

Е. А. ГАЛАШИН

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 18 XII 1970)

В работе (<sup>1</sup>) высказано предположение, что термодинамический барьер образования зародышей новой фазы может быть преодолен с помощью энергии электронных возбуждений. Данное предположение получило свое подтверждение в дальнейших исследованиях явлений фотостимулированной конденсации или кристаллизации (<sup>2-4</sup>). В настоящей работе показано, что процесс фотостимулированной кристаллизации может протекать по двум различным механизмам.

Механизм «спонтанного» зародышеобразования. Фотохимическое действие света приводит к возникновению пересыщения по продуктам фотохимической реакции. При достижении критического пересыщения в результате процесса спонтанного зародышеобразования возникают кристаллы продуктов реакции. Последние при определенных и не очень больших степенях переохлаждения (пересыщения) могут вызвать зародышеобразование и рост кристаллов исходного вещества, т. е. играть роль затравочных кристаллов. Действие лучистой энергии сводится здесь к созданию критического пересыщения. Образование зародышей происходит самопроизвольно по флуктуационному механизму.

Механизм собственно фотостимулированного зародышеобразования. В этом случае преодоление термодинамического барьера возникновения зародышей новой фазы осуществляется за счет энергии электронных возбуждений. Протекание фотохимической реакции (например, димеризации исходного вещества) не является непосредственной причиной зародышеобразования.

Предполагается, что явление фотостимулированного зародышеобразования можно наблюдать в системах, которые характеризуются повышенной энергией взаимодействия между возбужденными и невозбужденными молекулами исходного вещества (<sup>2, 4</sup>). Рост энергии межмолекулярного взаимодействия (теплоты ассоциации) под действием активного излучения способствует увеличению степени ассоциации молекул. При достаточной экспозиции процесс ассоциации завершается возникновением критических зародышей. Легко показать, что во время освещения системы свободная энергия образования подобных ассоциатов или кластеров снижается на величину того прироста энергии ассоциации молекул, который возникает благодаря электронным возбуждениям.

Свободная энергия построения кластера при темновом процессе может быть определена с помощью уравнения Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta G_i = T\Delta\bar{S}_i - \Delta\bar{H}_i,$$

где  $\Delta\bar{S}_i$  — убыль энтропии системы и  $\Delta\bar{H}_i$  — соответствующая теплота ассоциации  $i$  молекул, составляющих кластер. Для этого же процесса при наличии возбуждения

$$\Delta G_i^* = T\Delta\bar{S}_i - (\Delta\bar{H}_i + \Delta\bar{H}_i^*),$$

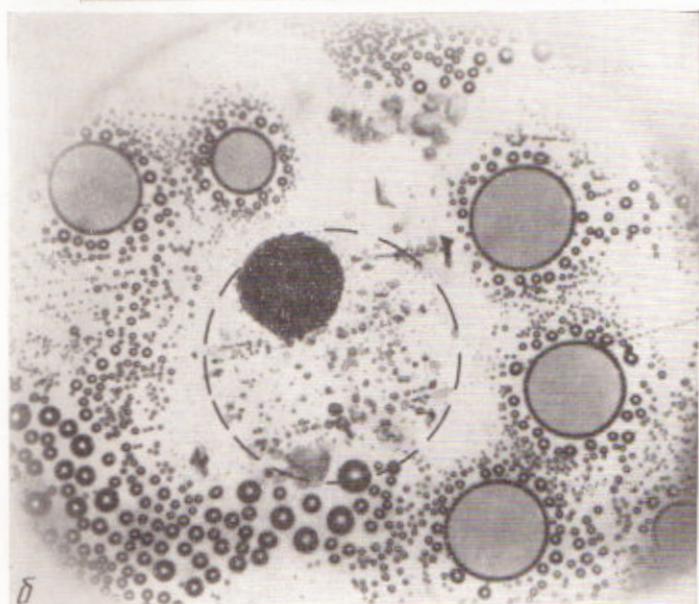
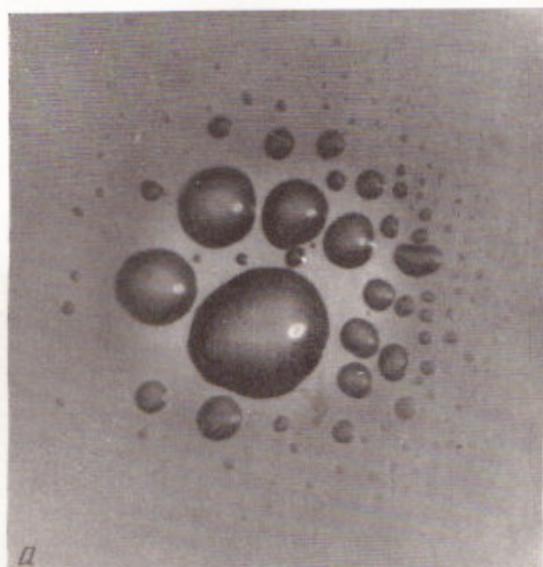


Рис. 3. Конденсация паров антрацена в пучке у.-ф. света (а) и кристаллизация капель расплава антрацена под действием у.-ф. излучения (б) (выдержка 1/10 сек). Пунктиром показана граница пучка у.-ф. излучения

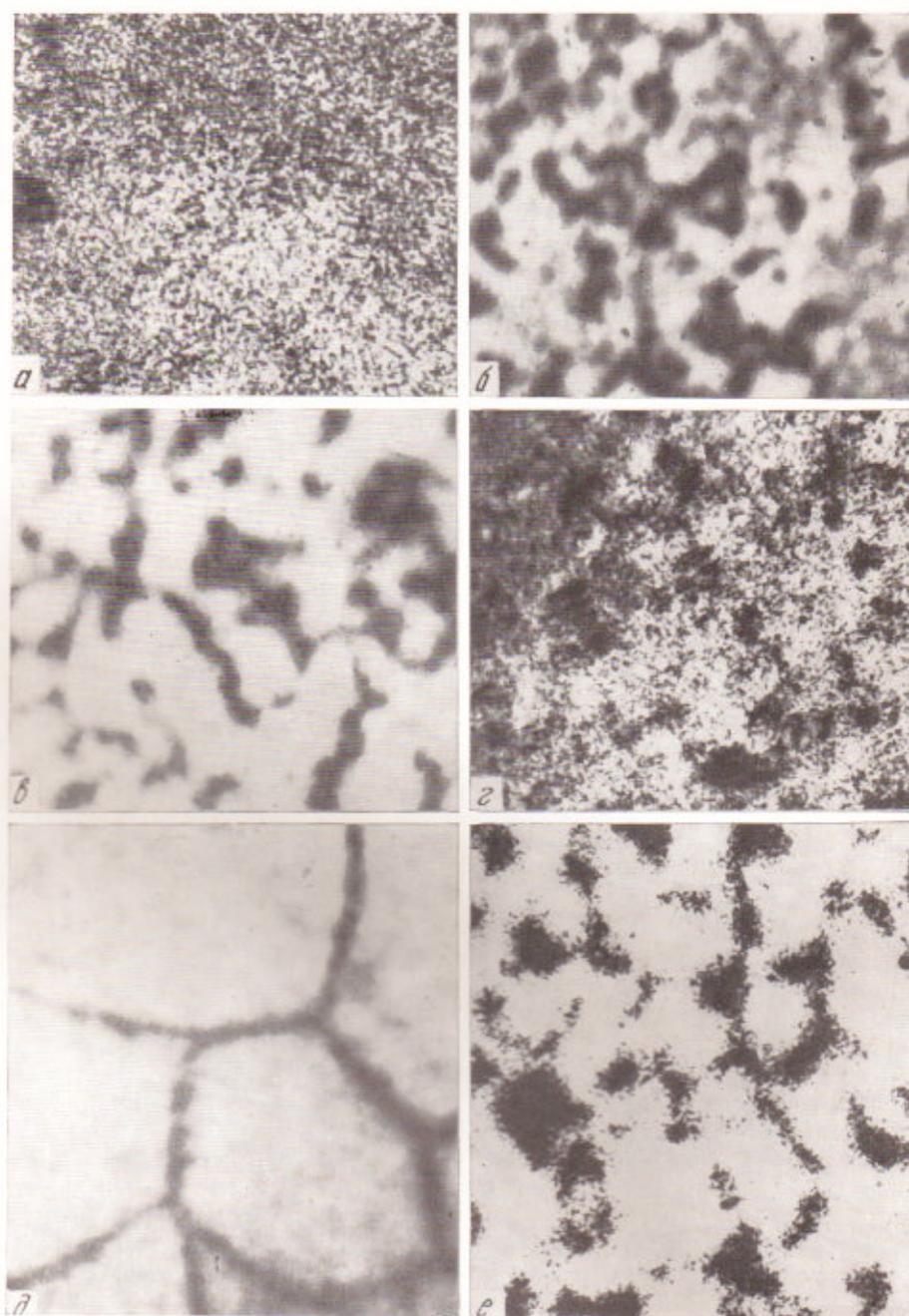


Рис. 2. Авторадиограммы распределения углерода в исследуемых сплавах, 65 X. а — закалка с 730°; б, в, г — закалка с 730° и отпуск соответственно 400, 500, 600° с последующим медленным охлаждением; д — закалка с 730° и отпуск 600°, после отпуска — охлаждение в воду; е — закалка с 950° и отпуск 700°, с последующим медленным охлаждением

где  $\Delta\bar{H}_i^*$  — соответствующий прирост теплоты ассоциации, обусловленный возникновением электронных возбуждений. Энтروпийный член  $T\Delta\bar{S}_i$  практически не изменится в связи с тем, что соответствующее увеличение упорядоченности системы при возбуждении определяется в основном изменением конфигурации.

Из приведенных соотношений следует, что  $\Delta G_i - \Delta G_i^* = \Delta\bar{H}_i^*$ . При достаточной интенсивности величина  $\Delta G_i^*$  обращается в нуль и  $\Delta G_i = \Delta\bar{H}_i^*$ . Отсюда вытекает, что энергия электронных возбуждений может полностью стабилизировать возникающие кластеры. Если последние достигают размеров критических зародышей, то при  $\Delta G_{кр} = \Delta\bar{H}_{кр}^*$  термодинамический барьер зародышеобразования исчезает и можно ожидать немедленного образования новой фазы в пучке света (естественно, при наличии пересыщения по исходному веществу). Поскольку в дополнительную теплоту ассоциации трансформируется энергия соответствующего числа поглощенных квантов актиничного излучения, то общее условие фотостимулированного зародышеобразования может быть записано так:

$$\Delta G_{кр} = \Delta\bar{H}_{кр}^* = m\eta h\nu,$$

где  $m$  — критическое число квантов, энергия  $m h\nu$  которых необходима для преодоления термодинамического барьера  $\Delta G_{кр}$ ;  $\eta$  — к.п.д. процесса. Предложенная теория фотостимулированного зарождения новой фазы находит свое подтверждение в следующих экспериментах.

Известно, что свободная энергия образования зародышей изменяется обратно пропорционально квадрату переохлаждения или пересыщения, т. е.  $\Delta G_{кр} \sim 1/x^2 \sim 1/(\Delta T)^2$ , где  $x = \ln(a_r/a_\infty)$  — пересыщение и  $\Delta T$  — переохлаждение системы (<sup>2</sup>). Если определить «светочувствительность» подобных систем как  $S_\lambda = 1/m$ , то при постоянной частоте актиничного излучения  $S_\lambda = \text{const}(\Delta T)^2$  или  $S_\lambda = \text{const}x^2$ . Данное соотношение было предметом экспериментальной проверки на примере светочувствительной системы в виде эвтектики антрацен — пирен, содержащей 85 вес. % пирена. Мерой светочувствительности в экспериментах являлась та экспозиция, которая вызывала немедленное закристаллизование 50% всех капель расплава эвтектики при соответствующем переохлаждении  $\Delta T$ . Статистическая обработка полученных результатов позволила получить кривые зависимости минимальной экспозиции и относительной «светочувствительности» системы соответственно от температуры расплава и величины переохлаждения  $\Delta T$  (см. рис. 1 и 2). Эксперименты подтвердили наличие зависимости  $S_\lambda = \text{const}(\Delta T)^n$  с величиной показателя степени  $n = 1,9 \pm 0,1$ .

Из рис. 1 виден быстрый рост минимальной экспозиции, вызывающей эффект, по мере уменьшения степени переохлаждения системы вплоть до некоторой постоянной величины, которая вызывает появление затравочных кристаллов диантрацена. С этого момента величина экспозиции остается примерно постоянной и перестает зависеть от температуры расплава. Таким образом, кривая 1 рис. 1 относится к случаю фотостимулированного зародышеобразования, а кривая 2 (пунктир) демонстрирует эффект спонтанного зародышеобразования. В более чистом виде спонтанное зародышеобразование в пучке света можно наблюдать, например, в переохлажденных расплавах 9-метилантрацена.

Возможность наблюдения эффекта фотостимулированной конденсации была доказана на первом этапе исследования следующими экспериментами в пучке ультрафиолетового света: а) при  $\lambda$  365 мμ происходит немедленная конденсация насыщенных паров антрацена (рис. 3а); б) можно наблюдать образование капель тумана в насыщенных парах разнообразных жидкостей (четырёххлористый углерод, бензол, ацетон, амилнитрит, анилин и др.).

В случае паров воды туманообразование при  $\lambda = 254$  мμ происходит при небольших пересыщениях в присутствии следов паров аммиака, играю-

щих роль <sup>(6)</sup> оптического сенсibilизатора процесса. Отсутствие влияния электрического поля на процесс туманообразования, а также общность явления затрудняют, по нашему мнению, возможность объяснения эффекта ионизацией паров <sup>(7)</sup> или действием следов перекиси водорода <sup>(8)</sup>.

Предложенный нами механизм процесса ассоциации позволяет не только понять с единой точки зрения все особенности описанных явлений, но и предсказать возможность наблюдения эффекта конденсации в пучке света при отсутствии пересыщения.

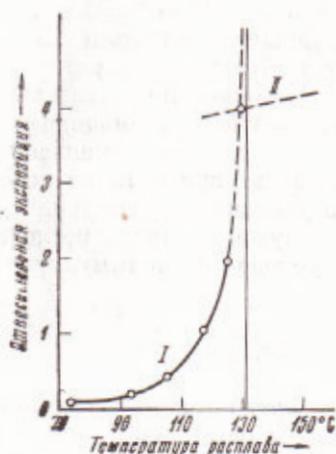


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость минимальной экспозиции, вызывающей немедленную кристаллизацию капель расплава эвтектики пирен — антрацен (8,5 : 1,5), от температуры расплава: I — фотостимулированное зародышеобразование, II — «спонтанное» зародышеобразование

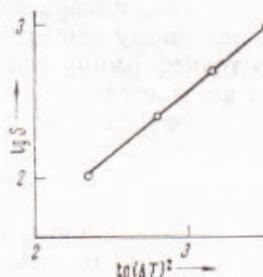


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость «светочувствительности» расплава эвтектики пирен — антрацен от степени переохлаждения

Как известно, условие квазиравновесия малых капель в пересыщенном паре определяется формулой Томсона — Гиббса <sup>(9)</sup>

$$kT \ln (p_r / p_\infty) = \varphi_\infty - \varphi_r,$$

где  $\varphi_\infty$  и  $\varphi_r$  — работа отделения молекул поверхности соответственно протяженной жидкости и капли с радиусом  $r$ . Так как всегда  $\varphi_r < \varphi_\infty$ , то  $(p_r / p_\infty) > 1$ . При наличии возбуждения рост энергии межмолекулярного взаимодействия может привести к значительному увеличению работы  $\varphi_r^*$ . При достаточной интенсивности активичного излучения может оказаться, что последняя превысит значение  $\varphi_\infty$ , т. е.  $\varphi_r^* > \varphi_\infty$ . В этом случае появляется возможность устойчивого равновесия малых капель в ненасыщенных парах соответствующей жидкости, т. е. при  $(p_r / p_\infty) < 1$ . Экспериментально эта возможность была нами реализована в случае паров  $CCl_4$  и некоторых других жидкостей.

Точка плавления индивидуальных веществ может быть определена из общего условия равновесия  $\Delta S = \Delta H / T_{пл}$ , где  $\Delta S$  и  $\Delta H$  — соответствующие изменения энтропии и теплосодержания. В случае возникновения в кристалле электронных возбуждений теплота плавления изменится на величину  $\Delta \bar{H}^*$  и в этом случае  $T_{пл} = (\Delta H + \Delta \bar{H}^*) / \Delta S$ . Отсюда следует, что с увеличением интенсивности возбуждения температура плавления должна непрерывно возрастать, если переход в электронновозбужденное состояние способствует увеличению энергии межмолекулярного взаимодействия.

Подобный эффект нами был отмечен <sup>(2)</sup> на примере кристаллов диантрацена, температура плавления которых в зависимости от интенсивности падающего пучка ультрафиолетового света изменялась в пределах  $\sim 240$ — $320^\circ C$ . Можно предположить, что все описанные явления объяснены возникновению долгоживущих триплетных возбуждений.

Автор приносит свою признательность акад. АН БССР Н. Н. Скворте за ценную дискуссию и Н. А. Збруевой, С. С. Дорофееву и А. В. Фесенко за участие в выполнении экспериментальной части работы.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
30 XI 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. А. Галашин, ДАН, 171, 366 (1966); ЖФХ, 42, 1161 (1968). <sup>2</sup> Е. А. Галашин, Вестн. Московск. унив., химия, № 2, 28 (1969); Тр. Международн. конгресса по фотографической науке, секц. Е, М., 1970, стр. 205; Е. А. Галашин, С. С. Дорофеев, Сборн. Механизм и кинетика кристаллизации, Минск, 1963, стр. 483.  
<sup>3</sup> S. Dähne, D. Leupold, Zs. Naturforsch., 206, 713 (1965). <sup>4</sup> Л. К. Клямова, Г. Н. Нерселова, В. И. Глядкоцкий, Оптика и спектроскопия, 25, 290 (1968).  
<sup>5</sup> M. Volmer, Kinetik der Phasenbild., 1939. <sup>6</sup> J. J. McHenry, S. Twomey, Proc. Roy. Irish Acad., 55A, 51 (1952). <sup>7</sup> J. J. Thomson, G. P. Thomson, Conduction of Electricity Through Gases, 1-2, 476 (1928). <sup>8</sup> M. J. Mulcahy, E. Kuffel, Proc. Phys. Soc., 80, 1333 (1962). <sup>9</sup> I. N. Stranski, R. Kaischew, Zs. Phys. Chem., B26, 114, 312 (1934).