

ОСОБЕННОСТИ ПРИ РЕФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ КОЭФФИЦИЕНТЕ ДИФФУЗИИ, ЗАВИСЯЩЕМ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

А.В.Крайский, Т.В.Миронова

Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН,
Москва, Ленинский пр. 53.
E-mail: tania@itep.ru

АННОТАЦИЯ

Мы предлагаем еще одну иллюстрацию применения теневого фонового метода с цифровой корреляцией изображений в применении к процессу диффузии двух жидкостей. Продемонстрирована зависимость коэффициента диффузии от концентрации и сделаны численные оценки этой зависимости.

ЦИФРОВАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ ИЗОБРАЖЕНИЙ, ТЕНЕВОЙ ФОНОВЫЙ МЕТОД, ДИФФУЗИЯ ЖИДКОСТЕЙ, КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ

ВВЕДЕНИЕ

Процесс диффузии изучался не один век, и за прошедшее столетие был исследован весьма тщательно, как теоретически, так и экспериментально. В данной работе мы никоим образом не претендуем на серьезный вклад в эти исследования, но хотим еще раз проиллюстрировать, что корреляционный фоновый метод позволяет экспериментально получать различные параметры самых разных физических процессов, причем непосредственно, быстро и с разумной точностью. Мы продолжаем серию работ [1 – 5], иллюстрирующих применение корреляционного фонового метода к различным физическим задачам. В разделе 2 описана экспериментальная постановка задачи. В разделе 3 рассмотрена идеальная модель диффузии, в последующих разделах обсуждаются возможные причины отклонений экспериментальных результатов от идеальной модели и приводятся численные оценки эффекта зависимости коэффициента диффузии от концентрации.

Описание эксперимента

Процесс диффузии проходил в кювете высотой 4 см, толщиной $d = 1$ мм. Одна из жидкостей – дистиллированная вода, в качестве другой брались растворы солей или спирта различной концентрации (1 – 3 моль/л). Вследствие существенного различия плотностей две жидкости под действием гравитации быстро разделялись с образованием некоторого относительно узкого профиля перехода от одной жидкости к другой. Далее наблюдался процесс диффузии из установившегося начального состояния.

Экран, на фоне которого производилась фотосъемка процесса диффузии, представлял собой квадратную регулярную сетку со случайным черно-белым заполнением ячеек. Вероятность заполнения 0,5. Масштаб при фотографировании был подобран так, размер изображения одной ячейки на матрице фотоаппарата составлял 2,5 пикселя. Этот размер оптимален с точки зрения отношения сигнал – шум [6]. Расстояние от фоновой картины до

кюветы $l = 29$ см, от фоновой картины до фотоаппарата $L = 50$ см. Использовался фотоаппарат Canon SX700, фокусное расстояние при съемке 18 мм. Максимальное смещение в приведенных случаях составляло от 5 до 13 пикселей. Отклонение луча, вызванное прохождением его через кювету, приводит к смещению в плоскости приемной матрицы изображения соответствующего участка случайной картины, на основе которого рассчитывается значение градиента показателя преломления содержимого плоской кюветы

$$\frac{dn}{dx} \approx \Delta x \frac{(L - f)}{Lfd}, \quad (1)$$

где Δx – смещение изображения фоновой картины в плоскости изображения, f – фокусное расстояние фотоаппарата, d – толщина кюветы. В качестве эталонного изображения делалась фотография кюветы, заполненной жидкостью одного вида. Затем в процессе диффузии через некоторые интервалы времени также проводилась съемка. Зависимость величины Δx от вертикальной координаты определялась при корреляционном сканировании пар фотографий (сделанной в определенный момент времени и эталонной) окном 256×32 пикселя. Окно такой формы, сильно вытянутое по горизонтали, было выбрано для того, чтобы, с одной стороны, не потерять локальность измерений по вертикальной координате, вдоль которой происходит изменение показателя преломления, и, с другой стороны, за счет большого размера по горизонтали, обеспечить достаточную статистическую устойчивость измерений. Результаты измерения градиента показателя преломления для диффузии воды и одномолярного раствора KCl показаны на рис. 1. Ось абсцисс направлена вниз вдоль центра кюветы. Кривые приведены для ряда моментов времени, от 20 до 55 минуты (соответственно максимальное и минимальное отклонение) от начала процесса диффузии.

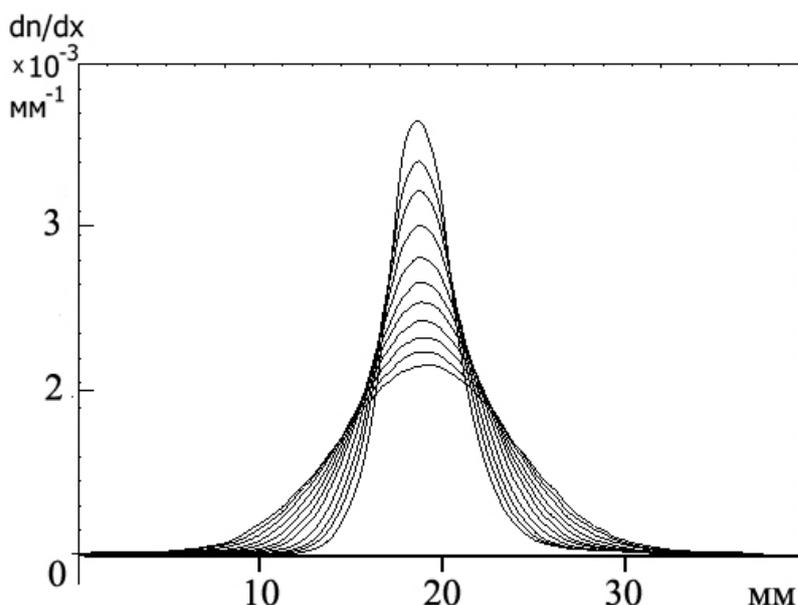


Рис.1. Зависимость градиента показателя преломления от координаты. Времена – от 20 до 55 минуты от начала процесса диффузии. Вещества – вода и раствор KCl (1 моль/л)

Дифференцирование этих кривых по координате дает нам вторую производную показателя преломления (правая часть уравнения диффузии (2)). При интегрировании этих кривых мы получаем профиль показателя преломления. Рассчитывается не абсолютное значение показателя преломления, а разность показателя преломления на данной глубине кюветы и показателя преломления оптически менее плотной жидкости на начальной координате.

При обработке двух кривых зависимости показателя преломления от координаты, полученных для близких времен, мы получаем зависимость производной показателя преломления по времени от координаты (левая часть уравнения диффузии (2)).

Из полученных зависимостей определяется коэффициент диффузии D в предположении, что он постоянен. Для приведенных зависимостей получено значение коэффициента диффузии $D = 1,6 \times 10^{-3} \text{ мм}^2/\text{с}$.

Идеальная модель диффузии

Процесс диффузии описывается дифференциальным уравнением в частных производных

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2}, \quad (2)$$

где D – постоянный коэффициент диффузии, $n(x,t)$ – концентрация растворенного вещества. В эксперименте мы имеем дело с показателем преломления раствора, который мы полагаем линейно зависящим от концентрации растворенного вещества. Мы рассматриваем сосуд бесконечного размера, так как конечномерные поправки экспоненциально малы (см., тем не менее, следующий раздел). Начальные условия эксперимента мы полагаем как

$$n(x) = n_0 \theta(x) \quad \text{при } t = 0, \quad (3)$$

где $\theta(x)$ – функция Хевисайда, n_0 – начальная концентрация раствора в верхней половине кюветы, и мы выбираем начало координат $x = 0$ на границе раздела жидкостей. При этих начальных условиях и, принимая во внимание, что функция Грина уравнения (2) (тепловое ядро)

$$K(x,t;x',t') \sim \frac{1}{\sqrt{t-t'}} \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{4D(t-t')}\right], \quad (4)$$

можно непосредственно получить решение уравнения (2) в виде

$$n(x,t) = \frac{n_0}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right], \quad (5)$$

где $\operatorname{erf}(x)$ – функция ошибок [7]. Тогда производные концентрации (или показателя преломления)

$$\begin{aligned} n_x(x,t) &\equiv \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} = \frac{n_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right], \\ n_t(x,t) &\equiv \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = -\frac{n_0 x}{4\sqrt{\pi Dt^3}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Зафиксируем некоторый момент времени $t = t_0$ и построим график $n_x(x,t_0)$ как функцию от $n_t(x,t_0)$. Типичный вид таких зависимостей приведен на рис. 2.

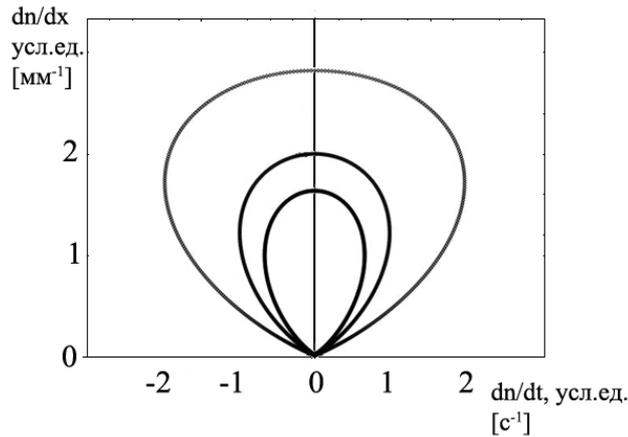


Рис. 2. Теоретическая зависимость градиента показателя преломления от производной показателя преломления по времени

У этих графиков есть характерные особенности. Во-первых, они симметричны по отношению к оси ординат. Во-вторых, отметим, что в (6) множитель перед экспонентой в $n_x(x, t)$ не зависит от x , т.е. отношение значений n_x в двух точках полностью определяется гауссовой экспонентой. Поэтому отношение максимально возможного значения $n_x = n_{x, \max}$ (верхняя точка кривых на рис. 2, соответствующая $x=0$) к его значению в точке, где n_x минимально, $n_x = n_{x, t \min}$ (точки на кривой рис. 2, в которых касательная к кривой вертикальна, которые соответствуют $x = \sqrt{2Dt}$, что есть точка перегиба гауссовой кривой n_x как функции x) является константой, не зависящей от D , и равно

$$\xi \equiv \frac{n_{x, \max}}{n_{x, t \min}} = e^{1/2} \approx 1,65. \quad (7)$$

Учет эффектов конечного размера

В эксперименте кювета, естественно, имеет конечный размер. Как мы уже отмечали, это приводит к экспоненциально малым поправкам, но, тем не менее, мы приведем решение уравнения диффузии также и для случая конечного размера. Рассмотрим диффузию на конечном участке $[0, L]$, причем ось абсцисс направлена вверх, а линия первоначального раздела жидкостей находится на координате $x = a$. Тогда начальные условия принимают вид

$$n(x) = n_0 \theta(x - a) \quad \text{при } t=0. \quad (8)$$

На дне кюветы и на поверхности жидкости имеем граничные условия второго типа:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial x} = 0 \Big|_{x=0, L}, \quad (9)$$

и решение уравнения (2) с этими граничными условиями и начальными условиями (8) есть

$$n(x, t) = n_0 \left(1 - \frac{a}{L} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\pi m} e^{-\frac{D\pi^2 m^2 t}{L^2}} \cos \frac{\pi m x}{L} \cos \frac{\pi m a}{L} \right). \quad (10)$$

Производная этого выражения по координате (градиент показателя преломления, наблюдаемый экспериментально) может быть переписана через тета-функции Якоби [7] как

$$\frac{1}{n_0} L \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} = \theta_3 \left(\frac{x+a}{2L}; i \frac{\pi D}{L^2} t \right) - \left(\frac{x-a}{2L}; i \frac{\pi D}{L^2} t \right). \quad (11)$$

Можно легко проверить, что кривые на рис.2 останутся при этом решении практически неизменными.

Экспериментальные данные

На рис. 3 показаны зависимости градиента показателя преломления от производной показателя преломления по времени, как они выглядят в эксперименте. Рис. 3, а соответствует диффузии трехмолярного раствора KCl и воды и временам в интервале 25 – 110 минут от начала процесса диффузии (максимальные и минимальные отклонения соответственно). На рис. 3, б показаны данные зависимости для диффузии одномолярного раствора и времен в интервале 20 – 55 минут от начала процесса.

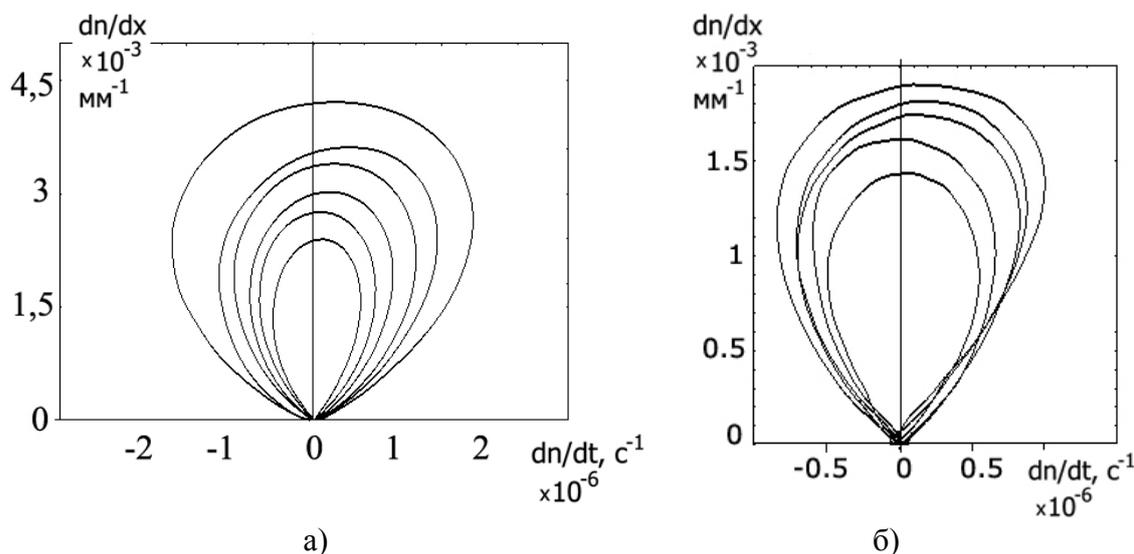


Рис.3. Экспериментальные зависимости градиента показателя преломления от производной показателя преломления по времени. а) Раствор KCl (3моль/л) – вода, времена в интервале 25 – 110 минут. б) Раствор KCl (1моль/л) – вода, времена в интервале 20 – 55 минут

Видна заметная асимметрия петель, связанная, по-видимому, с непостоянством коэффициента диффузии.

Возможные объяснения

Из двух свойств кривых для идеальной модели диффузии (рис. 2) осталось только второе (константа ξ равна \sqrt{e}), что не очень удивительно, так как это следствие гауссового поведения теплового ядра, а ожидать можно только различных поправок к предэкспоненциальному множителю. Что касается заметной асимметрии, есть две очевидные возможные причины, способные дать заметный эффект: это нелинейность уравнения диффузии, когда коэффициент диффузии может зависеть от концентрации, $D(n)$, а также температурные эффекты. Эти последние зависят скорее от градиента n , связанного со скоростью диффузии, и мы можем принять их во внимание, положив коэффициент

диффузии зависящим от градиента n вместо n : $D(\nabla_x n)$. Другими словами, вместо уравнения (2) мы имеем:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} \right), \quad (12)$$

где коэффициент диффузии не более является константой (мы сохраняем, конечно, вид уравнения диффузии как уравнения непрерывности). В дальнейшем мы рассматриваем две возможности отдельно: мы считаем, что либо поправки возникают из-за нелинейности уравнения диффузии, либо из-за температурных эффектов. Далее мы покажем, как можно экспериментально различить эти два случая.

Как можно из эксперимента понять, какой эффект работает

Чтобы оценить возможные влияния эффектов, проделаем следующие действия с полученными нами экспериментально производными $n_x(x,t)$ и $n_t(x,t)$:

- Проинтегрируем $n_t(x,t_0)$ при фиксированном t_0 , что дает нам $Dn_x(x,t_0)$. Отметим, что интегрирование нужно производить от точки, где $n_x(x,t) = 0$. Это просто точка вблизи поверхности жидкости.
- Зная ответ, можно вычислить экспериментальную зависимость $D_{\text{exp}}(x,t)$ как функцию x (а также t_0).
- Предположим, что D является функцией только от $n(x,t)$. Тогда можно найти обратную функцию $x(n,t_0)$ для данного $t = t_0$ и вставить ее в $D_{\text{exp}}(x,t_0)$, получая, таким образом, $D_{\text{exp}}(x(n,t_0),t_0)$. Повторяя процедуру при разных t_0 , можно проверить, зависит ли получаемая функция от выбора t_0 . Если нет, то мы получаем $D_{\text{exp}}(x(n,t_0),t_0) = D(n)$.
- В противоположном случае, если полученная зависимость $D_{\text{exp}}(x(n,t_0),t_0)$ как функция n зависит от выбора t_0 , нужно проделать такую же процедуру в предположении, что коэффициент диффузии D зависит от градиента n . Затем нужно найти обратную функцию $x(n_x,t_0)$ и изучить зависимость $D_{\text{exp}}(x(n_x,t_0),t_0)$ от выбора t_0 .

Такая схема позволит различить два источника поправок, или, возможно даже, учесть оба.

Оценка поправки к коэффициенту диффузии по данным эксперимента

В предположении, что коэффициент диффузии зависит только от концентрации, проведем вычисления по упрощенной схеме. Для каждого времени регистрации выберем координату, где производная показателя преломления по координате максимальна, т.е.

$\frac{\partial n^2(x,t)}{\partial x} = 0$. Тогда для таких точек из уравнения (12) можно получить выражение для производной коэффициента диффузии по показателю преломления, который пропорционален концентрации раствора:

$$\frac{\partial D}{\partial n} = \frac{\partial n}{\partial t} / \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)^2. \quad (13)$$

Полученные значения производных коэффициента диффузии для точек с максимальным градиентом показателя преломления для различных времен от начала процесса показаны на рис. 4.

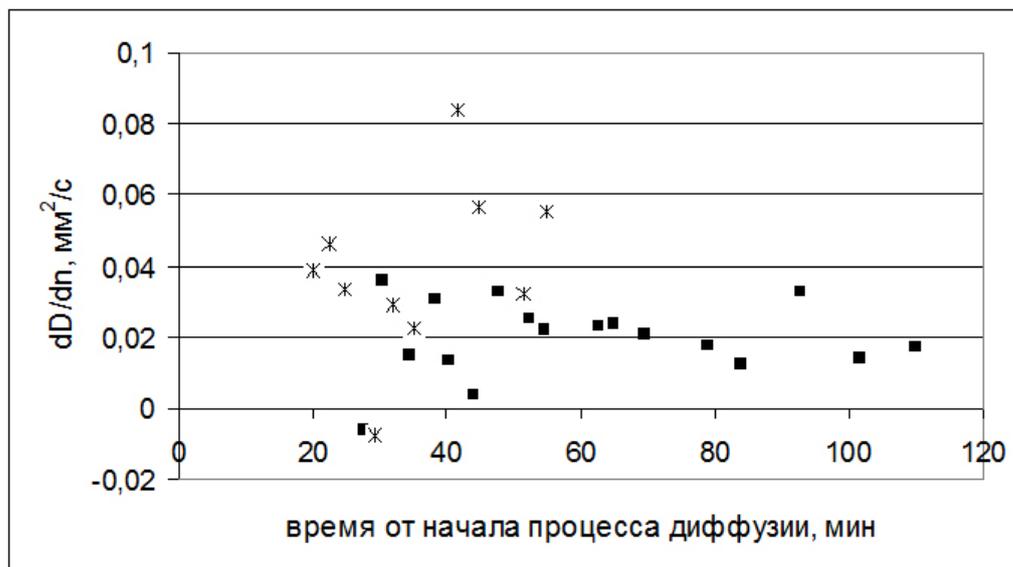


Рис. 4. Значения производной коэффициента диффузии по концентрации для различных времен от начала процесса диффузии раствора KCl и воды. ■ – данные для трехмолярного раствора, ж – для одномолярного

По приведенным данным среднее значение производной коэффициента диффузии по концентрации для трехмолярного раствора $\overline{\partial D / \partial n} \approx 0,02$ при среднеквадратичном отклонении $\sigma \approx 0,002$. Соответствующие значения для одномолярного раствора $\overline{\partial D / \partial n} \approx 0,023$, $\sigma \approx 0,015$. Полученные данные показывают, что в рамках предельно упрощенной схемы можно убедиться в тенденции коэффициента диффузии зависеть от концентрации. Кроме того, можно сделать вывод, что работать следует с более концентрированными растворами для получения более надежных данных. Естественно, такое исследование может быть проведено гораздо аккуратнее, следуя схеме, описанной выше, что позволит провести тщательный анализ зависимостей коэффициента диффузии. Здесь, повторимся, мы привели упрощенную схему исключительно с целью общей иллюстрации метода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой короткой заметке мы предлагаем еще одну иллюстрацию возможностей теневого фонового метода в приложении к различным физическим задачам. На этот раз мы используем метод для изучения процесса диффузии, где он легко может быть применен для измерения и идентификации различных поправок к идеальному описанию диффузии. Основное преимущество работы с данным методом – это отсутствие необходимости в сложном и точном оборудовании для получения довольно интересных результатов с неожиданно хорошей точностью.

Авторы благодарны А. Миронову за полезные обсуждения и комментарии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боркова В.Н., Крайский А.В., Миронова Т.В, Султанов Т.Т. Измерение градиентов оптической длины с помощью корреляционной обработки цифровых фотографий случайных картин. Краткие сообщения по физике ФИАН, М.,2006, №7, с.38-41.

2. **Крайский А.В., Миронова Т.В.** Калибровка оптической системы корреляционным методом. Краткие сообщения ФИАН, М., 2008, №8, с. 14-24.
3. **Крайский А.В., Миронова Т.В.** Применение корреляционной обработки изображений для определения дисторсионных и хроматических искажений фотографических фотокамер и объективов. Измерительная техника, 2011.
4. **Крайский А.В., Кудрявцев Е.М., Миронова Т.В., Султанов Т.Т.** Применение корреляционного метода для анализа деформаций в прозрачных материалах. Краткие сообщения по физике ФИАН, 2012, т.39, №9, стр. 18–24.
5. **Крайский А.В., Миронова Т.В.** Сравнение результатов корреляционного фонового метода и голографической интерферометрии с нестационарной опорной волной при рефрактометрических измерениях в процессе диффузии. Квантовая электроника, 2015 (в печати).
6. **Миронова Т.В.** Ошибки измерений при обработке бинарных и полутоновых изображений. Измерительная техника, №5, 2014, стр.84-91.
7. **Градштейн И. С. Рыжик И.М.** Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений (4-е изд.). М.: Наука, 1963.

A.V.Kraisky, T.V.Mironova

*P.N.Lebedev Physical Institute RAS,
Moscow, Leninsky pr. 53.
E-mail: rania@itep.ru*

REFRACTOMETRIC MEASUREMENTS OF DIFFUSION PROCESS: BACKGROUND ORIENTED SCHLIEREN METHOD AND HOLOGRAPHIC INTERFEROMETRY WITH NONSTATIONARY REFERENCE WAVE

We suggest yet another illustration of the method of digital image correlation in the Background Oriented Schlieren scheme in application to the process of diffusion of two liquids. Using the method, we realize a dependence of the coefficient of diffusion on concentration and estimate it numerically.

DIFFUSION, DIGITAL IMAGE CORRELATION, BACKGROUND ORIENTED SCHLIEREN.