

Свойства адсорбционного слоя в бинарной жидкой смеси вблизи критической точки

С. Г. Ильина^a, И. В. Третьякова, В. А. Петрова

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
кафедра молекулярной физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: ^ailinasg@mail.ru*

Статья поступила 01.07.2010, подписана в печать 23.12.2010

Разработан метод определения параметров поверхностного слоя (толщины и показателя преломления) на границе раздела жидкость–пар в бинарных жидкых смесях. С помощью предложенной методики рассчитаны параметры поверхностного слоя для жидкой смеси $C_7H_{14}-C_7F_{14}$ вблизи критической температуры смешения, экспериментально исследованной в работе [1] методом эллипсометрии. Рассчитанные в приближении однородного изотропного слоя для границы раздела жидкость–пар температурные зависимости толщины и показателя преломления поверхностного слоя обнаруживают не наблюдавшиеся ранее структурные особенности. Их появление интерпретируется возможным влиянием гидродинамических процессов на границе.

Ключевые слова: критическая адсорбция, интерфейс жидкость–пар, эллипсометрия, бинарная смесь, конвекция Марангони.

УДК: 541.121. PACS: 64.60.F-, 42.25.Gy.

Введение

Межфазная граница, которая в термодинамике часто считается геометрической поверхностью, в действительности представляет собой слой конечной толщины. Анализ структуры этого слоя позволит продвинуться в понимании молекулярных процессов, происходящих в пограничной области. Одним из методов исследования промежуточной области является эллипсометрия. Цель настоящей работы состоит в анализе данных эллипсометрии границы раздела жидкость–пар для бинарной системы $C_7H_{14}-C_7F_{14}$ в области температур вблизи критической точки смешения, представленных в [1], т. е. в области критической адсорбции [1–3]. Определяются толщина и показатель преломления пограничного слоя. Анализируются молекулярные процессы, определяющие структуру этой области. В работе поверхностный слой рассмотрен в простейшем — однослойном приближении с помощью разработанной нами методики с использованием экспериментально полученных [1] значений эллиптичности отраженного света ρ при главном угле падения φ_{main} и главного угла падения. Эти две величины являются независимыми, они полностью определяют параметры однородного слоя на границе раздела.

Нами разработан метод определения параметров поверхностного слоя, т. е. толщины слоя d/λ (λ — длина волны падающего света) и показателя преломления слоя n_2 . Метод использует значения эллиптичности ρ при главном угле падения φ_h и величине углового интервала $\Delta\varphi = \varphi_h - \varphi_3$, где φ_3 — угол Брюстера для подложки, при этом предполагается однородность и изотропность поверхностного слоя. Он основан на решении обратной задачи эллипсометрии отраженного света от границ прозрачных жидкостей. При этом необходимо учитывать, что по сравнению с аналогичными исследованиями интерфейсов металлов, полупроводников или красителей значения измеряемых величин малы.

Метод определения параметров слоя

Параметры поверхностного слоя определяются с помощью nomogramмы (рис. 1), для построения которой решалась прямая задача эллипсометрии, т. е. вычислялась эллиптичность отраженного света от однослойной системы: $n_1, n_2, d/\lambda, n_3$, где n_1 — показатель преломления (ПП) внешней среды, в которой располагаются падающий луч с длиной волны $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ и отраженный луч, n_2 — ПП слоя, d/λ — толщина слоя относительно длины световой волны, n_3 — ПП подложки. Значение эллиптичности

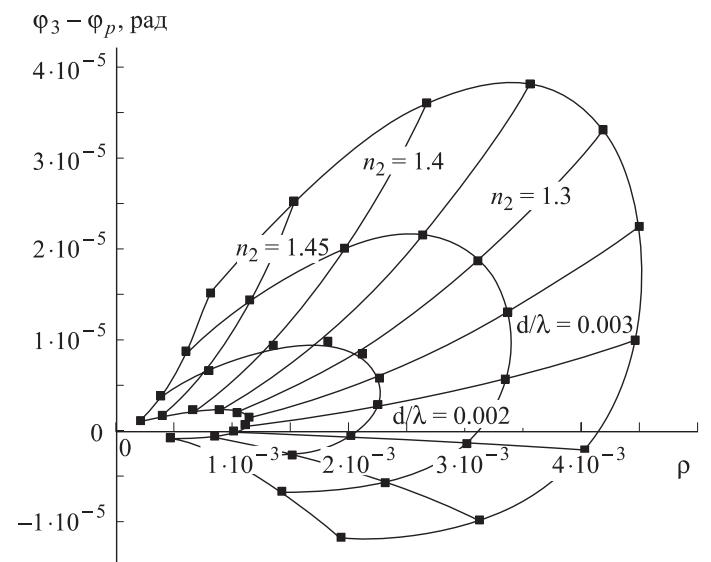


Рис. 1. Номограмма ($\Delta\varphi - \rho$) для определения параметров слоя: показателя преломления n_2 и толщины d/λ . Радиальные линии соответствуют линиям равных значений n_2 , огибающие — линии равных толщин d/λ . Номограмма построена для ПП подложки $n_3 = 1.5$

вычислялось при главном угле падения φ_h , при котором разность фаз между s - и p -компонентами отраженного света $\Delta = \pi/2$. Кроме того, вычислялся угол Брюстера для подложки $\varphi_3 = \text{arctg}(n_3)$. Углы φ_h и φ_3 совпадают при $n_2 = n_3$, или при $d/\lambda = 0$. Если значение ПП слоя меньше ПП подложки, $n_2 < n_3$, то главный угол падения для однослойной системы сдвигается в сторону меньших значений угла падения $\varphi_h < \varphi_3$; если $n_2 > n_3$, то $\varphi_h > \varphi_3$. Для фиксированного значения ПП подложки вычисляются величины эллиптичности ρ и значения главного угла падения φ_h при различных толщинах слоя d/λ и различных значениях ПП слоя и подложки. В результате получается номограмма (рис. 1), по оси абсцисс которой откладывается вычисленное значение эллиптичности отраженного света, по оси ординат — величина отклонения $\Delta\varphi = \varphi_3 - \varphi_{\text{main}}$. На номограмме радиальные линии являются линиями равных значений $n_2 = \text{const}$, а дугообразные линии соответствуют равным по толщине слоям $d/\lambda = \text{const}$ рассматриваемой однослойной системы. Искомые параметры слоя однозначно определяются точкой пересечения радиальных и дугообразных линий на плоскости $(\rho, \Delta\varphi)$, если экспериментально измерены эллиптичность, значение главного угла падения и ПП подложки. Схема применяемого здесь метода изложена в более общем виде в работе [4]. Настоящая, упрощенная версия метода основана на взаимной независимости измеряемых параметров $\rho, \Delta\varphi$ в задаче эллипсометрии, поэтому с их помощью независимо определяются значения n_2 и d/λ .

Экспериментальные данные

Нами использованы экспериментальные данные $\rho, \Delta\varphi$ для системы с частичным растворением из работы [1]: метилциклогексан (МЦ), $n^{20} = 1.4217$, и перфторметилциклогексан (ПФМЦ), $n^{20} = 1.2789$. В работе [1] исследован профиль плотности на границе раздела жидкость–пар в указанной системе при температурах выше критической температуры смешения $T \geq T_c$ данной бинарной системы для двух образцов: критической и некритической концентрации. Экспериментальные результаты представлены на рис. 2.

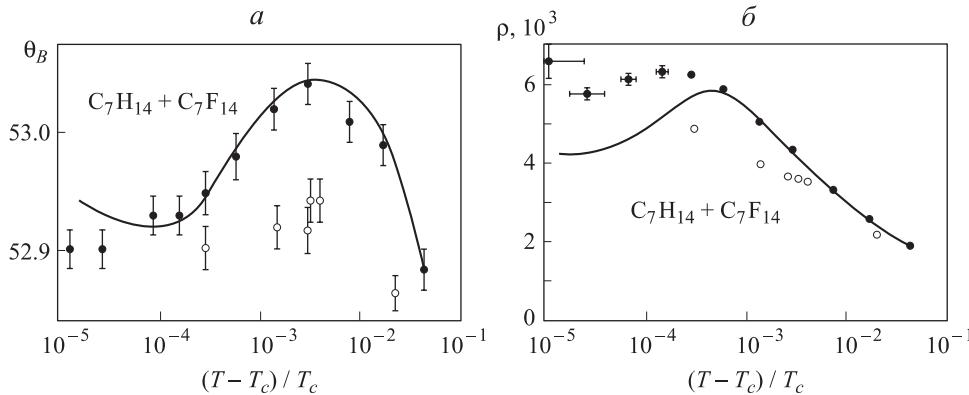


Рис. 2. Экспериментальные данные [1]: *а* — главный угол падения для отраженного света θ_B ($\equiv\varphi_h$) от образцов с критической № 2 (сплошные точки) и некритической № 1 (полые точки) концентрациями системы МЦ–ПФМЦ при температурах выше критической температуры смешения T_c . $(T - T_c)/T_c$ — приведенная температура; *б* — эллиптичность отраженного света ρ от указанных образцов

Полученные результаты и обсуждение

Обработка экспериментальных данных производилась по номограмме, рассчитанной для соответствующего n_3 , изображенной на рис. 1. Для вычисления угла Брюстера подложки $\varphi_3 = \text{arctg}(n_3)$ использовалось значение измеренного в [1] ПП n_3 верхней фазы системы. Номограмма строилась для каждой температуры, и параметры слоя рассчитывались по соответствующему участку номограммы n_3 .

Определяемые в настоящей работе величины, n_2 — ПП и d/λ — толщина поверхностного слоя, являются эффективными, поскольку рассматривается однослойная модель с однородным изотропным слоем, параметры которого однозначно определяются выбранной методикой. Кроме того, не учитывается структура границы раздела (профиль плотности) жидкость–пар в окколитической диапазоне температур, влияние на профиль капиллярных волн и других факторов, что подробно анализируется в работах [1, 2]. Рассмотрим информацию, которая получается при «расшифровке» экспериментальных данных с помощью однослойной модели.

Результаты расчетов представлены на рис. 3, 4, 5. Погрешность определения параметров слоя не превышала 5–8%. Из [1] известно, что критическая температура смешения данной системы $T_c = 318.60 \pm 0.03$ К.

Известно, что при температурах ниже T_c система состоит из двух жидких фаз: верхняя обогащена МЦ, нижняя — ПФМЦ, их концентрации (и соответственно ПП) сближаются при приближении к T_c и становятся равными при T_c , как показано на рис. 3. Установлено также, что в окрестности T_c наблюдается аномальный рост адсорбции одного из компонентов гомогенной смеси критического состава на свободной поверхности или на поверхности стенки кюветы (критическая адсорбция). На рис. 3 в области $T < T_c$ ($T_c = 318.6$ К) показан ход ПП фаз в двухфазной области n^+, n^- (расчетные значения), а также значения ПП в однородной фазе (верхняя прямая) при $T > T_c$ измеренные в [1], и значения ПП поверхностного слоя, вычисленные нами по данным эллипсометрии. На рисунке видно, что вычисленное значение ПП поверхностного слоя n_2 резко

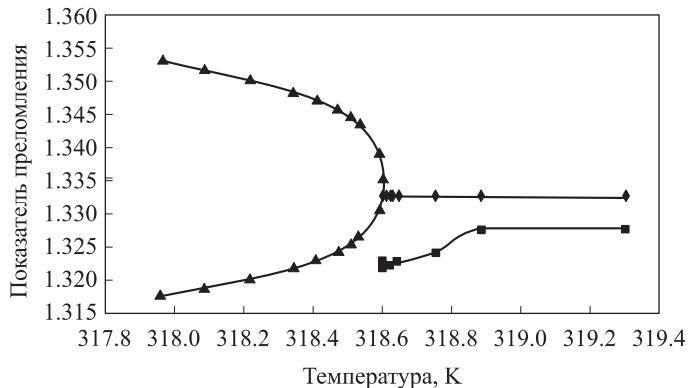


Рис. 3. Общий вид температурной зависимости ПП смеси $C_7H_{14}-C_7F_{14}$. Треугольниками показаны ПП существующих фаз при $T < 318.6$ К, ромбами — измеренный в [1] ПП однородной фазы при $T > T_c$, квадратами — вычисленный ПП слоя n_2 на границе жидкость–пар при температурах $T > T_c$

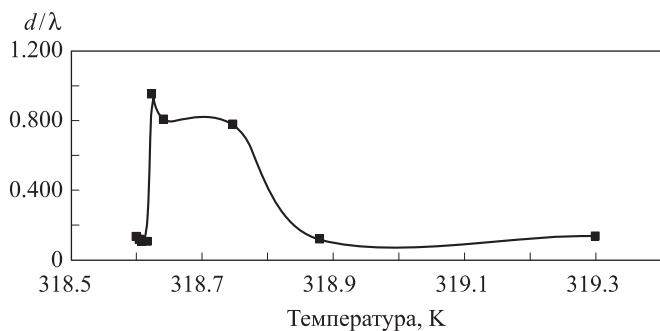


Рис. 4. Вычисленная толщина поверхностного слоя d/λ

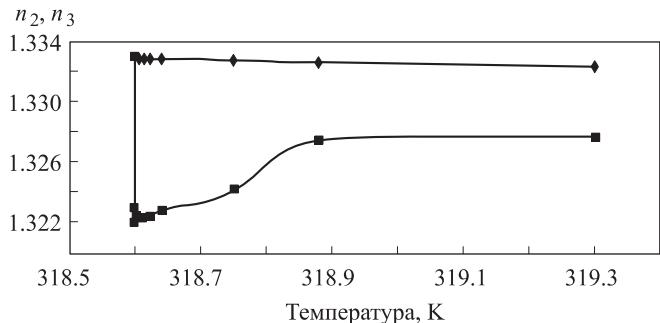


Рис. 5. ПП поверхностного слоя (вычисленные значения, квадраты) и ПП однородной фазы (измеренные значения, ромбы) при $T > T_c$

отклоняется от критического значения ПП однородной фазы в меньшую сторону. Резкое уменьшение ПП сохраняется в интервале температур 0.3–0.5 К, затем разрыв стабилизируется. По характеру зависимости $n_2(T)$ (рис. 3) можно с уверенностью сказать, что поверхностный слой содержит высокую концентрацию ПФМЦ на границе раздела жидкость–пар. Вследствие малого значения поверхностного натяжения ПФМЦ (как и всех перфторуглеродов) вблизи критической точки возникает заметная (критическая) адсорбция ПФМЦ на границе раздела жидкость–пар, что способствует снижению поверхностного натяжения смеси и уменьшению ПП слоя.

На рис. 4 представлена определенная по номограмме толщина d/λ поверхностного слоя для образца критической концентрации в зависимости от температуры. Толщина слоя начинает резко увеличиваться только при превышении $T - T_c \sim 0.03$ К. Она возрастает до $d/\lambda \sim 1$, затем спадает, остается на уровне $d/\lambda \approx 0.8$ в интервале около 0.2 К, потом уменьшается. Как известно, увеличение толщины межфазных слоев вблизи критической температуры связано с резким ростом сжимаемости при $T \rightarrow T_c$ и как следствие — с ростом длины корреляции. Зависимость d/λ от температуры является иллюстрацией этой закономерности.

Обращает на себя внимание разное поведение толщины и ПП поверхностного слоя при $T \geq T_c$ (рис. 4 и 5). В то время как показатель преломления слоя скачком изменяет свою величину при $T = T_c$, что хорошо видно на рис. 5, определенная по номограмме толщина слоя в интервале температур $T - T_c < 0.03$ К остается небольшой (рис. 4) и только при более высоких температурах резко возрастает до размеров $d/\lambda \sim 1$. Конечно, толщина межфазного слоя в соответствие с теорией расходится при $T = T_c$, как и длина корреляции в объеме. Однако в реальных условиях скачки толщины и ПП слоя конечны из-за влияния диссипативных факторов.

Что касается наблюдаемой эллиптичности, то она конечна, так как нельзя ожидать скачков эллиптичности, если значение ПП слоя очень близко к ПП подложки даже при большой толщине слоя. То же самое относится и к величине главного угла падения. Полученные температурные зависимости вычисленных ПП и толщины слоя можно объяснить следующим образом. При $T = T_c$ резкое уменьшение ПП поверхностного слоя (рис. 3, 5) свидетельствует о появлении на границе жидкость–пар слоя, обогащенного перфторметилциклогексаном, обеспечивающим системе в целом уменьшение свободной энергии. Однако толщина слоя в малом температурном интервале вблизи T_c , как видно из рис. 4, остается небольшой. Это может означать, что весь запас содержащегося вблизи поверхности ПФМЦ был использован на формирование достаточно тонкого адсорбционного слоя. Дальнейшее увеличение толщины слоя носит пороговый характер и связан, по-видимому, с увеличением концентрации ПФМЦ на границе. Рассмотрим способы «доставки» ПФМЦ из объема к поверхности. Известно, что диффузия в критической точке становится исчезающе малой [6]. Кроме диффузии, возможно подключение более эффективных гидродинамических процессов, которые описываются, например, в [5], где наблюдалось возникновение конвективных вихрей в жидких смесях, содержащих перфторуглероды. По величине поверхностного натяжения перфторуглероды сравнимы с поверхностно-активными веществами (ПАВ), поэтому возможно возникновение поверхностной неустойчивости и вихревых концентрационно-капиллярных течений Марангони [7], которые осуществляют макроскопическое перемешивание смеси при $T > T_c$, перенося ПФМЦ к поверхности жидкость–пар. Интенсивность конвекции при этом определяется диффузионным числом Марангони $Ma_c = \frac{h^2}{\eta D} \frac{\partial \sigma}{\partial C} \nabla C$, где η — динамическая вязкость, D — коэффициент диффузии, σ — поверх-

ностное натяжение на границе однородная смесь–пар, С-концентрация жидкой фазы, h — высота характерного вертикального объема жидкости [6]. Процесс роста толщины слоя не может начаться сразу при $T = T_c$, так как в этой точке $\frac{d\sigma}{dc}(T_c) = 0$ [6]. Однако уже при T , немного большей T_c , возможно возникновение концентрационно-капиллярного течения, которое носит пороговый характер [6], что объясняет резкое увеличение толщины адсорбционного слоя при $T > T_c$ (рис. 4).

Заключение

Проведенный анализ экспериментальных данных для жидкой смеси $C_7H_{14}-C_7F_{14}$ в области критической температуры смешения [1] позволил выявить ряд не наблюдавшихся ранее особенностей в температурном поведении толщины и показателя преломления переходного слоя жидкость–пар в окрестности критической температуры. Структура переходной области объясняется появлением на межфазной границе, обога-

щенной перфторметилциклогексаном, гидродинамических процессов, обязанных, в частности, конвективной неустойчивости. Эксперименты по непосредственному наблюдению конвективных течений, сопровождающих критические явления, в настоящее время отсутствуют.

Авторы благодарны А. И. Осипову и А. В. Уварову за конструктивное обсуждение результатов.

Список литературы

1. Schmidt J.W. // Phys. Rev. A. 1990. **41**. P. 885.
2. Liu A., Fisher M.E. // Phys. Rev. A. 1989. **40**. P. 7202.
3. Cho J.-H.J., Law B.M., Carpenter J.H. // Intern. J. Thermophys. 2004. **25**. P. 1449.
4. Ильина С.Г. // Поверхность. 1997. № 3. С. 22.
5. Стойлов Ю.Ю. // Успехи физ. наук. 2000. **170**, № 1. С. 41.
6. Роуллинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М., 1986.
7. Зуев А.Л., Костарев К.Г. // Успехи физ. наук. 2008. **178**, № 10. С. 1065.

Adsorption layer properties in binary liquid mixture near a critical point

S. G. Il'ina^a, I. V. Tret'yakova, V. A. Petrova

Department of Molecular Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University,
Moscow 119991, Russia.
E-mail: ^ailinasg@mail.ru.

The method for determining the parameters (the thickness and refractive index) of the surface layer is developed on a liquid–vapor border in binary liquid mixtures. By means of the offered technique parameters of a surface layer for the liquid mixture methylcyclohexane–perfluoromethylcyclohexane ($C_7H_{14}-C_7F_{14}$) near to the critical temperature of mixing experimentally investigated in [1] by ellipsometry are calculated. Calculated in approach of a homogeneous isotopic surface layer find out not observed earlier structural features. Their occurrence is interpreted by possible influence of hydrodynamic processes at the border.

Keywords: critical adsorption, liquid–vapor interface, ellipsometry, binary mixture, Marangoni convection.

PACS: 64.60.F-, 42.25.Gy.

Received 7 January 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2011).

Сведения об авторах

1. Ильина Светлана Гарриевна — канд. физ.-мат. наук, ассистент; тел.: (495) 939-40-34, e-mail: ilinasg@mail.ru.
2. Третьякова Инна Викторовна — студентка.
3. Петрова Валентина Александровна — студентка.