

СВЕТОИНДУЦИРОВАННАЯ КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Г. А. Шафеев

Изложена модель коагуляции коллоидного раствора в однородном поле излучения, длина волны которого попадает в полосу поглощения диспергированных частиц. Показано, что в системе наводится положительная обратная связь, обусловленная увеличением поглощения излучения отдельной частицей в процессе коагуляции.

Применение лазеров для зондирования атмосферы привлекло внимание к процессам взаимодействия излучения с дисперсными системами. Если длительность импульса излучения τ_p много меньше характерного времени между столкновениями частиц диспергированной фазы $t_{st} : \tau_p \ll t_{st}$, то изменение функции распределения частиц по размерам обусловлено физико-химическими процессами, индуцируемыми излучением на каждой частице /1/. Если $\tau_p \gg t_{st}$, то изменение функции распределения обусловлено прежде всего их коагуляцией в поле излучения. В настоящей работе рассмотрена модель такой коагуляции и показано, что светоиндуцированное ускорение коагуляции обусловлено увеличением поглощаемой световой энергии агрегированной частицей.

Пусть имеется коллоидный раствор, содержащий частицы радиуса r . В отсутствие излучения, поглощаемого частицами и растворителем, кинетика коагуляции описывается уравнением

$$d\nu/dt = -(4kTp/3\eta) \exp(-\Delta E/kT) \nu^2, \quad (1)$$

где ν — полная концентрация коллоидных частиц всех размеров; T — температура, η — вязкость жидкости; P — стерический фактор, учитывающий эффективность слипания частиц сложной формы; ΔE — энергетический барьер (энергия активации слипания двух частиц) /2/. Коэффициент диффузии частицы радиуса r в процессе броуновского движения $D = kT/6\pi\eta r$; по мере увеличения радиуса частиц в процессе коагуляции коэффициент диффузии уменьшается как $1/r$.

Если коллоидный раствор находится в поле излучения интенсивностью I_0 , попадающего в полосу поглощения материала коллоидных частиц, то в силу $r \ll \lambda$ поглощение излучения частицами можно считать объемным. Стационарная температура поверхности частицы T_r радиуса r определяется выражением

$$T_r = (I_0 k_a / 4k_f) r + T_{in}, \quad (2)$$

где $k_a = \exp[-0,2(\sqrt{n^2 + \kappa^2} - 1)] [1 - \exp(-8\pi r/\lambda)]$ — фактор эффективности поглощения /1/; n и κ — показатель преломления и коэффициент поглощения материала частицы на длине волны λ ; k_f — коэффициент теплопроводности жидкости; T_{in} — температура окружающей среды.

Оценим время установления температуры жидкости на расстоянии r от поверхности частицы: $\tau \sim r^2/a_1 \sim 10^{-5}$ с для $a_1 = 10^{-3}$ см²/с и $r = 1$ мкм. За такое время частица радиуса 1 мкм сместится на величину своего радиуса при скорости $u \sim 10$ см/с. Назовем эту скорость "сверхтепловой", так как при большей скорости частица в поле излучения успевает выходить за пределы своей нагретой оболочки жидкости.

При меньших скоростях частице можно приписать температуру $T_r + T_{in}$. Частица движется в относительно более теплом слое жидкости, что изменяет характер ее броуновского движения. В самом деле, коэффициент диффузии $D = k(T_r + T_{in})/6\pi\eta r$ теперь зависит от интенсивности излучения. Зависимость D от температуры обусловлена также и уменьшением η с ростом температуры, т.е. с радиусом частицы, растущим в процессе коагуляции.

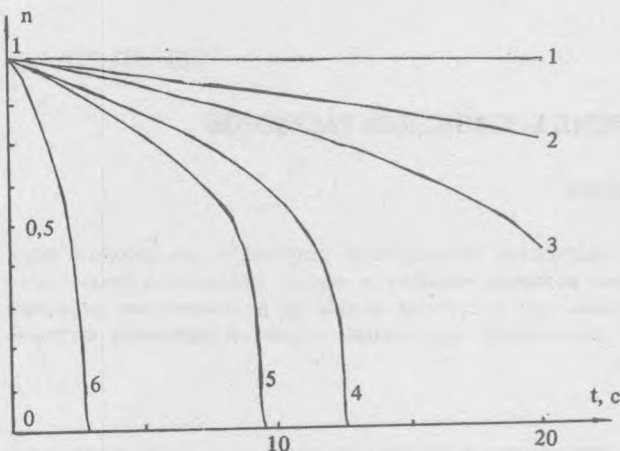
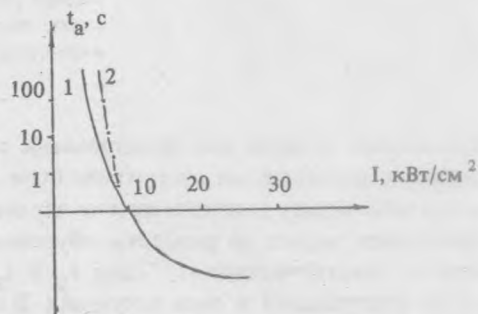


Рис. 1. Расчетная зависимость полной концентрации коллоидных частиц от времени для различных значений интенсивности излучения $I_0 = 10$ (1), 20 (2), 22 (3), 24 (4), 25 (5), 30 (6) кВт/см². Начальный радиус частиц $r_0 = 3$ нм, $\nu_0 \gamma = 10^{-4}$, $g = 3 \cdot 10^{-4}$.

Рис. 2. Зависимость времени активации коагуляции золя Au от интенсивности лазерного излучения: 1 – расчет, 2 – экспериментальные данные (Ar⁺ лазер, $\lambda = 514$ нм).



Таким образом, в системе наводится положительная обратная связь: с ростом радиуса коллоидной частицы растет ее коэффициент диффузии, увеличивается частота столкновений, что приводит к ускоренному росту ее радиуса и т.д. Подставив (2) в (1) и учитывая первый порядок малости по T_r/T_{in} , получим уравнение для скорости коагуляции раствора в поле излучения

$$dn/dt = -\gamma \nu_0 n^2 T_{in} \exp \left\{ (g I_0 r_0 / n^{1/3}) [1 - \exp(-\omega r_0 / n^{1/3})] \right\}. \quad (3)$$

Здесь $T_0 = \Delta E/k$, $\nu/\nu_0 = n$, ν_0 – начальная концентрация коллоидных частиц, $n(t=0) = 1$, $\gamma = (4kP/3\eta) \exp(-T_0/T_{in})$, $g = \exp[-0,2(\sqrt{n^2 + \kappa^2} - 1)] (T_0/4k_f T_{in}^2)$, $\omega = 8\pi\kappa/\lambda$. Связь между радиусом частицы r и концентрацией $\nu r = r_0(\nu/\nu_0)^{-1/3}$ получена из условия сохранения массы взвешенных частиц при самом сильном допущении – сохранении монодисперсности частиц в процессе коагуляции. Кроме того, не принята во внимание фрактальная структура агрегированной частицы [3].

Результаты численного решения уравнения (3) для золя золота, взвешенного в воде, приведены на рис. 1. Коагуляция происходит за времена ~ 10 с лишь при достаточно большой интенсивности излучения ~ 10 кВт/см². Заметно ускорение коагуляции со временем. Момент времени, в который достигается $n \approx 0$, можно назвать моментом активации коагуляции по аналогии с другими процессами, характеризующимися неустойчивостью.

Если перетяжка пучка располагается внутри объема коллоидного раствора, то укрупнившиеся частицы вследствие большого коэффициента диффузии быстро покидают объем перетяжки и оседают на дно сосуда. Если перетяжка располагается вблизи прозрачной стенки сосуда и энергия частиц достаточна для преодоления адсорбционного потенциала, то примерно 1/6 всех частиц осаждаются на стенку сосуда. Начало этого процесса проявляется в резком возрастании светорассеяния с прозрачной стенки спустя некоторое время после начала лазерного нагрева. Измеряемой величиной в этом случае может являться время активации осаждения. На рис. 2 представлена зависимость времени активации t_a от интенсивности лазерного излучения, полученная из численного решения уравнения (3) (кривая 1) и экспериментальная зависимость $t_a(I_0)$. Видно хорошее качественное совпадение зависимостей.

В эксперименте процесс коагуляции инициируется пространственно-неоднородным пучком, например, гауссовым. Вследствие резкой зависимости времени активации коагуляции от интенсивности излучения (рис. 2) осадок имеет кольцеобразный вид. Полная модель светоиндуцированной коагуляции должна

включать в себя также учет конвективного движения жидкости, причем в силу описанной выше нелинейности число Рэлея возбуждаемого лазерным нагревом потока является функцией времени:

Предложенная модель описывает и процесс коагуляции аэрозолей с соответствующим изменением параметров среды. Есть все основания полагать, что светоиндуцированная коагуляция является причиной зернистой структуры металлических осадков, наблюдаемой при инициированном лазерном осаждении металлов из жидкой или газовой фазы металлоносителя /4, 5/. Взвешенные частицы в таких процессах образуются при разложении металлоорганического соединения в объеме, а затем осаждаются на облучаемый участок подложки.

Автор благодарен Б. С. Лукьянчуку и Б. А. Ольшвангеру за полезное обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зуев В. Е., Копытин Ю. Д., Кузиковский А. В. Нелинейные оптические эффекты в аэрозолях, Новосибирск, Наука, 1980.
2. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М., Химия, 1982.
3. Weitz D. A., Oliveria M. Phys. Rev. Lett., 52, 1433 (1984).
4. Бункин Ф. В. и др. Квантовая электроника, 13, 1321 (1986).
5. D. Bäuerle. Chemical processing with lasers. Springer Verlag, v. 1 (Springer series in Material science). Berlin, Heidelberg, New York, 1986.

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 28 сентября 1989 г.
После переработки 2 января 1990 г.