

На правах рукописи

ЧЕМОДАНОВ Сергей Игоревич

ЭВОЛЮЦИЯ ФОТОТЕРМОКАПИЛЛЯРНОГО ЭФФЕКТА
И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ЛАЗЕРНОЙ ДИАГНОСТИКИ
ЖИДКОСТЕЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

02.00.04 - Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тюмень – 2006

Работа выполнена на кафедре радиофизики Тюменского государственного университета в лаборатории «Жидкостные микрогравитационные технологии»

**Научный
руководитель:**

кандидат физико-математических наук,
ведущий доцент
Безуглый Борис Антонович

**Официальные
оппоненты:**

доктор физико-математических наук,
профессор
Аринштейн Эдуард Абрамович

кандидат физико-математических наук,
заведующий лабораторией
Крикунов Владимир Владимирович

**Ведущая
организация:**

Институт физической химии РАН,
г. Москва

Защита состоится 31 марта 2006 г. в ____ час. ____ мин. на заседании диссертационного совета К 212.274.04 в Тюменском государственном университете по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская 15а, ауд. _____

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Тюменского государственного университета.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Котова Т.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Большое разнообразие фототермических (ФТ) методов физико-химического анализа веществ связано с растущими потребностями фармацевтической, химической и пищевой промышленности. Увеличивающееся число новых методов анализа, основанных на фототермических эффектах, привело к тому, что в 2004 году IUPAC подготовил рекомендации по терминологии, обозначениям и размерностям в этой области [1]. В связи с тем, что традиционной сферой применения ФТ методов является спектроскопия, фототермокапиллярный (ФТК) эффект [2], используемый для измерения физико-химических свойств жидкостей и геометрии их слоев [2-4], долгое время рассматривался отдельно, и не вошел в существующие классификации. Однако, изменение поверхностного натяжения (ПН) под действием фотоиндуцированного нагрева, и вызванная им термокапиллярная (ТК) конвекция, является, несомненно, ФТ эффектом, место которого показано в нашей классификации. К тому же, недавно сделана оценка возможности применения ФТК эффекта для спектроскопии и показано, что он «идеально подходит для спектроскопии сильно поглощающих твердых поверхностей и жидких слоев» [5].

Несмотря на то, что с момента открытия ФТК конвекции [6] появилось множество публикаций посвященных этому явлению, ее эволюция в прозрачных жидкостях на поглощающей подложке практически не исследована. Кроме того, отсутствуют публикации, посвященные ФТК конвекции в слое чистой воды. Именно в воде автор обнаружил, в конце 2001 г., два новых эффекта – задержку и всплеск ТК отклика, несущего в себе информацию о ФТК конвекции. Детальное исследование этих стадий эволюции ФТК конвекции и возможность применения полученных результатов для лазерной диагностики жидкостей (ЛДЖ) делает данную работу перспективной.

Цель работы – исследовать эволюцию ТК отклика слоя жидкости, особенно задержку и всплеск, и применить результаты этих исследований для разработки экспресс-методов ФТ диагностики жидкостей.

Новизна работы

1) Обнаружен и подробно исследован эффект задержки ТК отклика и его зависимость от толщины слоя и мощности пучка для органических жидкостей разных классов и воды разной степени очистки от ПАВ.

2) Дано объяснение двум капиллярным явлениям, а именно, всплеску и автоколебаниям ТК отклика, которые мы экспериментально обнаружили.

3) Впервые исследован ФТК эффект в воде. Показана зависимость эффекта задержки ТК отклика от концентрации поверхностно-активных микропримесей в воде [Патент РФ № 2247966]. Продемонстрирована возможность определения поверхностного давления ПАВ на поверхности воды вплоть до малых концентраций, соответствующих идеальному двумерному газу.

Практическая значимость. Разработанный метод контроля загрязнения воды поверхностно-активными микропримесями рекомендуем использовать в

фармацевтической, химической и пищевой промышленности для контроля в реальном времени концентрации органических веществ в воде. Этот метод эффективней весов Вильгельми в установках для изучения пленок Ленгмюра и получения пленок Ленгмюра-Блоджетт, как более тонкий неинвазивный инструмент. К тому же, измерения времени задержки или параметров всплеска позволяют бесконтактно определять толщину слоя жидкости, ее вязкость и температуропроводность. Разработана компьютеризованная ФТ установка по исследованию ФТК эффекта (в частности, эффекта задержки ТК отклика) для использования в научных исследованиях и учебном процессе. Эта установка внедрена в ТюмГУ и легко может быть тиражирована по доступной цене.

Достоверность полученных результатов основана на тщательной разработке методик экспериментов и подтверждается их воспроизводимостью, а, в ряде случаев - независимыми данными, полученными другими способами.

На защиту выносятся:

1) Результаты экспериментального исследования ФТК эффекта в слое воды и органических жидкостей, прозрачных для индуцирующего излучения, в частности, эффектов задержки и всплеска ТК отклика.

2) Новый чувствительный метод определения концентрации ПАВ в воде, основанный на ФТК эффекте.

3) Новые экспресс-методы определения вязкости, температуропроводности жидкости и толщины ее слоя, основанные на эффекте задержки ТК отклика.

Апробация работы. Результаты исследований обсуждались на научно-методических семинарах физического факультета и доложены на: 16-ой Европейской конференции по химии межфазных поверхностей (Владимир, май 2003); 54th International Astronautical Federation Congress (Бремен, Германия, сентябрь-октябрь 2003); Всероссийской Федеральной итоговой научно-технической конференции творческой молодежи России по естественным, техническим, гуманитарным наукам (Звенигород, декабрь 2003); Первой Всероссийской конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, апрель 2004); Научно-методической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы физики в тематике научных исследований Тюменского региона» (Тюмень, февраль 2005); Всероссийской конференции с участием зарубежных ученых «Задачи со свободными границами: теория, эксперимент и приложения» (Бийск, июль 2005); IX (Тюмень, 2002) и XII (Тюмень, 2005) Межотраслевом научном и методическом семинаре «Теплофизика, гидрогазодинамика, теплотехника».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе одна статья в международном, одна статья в академическом журнале и патент РФ.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, четырех приложений, заключения и списка литературы. Полный объем работы 130 стр., включая 57 рис. и 2 табл. Библиография содержит 157 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и показана научная новизна работы, сформулированы цели исследования, кратко изложено содержание работы.

В первой главе дан обзор всех известных ФТ эффектов, включая ФТК эффект, где показано что он является перспективным ФТ инструментом для лазерной диагностики жидкостей. Выяснена взаимосвязь этих эффектов и методов, основанных на них, рис. 1.

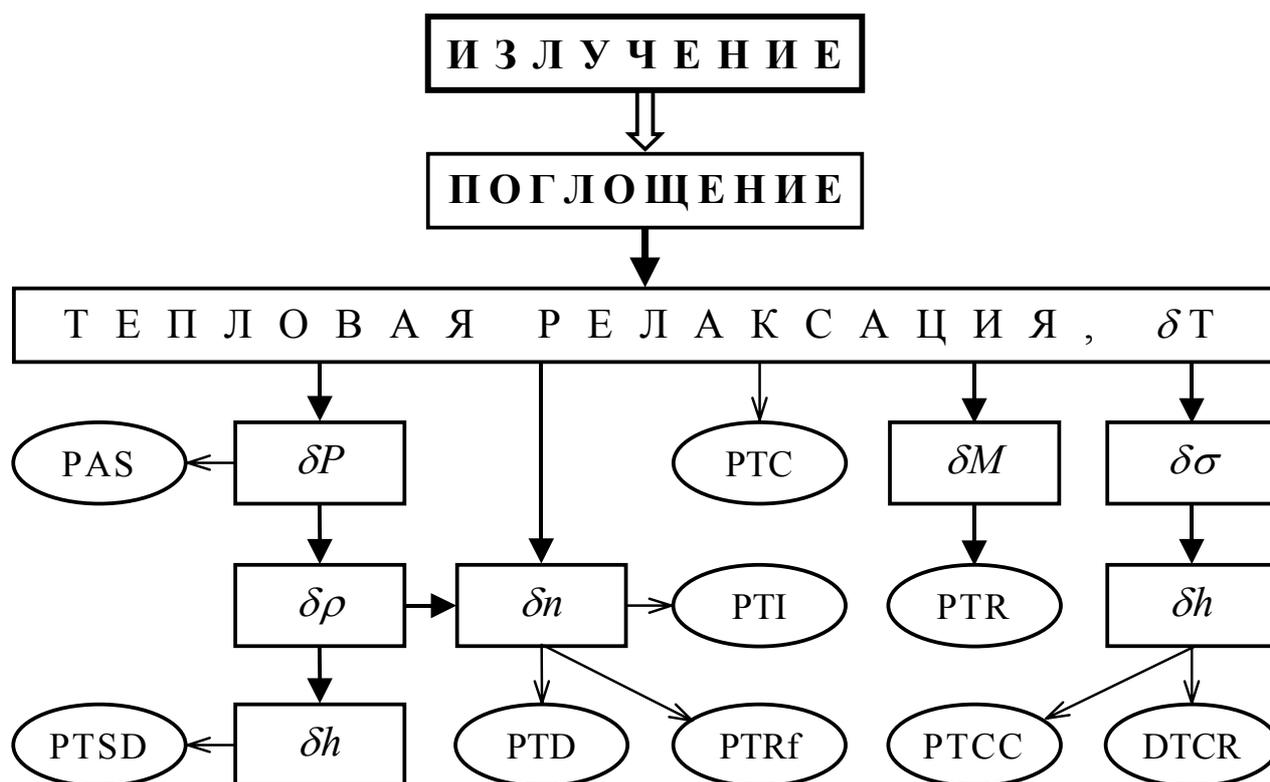


Рис. 1. Основные ФТ эффекты (показаны в квадратных рамках, где δ - изменение, P - давление, ρ - плотность, h - толщина, n - показатель преломления, M - испускательная способность, σ - поверхностное натяжение) и методы (показаны в овальных рамках): PAS - фотоакустическая спектроскопия, PTSD - ФТ поверхностное отклонение, PTD - ФТ дифракция, PTC - ФТ калориметрия, PTI - ФТ интерференция, PTRf - ФТ рефракция (термолинзовый эффект и ФТ отклонение), PTR - ФТ радиометрия, PTCC - фототермокапиллярная конвекция, DTCR - задержка термокапиллярного отклика.

Во второй главе описана двухлучевая установка и методика эксперимента. Представлены результаты исследования эволюции ТК отклика в слоях органических жидкостей, прозрачных для индуцирующего излучения, на поглощающей подложке. Описаны эффекты задержки и всплеска ТК отклика, обнаруженные автором, и дано их объяснение. Изучена зависимость времени задержки ТК отклика от толщины слоя жидкости и мощности пучка лазера. Приведено описание компьютеризованной ФТ установки для изучения ФТК эффекта и рассмотрены характерные сигналы, получаемые с ее помощью.

Схема эксперимента показана на рис. 2. Пучок лазера 1, мощность которого изменяли с помощью светофильтра 4, индуцировал ТК конвекцию в слое 14. Поскольку диаметр ТК деформации поверхности превосходил диаметр индуцирующего пучка на слое, границы ТК отклика были размыты, рис. 3. Для полного охвата зоны деформации свободной поверхности использовали расширенный сферическим зеркалом 8 пробный пучок лазера 2, который не вносил заметных возмущений. С помощью зеркал 5-8 установку юстировали так, чтобы на экране 10 в поле зрения видеокамеры 16 находились отклики обоих пучков, ослабляя индуцирующий attenuатором 9 до яркости пробного. Для выставления заданной толщины слоя использовали калиброванную проволочку 15 [4], а для достижения горизонтальности дна кюветы – микрометрический треножник 11. В экспериментах использовали шесть органических жидкостей: *n*-октан, 1,4-диоксан, изопропанол, *n*-бутанол, бензиловый спирт и этиленгликоль, перечисленных в порядке возрастания из вязкости η , играющей существенную роль в любом конвективном движении. Следует отметить, что определяющим фактором, влияющим на вязкость жидкостей, является межмолекулярное взаимодействие. В частности, для

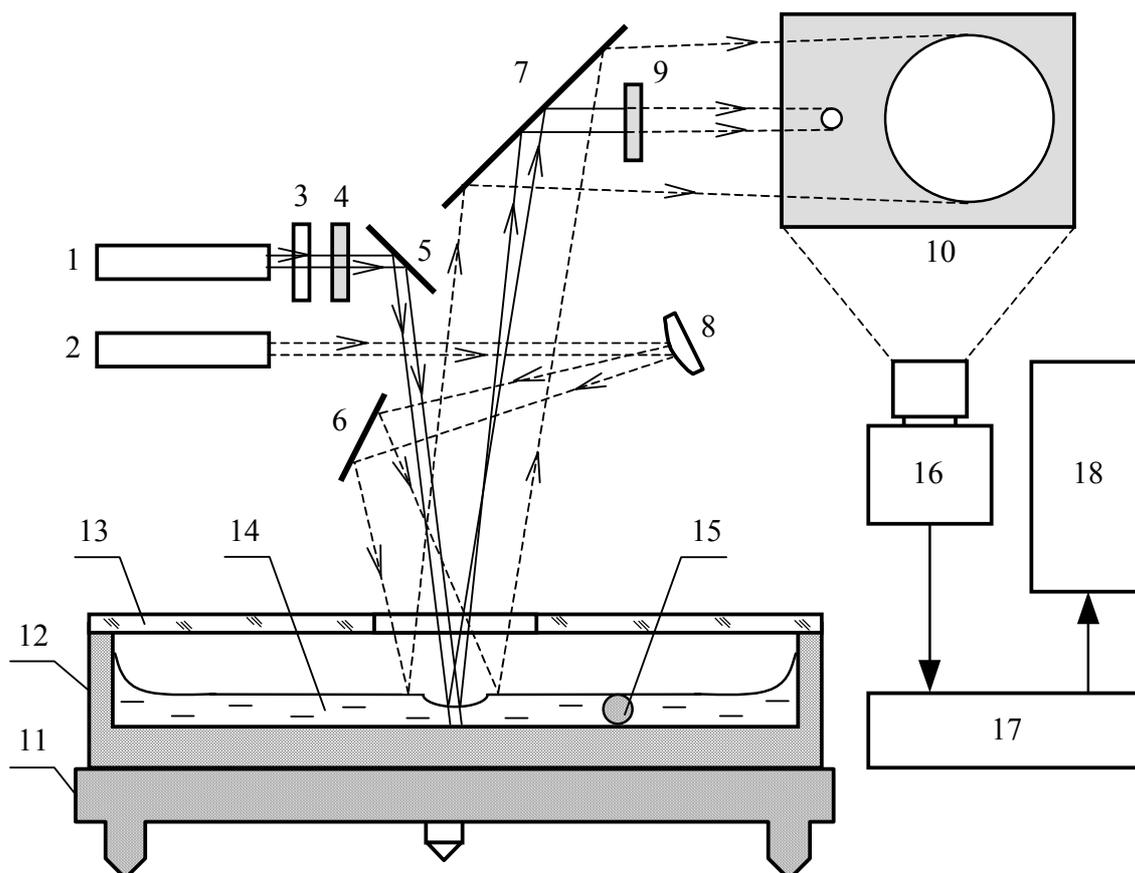


Рис. 2. Схема эксперимента. 1 и 2 He-Ne ($\lambda = 633$ нм) одномодовый ЛГ-25-1 (индуцирующий, $P = 20.9$ мВт) и ЛГН-207а (пробный, $P = 0.5$ мВт) лазеры, 3 затвор, 4 светофильтр, 5 – 8 зеркала, 9 светофильтр, 10 экран, 11 микрометрический треножник, 12 эбонитовая кювета диаметром 65 мм, 13 стеклянная крышка с отверстием, 14 слой жидкости, 15 калиброванная проволочка, 16 видеокамера (25 кадров/с), 17 видеомангифон, 18 компьютер.

спиртов основной вклад в нее вносит энергия водородной связи, в то время как у *n*-октана и 1,4-диоксана межмолекулярная ассоциация отсутствует.

Эволюция ТК отклика слоя жидкости на поглощающей подложке.
 Эксперименты проводили при $T = 21 \pm 1$ °C следующим образом. В кювету 12 микропипеткой заливали жидкость и закрывали ее стеклянной крышкой 13 с центральным отверстием диаметром 10 мм. Отверстие обеспечивает доступ к слою для изменения его толщины, не влияя на условия в объеме газовой фазы кюветы, и исключает многократное отражение света от двух поверхностей стекла и поверхности жидкости. Выставив слой, включали видеоманитофон 17 на запись, открывали затвор 3, и записывали динамику развития отклика. По кадрам из оцифрованного видеопотока определяли диаметр отклика D .

Между измерениями выдерживали паузу, чтобы система подложка/слой вернулась в исходное состояние. Время воздействия пучка на подложку составляло несколько секунд, а время релаксации системы – несколько минут. Последнее определяли по влиянию паузы между измерениями на результаты экспериментов, а в опытах брали заведомо большую паузу (4-5 минут).

После включения индуцирующего пучка картина пробного пучка в течение некоторого времени не меняется. Эту паузу назовем *временем задержки ТК отклика* τ_d , а отраженный от плоского зеркала жидкости пучок (индуцирующий или пробный) на экране – *просто откликом*, рис. 3а, тогда как отраженный пучок от уже деформированной ТК конвекцией жидкой поверхности удобно называть *ТК откликом*, рис. 3б-е. Начало деформации отмечали по отклонению

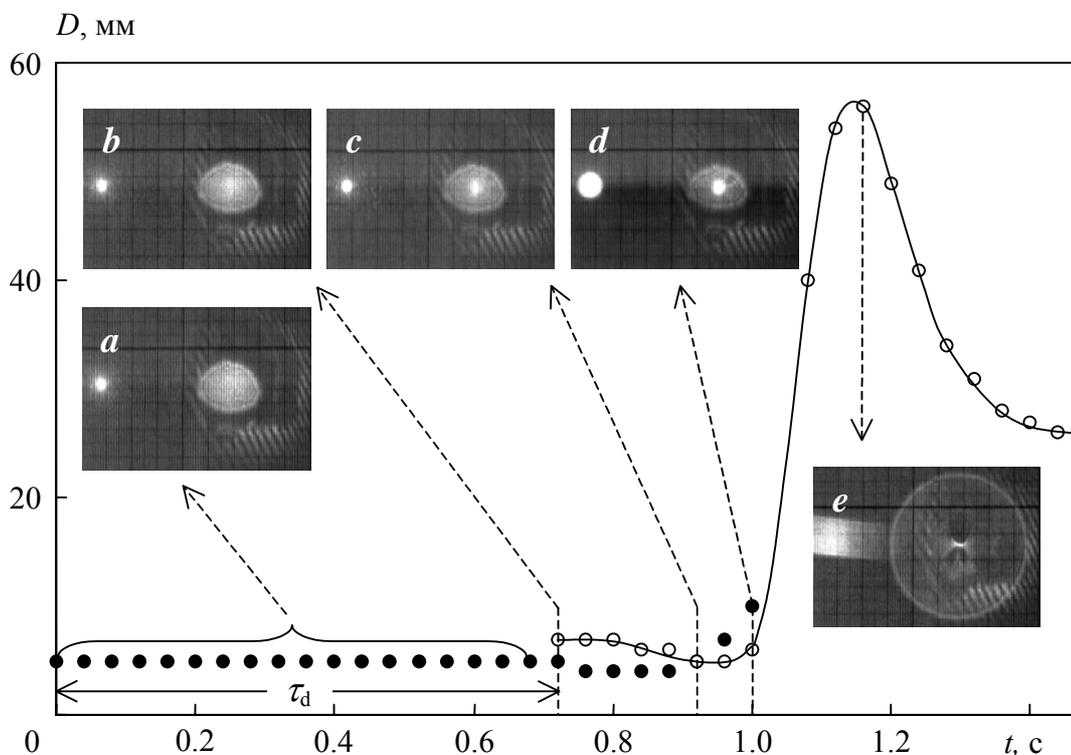


Рис. 3. Эволюция ТК отклика слоя бутанола ($h = 810$ мкм, $P = 20.9$ мВт). На снимках изображен индуцирующий ● (слева) и пробный ○ (справа) пучок. (а) отклики, (б) начало деформации, $t = \tau_d$, (с) фокусировка пробного пучка, (д) начало перефокусировки, (е) всплеск.

свободной поверхности от плоской, наблюдаемому по появлению в центре пробного пучка светлого пятна, рис. 3*b*, диаметр которого в момент фокусировки становился минимальным, рис. 3*c*. Далее, с увеличением глубины деформации происходит рост диаметра как индуцирующего, так и пробного пучка, рис 3*d*, который заканчивается всплеском перефокусировки, рис. 3*e*, что отражается в резком увеличении ТК отклика с последующим его уменьшением.

Задержка и всплеск ТК отклика. Первоначально конвекция* в слое отсутствует, и тепло, от нагреваемой пучком лазера подложки, кондуктивно распространяется до поверхности жидкости и вглубь подложки, рис. 4*a*. В момент времени τ_d продольный температурный градиент на поверхности, ∇T_s , достигает такого значения, что появляется регистрируемое центробежное ТК течение жидкости, 4*b*. В него вовлекаются нижележащие слои жидкости и в центральной области образуется углубление, оголяя более нагретые слои. Это, в свою очередь, приводит к увеличению ∇T_s , усилению потока и возрастанию кривизны углубления, а следовательно, и ТК отклика. Таким образом, процесс самоусиливается, выплескивая запасенную тепловую энергию слоя и подложки, рис. 4*c*, до тех пор, пока тороидальный вихрь не начнет подносить к

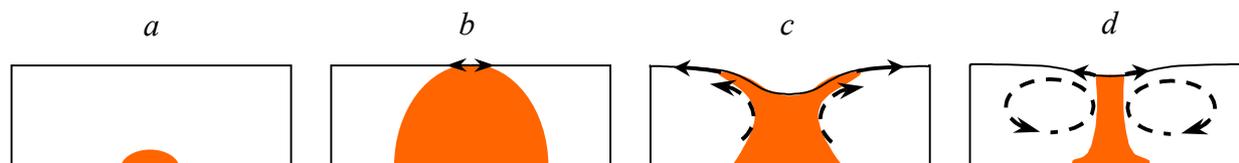


Рис. 4. Три стадии развития ФТК конвекции. 1) Кондуктивное распространение теплового фронта от подложки (*a*) (подложка нагреваемая пучком лазера не показана) до свободной поверхности жидкости (*b*); 2) начало (*b*) и всплеск конвекции (*c*) связанный с переходом потенциальной тепловой энергии накопленной в слое до начала движение в кинетическую энергию конвекции; 3) стационаризация конвективно-кондуктивного потока тепла к поверхности (*d*).

поверхности более холодную периферийную жидкость. Этот момент соответствует максимуму всплеска, рис. 3*e*, после чего ∇T_s падает, и кривизна углубления уменьшается, рис. 4*d*, что вызывает резкое уменьшение ТК отклика (рис. 3). После этого начинается медленный прогрев конвективного вихря и выход системы слой-подложка на стационар, что отражается в медленном увеличении ТК отклика рис. 5.

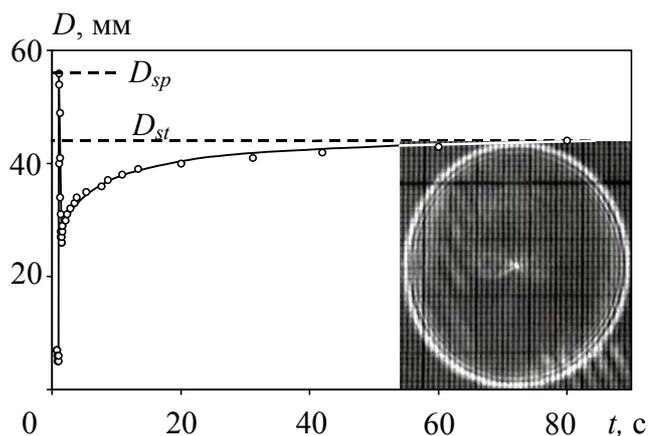


Рис. 5. Выход ТК отклика на стационар. Первые полторы секунды подробно показаны на рис. 3. Здесь D_{sp} – диаметр ТК отклика в момент всплеска, D_{st} – диаметр стационарного ТК отклика, вид которого приведен на снимке.

* Явление конвекции подробно рассмотрено в работе [7]. В нашем случае, в силу специфичности граничных условий, рассматривается упрощенная модель конвекции.

Стационарный ТК отклик достаточно изучен [2-4] и не являлся объектом данного исследования.

Зависимость времени задержки ТК отклика от толщины слоя жидкости. Как показано выше, для развития обнаружимой ТК конвекции необходим некоторый пороговый ∇T_s или, в первом приближении^{*)}, пороговое тепловое возмущение $(\Delta T)_{TC}$. Так как эффект поверхностный, то в самом простом случае $(\Delta T)_{TC}$ не должно зависеть от толщины слоя и мощности пучка. Если предполагать только кондуктивный перенос тепла от подложки к поверхности жидкости, то из общих соображений можно заключить, что определенное для каждой жидкости $(\Delta T)_{TC}$ должно возникать за время $t \sim h^2/\kappa$, где h – толщина слоя жидкости, а κ - температуропроводность.

С другой стороны, чувствительность жидкости к сдвиговым напряжениям зависит от вязкости η . Касательное напряжение $-\gamma'_T \nabla T_s = \eta(\partial v_r / \partial z)$, создающее наблюдаемый эффект ТК деформации поверхности жидкости, будет увеличиваться с ростом вязкости. Здесь γ'_T - термический коэффициент поверхностного натяжения, v_r - радиальное поле скоростей. Таким образом, для более вязкой жидкости требуется более высокое сдвиговое напряжение, т.е. более высокий ∇T_s , а следовательно и большее время нагрева. Поэтому увеличение η должно приводить к увеличению τ_d , в то время как увеличение κ или γ'_T - к уменьшению τ_d . Заметим, что κ и γ'_T для большинства жидкостей отличаются не более чем на десятки процентов, а η может изменяться в десятки и сотни раз.

Как и предполагалось, с ростом толщины слоя жидкости и ее вязкости время задержки увеличивается, рис. 6. Заметим, что квадратичная зависимость $\tau_d(h)$ наблюдается только для средневязких, $\eta = (2...6)$ мП·с, жидкостей: изопропанол, *n*-бутанол и бензиловый спирт. Для них на рис. 6 непрерывной линией дана квадратичная аппроксимация. Построив предварительно калибровочные кривые $\tau_d(h)$ можно *бесконтактно и быстро определить толщину слоя жидкости*. При этом, чем меньше h , тем быстрее измерение, и тем выше требование к быстродействию регистрирующей системы.

Чтобы определить влияние κ и γ'_T на τ_d , сравним две жидкости с близкими значениями η (отличие на 21 %) - изопропанол и *n*-бутанол. Видно, что хотя изопропанол менее вязкий, кривая $\tau_d(h)$ для него проходит чуть выше бутанола. Это становится понятным, если учесть что для бутанола κ и γ'_T на 5 и 13 %, соответственно больше.

Зная κ и γ'_T жидкости можно, также, *оценить вязкость жидкости* (см. порядок расположения кривых $\tau_d(h)$ для жидкостей с разной вязкостью, рис. 6). Видно, что чувствительность метода определения вязкости повышается с увеличением h . Так, при $h < 1110$ мкм кривые $\tau_d(h)$ для некоторых жидкостей

^{*)} Оно достаточно хорошо выполняется, так как горизонтальный размер этого возмущения, порядка a , практически не меняется.

сливаются, в то время как уже при $h = 1410$ мкм значения τ_d для жидкостей с разной вязкостью заметно отличаются. Здесь, как и в случае определения толщины слоя, амплитуда всплеска с ростом h падает. При данной мощности пучка и вязкости жидкости, это ограничивает сверху диапазон толщин, в котором можно измерять h или η .

Учитывая кондуктивный механизм распространения тепла от подложки к поверхности жидкости, можно утверждать, что при фиксированных значениях η и γ'_T , время задержки зависит от κ . Это можно использовать для *бесконтактного определения температуропроводности жидкости*.

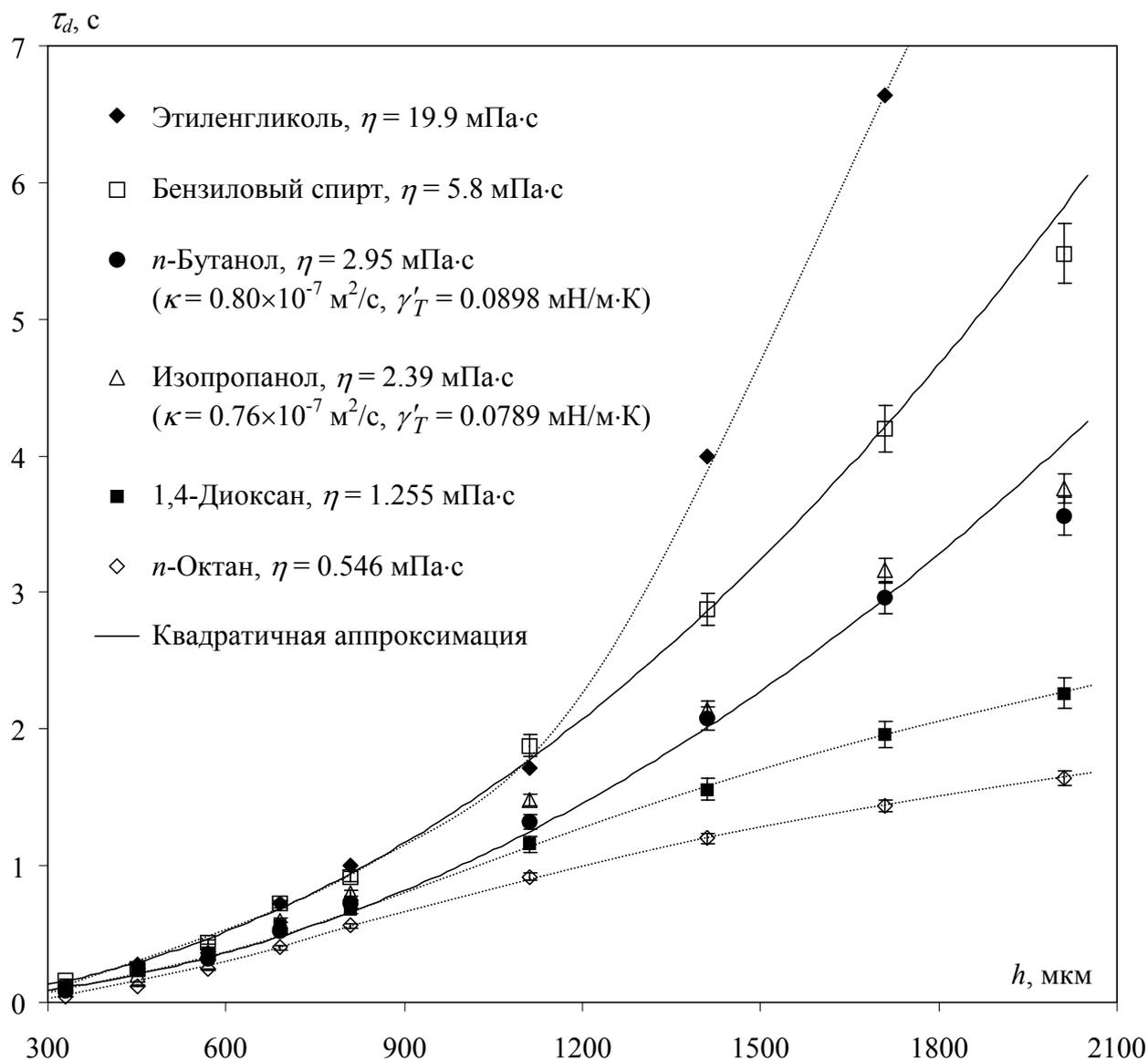


Рис. 6. Зависимость времени задержки ТК отклика от толщины слоя для шести органических жидкостей. Здесь приведены результаты, усредненные по нескольким экспериментам. Для каждой жидкости, кроме этиленгликоля, приведена средняя относительная погрешность с доверительной вероятностью 0.80.

Фототермическая установка для исследования ФТК эффекта. Проведение экспериментов и их обработка на нашей установке (рис. 2) достаточно трудоемкий процесс. С целью ускорения и автоматизации процесса

исследования ФТК эффекта была создана компьютеризованная ФТ установка, рис. 7. Представляя собой классическую ФТ установку, она совмещает в себе особенности схемы для изучения термолинзового эффекта (фокусировка пучка, наличие пинхоула) и эффекта ФТ поверхностного отклонения (отражение пучка от деформированной поверхности). Прибор позволяет автоматически получать серию ФТ сигналов. Например, программно задавая определенный уровень можно быстро измерить время задержки ТК отклика. Разрешение по времени может составлять менее 0.001 с, что существенно лучше временного разрешения стандартной видеокамеры (0.04 с).

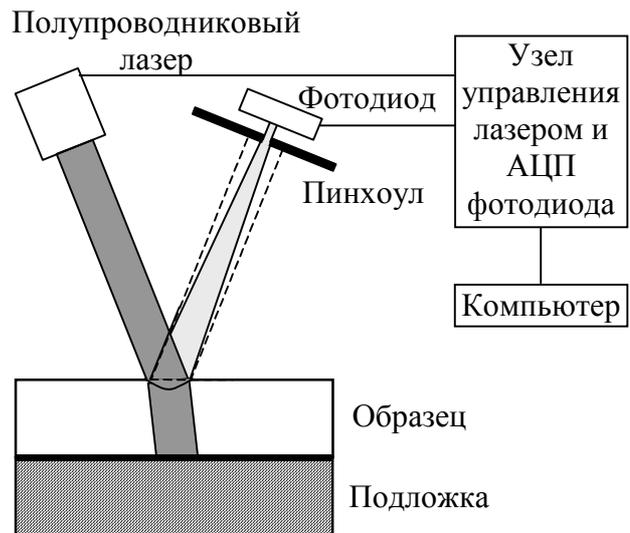


Рис. 7. Принципиальная схема ФТ установки для исследования ФТК эффекта.

В третьей главе обсуждаются особенности возникновения ТК конвекции в воде. Изучена зависимость $\tau_d(h)$ для воды, очищенной разными способами, а также зависимость $\tau_d(P)$ для очищенной от органики воды. На примере гексадеканола показана огромная чувствительность ФТК эффекта к микроконцентрациям ПАВ на поверхности воды, даже когда они создают поверхностное давление, необнаружимое стандартными методами. Предложено применение этого метода для контроля состояния слоев Ленгмюра, например, при создании пленок Ленгмюра-Блоджетт.

Особенности возникновения ТК конвекции в воде. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на свободной поверхности воды, подавляют ТК течение. Это связано с тем, что под действием центробежного ТК течения молекулы ПАВ на поверхности жидкости уносятся из центра конвекции, освобождая место более чистой жидкости с большим ПН. Это, в свою очередь, создает концентрационно-капиллярные (КК) силы противоположного знака (эффект Гиббса-Марангони), препятствующие дальнейшему движению жидкости. Так как градиент ПН, вызванный градиентом поверхностной концентрации – $\gamma'_C \frac{\partial C_A}{\partial r}$, даже при малых концентрациях ПАВ велик по сравнению с

градиентом ПН, возникающим вследствие нагрева – $\gamma'_T \frac{\partial T}{\partial r}$, то система вода/ПАВ является очень устойчивой по отношению к ТК возмущению. С этим связано крайне малое количество публикаций по изучению ТК конвекции в воде; из них только две посвящены ФТК эффекту [8, 9]. В обеих работах содержатся явные ошибки, связанные, по нашему мнению, с использованием

красителей, необходимых для поглощения излучения, которые, судя по всему, обладали поверхностно-активными свойствами.

Эффект задержки ТК отклика в различных пробах воды. Для исследований необходимо было использовать наиболее очищенную от органики воду, а для практики было интересно сравнить результаты для воды, очищенной разными способами.

Исследовали следующие четыре пробы воды, рис. 8: (1) для внутривенных инъекций ОАО «Новосибхимфарм» и (2) МПО «Панацея» (Тюмень). Воду для инъекций выбрали потому, что она имеет большое практическое применение в фармакологии и должна удовлетворять высоким требованиям чистоты^{*)}; (3) Дистиллированная вода, полученная с помощью промышленного дистиллятора; (4) Специально очищенная от органики вода^{**)}.

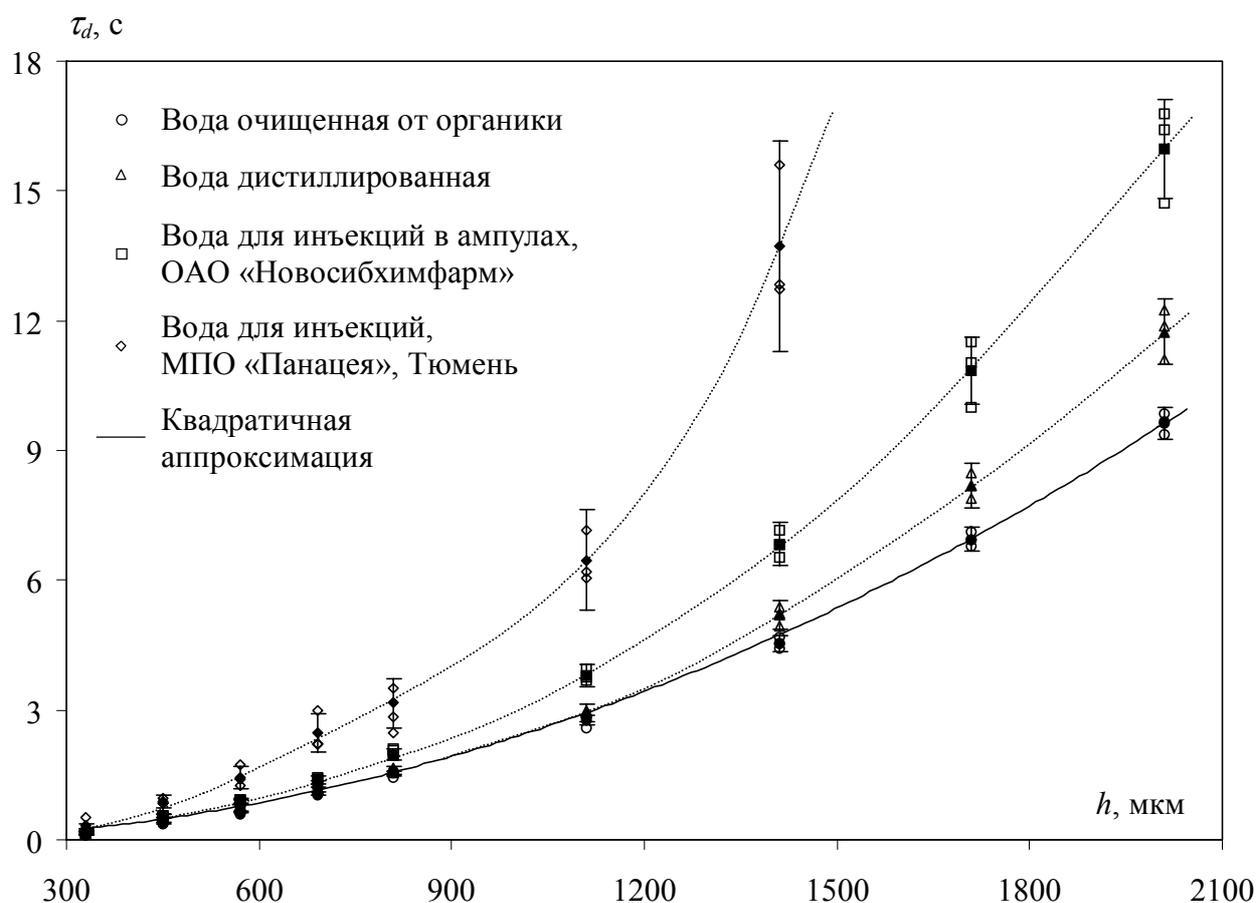


Рис. 8. Зависимость времени задержки ТК отклика различных проб воды от толщины слоя. Сплошными маркерами обозначены средние значения по трем точкам. Для каждой пробы приведена средняя относительная погрешность с доверительной вероятностью 0,80.

Ясно, что чем чище вода, тем быстрее возникает в ней ТК течение, и соответственно кривая $\tau_d(h)$ должна лежать ниже. О степени чистоты должна говорить лучшая воспроизводимость, а следовательно меньшая относительная

^{*)} Должна соответствовать ФС 42-2620-97 по химической чистоте и стерильности.

^{**)} Для окисления оставшихся в бидистиллированной воде органических примесей использовали перманганат калия и концентрированную серную кислоту.

погрешность. По этим критериям, самой чистой, оказалась вода, специально очищенная от органики ($\varepsilon = 3.9\%$), рис. 8, и только ее кривая $\tau_d(h)$ хорошо аппроксимируется квадратичной функцией. Кривая для дистиллированной воды, начиная с 1410 мкм, идет выше и ее воспроизводимость хуже, $\varepsilon = 6.5\%$. Вода для инъекций «Новосибхимфарма» дает более высокую кривую ($\varepsilon = 7.2\%$). Намного выше всех остальных идет кривая $\tau_d(h)$ для воды от МПО «Панацея», к тому же для нее получена самая плохая воспроизводимость, $\varepsilon = 17.8\%$. Два последних случая говорят о низком качестве очистки воды. Вероятно, это связано с тем, что в медицинских целях главным критерием очистки воды для внутривенного введения является не ее химическая чистота, а стерильность и отсутствие токсических веществ.

Приведенные здесь результаты показывают, что ФТ метод, основанный на эффекте задержки ТК отклика, является очень чувствительным инструментом для экспресс анализа содержания в воде органических примесей и/или для определения степени ее очистки.

Влияние ПАВ на эффект задержки ТК отклика. В качестве ПАВ был выбран гексадеканол ($C_{16}H_{34}O$) обладающий ярко выраженными амфифильными свойствами, т.е. практически все его молекулы размещаются на межфазной границе вода-воздух в виде мономолекулярного слоя. Такие монослои получили название пленки Ленгмюра. Интерес к ним значительно возрос в связи с внедрением создаваемых на их основе пленок Ленгмюра-Блоджетт в производство электрических, оптических и биологически-активных компонентов нанометрового масштаба.

Для нанесения гексадеканола на поверхность воды использовали хлороформ. С одной стороны, он хорошо растворял гексадеканол, а с другой, вследствие КК сил, растекался по поверхности воды и, благодаря высокой летучести, быстро испарялся, оставляя молекулы растворенного в нем гексадеканола. Чтобы исключить влияние растворителя на результаты измерений, сначала провели *тестовый эксперимент* с чистым хлороформом, который показал, что он не влияет на ФТК эффект.

В опытах использовали 3.5 мМ раствор гексадеканола в хлороформе, который наносили микрошприцом порциями с шагом по 1 или 0.1 мкл на слой воды толщиной 1110 мкм. При добавлении даже 1 мкл раствора происходит незначительное, но четко регистрируемое увеличение τ_d . Это количество соответствует поверхностной концентрации $C_A = 1.05$ мкМ/м². При приближении к 8 мкл время задержки резко возрастает, и полное подавление наступает при 8.0 мкл, с точностью ± 0.05 мкл. В то же время в работе [9], в которой ФТК эффект исследовался в воде, подкрашенной органическим красителем (кристаллический фиолетовый), с помощью стандартной термолинзовой установки, полное подавление ТК конвекции происходит уже при 3 мкл, т.е. при концентрации в 2.7 раз меньшей, чем у нас.

Чтобы определить какой метод точнее, мы сравнили наши результаты с данными приведенными в классической работе [10], подтвержденными в работе [11]. Там приведена изотерма монослоя гексадеканола, так называемая

π - σ - кривая. Поверхностное давление растворов ПАВ в воде определяется как $\pi = \gamma_0 - \gamma$, где γ - поверхностное натяжение раствора, а γ_0 - воды. Его измеряют непосредственно с помощью весов Ленгмюра, но чаще всего - методом пластинки Вильгельми. Чтобы сопоставить эти данные с нашими, мы пересчитали значения объема добавляемого раствора гексадеканола в площадь, занимаемую одной его молекулой

$$\sigma(\text{Å}^2) = \frac{A_d(\text{Å}^2)}{N_A C(\text{моль/дм}^3) V(\text{дм}^3)}$$

где A_d - площадь кюветы равная $33.18 \times 10^{16} \text{ Å}^2$, N_A - постоянная Авогадро, C - молярная концентрация гексадеканола в хлороформе, V - объем добавляемого раствора. На рис. 9 представлены результаты этого сравнения. Для сопоставления кривых нулевому значению поверхностного давления приравняли время задержки в чистой воде. Таким образом, все значения выше оси абсцисс для τ_d являются полезным сигналом, определяющим влияние монослоя на развитие ТК отклика. Видна хорошая корреляция значений π и τ_d , из которой можно сделать вывод, что механизм подавления ТК конвекции, в наших экспериментах, является концентрационно-капиллярным.

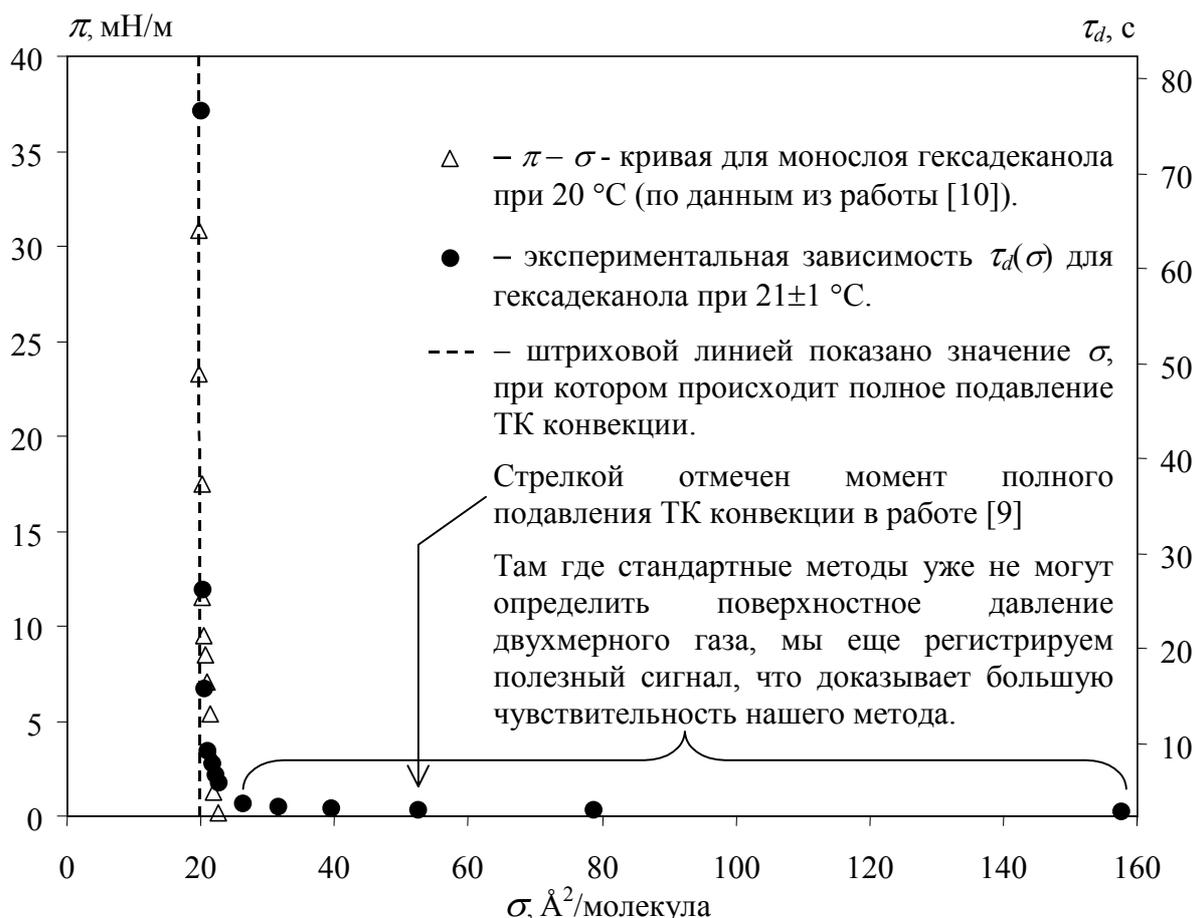


Рис. 9. Сравнение зависимости поверхностного давления и времени задержки ТК отклика от площади приходящейся на одну молекулу гексадеканола.

Именно в области резкого роста поверхностного давления время задержки резко увеличивается, так как ПН освобождаемого ТК течением участка намного

меньше ПН его окружения и требуется больший перепад температуры чтобы его компенсировать, а следовательно, возрастает и время необходимое нагрева. Значение, при котором π максимально, соответствует плотной упаковке монослоя, так называемому твердому состоянию. Как видно из рис. 9 практически при этом же значении σ наблюдается полное подавление ТК конвекции. Это объясняется тем, что при любом перепаде температур ТК течение не способно сжать твердый монослой. С другой стороны, значение σ , при котором в [9] наступает полное подавление ТК конвекции (на рис. 9 отмечено стрелкой), находится в области не регистрируемых поверхностных давлений, которые не могут вызвать необходимого для противостояния ТК течению градиента ПН. Скорее всего, Гуглиотти и др. в [9] не учли влияния кристаллического фиолетового, растворенного в воде, который они использовали в качестве поглощающего излучение лазера вещества, в то время как мы работали с чистой водой, что, несомненно, является преимуществом нашего метода.

Важно отметить, что изменения τ_d можно обнаружить уже при $\sigma = 158 \text{ \AA}^2$, тогда как в [10] последнее значение σ при котором еще можно измерить π равно 22.6, т.е. мы можем определить влияние почти в 7 раз более разряженного двумерного газа, чем тот который создает поверхностное давление различное с помощью прецизионных приборов. Это говорит о высокой чувствительности метода основанного на регистрации задержки ТК отклика, и на его хорошую перспективу использования для изучения пленок Ленгмюра и создания пленок Ленгмюра-Блоджетт.

Автоколебания ТК отклика слоя воды. Они обнаружены в слое ($h = 0.6 \dots 1.2 \text{ мм}$) воды, содержащей растворимые органические примеси, например этанол, рис. 10. Этот эффект возникает, вероятнее всего, вследствие попеременного совместного действия ТК и КК сил, когда их значения сравнимы. Замечено, что амплитуда автоколебаний уменьшается с

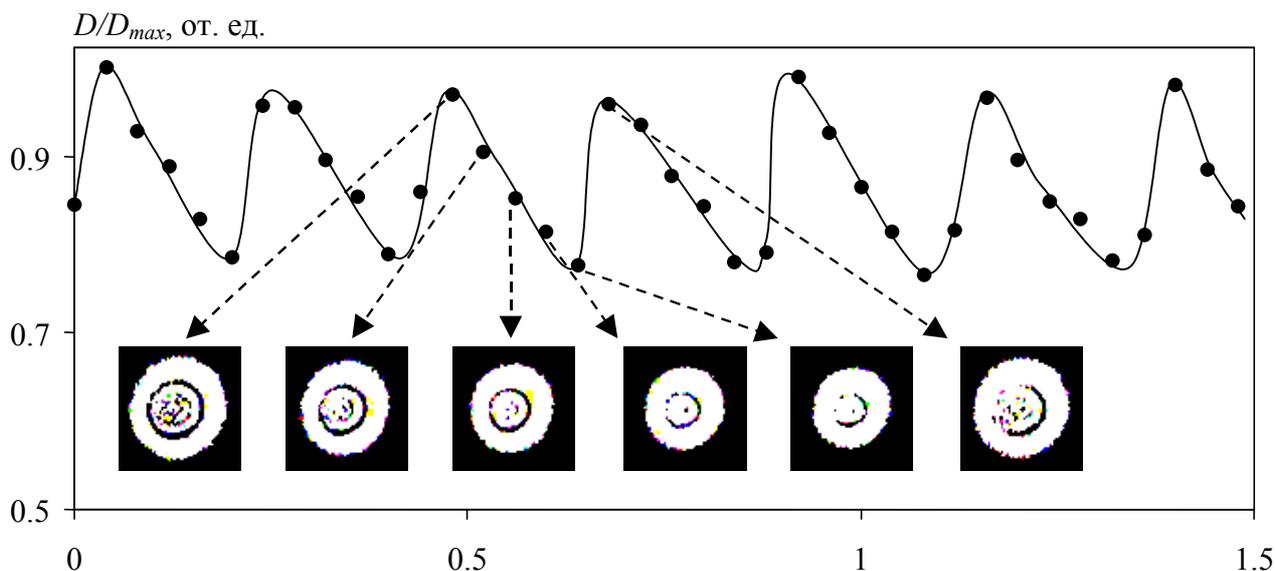


Рис. 10. Автоколебания ТК отклика слоя воды, по-видимому, вызванные противостоянием двух противоположных сил: ТК и КК. Наблюдаются только в загрязненной органическими примесями воде. На снимках приведены кадры одного полного периода колебания.

уменьшением концентрации этанола из-за его испарения. После полного испарения этанола наблюдался обычный стационарный ТК отклик, примерно среднего, между максимумом и минимумом, диаметра. Это подтверждает КК механизм автоколебаний, так как в отсутствии органических примесей КК силы исчезают.

В четвертой главе приведены результаты расчетов теплового возмущения запускающего обнаружимую ФТК конвекцию. Необходимые для расчетов значения параметров системы пучок/слой/подложка измерены экспериментально.

Экспериментально измерены параметры системы пучок/слой/подложка:

1) Мощность и профиль интенсивности лазерного пучка, который хорошо описывается гауссовым распределением с радиусом равным 1.20 ± 0.05 мм.

2) Коэффициент поглощения исследованных жидкостей был меньше $9 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Таким образом, слой $h = 2$ мм поглощает менее 0.2 % мощности пучка. Такими потерями вполне можно пренебречь.

3) От подложки отражается 1.7 ± 0.3 % мощности пучка, а коэффициент поглощения эбонита равен $681 \pm 27 \text{ см}^{-1}$, т.е. глубина проникновения излучения, по уровню e^{-1} , равна 15 мкм. Так как эта величина в 22 раза меньше минимальной толщины исследуемого слоя, то можно считать, что практически вся энергия излучения поглощается в плоскости дна кюветы.

Проверен метод калиброванных проволочек, и показано что ошибка при изменении толщины вследствие добавления или забора жидкости из кюветы менее 10 мкм, в диапазоне ($200 < h < 2000$) мкм.

Теоретически и экспериментально показано, что в слоях $h < 3$ мм термогравитационным механизмом передачи тепла от локально нагреваемой подложки до поверхности жидкости можно пренебречь.

Ввиду того, что экспериментально измерить тепловое возмущение, $(\Delta T)_{TC}$, приводящее к возникновению обнаружимой ТК деформации поверхности жидкости крайне сложно, поэтому его вычисляли теоретически.

Расчет локального теплового возмущения запускающего термокапиллярную конвекцию, на основании экспериментальных данных, производили в приближении неподвижного теплоизолированного сверху слоя жидкости, на полубесконечной подложке, поглощающей в тонком приповерхностном слое. Примем, что физические свойства жидкости и подложки – теплопроводность k и k_s , температуропроводность κ и κ_s , плотность ρ и ρ_s – не зависят от температуры. В этом случае тепловое возмущение в цилиндрической системе координат равно [12]

$$\Delta T(r, z, t) = \frac{P \sqrt{\kappa_s}}{4\pi \sqrt{\pi \kappa} (k_s \sqrt{\kappa} + k \sqrt{\kappa_s})} \int_0^t \frac{1}{(t - \tau + t_0) \sqrt{t - \tau}} \times \exp\left(-\frac{r^2}{4\kappa(t - \tau + t_0)}\right) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(z + 2nh)^2}{4\kappa(t - \tau)}\right] d\tau \quad (1)$$

где для удобства введен параметр времени $t_0 = a^2/4\kappa$.

Для определения $(\Delta T)_{TC}$ по формуле (1) вычисляли значения ΔT на поверхности жидкости в момент времени $t = \tau_d$. Чтобы определить влияние мощности пучка и толщины слоя на $(\Delta T)_{TC}$ рассчитывали ΔT для одного значения P или h соответственно и решали обратную задачу, подставив это значение ΔT в (1). Из получаемой зависимости $\tau_d(P)|_{\Delta T=const}$, рис. 11, видно, что теоретическая зависимость достаточно хорошо, кроме случая $h = 2010$ мкм, аппроксимирует экспериментальные значения. Таким образом, как и следовало ожидать, $(\Delta T)_{TC}$ практически не зависит от мощности пучка.

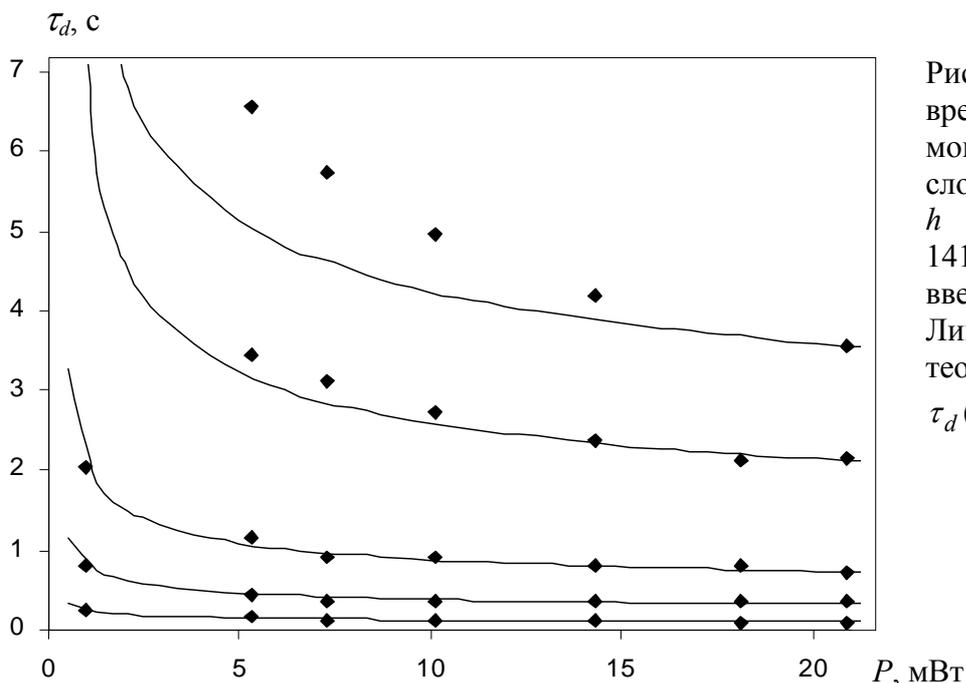


Рис. 11. Зависимость времени задержки от мощности пучка для слоя n -бутанола при $h = 330, 570, 810, 1410, 2010$ мкм снизу вверх соответственно. Линиями показаны теоретические кривые $\tau_d(P)|_{\Delta T=const}$.

Важно было также узнать, зависит ли $(\Delta T)_{TC}$ от толщины слоя, и какое принимает значение для разных жидкостей. Поэтому, как и в предыдущем случае, по (1) строили зависимость $\tau_d(h)|_{\Delta T=const}$. Она практически совпадает с квадратичной зависимостью $\tau_d \sim h^2$, поэтому нагляднее всего по оси абсцисс отложить не h , а h^2 , рис. 12. Как и предполагалось, в случае средневязких жидкостей ($\eta = (2...6)$ мПа·с, т.е. изопропанол, n -бутанол, бензиловый спирт), для которых зависимость $\tau_d(h)$ квадратична, значение $(\Delta T)_{TC}$ практически не зависит от температуры. Расхождение заметно лишь для толщины слоя 2010 мкм (крайне правые точки на графике).

Для жидкостей с зависимостью $\tau_d(h)$, не аппроксимируемой квадратичной (n -октан, этиленгликоль) приведена теоретическая прямая с (ΔT) соответствующим $(\Delta T)_{TC}$ при $h = 1410$ мкм (точки пересечения экспериментальных данных с теоретической кривой). Очевидно, что значения лежащие выше или ниже теоретических кривых получаются при большем или меньшем $(\Delta T)_{TC}$, соответственно. Таким образом, для слоев более 1410 мкм в

этиленгликоле $(\Delta T)_{TC} > 0.165^\circ\text{K}$, а в октане $(\Delta T)_{TC} < 0.011^\circ\text{K}$. Из графика видно, что как и следовало ожидать, с увеличением вязкости растет температурное возмущение необходимое для того чтобы запустить обнаружимую ТК конвекцию.

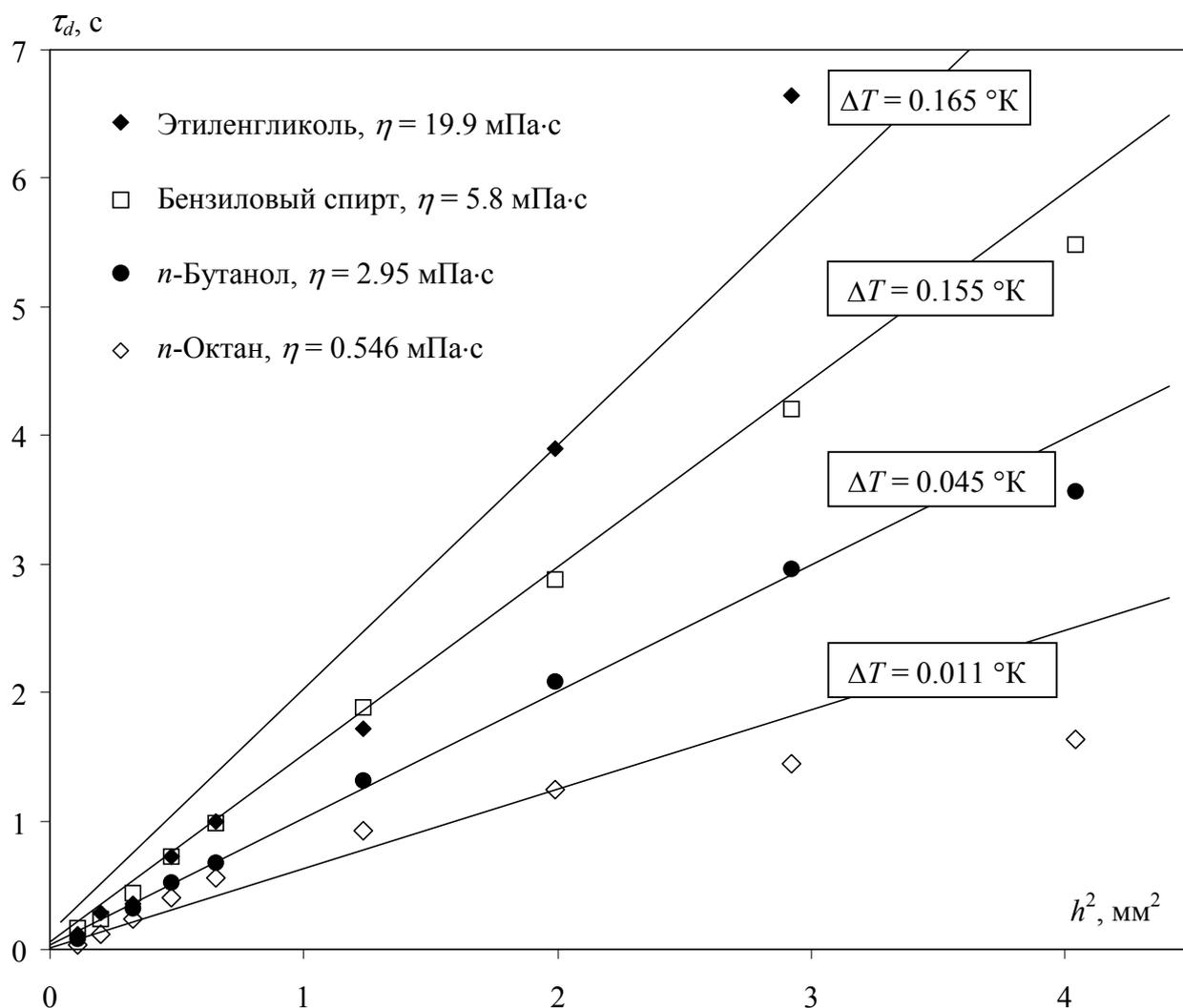


Рис. 4.11. Зависимость времени задержки ТК отклика от квадрата толщины слоя и теоретические кривые $\tau_d(h^2) \Big|_{\Delta T = \text{const}}$ для тепловых возмущений, приведенных на вставках.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1) Обнаружен и подробно исследован эффект задержки термокапиллярного отклика слоя жидкостей, прозрачных для индуцирующего излучения, на поглощающей подложке.

2) Установлено, что задержка связана с конечностью скорости нарастания теплового возмущения, приходящего от нагреваемой подложки, необходимого для того, чтобы вызвать обнаружимое ТК течение и последующую деформацию поверхности жидкости. Время задержки ТК отклика τ_d , для различных жидкостей зависит от мощности пучка P и толщины слоя h . При этом для средневязких жидкостей, $\eta = (2...6)$ мПа·с, $\tau_d \sim h^2$. Показано, что при равенстве остальных параметров, с ростом вязкости τ_d увеличивается.

3) Продемонстрировано, что при фиксированных параметрах системы и наличии калибровочной зависимости можно бесконтактно, неинвазивно и быстро определять толщину слоя жидкости, ее вязкость и температуропроводность.

4) Обнаружено, что для каждой жидкости, начиная с определенной толщины слоя и мощности пучка (напр., для бутанола при $h > 500$ мкм и $P \approx 20$ мВт) после задержки ТК отклика происходит всплеск его диаметра, т.е. резкое увеличение с последующим уменьшением. При этом, чем больше толщина слоя, тем меньше диаметр ТК отклика при всплеске. Причина всплеска состоит в накоплении тепловой энергии в слое и подложке до начала ТК конвекции. Эта энергия в начале конвективного движения приводит к увеличению кинетической энергии ТК вихря. Затем, за счет подсоса снизу, холодная периферийная жидкость охлаждает ТК вихрь, и, следовательно, уменьшает градиент температуры на поверхности жидкости, что приводит к уменьшению интенсивности ТК конвекции. Далее следует медленный прогрев конвективного вихря и связанный с этим выход ТК отклика на стационарное значение.

5) На основании результатов исследований четырех проб воды, очищенной разными способами, установлено, что самая нижняя, воспроизводимая и хорошо аппроксимируемая квадратичной зависимостью кривая $\tau_d(h)$ получается для воды, специально очищенной от органических примесей. Увеличение τ_d в загрязненной воде объяснено действием сил Гиббса-Марангони, проявляющихся в концентрационно-капиллярном подавлении ТК течения, что ведет к увеличению времени, необходимого для достижения температурного возмущения, выравнивающего силы вызванные градиентом температуры T и поверхностной концентрации C_A , $\gamma'_T \frac{\partial T}{\partial r} = \gamma'_C \frac{\partial C_A}{\partial r}$.

6) На примере гексадеканола показана сильная зависимость времени задержки ТК отклика от концентрации поверхностно-активных примесей на поверхности воды. Влияние ПАВ обнаружимо уже при $C_A = 1,05$ мкМ/м². Момент полного подавления ТК конвекции точно соответствует поверхностной концентрации гексадеканола, при которой образуется его твердый монослой. Таким образом, предлагаемый метод может быть с успехом применен как очень чувствительный инструмент для экспресс анализа содержания в воде органических примесей и/или для определения степени ее очистки, а также как бесконтактная альтернатива весам Ленгмюра и пластинке Вильгельми в установке для изучения разреженных пленок Ленгмюра или для получения пленок Ленгмюра-Блоджетт.

7) Обнаружено новое капиллярное явление – автоколебания ТК отклика, которые возникают вследствие попеременного совместного действия ТК и КК сил, когда их значения сравнимы.

8) Совместно с Чаппаровым Р.Х. и Чаппаровым Ф.Х. разработана и создана компьютеризированная фототермическая установка для исследования ФТК эффекта и, в частности, эффектов задержки и всплеска ТК отклика.

9) На основе расчетов Зуевой А.Ю. [12] и собственных экспериментальных данных, оценено тепловое возмущение на поверхности жидкости, запускающее обнаружимое ТК течение $(\Delta T)_{TC}$, и показано что, при прочих равных условиях, оно тем больше чем выше вязкость жидкости, от 0.01 °К для октана ($\eta = 0.546$ мП·с) до 0.17 °К для этиленгликоля ($\eta = 19.9$ мП·с). Доказано, что для жидкостей с довольно широким диапазоном вязкости, $\eta = (0.5...6)$ мП·с, $(\Delta T)_{TC}$ не зависит от мощности пучка, а для средневязких, $\eta = (2...6)$ мП·с, жидкостей, не зависит также и от толщины слоя.

Результаты работы могут быть использованы для создания автоматизированных установок физико-химического анализа для фармацевтической, химической и пищевой промышленности.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Чемоданов С.И. Эволюция термокапиллярного отклика тонкого слоя прозрачной жидкости на поглощающей подложке / Б.А. Безуглый, С.И. Чемоданов // Теплофизика, гидрогазодинамика, теплотехника: Сборник статей. – Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2002. – Вып. 1. - С. 47-52.
2. Экспериментальное и теоретическое исследование фотоиндуцированной капиллярной конвекции. Отчет по губернаторскому гранту поддержки студенческих научных работ; Руководитель Б.А. Безуглый – Тюмень, 2002. / Б.А. Безуглый, О.А. Тарасов, Ф.Х. Чаппаров, С.И. Чемоданов, А.С. Шараров, А.Ю. Зуева.
3. Chemodanov S.I. New method for diagnostics of organic impurities in water / В.А. Bezuglyi, S.I. Chemodanov, O.A. Tarasov // 16-я Европейская конференция по химии межфазных поверхностей: Тезисы докладов. - Издательство УНЦ ДО. - Москва, 2003 - С. 53.
4. Chemodanov S.I. New method for measurements of thermodiffusivity of liquids / S.I. Chemodanov // Abstracts. Student Participation Programme to the 54th International Astronautical Federation Congress. 29th September – 3rd October 2003, Bremen, Germany. - ESA Education Office, 2003. – P. 23. (URL: <http://www.estec.esa.nl/outreach/iaf>).
5. Чемоданов С.И. Новый метод измерения температуропроводности жидкостей / Н.А. Горбачева, А.Ю. Зуева, С.И. Чемоданов // Федеральная итоговая научно-техническая конференция творческой молодежи России по естественным, техническим, гуманитарным наукам: Тезисы докладов. Звенигород, 15-20 декабря 2003. – М.: Изд-во МИЭМ, 2003. – С. 55-56.
6. Chemodanov S.I. New approach to diagnostics of organic impurities in water / В.А. Bezuglyi, S.I. Chemodanov, O.A. Tarasov // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2004. – V. 239. – P. 11-17.
7. Чемоданов С.И. Расчет теплового возмущения, вызывающего термокапиллярную деформацию, при лазерном нагреве слоя прозрачной жидкости на поглощающей подложке / А.Ю. Зуева, С.И. Чемоданов, Б.А. Безуглый, О.А. Тарасов // Первая Всероссийская конференция студентов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук". Сборник трудов. - Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2004. - С. 127-129.
8. Чемоданов С.И. Комплекс изобретений, направленных на повышение точности измерения и автоматизацию в области лазерной диагностики жидкостей / Б.А. Безуглый, Н.А. Иванова, О.А. Тарасов, А.А. Федорец, Ф.Х. Чаппаров, С.И. Чемоданов // Лучшие технические решения, представленные на областные конкурсы. Сборник материалов. - Тюмень: Издательство "Вектор Бук", 2004. - С. 95-98.

9. Чемоданов С.И. Эффект задержки термокапиллярного отклика слоя прозрачной жидкости при лазерном нагреве поглощающей подложки / Б.А. Безуглый, С.И. Чемоданов // Журнал технической физики. – 2005. - Т. 75. - Вып. 9. - С. 136-138.
10. Патент РФ № 2247966. Способ измерения концентрации поверхностно-активного вещества. Безуглый Б.А., Тарасов О.А., Чемоданов С.И. – Бюл. № 7 // Изобретения. – 2005.
11. Чемоданов С.И. Эффект задержки термокапиллярного отклика: новый инструмент лазерной диагностики жидкостей / Б.А. Безуглый, С.И. Чемоданов, А.Ю. Зуева // Задачи со свободными границами: теория, эксперимент и приложения. Всероссийской конференции с участием зарубежных ученых. Тезисы докладов. Бийск, 4-8 июля 2005. - Новосибирск: Изд-во ИГиЛ СО РАН, 2005. - С. 19.
12. Чемоданов С.И. Теоретический расчет времени задержки термокапиллярного отклика / Б.А. Безуглый, А.Ю. Зуева, С.И. Чемоданов // Задачи со свободными границами: теория, эксперимент и приложения. Всероссийской конференции с участием зарубежных ученых. Тезисы докладов. Бийск, 4-8 июля 2005. - Новосибирск: Изд-во ИГиЛ СО РАН, 2005. - С. 17.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Terazima M. Quantities, terminology, and symbols in photothermal and related spectroscopies (IUPAC Recommendations 2004) / M. Terazima, N. Hirota, S.E. Braslavsky et al. // Pure Appl. Chem. - 2004. - V. 76. - № 6. - P. 1083–1118.
2. Безуглый Б.А. Капиллярная конвекция, управляемая тепловым действием света и ее применение в способах регистрации информации: Дисс...канд. физ.-мат. наук / Б.А. Безуглый. – М., 1983. – 270с.
3. Федорец А.А. Фотоиндуцированный термокапиллярный эффект и его применение для измерения свойств жидкостей: Дисс...канд. физ.-мат. наук / А.А. Федорец. - Тюмень, 2002. – 146с.
4. Тарасов О.А. Бесконтактная диагностика жидкостей и их слоев на основе термокапиллярного эффекта, индуцированного пучком лазера: Дисс...канд. физ.-мат. наук / О.А. Тарасов - Тюмень, 2004. – 197с.
5. Тарасов О.А. Оценка возможности использования лазерно-индуцированного термокапиллярного эффекта для фототермической спектроскопии / О.А. Тарасов // Оптика и спектроскопия. - 2005. - Т. 99. - № 6. - С. 1004-1011.
6. Безуглый Б.А. О фотоконденсации йода / Б.А. Безуглый, Е.А. Галашин, Г.Я. Дудкин // Письма в ЖЭТФ. - 1975. - Т. 22. - № 2. - С. 76-79.
7. Ландау Л.Д. Гидродинамика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1988. – 736 с.
8. Helmers H. Holographic study of laser-induced liquid surface deformations / H. Helmers, W. Witte // Optics communications. - 1984. - V. 49. - № 1. - P. 21-23.
9. Gugliotti M. Laser-induced Marangoni convection in the presence of surfactant monolayers / M. Gugliotti, M.S. Baptista and M.J. Politi // Langmuir. - 2002. - V. 18. - № 25. - P. 9792-9798.
10. Адамсон А. Физическая химия поверхности / А. Адамсон; Пер. с англ. И.Г. Абидора. – М.: Мир, 1979. – 568с.
11. Park S.Y. Dynamic Surface Tension Behavior of Hexadecanol Spread and Adsorbed Monolayers / S.Y. Park, C.H. Chang, D.J. Ahn, E.I. Franses // Langmuir. - 1993. - V. 9. - P. 3640-3648.
12. Зуева А.Ю. Моделирование начальной стадии ФТК конвекции / А.Ю. Зуева // Проблемы теоретической и прикладной математики. Труды 36-й Региональной молодежной конференции. - Екатеринбург: УрО РАН, 2005. - С. 136-140.