

METÓDA URČENIA ZNAMIEŇKA A HODNOTY SORETOVEJ KONŠTANTY V KOLOIDNÝCH KVAPALINÁCH

METHOD OF DETERMINATION OF SIGN AND VALUE OF SORÉT'S COEFFICIENT IN COLOIDAL FLUIDS

Július Štelina, Ctibor Musil

Katedra fyziky, Elektrotechnická fakulta, Žilinská univerzita
Veľký diel, 010 26 Žilina, Slovensko

Abstrakt V príspevku prezentujeme pôvodnú experimentálnu metódu určenia znamienka Soretovej konštanty a metódu približného určenia jej hodnoty v koloidnej kvapaline. Na ohrievanie miesta vzorky, v ktorom sa sleduje zmena koncentrácie nanočastíc, bol použitý zväzok Ar lasera s vlnovou dĺžkou 488 nm. Zmena absorpcie svetla v ohrievanom mieste bola diagnostikovaná He-Ne zväzkom alebo tiež priamo Ar ozväzkom.

Summary In this paper the original experimental method of determination of sign of Soret's coefficient and approximately method of determination its value in colloidal fluid is presented. For heating of place, in which the change of nanoparticles concentration is observed, the Ar laser beam with the wave-length was used. The change of light absorption in heating place by He-Ne or Ar laser beam was diagnosed.

1. ÚVOD

Ak v kvapalnom médiu (voda, petrolej, ...) sú dispergované častice o rozmeroch poriadku $(10 \div 20)nm$ (nanočastice) a súčasne vytvoríme v kvapaline gradient teploty a s tým súvisiaci gradient koncentrácie, budú na častice pôsobiť sily, ktoré vedú k vytvoreniu difúzneho toku častíc a tiež termodifúzneho toku. Pre tieto toky platí rovnica kontinuity

$$\operatorname{div} i + \frac{\partial n}{\partial t} = 0, \quad (1)$$

kde i je hustota toku častíc a n je ich koncentrácia v čase t . Veľkosť hustoty toku častíc v jednorozmernom prípade môžeme vyjadriť rovnicou

$$i = -D \frac{\partial n}{\partial x} - D S n \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (2)$$

v ktorej prvý člen na pravej strane predstavuje difúzny tok častíc a druhý člen termodifúzny tok. D je koeficient difúzie častíc, S je koeficient termodifúzie (Soretova konštantá) a T je teplota. Je možné experimentálne ukázať [4], že v prípade vytvorenia gradientu teploty vo vzorke, sa častice môžu za určitých podmienok hromadiť v mieste s nižšou teplotou, potom $S > 0$, alebo v mieste s vyššou teplotou, čo odpovedá zápornej hodnote Soretovej konštanty t.j. $S < 0$.

2. PRINCÍP METÓDY – JEDNODUCHÝ MODEL

V prípade, že vytvoríme vo vzorke tvaru tenkej vrstvy uvažovanej kvapaliny stály rozdiel teplôt T_1 a T_2 medzi miestami x_1 a x_2 bude rozdiel $\Delta x = x_2 - x_1$ odpovedať $\Delta T = T_2 - T_1$. Tento rozdiel teplôt vytvorí trvalý rozdiel koncentrácie Δn . Pre takýto prípad môžeme rovnicu (2) vyjadriť v tvare

$$i = 0 = -D \frac{\partial n}{\partial x} - S D n \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (3)$$

Pre zmenu koncentrácie častíc potom môžeme písať

$$dn = -S n dT, \quad (4)$$

takže pre veľkosť Soretovej konštanty platí

$$S = \frac{1}{n} \frac{dn}{dT}. \quad (5)$$

Keď budeme ďalej predpokladať, že teplota sa v uvažovanom smere x mení približne lineárne môžeme nekonečne malé zmeny koncentrácie a teploty nahradiť konečnými zmenami Δn a ΔT . Potom Soretovu konštantu vyjadríme vzťahom

$$S = \frac{1}{n} \frac{\Delta n}{\Delta T}. \quad (6)$$

Určiť priamu koncentráciu v danom mieste vzorky a tiež jej zmenu nie je jednoduché. Avšak tenkú vrstvu kvapaliny môžeme pomerne ľahko presvietiť laserovým lúčom a určiť jeho absorpciu vo vzorke. Ak ďalej uvážime, že väčšej koncentrácii častíc vo vzorke zodpovedá väčšia absorpcia laserového lúča, musí platiť

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \quad (7)$$

Zmenu koncentrácie potom môžeme vyjadriť

$$\Delta n = \frac{\Delta \alpha}{\alpha} n \quad (8)$$

Po dosadení do vzťahu (6) môžeme Soretovu konštantu vyjadriť vzťahom

$$S = \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta \alpha}{\Delta T} \quad (9)$$

Ak budeme teda poznať koeficient absorpcie svetla danej vrstvy koloidnej kvapaliny a v danom mieste zvýšime teplotu z pôvodnej teploty T_1 na teplotu T_2 a súčasne určíme týmto teplotám zodpovedajúci koeficient absorpcie α_1 a α_2 , bude známa aj zmena $\Delta \alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ a zmena teploty $\Delta T = T_2 - T_1$. Vzťah (9) nám potom umožní určiť Soretovu konštantu pričom koeficient absorpcie môžeme určiť zo vzťahu

$$\alpha = \frac{1}{L} \ln \left| \frac{U}{U_1} \right| \quad (10)$$

kde L je hrúbka vzorky, U je signál z detektora ak lúč prechádza cez prázdnu kvetu a U_1 je signál z detektora po prechode lúča cez kvetu so vzorkou koloidnej

kvapaliny. Po dosadení za α a $\Delta \alpha$ do vzťahu (9) dostaneme pre Soretovu konštantu vzťah

$$S = \frac{\ln \frac{U_2}{U_1}}{\ln \frac{U_1}{U}} \frac{1}{(T_2 - T_1)} \quad (11)$$

Po vyjadrení U zo vzťahu (10) a po dosadení do (11) dostaneme

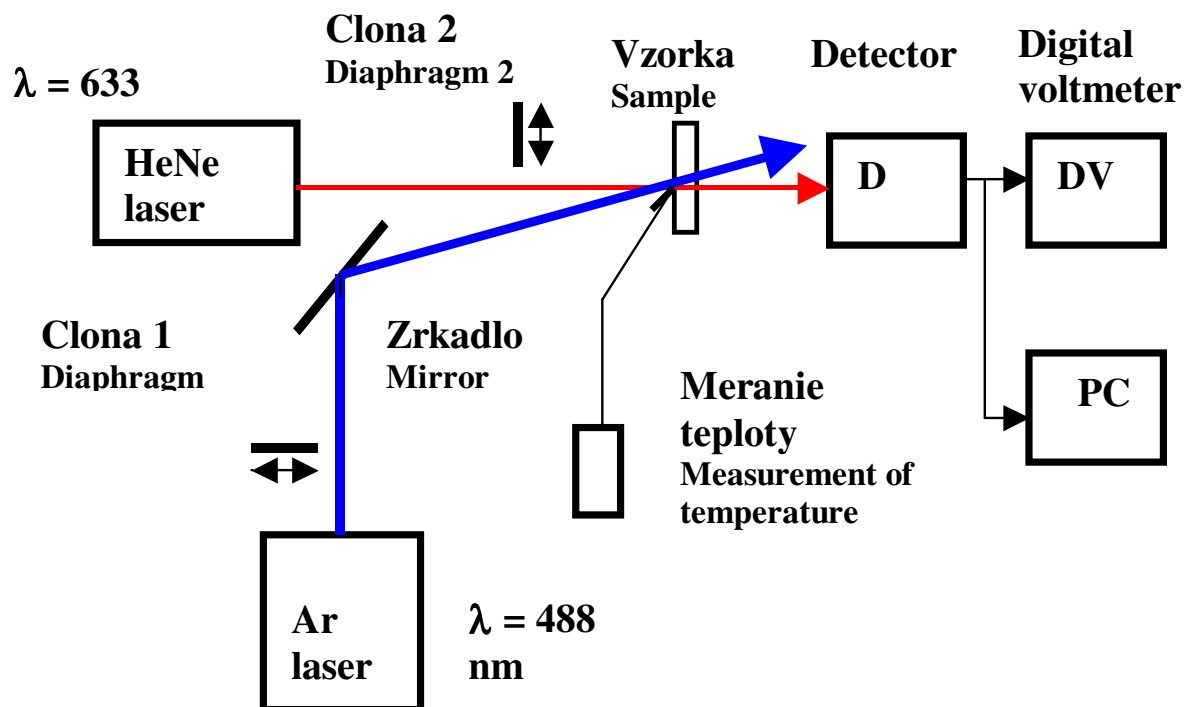
$$S = \frac{1}{\Delta T} \frac{\ln \left(\frac{U_1}{U_2} \right)}{\alpha L} \quad (12)$$

kde U_1, U_2 sú signály detektora po detekcii laserového zväzku, keď signál prechádza najprv vzorkou pri teplote T_1 a potom pri teplote T_2 .

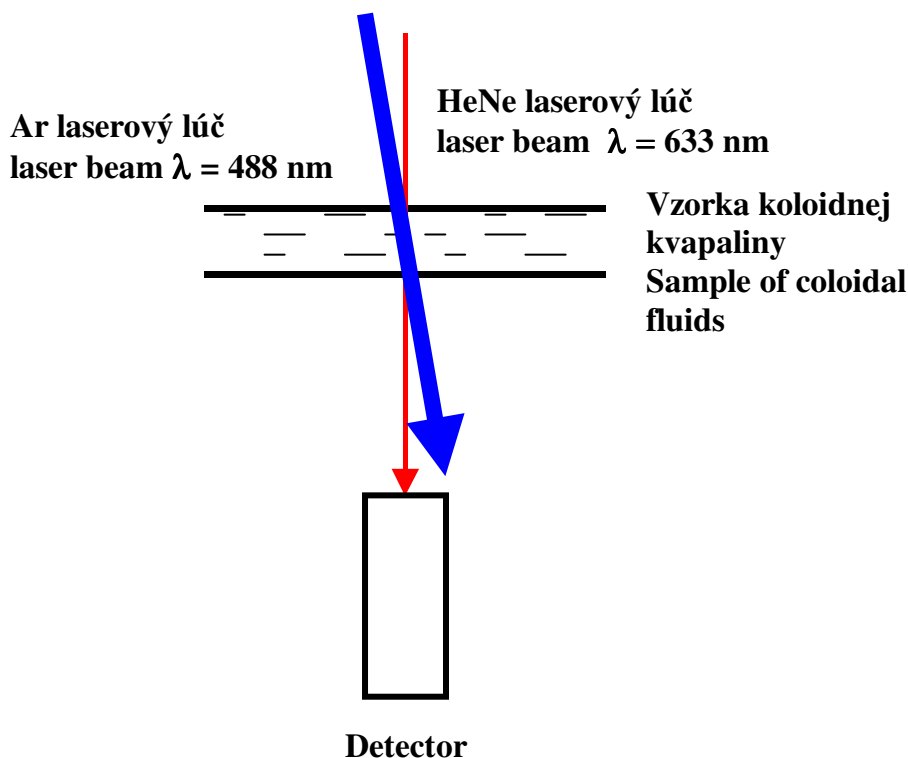
3. EXPERIMENTÁLNE USPORIADANIE APARATÚRY

Pre stanovenie znamienka a hodnoty Soretovej konštanty sme použili meraciu aparatúru, ktorej schematické usporiadanie je znázornené na obr. 1.

Na zvýšenie teploty vzorky v mieste merania bol použitý zväzok Ar lasera s vlnovou dĺžkou $\lambda = 488 \text{ nm}$. Zväzok prechádzajúci vzorkou je absorbovaný, čím dochádza k zvýšeniu teploty vzorky



Obr. 1. Experimentálne usporiadanie aparatúry.
Fig. 1. Experimental set-up.



Obr. 2. Schéma prechodu Ar a He-Ne zväzkov vzorkou.
Fig. 2. Scheme of the transmit the Ar and He-Ne laser beams through the sample.

v mieste absorpcie. Ak sa jedná o vzorku s $S > 0$ budú koloidné častice z tohoto miesta odchádzať, čím sa v tomto mieste zníži koncentrácia častíc. V prípade, že $S < 0$ budú sa častice v tomto mieste hromadiť a teda ich koncentrácia bude narastať. Zväzok He-Ne lasera prechádza vzorkou v tom istom mieste ako zväzok Ar lasera (obr. 2).

Po detekovaní He-Ne zväzku určíme hodnotu signálu U_1 po jeho prechode vzorkou pri pôvodnej teplote T_1 . Po zohriatí vzorky absorbovaným Ar zväzkom na teplotu T_2 sa hodnota detekovaného signálu zmení na U_2 . Teploty T_1 a T_2 odpovedajú rovnovážnym stavom ($dn/dt = 0$) a sú merané termočlánkom. Ak určíme hodnotu detekovaného signálu U , ktorý získame prechodom He-Ne zväzku cez prázdnu kyvetu (obr. 3), máme k dispozícii všetky údaje k určeniu koeficientu absorpcie α a Soretovej konštanty S podľa vzťahu (12).

Clonami 1 a 2 (obr. 1) sú podľa potreby prerušované laserové zväzky a teda je ovládaná doba interakcie príslušného zväzku so vzorkou kvapaliny. Dôležité je najmä, aby Ar laserový zväzok pôsobil tak dlho, kým sa nedosiahne rovnovážna teplota T_2 miesta, v ktorom meranie realizujeme.

Soretovu konštantu môžeme určiť tiež len pomocou Ar laserového zväzku, ktorý súčasne využívame na stanovenie koeficientu absorpcie. Pri malom výkone zväzku určíme signály U_1 a U cez vrstvu vzorky a cez sklo mimo nej. Tomu odpovedá teplota vzorky T_1 . Po zvýšení výkonu zväzku stúpne teplota vzorky na T_2 a signál detektora sa zmení na U_2 .

Soretovu konštantu aj jej znamienko dostaneme opäť podľa vzťahu (12).

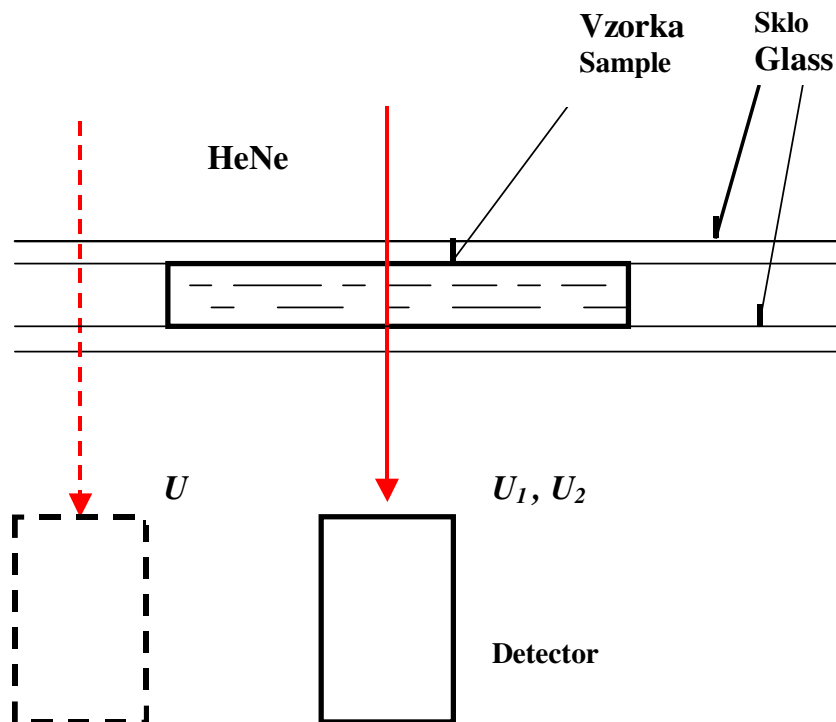
Poznamenajme, že znamienko Soretovej konštanty môžeme zistiť priamo z nameraných hodnôt U_1 a U_2 . Ak $U_1 > U_2$ potom $S > 0$, ak $U_1 < U_2$ potom $S < 0$.

4. NAMERANÉ VÝSLEDKY

Pre meranie bola použitá špeciálna kyveta zložená z dvoch sklenených doštičiek, z ktorých jedna mala hrúbku cca 0,2 mm a druhá 1,5 mm. Medzi doštičkami bola vložená dištančná fólia potrebnej hrúbky, ktorej zodpovedala hrúbka vzorky skúmanej kvapaliny.

Prezentovaná metóda bola testovaná na vzorkách dvoch typov a predbežné výsledky meraní sú nasledovné:

1. Na vzorke koloidnej kvapaliny vytvorenej rozpustením temperovej farby kraplak hnedý v destilovanej vode [2]. Pre túto kvapalinu vykazuje Soretova konštantu záporné znamienko a jej hodnota je cca $0,02 \text{ K}^{-1}$.
2. Na vzorke magnetickej kvapaliny na báze petroleja a magnetických nanočastíc Soretova konštantu má kladné znamienko a jej hodnota je cca $0,023 \text{ K}^{-1}$.



Obr. 3. K určaniu signálov U , U_1 a U_2 .
 Fig. 3. To determination of the signals U , U_1 a U_2 .

5. ZÁVER

Prezentovaná metóda je metódou na určenie znamienka a približnej hodnoty Soretovej konštanty. Jej presnosť závisí najmä na presnosti určenia začiatkovej a konečnej hodnoty teplôt T_1 a T_2 a napätí U_1 a U_2 v stacionárnom režime vzorky kvapaliny za prítomnosti Ar laserového zväzku.

Vzťahy (11), (12) sú vzťahmi približnými, pretože v nich nie sú zahrnuté svetelné toky, ktoré odpovedajú odrazom na jednotlivých rozhraniach.

Okrem rýchleho stanovenia znamienka Soretovej konštanty metóda tiež veľmi dobre poslúži k štúdiu termodifúzie a kinetických javov s tým spojených v kvapalinách za prítomnosti nanočastíc rôzneho druhu [3].

Predbežne dosiahnuté výsledky sa rádovo zhodujú s výsledkami iných autorov [4].

Záverom tiež poznamenajme, že práca sa nezaobrá fyzikálnym odôvodnením znamienka Soretovej konštanty. Presnejšie výsledky bude možné dosiahnuť po ďalšom teoretickom štúdiu a experimentálnom zdokonalení tejto metódy.

LITERATÚRA

- [1] L. D. Landau, E. M. Lifšic : Hidrodinamika, Moskva, Nauka 1986
- [2] ŠTELINA, J., MUSIL, C., BRACINÍK, J. : Temperature Dependence of the Kinetics of Colloidal Particles Dispersed in Fluids, PROCEEDING of the International Workshop on Applied Physics of Condensed Matter, Malá Lučivná, 2003, 250
- [3] Turek, I., Štelina, J., Musil, C., Timko, M., Kopčanský, P., Koneracká, M., Tomčo, L.: The effect of self-diffraction in magnetic fluids, Journ. of Magnetism and Magnetic Materials, 201 , 1999, 167
- [4] A. Mezulis, E. Blums, A. Bourdon, G. Demouchy : Thermodiffusion- Induced Optical Index Grating in Ferrocolloids: Determination of Transport Coefficients, Proceeding of the Fourth International PAMIR conference on MHDDTM, Presquile de Giens, France, 2000, 781