

03; 07; 08; 12

## СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЕ КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОГЛОЩАЮЩИХ ЖИДКОСТЯХ

*Ф. В. Бункин, В. М. Подгаецкий, В. Н. Семин, М. И. Трибельский*

На примере 4 жидкостей (этанола, октана, эфира, ацетона) продемонстрирована возможность применения импульсного оптотермодинамического метода диагностики критической точки и измерения критических параметров вещества. Предложен и опробован метод измерения температуры при больших значениях ее градиента, основанный на измерении рефракционных искажений хода зондирующего светового пучка.

В работе [1] предложен новый метод диагностики критической точки и определения критических параметров жидкостей. Метод основывался на изучении реакции поглощающей жидкости, полностью заполняющей герметизированную кювету, на воздействие импульса излучения. В этом случае при выполнении ряда условий, важнейшие из которых сводятся к требованиям

$$u_0\tau \gg L, \quad \Lambda > \Lambda_c, \quad (1)$$

где  $u_0$  — скорость звука при нормальных условиях;  $\tau$  — длительность импульса излучения;  $L$  — длина;  $\Lambda$  — оптическая толщина кюветы в направлении распространения излучения;  $\Lambda_c$  — константа задачи, жидкость в процессе ее облучения неизбежно будет проходить состояние, лежащее в окрестности критической точки перехода жидкость—пар. При этом момент достижения критической точки может быть диагностирован по возникновению светоиндуцированной критической опалесценции.

Принципиальная возможность применения этого метода диагностики была экспериментально показана в [2], где наблюдалось интенсивное светорассеяние в момент достижения критического давления в этаноле (водный азеотропный раствор). В настоящей работе проведено более тщательное экспериментальное исследование светоиндуцированных явлений в жидкости, в частности вскрыты различные механизмы, вызывающие усиление рассеяния света, анализ которых необходим для диагностики критической точки. Кроме того, предложен и опробован независимый способ определения температуры в светопоглощающем слое жидкости по измерению в нем рефракции излучения, что дает возможность расширить метод с целью определения большего числа критических параметров.

Исследование было проведено на 4 жидкостях с заметно различающимися теплофизическими характеристиками: этаноле, октане, диэтиловом эфире и ацетоне. Жидкости заливались в цилиндрическую камеру из нержавеющей стали, по продольной оси которой размещался источник оптического излучения — трубчатая импульсная лампа ИФП-5000. Варьирование показателя поглощения (оптической толщины) исследуемой жидкости достигалось растворением в ней небольшого количества бензофенонового красителя с  $\lambda_{\text{пог.1}} < 400$  нм, присутствие которого практически не оказывало влияния на термодинамические свойства растворителя. При этом в качестве количественной характеристики поглощательной способности жидкости выбиралось среднее по полосе фильтрации излучения значение коэффициента поглощения  $K$ , пропорциональное концентрации красителя. В камере имелись оптические окна, позволявшие регистрировать собственное излучение части плазменного столба

импульсной лампы, а также ее излучение, рассеянное прилегающими к ее поверхности слоем жидкости в плоскости, перпендикулярной оси лампы. Регистрация излучения проводилась с помощью ФЭУ и скоростного фоторегистратора (СФР), работавшего в режиме щелевой развертки. Вблизи оптических окошек камеры находился пьезоэлектрический приемник давления; кроме того, через специальный сильфон камера была связана с гидравлическим прессом, что позволяло менять начальное давление в облучаемой жидкости.

На рис. 1 представлены временные зависимости интенсивности рассеянного излучения  $I(t)$  и давления  $p(t)$ , наблюдавшиеся в различных жидкостях во время вспышки лампы, а на рис. 2, а—г — соответствующие им СФР-граммы. В момент достижения в камере критического давления  $p=p_c$  интенсивность рассеянного света резко возрастала. При использовании метода разрывающейся диафрагмы в экспериментальной серии с этанолом было получено двойное прохождение критического значения давления за одну вспышку лампы.

На осциллограмме  $I(t)$  и СФР-грамме наблюдалось два максимума светорассеяния на переднем и заднем фронтах импульса давления.

Наблюдавшийся в эксперименте характер рассеяния света в процессе нагрева жидкости излучением существенно менялся, отражая качественные изменения

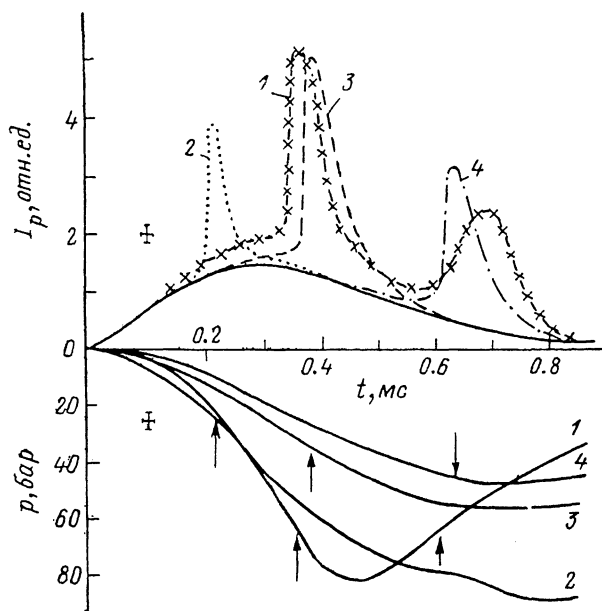


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеянного света  $I$  и давления  $p$  от времени действия излучения  $t$  при вспышке лампы в этаноле (1), октано (2), эфире (3), ацетоне (4).

$K, \text{ см}^{-2}$ : 1 — 90, 2 — 170, 3 — 80, 4 — 100;  $w, \text{ Дж/см}^2$ : 1 — 10, 2 — 11.7, 3 — 7.8, 4 — 4.7. Стрелкой указан момент достижения  $p_c$  для соответствующей жидкости.

ния ее состояния (рис. 3). При относительно малых значениях плотности, поглощенной жидкостью за вспышку энергии  $w$ , форма импульса рассеянного света повторяет форму импульса излучения лампы (кривая 1). При увеличении  $w$  на заднем фронте зависимости  $I(t)$  наблюдался небольшой и широкий подъем интенсивности рассеяния света, местоположение максимума которого смещалось к началу вспышки по мере роста  $w$  (кривые 2—4). На СФР-грамме в этот момент наблюдалось появление отдельных областей (точек) интенсивного светорассеяния, что можно было объяснить локальным пузырьковым вскипанием жидкостей при достижении ими области относительной термодинамической неустойчивости в результате перехода за бинадаль фазовых состояний. При дальнейшем увеличении  $w$  на фоне импульсов рассеяния, связанных с пузырьковым кипением, наблюдался характерный пик зависимости  $I(t)$  с крутым передним и задним фронтами (кривые 5, 6). При этом на СФР-грамме область рассеяния уже не носила локального характера, а равномерно покрывала поверхность колбы лампы; интенсивность рассеянного излучения в несколько раз превосходила характерное значение  $I(t)$  для пузырькового кипения. Такое усиление рассеяния света было связано с увеличением поверхностной плотности рассеивающих центров, возникающих в результате гомогенного вскипания жидкостей при достижении ими области абсолютной термодинамической неустойчивости существования в однофазном состоянии вблизи спинодали. Рост объема гетерофазной смеси жидкость—пар при ее дальнейшем переводе в критическую точку приводил к достижению максимума

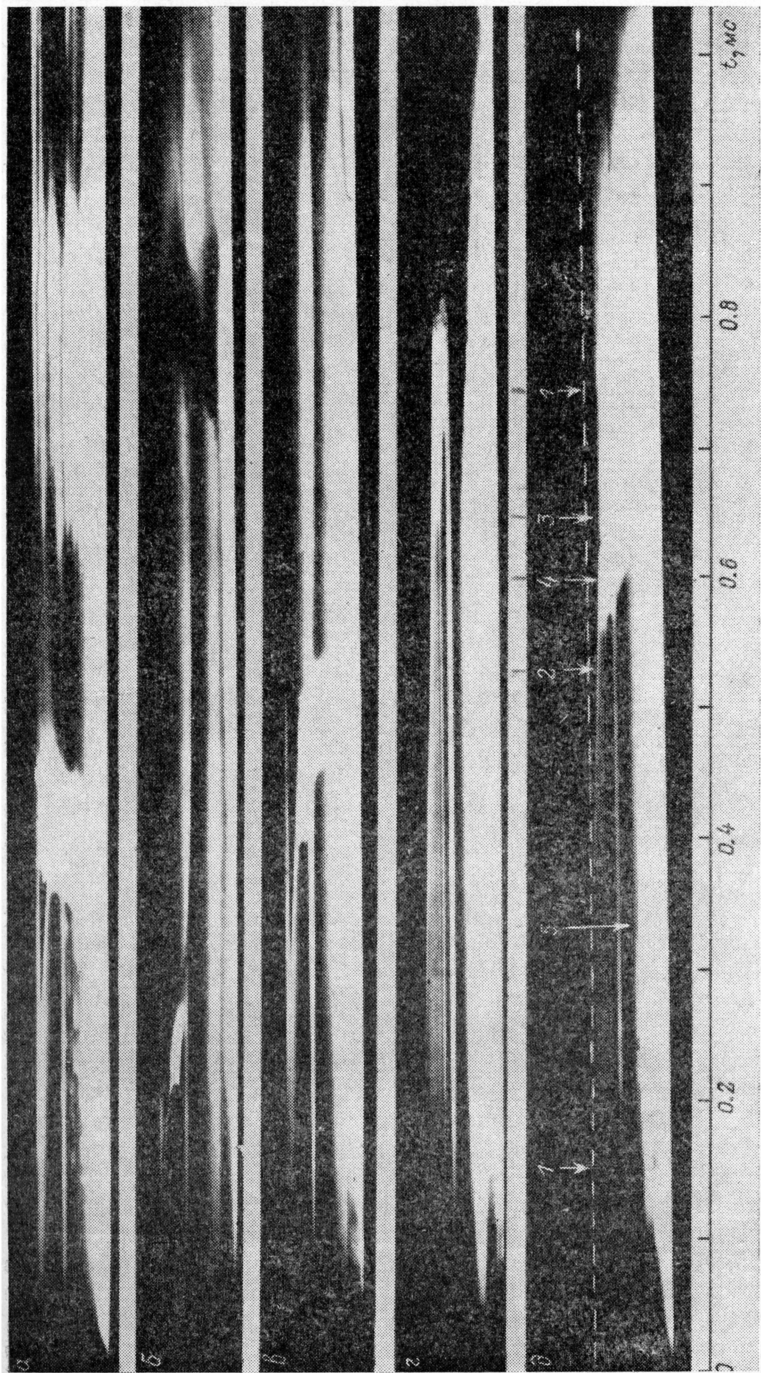


Рис. 2. СФР-граммы этанола (а), октана (б), аэтона (в), эфира (г), ацетона (д) при их оготермодинамическом переходе в окрестность критической точки в соответствии с данными рис. 1 и этанола (е) при кипении ( $K=90 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega=2 \text{ Дж/см}^2$ ).

1 — верхний край колбы лампы, 2 — яркая полоса, 3 — темная область, 4 — область интенсивного рассеяния при кипении, 5 — излучению части плазменного столба ряда лампы.

$I(t)$  при  $p=p_c$ , поскольку в области закритических состояний при  $p > p_c$  исчезновение гетерофазности сопровождалось снижением  $I(t)$  до уровня, соответствующего рассеянию на гомогенной однофазной жидкости.

Связь местоположения максимума пика зависимости  $I(t)$  с моментом достижения в жидкости давления, равного  $p_c$ , была также проверена при изменении начального статического давления  $p_0$ . Увеличение  $p_0$  приводило при прочих равных условиях к более раннему достижению  $p_c$  и к соответствующему сдвигу в положении пика  $I(t)$ . Повышение  $p_0$  также вызывало подавление пузырькового кипения, что выражалось в уменьшении рассеяния на паровых пузырьках в докритической области состояний жидкости. При определенных соотношениях между величиной  $p_0$  и оптотермодинамическими параметрами среды переход жидкости в закритическое состояние осуществлялся по пути,

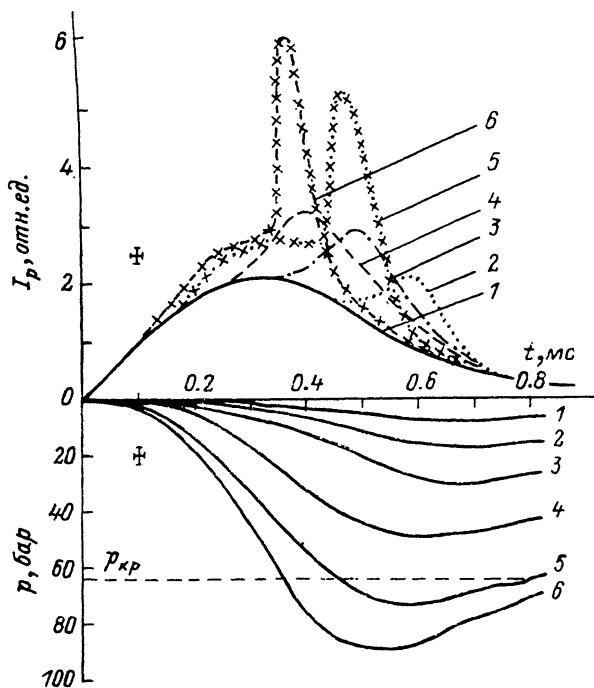


Рис. 3. Зависимость интенсивности рассеянного света  $I$  и давления  $p$  от времени действия излучения  $t$  при вспышке лампы в этаноле при  $K=90 \text{ см}^{-1}$  и различном  $w$ .

$w$ , Дж/см<sup>2</sup>: 1 — 1.2, 2 — 2.0, 3 — 2.6, 4 — 5.0, 5 — 7.5, 6 — 10.

целиком лежащем в однофазной области, минуя область кипения и окрестность критической точки. В этом случае интенсивность рассеяния была мала, а форма импульса  $I(t)$  повторяла форму импульса излучения лампы (рис. 4).

С целью нахождения температуры  $T$  жидкости в светопоглощающем слое (вблизи поверхности колбы лампы), где происходит основное энерговыделение и велики градиенты  $T$ , исследовалась рефракция излучения импульсной лампы, что позволило определить временную зависимость показателя преломления  $n(t)$  в этом слое. По величине  $n(t)$  восстанавливалось значение температуры. Следует отметить, что применение других методов определения  $T$  в данном случае оказывалось затруднительным ввиду крайне малой толщины светопоглощающего слоя ( $\sim K^{-1} \sim 100 \text{ мкм}$ ).

Методика измерения основывалась на том, что вследствие рефракции изображение верхнего края лампы в процессе разогрева жидкости излучением смещается вниз: от верхнего края колбы лампы  $1$  вдоль ее стенки вниз распространяется яркая полоса  $2$ , оставляя за собой расширяющуюся темную область  $3$  (рис. 2,  $\delta$ ). Это соответствует тому, что видимый край колбы лампы смещается из точки  $A$  в точку  $B$  (рис. 5). При этом луч, дающий изображение точки  $B$ , выходит из нее по направлению касательной к лампе в этой точке и,



претерпев рефракцию, следует в направлении наблюдения  $OD$ . В то же время никакой луч, вышедший с участка  $AB$  поверхности колбы импульсной лампы, не может следовать в направлении  $OD$  и поэтому не попадает во входную диафрагму прибора СФР.

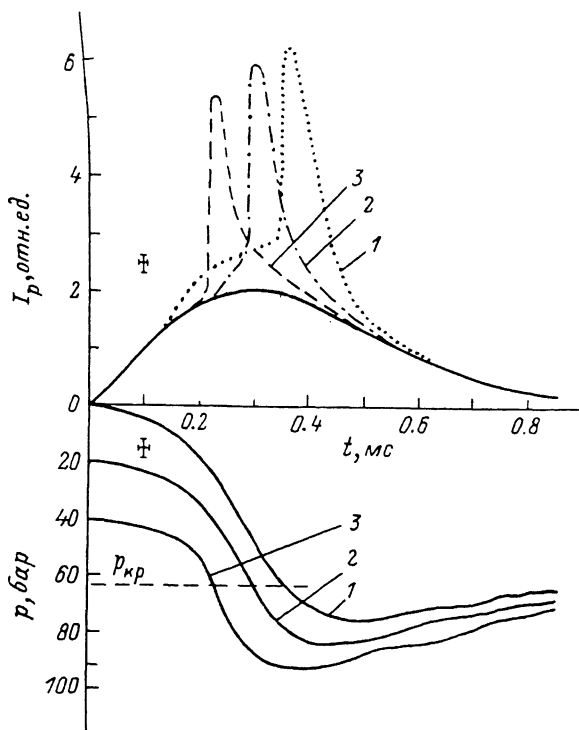


Рис. 4. То же, что и на рис. 3, в этаноле при  $K=90 \text{ см}^{-1}$ ,  $w=10 \text{ Дж/см}^2$  и различном начальном давлении  $p_0$  в камере.

$p_0$ , бар: 1 — 1, 2 — 20, 3 — 40.

Степень рефракции излучения количественно определялась по величине смещения  $x$  изображения верхнего края колбы лампы, которую можно было связать с изменением показателя преломления  $\Delta n$ . Для этого воспользуемся

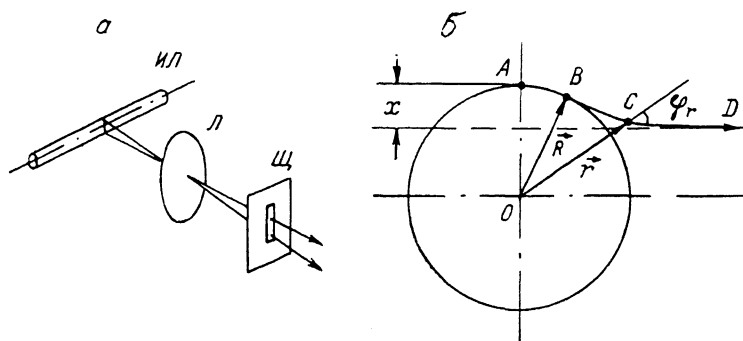


Рис. 5. Схема фоторегистрации (а) и ход луча при рефракции вблизи поверхности лампы в жидкости (б).

а: ИЛ — импульсная лампа, Л — линза, Щ — щель прибора СФР.

тем, что при аксиальной симметрии задачи для лучей, распространяющихся в плоскости, перпендикулярной оси симметрии, выполняется соотношение [3]

$$r n(r) \sin \varphi_r = \text{const.} \quad (2)$$

При  $r=R$  (рис. 5), где  $R$  — внешний радиус колбы лампы,  $\sin \varphi_R=1$  (здесь и ниже индексами  $R$  и  $\infty$  отмечены значения переменных задачи при  $r=R$

**Справочные и экспериментально полученные значения критической температуры  $t_c$  и критического давления  $p_c$  для исследованных жидкостей**

Жидкость	$t_c, ^\circ\text{C}$	$t_c^{\text{экс}}, ^\circ\text{C}$	$p_c, \text{бар}$	$p_c^{\text{экс}}, \text{бар}$
Этанол	243.0	$259 \pm 18$	63.8	$65 \pm 4$
Октан	296.2	$308 \pm 21$	25.0	$26 \pm 3$
Эфир	193.4	$204 \pm 15$	36.1	$37 \pm 3$
Ацетон	235.5	$244 \pm 17$	47.0	$47 \pm 4$

и  $r \rightarrow \infty$  соответственно). При  $r \rightarrow \infty$  имеем  $r \sin \varphi_\infty \rightarrow R - x$ . Отсюда, воспользовавшись (2), получим

$$Rn_r = (R - x)n_\infty. \quad (3)$$

Далее, учитывая, что в рассматриваемом случае величина  $\Delta n$  мала по сравнению с исходным значением показателя преломления  $n_0$  вплоть до окрестности критической точки, представим  $\Delta n$  в виде

$$\Delta n \simeq \left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_T \Delta p + \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_p \Delta T. \quad (4)$$

Подставляя это в (3) и учитывая, что  $\Delta p$  не зависит от  $r$ , а также то, что

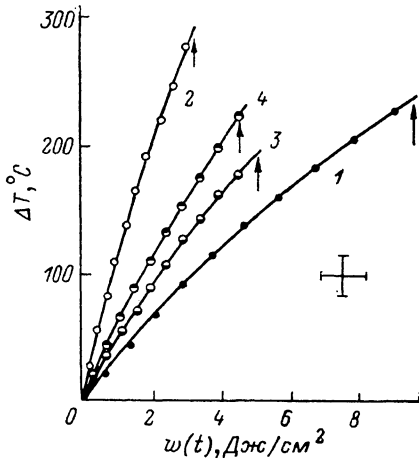


Рис. 6. Зависимость оптотермодинамического разогрева  $\Delta T$  этанола (1), октана (2), эфира (3), ацетона (4) от плотности поглощенной жидкостью энергии  $\omega$ .

К — то же, что и на рис. 1. Стрелкой отмечен момент достижения  $p_c$ .

$\Delta T_R \gg \Delta T_\infty$ , и то, что при  $r \rightarrow \infty$  жидкость сжимается практически адиабатически, т. е.

$$\Delta n_\infty \simeq \left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_S \Delta p = \frac{\Delta p}{u_0^2} \left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_S, \quad (5)$$

получаем окончательно

$$\Delta T_R \simeq -\frac{x}{R} \left[ n_0 + \frac{\Delta p}{u_0^2} \left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_S \right] \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_p^{-1}. \quad (6)$$

На рис. 6 представлены зависимости  $\Delta T_R(\omega)$ , рассчитанные на основании выражения (6) с учетом полученных ранее данных (рис. 1, 2). В таблице приведены значения  $T_c$  и  $p_c$ , полученные указанным методом. Там же для сравнения приведены справочные данные этих величин.

Таким образом, показано, что при сравнительной простоте и возможности диагностики критического состояния за одно измерение ( $\tau \sim 1$  мс) оптотермодинамический метод позволяет определить критические параметры жидкостей с точностью  $\sim 10\%$ . К достоинствам этого метода относится также возможность проведения измерений в тех случаях, когда традиционная методика оказывается неприменимой (например, при работе с термически нестойкими, полимеризующимися и другими жидкостями).

Авторы благодарны С. М. Гольбергу за обсуждение настоящей работы и полезные замечания.

## Литература

- [1] Бункин Ф. В., Подгаецкий В. М., Трибельский М. И. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. № 6. С. 2309—2311.
- [2] Бункин Ф. В., Мельников Л. С., Подгаецкий В. М., Трибельский М. И. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. С. 529—532.
- [3] Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М. Наука, 1970. Гл. 3.2. 855 с.

Институт общей физики  
АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
1 февраля 1988 г.

---