

П-34

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

Р1 - 3360



А.Ф. Писарев

О ВЫЯВЛЕНИИ ИОНОВ
В ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ЖИДКОСТЯХ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОЦЕССОВ

1967.

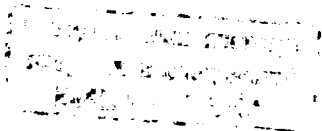
P1 - 3360

А.Ф. Писарев

О ВЫЯВЛЕНИИ ИОНОВ
В ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Направлено в ЖЭТФ

5189/2 мр.



В 1909 году Фришауэр^{/1/} заметил, что β -лучи радия способствуют ускоренной кристаллизации переохлажденной серы. Позже, в 1924 году, Большанина и Кузнецов в Томском государственном университете продолжили исследования Фришауэра на чистом пиперине, который в обычных условиях легко переохлаждается и долго не кристаллизуется. Ими было установлено^{/2/}, что облучение переохлажденного пиперина β -лучами радия также сопровождается резким увеличением числа зародышей кристаллизации. Авторы работы^{/2/} дали качественное объяснение наблюдаемому эффекту. По их мнению, флюктуационно образующиеся в переохлажденной жидкости центры кристаллизации становятся более устойчивыми, если они приобретают заряд. К молекулярным силам сцепления в кристалле добавляются стягивающие электрические силы, индуцируемые зарядом.

Эффект кристаллизации переохлажденной жидкости под действием радиации был недавно исследован экспериментально также Варшнеем^{/3/}. Он осторожно переохладил чистую воду до -20°C и облучил ее γ -квантами от Co^{60} . В местах облучения воды возникали кристаллические иглы, простирающиеся в глубину жидкости по пути коллимированного пучка γ -квантов.

В отличие от ионного механизма инициирования кристаллизации, описанного в работе^{/2/}, в основе зарождения игольчатых кристаллов в опыте, выполненном Варшнеем, лежит другой хорошо известный эффект. Вероятность флюктуационного зарождения центров кристаллизации с понижением температуры жидкости вначале растет, затем, пройдя максимум, падает из-за увеличения вязкости среды.

Если такую сильно переохлажденную жидкость слегка подогреть, то центры кристаллизации в ней будут вновь возникать с большой вероятностью. Роль тепловых источников в опыте Варшнея играли γ -лучи, которые локально нагревали сверхпереохлажденную воду в местах ионизации и возбуждения молекул.

Варшней предложил использовать это явление для наблюдения потоков радиации. Однако несмотря на оригинальность этого предложения, все же необходимо отметить, что использовать постоянно переохлажденную жидкость в качестве детектирующей среды ионизирующего излучения будет чрезвычайно трудно. Действительно, в силу стационарной переохлажденности жидкость будет склонна к спонтанной кристаллизации и кристаллизации от многих случайных слабых внешних воздействий: вибрации, ультрафиолетовой засветки, γ -фона и т.д. Вместе с тем скорость диссипации тепловой энергии в жидкости, как известно, чрезвычайно велика, а скорость роста кристаллов мала. Поэтому для создания заметной вероятности образования кристалликов в сверхпереохлажденной жидкости необходимо интенсивно активировать диффузию ее молекул. Это становится возможным лишь при большом потоке сильно ионизирующей радиации. Наконец, проблематичной является задача искусственного прекращения роста кристаллов в местах ионизации жидкости и обратимого растворения этих кристаллов без нагрева жидкости.

В связи с изложенным представляется интересным вновь вернуться к идее Большаниной и Кузнецова об иницировании зародышей кристаллизации электрическим полем зарядов и проанализировать эту идею в свете современной теории фазовых переходов. Такой анализ может существенно облегчить проблему поиска более совершенного и управляемого способа наблюдения радиационных потоков в жидкости.

Действительно, во всех жидкостях при прохождении через них заряженных частиц образуются ионы. Большая часть ионов после рождения быстро рекомбинирует, однако 1-3% остаются свободными в течение 10^{-4} - 10^{-3} сек и более ^{/4-9/}. Долгоживущие ионы создают в жидкостях ток проводимости, и этот эффект часто используется, например, в жидкостных дозиметрах для измерения потока заряженных частиц ^{/10,11/}. Некоторая часть свободных ионов случайно объединяется по два, три и более. Число таких многозарядных комплексов, как показали исследования ^{/8-12/}, равно нескольким процентам от общего количества долгоживущих ионов и составляет около 30-50 многозарядных образований на одном сантиметре пути релятивистской частицы. Поэтому при справедливости предположения об иницировании кристаллизации зарядами можно ожидать, что долгоживущие ионы явятся центрами зарождения кристаллов в быстро переохлажденной жидкости.

2. Вероятность появления центров кристаллизации в диэлектрической жидкости на зарядах

Вероятность появления устойчивого зародыша кристаллизации в переохлажденной жидкости равна ^{/13/}:

$$W = n^* n \sqrt{\sigma k T} \sqrt{\frac{2\nu}{9\pi}} \frac{1}{h} \exp\left(-\frac{U+A}{kT}\right), \quad (1)$$

где n - плотность молекул в жидкости, n^* - число молекул в поверхностном слое зародыша, σ - поверхностное натяжение на границе кристалл-жидкость, U - энергия активации для собственной диффузии молекул в переохлажденной жидкости, A - изменение термодинамического потенциала жидкости при образовании в ней зародыша кристалла, k - постоянная Больцмана, h - постоянная Планка, T - температура жидкости и ν - объем атома исходной фазы. Из ^{/14/} следует, что в выражении (1) величинами, зависящими от электрического поля, будут являться n и A и в меньшей степени - n^* и U . Поэтому в дальнейшем анализе ограничимся рассмотрением зависимости W лишь от n и A .

В соответствии с работами ^{/14,15/}

$$A = N(\mu_2 - \mu_1) + \sigma S + \Delta U_{эл}, \quad (2)$$

где N - число молей жидкости, перешедших в кристаллический зародыш, μ_1 и μ_2 - молярные химические потенциалы переохлажденной жидкости и кристалла, соответственно, S - поверхность зародыша и $\Delta U_{эл}$ - изменение свободной энергии электрического поля заряда, находящегося в кристаллическом зародыше. Если объем зародыша есть v объем одного моля кристалла $-V$, то $N = V/v$. Учитывая, что $V = M/\rho$ и $S = 4\pi r^2$ где M - молярный вес зародыша, ρ - его плотность и r - радиус зародыша (для упрощения рассматриваемой задачи примем, что зародыши кристалла имеют сферическую форму), будем иметь:

$$A = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{M} (\mu_1 - \mu_2) + \Delta U_{эл}. \quad (3)$$

Для однокомпонентных систем $\mu_1 - \mu_2 = q_n \Delta T / T_0$, где q_n — теплота плавления, $\Delta T = T_0 - T$ — степень переохлаждения жидкости, T_0 — нормальная температура кристаллизации. Подставляя это выражение в (3), имеем:

$$A = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho}{M} \frac{q_n \Delta T}{T_0} + \Delta U_{\text{эл}} \quad (4)$$

Плотность энергии электрического поля с напряженностью E в диэлектрике с диэлектрической постоянной ϵ равна $\epsilon E^2 / 8\pi$. Поэтому изменение энергии электрического поля при образовании в переохлажденной жидкости зародыша кристалла равно:

$$\Delta U_{\text{эл}} = \int_v \frac{\epsilon_2 E_2^2}{8\pi} dv + \int_{V_0-v} \frac{\epsilon_1 E_1^2}{8\pi} dv - \int_{V_0} \frac{\epsilon E^2}{8\pi} dv \quad (5)$$

Здесь v — по-прежнему объем зародыша, а V_0 — полный объем жидкости до образования зародыша, ϵ_1 — диэлектрическая постоянная жидкой фазы и ϵ_2 — твердой фазы. Очевидно, что поле внутри кристаллика, несущего заряд ze , будет $E_2 = ze / \epsilon_2 r_x^2$, а поле в среде $E_1 = ze / \epsilon_1 r_x^2$.

Интегрируя уравнение (5), получим:

$$\Delta U_{\text{эл}} = - \frac{(ze)^2}{2} \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_1 \epsilon_2} \right) \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{r} \right), \quad (6)$$

где a — радиус иона. Так как всегда $a < r$, то из (6) следует, что при $\epsilon_2 > \epsilon_1$ кристаллизация на заряде сопровождается выигрышем электрической энергии, при $\epsilon_2 < \epsilon_1$ — проигрышем.

Для дальнейшего анализа удобно ввести следующие обозначения:

$$A_1 = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho}{M} \frac{q_n \Delta T}{T_0}, \quad (7a)$$

$$A_2 = - \frac{(ze)^2}{2} \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_1 \epsilon_2} \right) \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{r} \right). \quad (7b)$$

Определим теперь в формуле (1) величину n при наличии в жидкости электрического заряда. Хорошо известно (см., например, /14/), что заряд, попавший в жидкость, сольватируется и это приводит к изменению плотности среды в его окрестности. Приближенное уравнение, описывающее этот эффект, имеет вид:

$$n(r) = n_0 \exp[-\psi(r, R) / kT], \quad (8)$$

где $n(r)$ — плотность жидкости в сольватном комплексе, n_0 — плотность вдали от заряда, R — размер сольватного образования и ψ — потенциальная энергия сольватации заряда в жидкости. Подставляя (7) и (8) в (1), будем иметь:

$$W = n^* n_0 \sqrt{\sigma kT} \sqrt[3]{2v/9\pi} \frac{1}{h} \exp\left(-\frac{A_1 + U}{kT}\right) \exp\left(\frac{A_2 - \psi}{kT}\right). \quad (9)$$

Из этого выражения следует, что отношение вероятности появления кристалликов в переохлажденной жидкости на ионах $W(ze)$ к вероятности зарождения центров кристаллизации на флуктуациях плотности $W(0)$ равно:

$$\frac{W(ze)}{W(0)} = \exp\left(\frac{A_2 - \psi}{kT}\right). \quad (10)$$

Для подавляющего числа жидкостей $\psi < 0$, а A_2 , как видно из (7b), может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от класса жидкости. По абсолютной величине

$$|A_2| \approx |\psi| \approx 0,3kT [^{14, 16}].$$

А. Дипольные жидкости и жидкости с анизотропной электрической поляризуемостью.

У большинства жидкостей данного класса статическая диэлектрическая постоянная ϵ_1 больше диэлектрической постоянной их кристаллов ϵ_2 , что связано с утратой вращательной степени свободы у молекул при вымораживании. По этой причине согласно формуле (7b) A_2 меньше нуля. Поэтому в выражении (10) $A_2 - \psi \approx 0$ и, следовательно,

$$W(z e) / W(0) \approx 1.$$

Это приближенное равенство свидетельствует о том, что кристаллизационная способность полярных жидкостей и жидкостей с несимметричными молекулами не должна обладать заметной чувствительностью к присутствию в них зарядов.

Б. Бездипольные или слабополярные жидкости и жидкости с изотропной электрической поляризуемостью.

Для этих жидкостей обычно $\epsilon_2 > \epsilon_1$, так как при замораживании среда уплотняется, а поляризуемость молекул сохраняется. Поэтому согласно (76) A_2 больше нуля и $A_2 - \psi \approx 2\psi \approx 0,6kT$. Вычисление по формуле (10) дает: $W(z e) / W(0) > 1$. Отсюда следует, что образование кристаллических зародышей на электрических зарядах в этих жидкостях должно идти с заметно большей вероятностью, нежели на флуктуациях плотности.

3. Степень переохлаждения жидкости, необходимая для образования кристаллов на ионах,

Найдем теперь уравнение для определения необходимого переохлаждения жидкости ΔT , когда должна начинаться кристаллизация на ионах и ионных комплексах как зародышах. Для этого подставим соотношение (6) в формулу (4), продифференцируем полученное выражение по r и приравняем к нулю. Равенство $\partial A / \partial r = 0$ будет соответствовать тому факту, что зародыш кристалла размера $r = r_0$ находится в равновесии с переохлажденной жидкостью. Выполняя указанные операции и сделав простые преобразования, получим

$$\Delta T = \frac{T_0 M}{\rho q_n} \left[\frac{2\sigma}{r_0} - \frac{(ze)^2}{8\pi r_0^4} \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_1 \cdot \epsilon_2} \right] \quad (11)$$

Из этого выражения по стандартной методике определения экстремума функции находим

$$\Delta T_{max} = \frac{3}{2} \frac{T_0 M}{\rho q_n} \sqrt{\frac{4\pi\sigma^4}{(ze)^2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_2 - \epsilon_1}} \quad (12)$$

Физический смысл этого уравнения заключается в следующем: при переохлаждении жидкости, превышающем величину T_{max} , все зародыши сколь угодно малых размеров, образующиеся на ионах, будут расти неограниченно.

Рассмотрим теперь способ переохлаждения жидкости путем быстрого изменения давления над ее поверхностью.

4. Импульсное переохлаждение жидкости

Необходимая степень переохлаждения жидкости для выявления ионов может быть достигнута путем быстрого приложения к жидкости давления, смешивающего температуру ее замерзания. При этом связь между величиной переохлаждения жидкости $\Delta T = T_0 - T$ и величиной перепада давления $\Delta P = P - P_0$ может быть установлена из хорошо известного закона Симона^{/17/}:

$$\Delta P = a \left[\left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right)^b - 1 \right], \quad (13)$$

где a и b — коэффициенты Симона, численные значения которых для многих жидкостей даны в работах^{/17,18/}. Зависимость ΔP от ΔT можно найти также из уравнения Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{q_n}{T \Delta V}, \quad (14)$$

где q_n — удельная теплота плавления, T — температура плавления при давлении P , ΔV — разность удельных объемов вещества в жидком и твердом состояниях, соответственно.

Таким образом, определив ΔT_{max} из (12) и подставив в (13) или (14), можно найти значение ΔP_{max} , которое будет соответствовать верхней границе чувствительности жидкости к кристаллизации на ионах.

Очевидно, что в более точных термодинамических расчетах необходимо учитывать эффект адиабатического изменения температуры жидкости за счет объемной сжимаемости под действием импульсного давления.

Измененное над жидкостью давление должно поддерживаться в течение времени, необходимого для роста кристаллических зародышей до видимых размеров ($\approx 0,1$ мм). Величина этого времени, исходя из данных по скорости

роста кристаллов /19/, должна составить 10^{-4} – 10^{-2} сек, а время обратимого растворения при восстановлении давления над жидкостью – 10^{-2} – 10^{-1} сек.

5. Пример. Кристаллизация на ионах быстро переохлажденного жидкого аргона

В качестве иллюстрации выше развитых положений оценим возможность выявления ионов в переохлажденном жидком аргоне. Аргон выбран по соображениям полноты имеющейся в справочниках экспериментальной информации, необходимой для применения формул (11)–(14). Ниже используются следующие данные: $\epsilon_1 = 1,5$, $\epsilon_2 = 1,8$, $M = 39,9$ г/моль, $\rho = 1,41$ г/см³, $\sigma = 2,1$ дин.см⁻¹, $q_n = 268$ кал/моль, $T_0 = 83,8^\circ\text{K}$, $a = 2114$ и $b = 1,593$.

Результаты вычислений по формуле (11) представлены графиками на рис.1. По оси ординат отложена величина переохлаждения ΔT в градусах, а по оси абсцисс – радиус равновесного зародыша в ангстремах. Из рисунка видно, что все кривые с $z \neq 0$ идут ниже кривой спонтанного зарождения центров кристаллизации ($z = 0$). Это обстоятельство указывает на повышенную вероятность зарождения кристалликов на отдельных зарядах и заряженных комплексах.

Как из анализа кривых, так из формул (12) и (13) следует, что для визуализации всех ионов в жидком аргоне его необходимо переохлаждать на $9,5^\circ$ ($\Delta P = 360$ атм). Однако на заряженных комплексах с $z = 3$ устойчивый рост кристаллов будет идти при $\Delta T_{max} = 4,5^\circ$ ($\Delta P_{max} = 150$ атм).

Выполненное в работе исследование подтверждает гипотезу Большаниной и Кузнецова об активном воздействии зарядов на скорость кристаллизации переохлажденных жидкостей. Полученные в работе результаты могут послужить основой для разработки управляемой жидкостной камеры.

Автор искренне признателен В.А. Бирюкову, Л.М. Сороко, А.А. Тяпкину, О.В. Савченко и Ю.В. Катышеву за полезные обсуждения вопросов, рассмотренных в работе.

Л и т е р а т у р а

1. L.Frischauer. Comptes Rend. Acad.Sc., Paris, 148, 1251 (1909).
2. М.А. Большанина, В.Д. Кузнецов. Ж.русс.физико-химического общества, 57, 15 (1925).
3. N.C.Varshneya, Roorkees. India University Research Journal, 8, 1 (1965)
4. N.Zessonles, J.Brinkerhoff, A.Thomas. J.Appl.Phys., 34,2010 (1963).
5. A.Allen, A.Hummel. Disc. Faraday Soc., 36, 95 (1963).
6. В.И. Гусынин, В.Л. Тальрозе. ДАН, 170, 135 (1966).
7. D.W.Swan. Proc.Phys.Soc., 85, 1297 (1965).
8. G.R.Frieman. J.Chem.Phys., 39, 1580 (1963).
8. R.Schiller. J.Chem.Phys., 43, 2760 (1965).
10. M.Ladu, M.Pelliccioni, E.Piziotti, D.Ramacciotti. Rev.Sci.Instr., 36, 1241 (1965).
11. J.Adamczewski. Conf.Acad.Polon.Sci.Centre Scient. Paris., No. 50, 656 (1964).
12. D.Glaser. Handb. Phys., 45, 314 (1958); Nuovo Cim., 11,361 (1954).
13. Д.Н. Холломон, Д. Тарнбалл. Успехи физики металлов, 1, 304 (1956).
14. С. Де Гроот, П. Мазур. Неравновесная термодинамика, "Мир", 1964.
15. М.А. Леонтович. Введение в термодинамику. Гостехтеориздат, 1951.
16. О.Я. Самойлов. Структура водных растворов и гидратация ионов. Изд. Академии наук СССР, 1957.
17. S.E.Babb. Rev.Mod.Phys., 35, 400 (1963).
18. М.К.Коховский, В.С.Богданов. ЖТФ, 39, 2520 (1965).
19. М.К. Борисов, А.И. Духин. Ю.Е. Матвеев. Сб. "Кристаллы и фазовые переходы". Изд. АН БССР, 1962.

Рукопись поступила в издательский отдел
29 мая 1967 г.

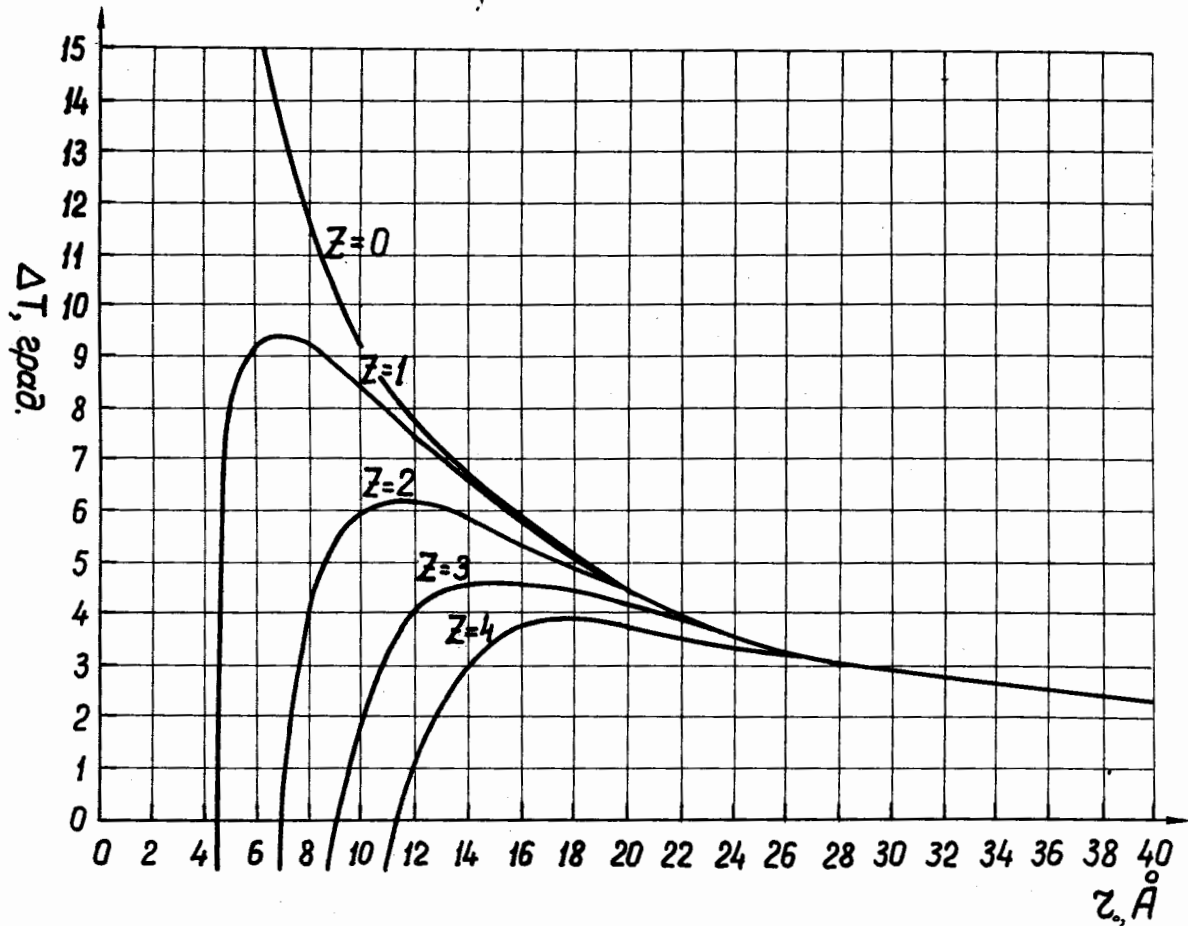


Рис. 1. Зависимость равновесного переохлаждения жидкого аргона от радиуса зародыша и величины заряда.