial u} \right)_{P,T} \frac{\partial u}{\partial t} = \\ = \chi \nabla^2 \Theta + b \beta_P \frac{\partial p}{\partial t} - T_0 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{P,u} \frac{\partial I}{\partial t} + \frac{I}{\tau_\delta}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial}{\partial t} - v \nabla^2 \right) \left(\frac{\beta_u}{\beta_P} u + \frac{\beta_T}{\beta_P} \Theta + p \right) - u_T^2 \nabla^2 p = \\ = -\frac{u_T^2}{b} \rho_0 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{T,u} \nabla^2 I. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Здесь использованы стандартные обозначения для изобарической теплоемкости — c_P , кинематической вязкости — $v = (4\eta/3 + \zeta)/\rho$, коэффициентов диффузии —

$$D = \frac{L_{11}}{\rho_0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial u} \right)_{P,T}$$

и температуропроводности —

$$\chi = \left(L_{22} - \frac{L_{12}^2 T_0}{L_{11}} \right) \frac{1}{\rho_0 c_P}.$$

Кроме того, $I = E^2/8\rho_0 c_P T_0$ — безразмерная интенсивность света,

$$k_T = T_0 \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{u,P} + \frac{L_{12}}{L_{11}} \right] \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial u} \right)_{P,T} \right]^{-1}$$

— термодиффузионное отношение,

$$k_P = \frac{P_0 \beta_u}{\rho_0} \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial u} \right)_{P,T} \right]^{-1}$$

— бародиффузионное отношение, v_T — изотермическая скорость звука, $v_T^2 = P_0/\rho_0 \beta_P$, $\tau_\delta = 2/\delta c_P$ — время оптической диссипации. Введены также безразмерные параметры

$$k_E = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial u} \right)_{P,T} c_P T_0 \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial u} \right)_{P,T} \right]^{-1},$$

$$b = \frac{P_0}{\rho_0 c_P T_0}, \quad \beta_u = \rho_0 \left[\frac{\partial(1/\rho)}{\partial u} \right]_{T,P},$$

$$\beta_T = \rho_0 T_0 \left[\frac{\partial(1/\rho)}{\partial T} \right]_{u,P}, \quad \beta_P = P_0 \rho_0 \left[\frac{\partial(1/\rho)}{\partial P} \right]_{u,T}.$$

Система (3.8)–(3.10) позволяет последовательно описать светоиндцированные процессы в бинарном растворе; она справедлива с точностью до вторых пространственных производных u , p и Θ ; пренебрежимо малыми считаются также произведения интенсивности света на кинетические параметры (коэффициенты диффузии, термодиффузии и т.д.). Времена развития возмущений определяются следующим набором типичных для широкого круга растворов значений параметров в (3.8)–(3.10): $D \sim 10^{-6}$ см² с⁻¹, $\chi \sim 10^{-3}$ см² с⁻¹, $k_T \sim k_P \sim 10^{-1}$ –1, $k_E \sim 10^2$ – 10^4 , $\tau_\delta \sim 10^{-8}$ с, $v_T \sim 10^5$ см с⁻¹, $b \sim 10^{-3}$ – 10^{-4} , $\beta_u \sim \beta_T \sim 10^{-2}$ – 10^{-1} , $\beta_P \sim 10^{-4}$ – 10^{-5} . Подстановка в (3.10) выражений для $\partial u/\partial t$ и $\partial \Theta/\partial t$ из (3.8) и (3.9) в указанных приближениях дает

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} + v_{\text{eff}} \nabla^2 \frac{\partial p}{\partial t} - v^2 \nabla^2 p = -c_P T_0 \rho_0 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{T,u} \nabla^2 I - \\ - \frac{\beta_T \rho_0 v^2}{P_0} \left[T_0 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{P,u} \frac{\partial^2 I}{\partial t^2} - \frac{1}{\tau_\delta} \frac{\partial I}{\partial t} \right], \end{aligned} \quad (3.11)$$

где $v^2 = v_T^2/(1 + b \beta_T^2 / \beta_P)$ — квадрат адиабатической скорости звука, $v_{\text{eff}} = v + \chi(v_T^2/v^2 - 1) + (L_{11}/\rho_0)v^2 \beta_u^2$ — эффективная вязкость. Таким образом, возмущения давления не связаны в этих приближениях с изменениями u и Θ в световом поле. Роль диффузии и температуропроводности сводится к увеличению скоро-

сти релаксации давления к равновесному (следовательно, к уширению линии рассеяния Мандельштама – Бриллюэна). Вклад диффузии здесь пропорционален коэффициенту подвижности L_{11} , что допускает прямое определение этого коэффициента в эксперименте по измерению ширины линии спонтанного рассеяния на флуктуациях концентрации [44]. Слагаемые в правой части (3.11) отвечают трем механизмам рассеяния света на акустических возмущениях: электрострикции, электропокалорическому эффекту и поглощению света.

Будем далее считать, что длина распространения света (протяженность d кюветы с раствором) не допускает развития вынужденного рассеяния ($Gd \ll 30$, где G — инкремент вынужденного рассеяния [45]). Именно такая ситуация реализована в описанном ниже эксперименте для тонкой кюветы, где интенсивность пучка можно считать постоянной вдоль направления распространения; поэтому давление, концентрация и температура не зависят от z . Светоиндцированные возмущения распространяются только в поперечном направлении, и задача становится двумерной, причем время установления поперечного распределения давления порядка R^2/v_{eff} , где R — радиус лазерного пучка. В типичных условиях ($R \sim 10^{-1}$ см) это время составляет сотни миллисекунд. Импульс наносекундной длительности τ можно поэтому моделировать δ -функцией:

$$I(r, t) = \frac{W}{\tau} \exp\left(-\frac{r^2}{R^2}\right) \delta\left(\frac{t}{\tau}\right), \quad (3.12)$$

где W — плотность потока световой энергии, $r^2 = x^2 + y^2$ — координата в плоскости поперек пучка. Подстановка (3.12) в (3.11) позволяет рассчитать пространственно-временную эволюцию давления. Для времен $t > \max(\tau, R/v, \tau_\delta)$ решение (3.11) дает метод интегрального преобразования Фурье – Бесселя. Это решение показывает, что для приведенных выше типичных значений параметров определяющим при $t > \tau_\delta$ является нагрев раствора из-за поглощения света:

$$p \simeq \frac{\rho_0 \beta_T R^2 W}{2 P_0 \tau_\delta t^2}, \quad \nabla^2 p \simeq \frac{3 \rho_0 \beta_T R^2 W}{P_0 \tau_\delta v^2 t^4}. \quad (3.13)$$

Интегрирование по времени уравнений (3.8), (3.9),

$$\Delta\Theta = \int dt \frac{\partial\Theta}{\partial t}, \quad \Delta u = \int dt \frac{\partial u}{\partial t}, \quad (3.14)$$

дает светоиндцированные изменения температуры и концентрации. С учетом оценок $\chi_T/R^2 \sim 10^{-6}$, $\tau k_T/\tau_\delta k_E \sim \sim 10^{-2} - 10^{-4}$ для $\tau \sim 10^{-8}$ с, $D\tau/R^2 \sim 10^{-8}$,

$$\frac{k_T}{k_E} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial u} \right)_{P,T} \sim 10^{-2} - 10^{-4}, \quad \frac{D}{\chi} \frac{k_T}{k_E} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial u} \right)_{P,T} \sim 10^{-4} - 10^{-6}$$

получаем, что

$$\Delta\Theta = \frac{W}{\tau_\delta}. \quad (3.15)$$

Для расчета Δu необходимо знать зависимость давления в растворе также на временах $t \leq \tau$; его максимальную величину можно оценить как $(\rho_0 \partial \epsilon / \partial \rho) E^2(t) / 16\pi$. Учет (3.13) приводит, наконец, к тому, что установившееся значение концентрации определяется в основном

бародиффузией:

$$\Delta u \simeq D k_P \frac{\rho_0 v^2}{P_0} \beta_T \frac{\mathcal{E} \delta}{v^4 \tau^3 \rho_0 c_P T_0}, \quad (3.16)$$

где $\mathcal{E} = \tau c n E^2 R^2 / 8\pi$ — энергия лазерного импульса.

Оценка (3.16) для типичных значений параметров расслаивающихся растворов при энергии лазерного импульса порядка 10 мДж и коэффициенте поглощения 10^{-2} см $^{-1}$ дает $\Delta u \sim 10^{-3}$. Таким образом, лазерное воздействие за счет нагрева и бародиффузии переводит раствор в новое фазовое состояние ($u_0 + \Delta u, T_0 + \Delta T$) со сдвигом, определяемым выражениями (3.16) и (3.15), относительно исходного состояния (u_0, T_0). Для состояний (u_0, T_0), лежащих в стабильной области вблизи бинодали, этот сдвиг может обеспечить локальное (в пределах светового пятна) квазиравновесное (время жизни нового состояния $\tau_n \sim R^2/D \gg \tau$ для наносекундных импульсов) расслоение — переход в метастабильную область. Это обуславливает наблюдаемый в эксперименте "отклик" на лазерное воздействие. Эффект проявляется сильнее, если $u_0 \lesssim 10^{-2} - 10^{-1}$. Оптический механизм изменения u эффективен, если бинодаль $T_b(u)$ асимметрична, что характерно для смесей азотов с межмолекулярными водородными связями N...HO (см., например, рис. 4).

Раствор в метастабильном состоянии (u, T) расслаивается за время релаксации возмущения $\tau_n \sim R^2/D$ на две фазы (u_L, T) и (u_R, T), лежащие на левой и правой ветвях бинодали соответственно. Этот процесс идет через рост спонтанных зародышей сопряженной фазы, которая на рис. 10 соответствует состоянию (u_L, T); естественно определить основную фазу (u_R, T) условием $|u_R - u_0| < |u_L - u_0|$. Для шарообразных зародышей радиусом a

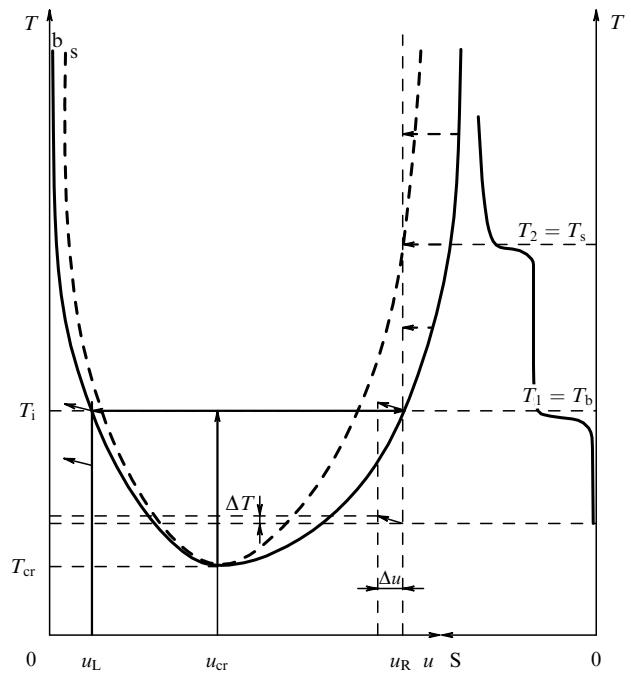


Рис. 10. Фазовая диаграмма, иллюстрирующая оптический метод обнаружения положения бинодали и спинодали; наклонные стрелки соответствуют изменениям за счет светоиндцированной бародиффузии, штриховые горизонтальные — за счет кавитационного перемешивания.

работа по их формированию минимальна при $a = a_{\text{cr}}$ [46],

$$a_{\text{cr}} = \frac{2\sigma}{\rho_0 \Delta\mu}, \quad (3.17)$$

где $\Delta\mu = \mu_R - \mu_L$, σ — межфазное натяжение на границе раздела двух фаз. Зародыши радиусом $a < a_{\text{cr}}$ растворяются, зародышам радиусом $a > a_{\text{cr}}$ энергетически выгодно расти. Величина (3.17) имеет особенность на бинодали: при $\Delta\mu = 0$ в отсутствие светового поля $a_{\text{cr}} \rightarrow \infty$. Светоиндуцированная бародиффузия качественно изменяет зависимость критического радиуса a_{cr} от u и T :

$$\frac{2\sigma}{\rho_0 a_{\text{cr}}} = \Delta\mu_0 + \frac{\partial\mu}{\partial u} \Delta u + \frac{\partial\mu}{\partial T} \Delta T, \quad (3.18)$$

где $\Delta\mu_0$ — разность химических потенциалов двух фаз в отсутствие поля. Как следует из приведенных выше оценок, основной вклад в (3.18) дает механизм "поглощение света → нагрев среды → тепловое расширение → бародиффузия". С учетом этого температурная зависимость радиуса стабильного зародыша при заданной концентрации принимает вид

$$a_{\text{cr}}(T) \simeq 2\sigma(T) \left[\rho_0 \left(\Delta\mu_0 + \frac{\beta_u \beta_T D \delta\mathcal{E}}{\rho_0 c_P T_0 v^2 \tau^3} \right) \right]^{-1}. \quad (3.19)$$

Второе слагаемое в круглых скобках в (3.19), ответственное за лазерное воздействие, приводит к тому, что для раствора, находящегося в стабильной области (где принято, что $\Delta\mu < 0$) вблизи бинодали, может выполняться условие

$$|\Delta\mu_0| \lesssim \frac{\beta_u \beta_T D \delta\mathcal{E}}{\rho_0 c_P T_0 v^2 \tau^3}.$$

Поэтому $a_{\text{cr}}(T) < \infty$, т.е. раствор переводится в метастабильную область. Именно поэтому мы говорим о светоиндуцированном фазовом переходе расслоения.

Кроме того, считается [47], что коэффициент межфазного натяжения σ стремится к нулю при $T \rightarrow T_s$, т.е. на спинодали образование зародышей происходит без энергетического барьера. Таким образом, из (3.19) следует, что a_{cr} имеет особенности вблизи бинодали и спинодали. Эти особенности должна содержать и зависимость $S(T)$ средней площади, занимаемой зародышами в произвольном плоском сечении кюветы с раствором [48, 49]. Кинетическая теория расслоения в лазерном поле, описывающая рост, слияние и растворение зародышей сопряженной фазы при светоиндуцированном переходе в метастабильную и лабильную области составляет предмет отдельной работы. В заключение отметим, что на ход зависимости (3.19) существенно влияет знак бародиффузионного параметра β_u , выражение для которого принимает простой вид:

$$\beta_u = \frac{m_2 - m_1}{m_1 + (m_2 - m_1)u}, \quad (3.20)$$

где $m_{1,2}$ — молекулярные массы компонентов, т.е. параметр бародиффузии положителен для легкого компонента ($m_1 < m_2$) и отрицателен для тяжелого ($m_1 > m_2$). Поэтому более тяжелые молекулы втяги-

ваются в область повышенного давления. Отметим, что бародиффузионный механизм изменения концентрации подавлен в смесях молекул с близкими массами.

3.3. Экспериментальная реализация оптического метода определения бинодали и спинодали

Эксперимент по светоиндуцированному переходу в метастабильную и лабильную области [48, 49] проведен с ассоциированным раствором ТМП в воде. Измеряемым откликом служило выделение некоторого количества сопряженной фазы в области облучения за счет локального изменения равновесной концентрации. В эксперименте (рис. 11) использован импульсно-периодический ($f = 10$ Гц) YAG : Nd³⁺-лазер 1 в режиме модуляции добротности ($\lambda = 1,06$ мкм, длительность импульса $\tau = 15$ нс). Энергия в импульсе составляла $\mathcal{E} = 20$ мДж, а интенсивность $I_p = 50$ МВт см⁻². Облучаемый раствор помещался в тонкослойную (зазор между окнами $d = 25$ мкм) кювету 2. Гидродинамические процессы в такой кювете подавлены (см. раздел 2.1). Излучение направлялось в кювету с помощью линзы, но фокусировка была нежесткой; в этом случае удается избежать оптического пробоя (лазерной искры). Сама кювета была связана с жидкостным термостатом 6, с помощью которого можно было изменять температуру раствора с точностью 0,1 К. Кювета закреплялась на двухкоординатном столике 3, который посредством шаговых двигателей ШДР-711 (управляемых с компьютера 5 через модуль САМАС 4) перемещал кювету поперек пучка.

Для получения раствора с заданной концентрацией воды u_R исходную смесь ТМП и воды с концентрацией u_{cr} заливали в вертикальный капилляр диаметром 5 мм и при некоторой начальной температуре $T = T_i > T_{\text{cr}}$ отстаивали в течение суток. При этом раствор расслаивался на легкую и тяжелую фракции, концентрации которых определяются левой u_L (для легкой) и правой u_R (для тяжелой фракции) точками пересечения прямой

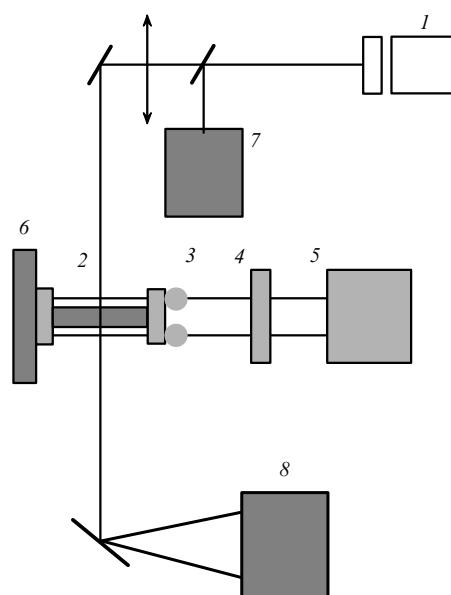


Рис. 11. Схема экспериментальной установки: 1 — YAG : Nd³⁺-лазер, 2 — кювета с раствором, 3 — двухкоординатный столик, 4 — модуль САМАС, 5 — IBM PC AT, 6 — термостат, 7 — измеритель энергии лазерного излучения ИМО-2Н, 8 — микроскоп.

$T = T_i$ с бинодалью (см. рис. 10). Из рисунка 10 видно, что концентрация тяжелых молекул ТМП в легкой фракции всегда выше, чем в тяжелой. Все экспериментальные данные будут относиться к концентрациям u_R . Тяжелую (основную) фракцию помещали в тонкослойную кювету, окошки которой имели температуру $T < T_i$. При этом сама кювета располагалась в поле объектива микроскопа и одновременно облучалась лазерными импульсами; микроскоп 8 использовался для наблюдения за появлением микрокапель легкой (сопряженной) фракции в растворе.

При температуре бинодали $T_b(u_R)$ в поле микроскопа наблюдался однородный по площади кюветы фон микрокапель размером $\sim 1-5$ мкм (рис. 12а; снимок получен в темном поле микроскопа). При понижении температуры на один градус микрокапли исчезали. При увеличении температуры кюветы от точки T_i плотность микрокапель и их размер возрастали. Именно это подтверждает, что температура отстаивания раствора в кювете T_i совпадает с температурой бинодали $T_b(u_R)$.

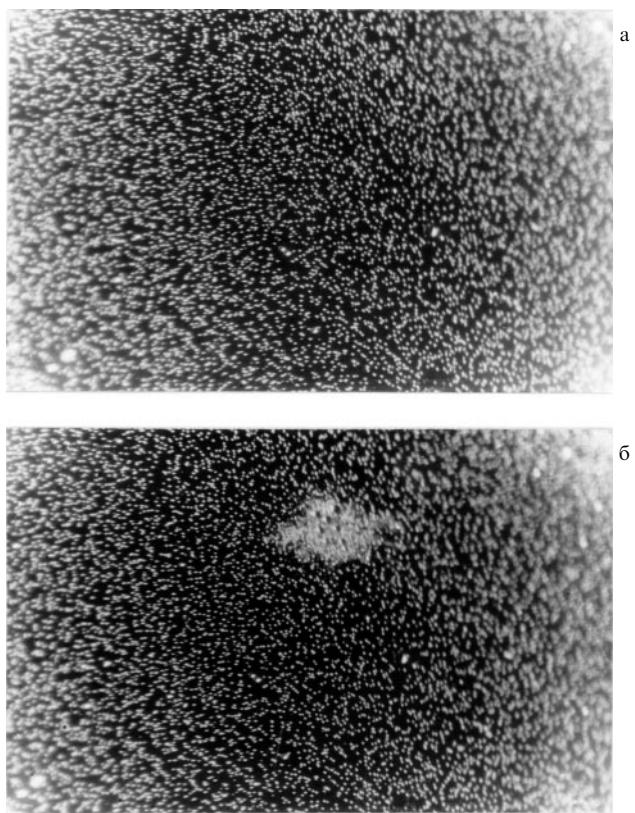


Рис. 12. Светоиндуцированное выделение сопряженной фазы в растворе "ТМП + вода". Общий вид микрокапель легкой фракции внутри тяжелой: (а) до лазерного "выстрела", (б) после лазерного "выстрела". Размер "туманности" капель сопряженной фазы ~ 100 мкм.

Облучение кюветы проводилось одиночным импульсом (выделяемым с помощью электромеханического затвора из последовательности импульсов генерации). На рисунке 12б показан отклик раствора на импульс, "простреливающий" кювету при температуре $T > T_i$. Внутри лазерного пятна образуется "туманность" с существенно более высокой плотностью микрокапель сопряженной фазы. Время жизни туманности, изобра-

женной на снимке, порядка 1 мин. Первые отклики (с временем жизни порядка нескольких секунд) появлялись при температуре T на $1-1,5$ К ниже $T_i = T_b(u_R)$, когда еще отсутствует фон из микрокапель сопряженной фазы. Таким образом, лазерное воздействие делает возможным появление зародышей сопряженной фазы при $T \lesssim T_b$, чем и обеспечивает кратковременный (ограниченный временем обычной диффузии) заход раствора в метастабильную область, т.е. приведенная в разделе 3.2 теория подтверждает экспериментальные результаты. В то же время лазерное воздействие не приводит к светоиндуцированному выделению сопряженной фазы при "обстреле" легкой фракции раствора (состояние (u_L, T) , соответствующее пересечению прямой, отвечающей температуре T , с левой ветвью бинодали) даже при повышении интенсивности излучения на порядок. Действительно, поскольку бародиффузия смещает более тяжелые молекулы в область повышенного давления, а более легкие молекулы выталкиваются из этой области, светоиндуцированная бародиффузия должна стабилизировать состояние (u_L, T) . Это иллюстрирует стрелка на рис. 10, которая направлена в стабильную область.

Отсутствие эффекта для левой ветви бинодали свидетельствует о том, что нагрев в нашем случае не играет ключевой роли (действительно, если бы светоиндуцированное расслоение происходило благодаря исключительно лазерному нагреву, стрелки на рис. 10 были бы вертикальными и эффект наблюдался бы для обеих ветвей бинодали). Кроме того, эффект не наблюдался для расслаивающихся растворов с одинаковыми молекулярными массами (как и должно быть в случае бародиффузии). Это подтвердилось в экспериментах по "обстрелу" тяжелой и легкой фракций растворов "метилциклогексан (молекулярная масса $M = 98$ а.е.м.) + фурфурол ($M = 96$ а.е.м.)", а также "изоамиловый спирт ($M = 88$ а.е.м.) + глицерин ($M = 92$ а.е.м.)". Таким образом, отклик тяжелой фракции раствора "ТМП + вода", находящегося в стабильной области вблизи бинодали, на лазерное воздействие, действительно обусловлен светоиндуцированной бародиффузией. Насколько нам известно, это первое экспериментальное наблюдение светоиндуцированной бародиффузии в жидкости.

Естественной количественной характеристикой отклика на лазерное воздействие (рис. 12б) служит площадь туманности S . Из-за нерегулярной формы самой туманности, а также размытости ее границ, относительная погрешность измерения S в единичном лазерном импульсе, $\Delta S/S$, достаточно велика. Повышает точность набор статистических данных за счет облучения кюветы, поддерживаемой при определенной температуре, серией из 250 лазерных импульсов. Каждый последующий импульс попадал в новый участок кюветы — в паузах длительностью ~ 10 с кювета смещалась с помощью двухкоординатного столика в плоскости попечек пучка на 1–2 мм. В результате усреднения площадей S по набору из 250 независимых значений погрешность измерений площади $((\Delta S^2))^{1/2}/(S)$ понизилась до 5 %.

По окончании серии из 250 импульсов и полной релаксации всех "туманностей" температура T кюветы повышалась и процедура измерения $S(T)$ повторялась. Таким образом, для каждой исходной концентрации раствора u_R определялись зависимости площади туманности от температуры: $S = S(T)$. Семейство из пяти

таких зависимостей показано на рис. 13а–д. Во всех пяти случаях первая серия лазерных выстрелов начиналась после охлаждения кюветы до температуры $T < T_1(u_R)$ (когда капли легкой фракции отсутствуют); температурный шаг измерений составлял 0,5 К. Как видно на рис. 13, начиная с некоторых температур величина $S(T)$ возрастает, выходя на плато при температуре $T_1 = T_b(u_R)$; при этом, как уже отмечалось, само возрастание $S(T)$ начинается при температуре ниже T_b примерно на 1 К. Измеряя температуру T_1 выхода $S(T)$ на плато, мы имели возможность независимо определить температуру бинодали T_b . Далее зависимость $S(T)$ не имеет особенностей вплоть до температуры T_2 , при которой испытывает скачок; после этого функция $S(T)$ вновь выходит на плато. Поскольку, как следует из приведенных графиков, при $u_R \rightarrow u_{cr}$ температуры T_2 и T_1 , приближаясь друг к другу, стремятся к T_{cr} , T_2 естественно связать с температурой спинодали $T_s(u_R)$. Такое поведение $S(T)$, очевидно, обусловлено особенностями зависимости $a_{cr}(T)$ в точках бинодали и спинодали в соответствии с формулой (3.19). Отметим, что при температурах $T > T_b$ в растворе спорадически наблюдалась светоиндукционная кавитация: в обла-

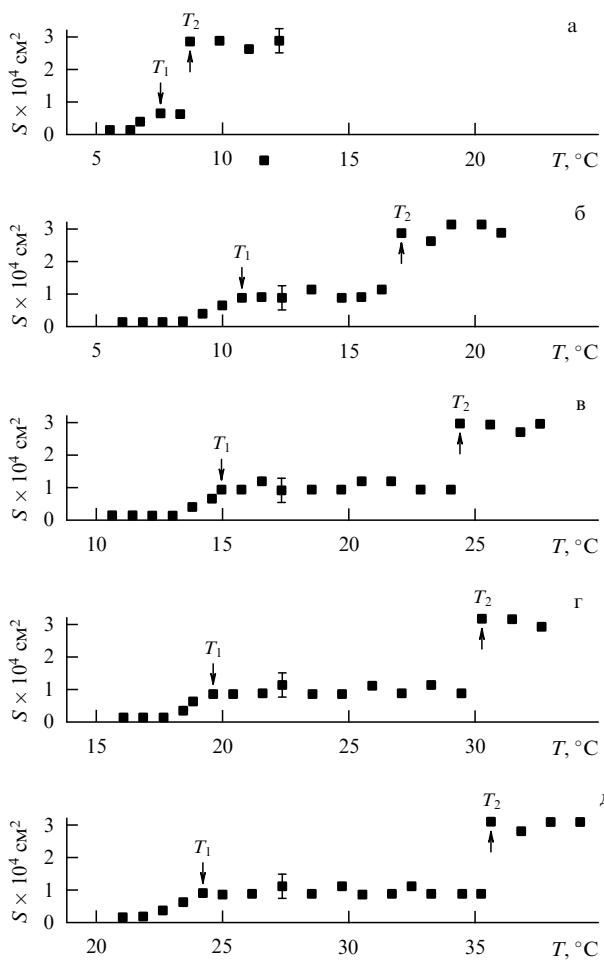


Рис. 13. Экспериментальная зависимость площади поперечного сечения $S(T)$ капель сопряженной фазы в облучаемом растворе: (а) при $T_i = 7^\circ\text{C}$ ($u_R = 2\%$ мол. ТМП); (б) $T_i = 11^\circ\text{C}$ ($u_R = 1\%$ мол. ТМП); (в) $T_i = 15^\circ\text{C}$ ($u_R = 0,85\%$ мол. ТМП); (г) $T_i = 19^\circ\text{C}$ ($u_R = 0,7\%$ мол. ТМП); (д) $T_i = 23^\circ\text{C}$ ($u_R = 0,5\%$ мол. ТМП).

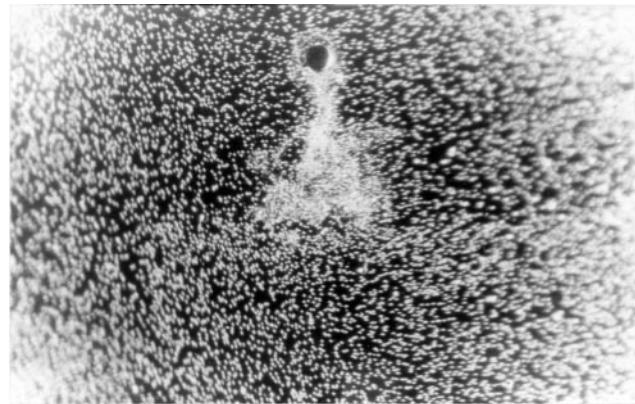


Рис. 14. Отклик на лазерное воздействие в водном растворе ТМП при возбуждении оптической кавитации.

сти лазерного пятна возникал кавитационный пузырь (рис. 14).

Полученные в эксперименте точки $T_b(u_R)$ и $T_s(u_R)$ представлены на рис. 15. Сплошная линия соответствует бинодали раствора "ТМП + вода", взятой из справочника [38] (см. также рис. 14). Видно, что экспериментальные значения $T_b(u_R)$ с хорошей точностью ложатся на эту линию, т.е. точки $T_b(u_R)$ действительно принадлежат бинодали.

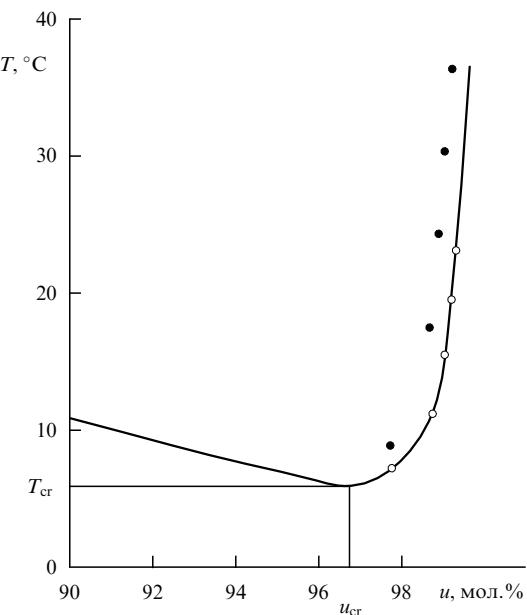


Рис. 15. Участок фазовой диаграммы водного раствора ТМП. Сплошная кривая — бинодаль [38], светлые точки — экспериментальные точки бинодали $T_b(u_R)$, темные — экспериментальные точки спинодали $T_s(u_R)$; u_R — молекулярная концентрация ТМП.

Механизм отклика раствора на лазерное воздействие при достижении температуры T_s представляется следующим. Как показано в разделе 2.1, конвективный противоток в кювете подавлен и сопряженная фаза диспергирована внутри основной фазы в форме мельчайших капель (рис. 12а), т.е. распределение концентрации неоднородно. Выберем в расслоившемся таким образом

растворе некоторую область внутри лазерного пятна, причем эта область должна включать достаточно много капель сопряженной фазы. Концентрация какого-либо сорта молекул (для определенности, молекул ТМП) в среднем по этой области выражается как $\bar{u}_t = N_t / (N_t + N_w)$, где N_t и N_w — количество молекул ТМП и воды в этой области соответственно. Заметим, что \bar{u}_t не является реальной концентрацией смеси в выбранной области, поскольку в каждой точке этой области концентрация определяется абсциссами бинодали и соответствует легкой или тяжелой фракции. Ясно, однако, что $\bar{u}_t \approx u_R$, где u_R — начальная концентрация молекул ТМП, определяемая температурой T_i , при которой была получена данная тяжелая фракция (см. рис. 10). Предположим, что температура T , задаваемая термостатом, такова, что точка (u_R, T) лежит на спинодали, т.е. $T = T_s$. Для того чтобы реализовать лабильное состояние, нужно перемешать расслоившийся раствор, поддерживаемый при температуре T_s . В результате распределение концентрации по выделенной области становится квазиоднородным, т.е. средняя концентрация $\bar{u}_t \approx u_R$ соответствует физической концентрации и экспериментально реализуется состояние (u_R, T_s) — это изображено штриховой стрелкой на рис. 10.

Перемешивание может происходить за счет вихревых гидродинамических потоков, вызванных оптической (светоиндуцированной) кавитацией — формированием макроскопического пузыря (см. рис. 14). В наших экспериментах был реализован спорадический режим кавитации: она возникала не в каждом импульсе (о возбуждении различных режимов оптической кавитации в прозрачных жидкостях см. [50]; это явление в расслаивающихся растворах полярных жидкостей было нами рассмотрено в [51]). Как известно [52], при оптической кавитации маловязкой жидкости вблизи жесткой стенки действительно возникают вихревые потоки в окрестности пузыря. Заметим, что при оптической кавитации слабым эффектом светоиндуцированной бародиффузии (которая в данном случае нарушает квазиоднородность распределения концентрации, т.е. "работает против" перемешивания) можно пренебречь. Об этом косвенно свидетельствует регулярное выделение сопряженной фазы в растворе "метилциклогексан + фурфурол" и отсутствие этого эффекта в растворе "изоамиловый спирт + глицерин" в режиме оптической кавитации (напомним, что бародиффузия в этих жидкостях запрещена). Отсутствие эффекта в последнем случае объясняется тем, что одним из компонентов является глицерин и вязкость раствора велика для возбуждения гидродинамических потоков. Для более точного обнаружения положения спинодали по описанной здесь методике необходимо, чтобы область перемешивания была велика и включала достаточно много капель сопряженной фазы (тогда средняя по области перемешивания концентрация близка к начальной). Это достижимо при условии, что жидкость маловязкая. Возвращаясь к смеси "ТМП + вода" отметим, что в отсутствие кавитации при $T > T_b$ отклик на лазерное воздействие обусловлен светоиндуцированной бародиффузией (именно эта ситуация изображена на фотографии рис. 12б: нет кавитационного пузыря в области выделившейся сопряженной фазы).

Экспериментальная функция $S(T)$, представленная на рис. 13, дает возможность получить также данные о

неизвестной *a priori* в формуле (3.19) температурной зависимости коэффициента σ в метастабильной области. Немонотонный ход кривой $S(T)$ (наличие второго скачка) позволяет сделать вывод, в частности, о том, что $\sigma(T)$ уменьшается при подходе к спинодали быстрее, чем по линейному закону.

Отметим, наконец, что используемая нами методика обнаружения спинодали менее эффективна вблизи критической точки, так как требует стабильной фиксации температуры внутри кюветы и внутри капилляра (с точностью до 0,01 К); это труднодостижимо с помощью обычного термостата. Более того, вблизи критической точки результаты также будут искажены тепловым действием лазерного импульса (см. (3.15)) и тепловыделением, связанным с формированием кавитационного пузыря и с перемешиванием. Таким образом, наша методика эффективна для того, чтобы с помощью стандартного термостатирования получить данные о положении спинодали в диапазоне $1 \text{ K} \lesssim T - T_{cr} \lesssim 10 \text{ K}$, где применение экстраполяционных методик труднореализуемо.

4. Заключение

Наблюдаемый спинодальный распад расслаивающегося раствора "2,4,6-триметилпирдин + вода" при подавлении конвективного разделения фаз показывает, что в лабильной области масштабы пространственных структур, образующихся при спинодальном распаде, испытывают квазипериодические изменения во времени. Характерная длительность квазипериода для масштаба $\simeq 100 \text{ мкм}$ составляет десятки секунд. Теоретический анализ на основе нелинейного функционала (типа Ландau) подтверждает наличие такой динамики.

Эксперимент по короткоимпульсному лазерному воздействию на расслаивающийся раствор в кювете, где также подавлена конвекция, позволяет определить положение фазовых границ в координатах "температура — концентрация". Механизм светоиндуцированного перевода раствора в метастабильную область при использовании короткоимпульсных лазеров включает поглощение света, нагрев среды, ее тепловое расширение, сопровождающее локальным увеличением давления, и, наконец, бародиффузию. Ограничения применимости реализованного здесь оптического метода определения бинодали связаны с эффективностью бародиффузии в растворе. Для определения положения спинодали необходимо "включение" механизма светоиндуцированного конвективного перемешивания, обусловленного оптической кавитацией.

Впервые проведено экспериментальное наблюдение бародиффузии в жидкости. Изменения в жидкости за счет бародиффузии малы, и поэтому труднообнаружимы. Обнаружение бародиффузионных эффектов в описанных экспериментах стало возможным благодаря высокой чувствительности растворов вблизи метастабильной области к внешним воздействиям.

Авторы благодарны Ф.В. Бункину за полезные обсуждения и поддержку, а также А.В. Антонову, А.В. Краснослободцеву, А.И. Маляровскому и Ю.П. Свирко, в совместной работе с которыми получены основные результаты.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-02-17236).

Список литературы

1. Анисимов М А *Критические явления в жидкостях и жидкокристаллах* (М.: Наука, 1987)
2. Веденов А А *Физика растворов* (М.: Наука, 1984)
3. Ляхов Г А *Письма в ЖЭТФ* **60** 93 (1994)
4. Bunkin F V et al. *Opt. Acoust. Rev.* **1** 155 (1990)
5. Скрипов В П, Скрипов А В *УФН* **128** 193 (1979)
6. Cahn J W *J. Chem. Phys.* **42** 93 (1965)
7. Hillert M *Acta Metall.* **9** 525 (1961)
8. Cahn J W *Acta Metall.* **9** 795 (1961)
9. Cahn J W, Hillard J E *J. Chem. Phys.* **28** 258 (1958)
10. Cahn J W, Hillard J E *J. Chem. Phys.* **31** 688 (1959)
11. Cahn J W *Trans. Metal. Soc. AIME* **242** 166 (1968)
12. De Gennes P-G *J. Chem. Phys.* **72** 4756 (1980)
13. Pincus P *J. Chem. Phys.* **75** 1996 (1981)
14. Binder K *J. Chem. Phys.* **79** 6387 (1983)
15. Свергун Д И, Фейгин Л А *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние* (М.: Наука, 1986)
16. Huang J S, Goldburg W I, Bjerkaas A W *Phys. Rev. Lett.* **32** 921 (1974)
17. Wong N C, Knobler C M *J. Chem. Phys.* **69** 725 (1978); **1972** **85** (1981); *Phys. Rev. A* **24** 3205 (1981)
18. Bates F S, Wiltzius P *J. Chem. Phys.* **91** 3258 (1989)
19. Hashimoto T, Itakura M, Shimidzu N *J. Chem. Phys.* **85** 6773 (1986)
20. Kawasaki K *Progr. Theor. Phys.* **57** 826 (1977)
21. Kawasaki K, Ohta T *Progr. Theor. Phys.* **59** 362 (1978)
22. Furakawa H *Adv. Phys.* **34** 703 (1985); *Phys. Status Solidi A* **123** 497 (1984)
23. Kubota K et al. *J. Chem. Phys.* **97** 9291 (1992)
24. Schwartz A J, Huang J S, Goldburg W I *J. Chem. Phys.* **62** 1847 (1975)
25. Goldburg W I et al. *J. Chem. Phys.* **68** 484 (1978)
26. Schwartz A J, Huang J S, Goldburg W I *J. Chem. Phys.* **63** 599 (1975)
27. Бункин Ф В, Подгаецкий В М, Семин В Н *Письма в ЖТФ* **14** 162 (1988)
28. Семин В Н *ЖФХ* **62** 2263 (1988); **63** 1099 (1989)
29. Семин В Н Дисс. канд. физ.-мат. наук (М.: ИОФАН СССР, 1990)
30. Атабаев О М и др. *ДАН СССР* **315** 889 (1990)
31. Van Aarsten J *J. Europ. Polymer. J.* **6** 919 (1970)
32. Van Aarsten J J, Smolders C A *J. Europ. Polymer. J.* **6** 1105 (1970)
33. Van Emmerik P T, Smolders C A, Geymayer W *J. Europ. Polymer. J.* **9** 309 (1973)
34. Feke G T, Prins W *Macromolecules* **7** 527 (1974)
35. Wiltzius P, Bates F S, Heffner W R *Phys. Rev. Lett.* **60** 1538 (1988)
36. Антонов А В и др. *ЖЭТФ* **104** 2761 (1993)
37. Bunkin N F, Lobeyev A V *J. Chem. Phys.* **104** 6659 (1996)
38. Справочник по растворимости Т. 1, кн. 1 (Под ред. В В Кафарова) (Л.: Наука, 1976) с. 503
39. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1986)
40. Bodensohn J, Goldburg W I *Phys. Rev. A* **46** 5084 (1992)
41. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. 1 (М.: Наука, 1976)
42. Гапонов-Грехов А В, Рабинович М И *УФН* **128** 579 (1979)
43. Chu B, Schoens E J, Fisher M E *Phys. Rev.* **185** 219 (1969)
44. Bloembergen N et al. *Phys. Rev. A* **3** 404 (1971)
45. Зельдович Б Я, Пилипецкий Н Ф, Шкунов В В *Обращение волнового фронта* (М.: Наука, 1985)
46. Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Физическая кинетика* (М.: Наука, 1979)
47. Гиббс Дж В *Термодинамические работы* (М. – Л.: Гостехиздат, 1950)
48. Антонов А В и др. *ЖЭТФ* **99** 1718 (1991)
49. Бункин Н Ф и др. *КЭ* **23** 62 (1996)
50. Bunkin N F, Bunkin F V *Laser Physics* **3** 63 (1993)
51. Bunkin N F et al. *Colloids and Surfaces A* **110** 207 (1996)
52. Vogel A, Lauterborn W, Timm R *J. Fluid Mech.* **206** 299 (1989)

Studies of spinodal decomposition in stratified solutions using laser methods

N.F. Bunkin, A.V. Lobeev, G.A. Lyakhov

Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 38, 117942 Moscow, Russia
Tel. (7-095) 952-05 40
Fax (7-095) 135-82 34
E-mail: nbunkin@kapella.gpi.ru

Self-excited spinodal decomposition oscillations are obtained in a binary, liquid, stratified mixture deep in the labile region. An opto-thermodynamic method is presented for locating the binodal and the spinodal in the temperature-concentration plane for stratified solutions with a lower critical point. It is shown that light-induced barodiffusion is an effective mechanism for translating a stratified solution into the metastable region.

PACS numbers: **05.90.+m**, 64.60.My, 64.70.Ja

Bibliography — 52 references

Received 24 February 1997, revised 10 May 1997