

## Критическая адсорбция в бинарных жидких системах

С. Г. Ильина<sup>а</sup>, А. Н. Габышев

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,  
кафедра молекулярной физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: <sup>а</sup>ilinasg@mail.ru

Статья поступила 17.06.2011, подписана в печать 03.10.2011

Измерен показатель преломления сосуществующих фаз в двух бинарных жидких системах: перфтордекалин–гептан (ПФД–Г) и уксусный ангидрид — пентан (УА–П) в окрестности критической температуры смешения систем. Установлено, что методом рефрактометрии (при соответствующей модификации прибора) можно наблюдать явление критической адсорбции, т. е. возникновение вблизи критической точки смешения, при  $T > T_c$ , на границе раздела жидкость–пар поверхностного слоя, обогащенного перфтордекалином в системе ПФД–Г и пентаном в системе УА–П.

*Ключевые слова:* критическая адсорбция, бинарные смеси, фазовые переходы, граница жидкость–пар, показатель преломления.

УДК: 541.121, 123.2.532. PACS: 64.60–I, 42.25.Gy.

### Введение

Явление критической адсорбции [1] состоит в аномальном росте адсорбции одного из компонентов смеси на границе жидкость–пар или на поверхности стенки в окрестности критической температуры смешения бинарной жидкой смеси. Ограничимся рассмотрением границы жидкость–пар. Состав поверхностного слоя соответствует повышенной концентрации того компонента бинарной системы, который имеет меньшее значение поверхностного натяжения, что обеспечивает уменьшение свободной энергии системы в целом. С другой стороны, при приближении к критической температуре смешения толщина межфазных слоев имеет порядок радиуса корреляции  $\xi$ , который, как известно,  $\xi \rightarrow \infty$  при  $T \rightarrow T_c$ . В очень узком интервале температур толщина слоя становится практически макроскопической и явление — наблюдаемым. Оно изучается обычно методом эллипсометрии, откуда определяется толщина и, в идеале, структура поверхностного слоя, хотя имеются проблемы с интерпретацией данных эллипсометрии. (Из огромного множества работ укажем [2, 3].)

В настоящей работе использовались рефрактометрические методы, позволяющие найти значения показателя преломления объемных фаз и, как будет показано, слоя критической адсорбции. Получаемая информация сравнивается с результатами эллипсометрии и дополняется другими экспериментальными фактами, которые позволяют обнаружить влияние свободной поверхности на критические явления в объемной системе (сдвиг кривой сосуществования [4] при увеличении площади свободной поверхности), фазовые переходы (ФП) смачивания и предсмачивания [5] и др.

Закономерности критической адсорбции имеют самостоятельный интерес, а также являются составной частью комплекса фазовых переходов в ограниченном образце. Теория ФП для полубесконечных сред [6, 7] рассматривает влияние поверхностных сил и устанавливает наличие четырех ФП: обычный (объемный) — при  $T = T_c$ ; поверхностный — при  $T > T_c$ ; экстраординарный — при  $T < T_c$  и специальный — при  $T = T_c$  (здесь значения критических индексов отличаются от

значений при объемном ФП). Согласно этой теории, поверхностный ФП предполагает упорядочение на поверхности при температурах  $T > T_c$  и критическая адсорбция имеет признаки ФП. В перспективе можно рассматривать экспериментальные данные о существовании разного рода ФП в различных бинарных жидких системах, например, по признаку полярности сосуществующих компонентов, как условия критического и мультикритического поведения ограниченных бинарных смесей.

Представленные далее данные о показателе преломления (ПП) объемных и поверхностных фаз в двух бинарных смесях позволяют увидеть и явление критической адсорбции, и влияние процессов смачивания на границе со стенкой на критическую адсорбцию на границе жидкость–пар.

### Эксперимент

**Образцы.** В качестве образцов были использованы две жидкие системы критической концентрации: ПФД–Г (критическая массовая концентрация по первому компоненту,  $x_c = 0.733$ ,  $T_c = 311.46$  К) и УА–П ( $x_c = 0.5245$ ,  $T_c = 327.6$  К). Степень чистоты исходных жидкостей соответствует категории ЧДА. Значения плотности  $\rho$ , показателя преломления  $n$  и поверхностного натяжения жидкостей  $\sigma$  при 20°С приведены в таблице.

Свойства компонентов бинарных систем

Вещество	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$n$	$\sigma$ , дин/см
Перфтордекалин	1.945	1.3104	10
Гептан	0.683	1.3876	20.29
Уксусный ангидрид	1.081	1.3904	32.65
Пентан	0.626	1.3574	16.09

Образцы бинарных систем содержатся в стеклянных запаянных кюветах цилиндрической формы с впаянными по торцам оптическими окнами. При приготовлении образцы были обеспылены четырехкратной перегонкой в вакууме (перемораживанием) из буферного объема

в кювету, после чего кювета отплавлялась. Измерения производились на модернизированном рефрактометре ИРФ-23 (Пульфриха) с измененной схемой освещения, как описано в работах [5, 8].

**Измерения.** Кювета с бинарной смесью помещается в термостатирующий массивный блок с обогревом от термостата. Свет падает вертикально вдоль окна кюветы перпендикулярно границам раздела сосуществующих фаз и вдоль границы фаза–стенка. Снаружи к окну на оптическом контакте крепится измерительный стеклянный кубик с известным показателем преломления  $N$ . Свет из каждой фазы под своим критическим углом преломляется из кюветы в кубик, выходит из горизонтальной грани кубика и улавливается зрительной трубой рефрактометра. Измеряется угол  $\varphi$  выходящего света, и ПП образца вычисляется по формуле

$$n = N \sin \left( \arccos \left( \frac{\cos \varphi}{N} \right) \right).$$

Кроме объемных фаз в кювете имеется менисковый слой, в котором располагается и поверхностный слой. Так как вблизи критической температуры  $T_c$  поверхностный слой значительно утолщается, то сигнал от поверхностного слоя становится наблюдаемым.

На рис. 1 изображена температурная зависимость ПП в системе ПФД–Г, измеренная в режиме остывания. Данный режим предполагает, что смесь нагревается до температуры выше критической, термостатируется несколько часов, интенсивно перемешивается, после чего измеряется ПП фаз. Затем температуру понижают скачками  $\Delta T$ , выполняя каждый раз описанные процедуры.

На рис. 1 верхняя колоколообразная кривая представляет расчетные данные ПП сосуществующих фаз системы ПФД–Г. Верхние экспериментальные точки дают значения ПП верхней фазы, обогащенной гептаном, нижние соответствуют ПП нижней фазы, обогащенной ПФД. Выше критической температуры система представляет собой однородный раствор, измеренные ПП которого расположены на прямолинейном отрезке при  $T > T_c$ . Кроме этого измерения дали еще и нижнюю кривую, имеющую острый минимум вблизи критической температуры. Мы идентифицировали ее как ПП поверхностного слоя, а пик при  $T \geq T_c$  как критическую адсорбцию.

**Система уксусный ангидрид–пентан.** Аналогичные измерения были проведены вблизи критической температуры  $T_c$  в системе УА–П. Наблюдаемая температурная зависимость ПП показана на рис. 2. При температурах  $T > T_c$  наблюдается отчетливый минимум, свидетельствующий о преимущественной концентрации пентана в поверхностном слое.

Погрешность измерения ПП не превышает  $0.5 \cdot 10^{-3}$ , температуры — 0.05 К, но реальный разброс точек оказывается гораздо большим (как видно на графиках) из-за влияния дополнительных неконтролируемых факторов. Как показали эксперименты с системой метанол–гептан [5], полярные молекулы метанола образуют на стенке кюветы смачивающий слой, вторгающийся в некотором температурном интервале между фазой, обогащенной гептаном, и стенкой, тем самым закрывается выход для преломленных в гептановой фазе лучей, так как ПП вторгшегося слоя гораздо меньше,

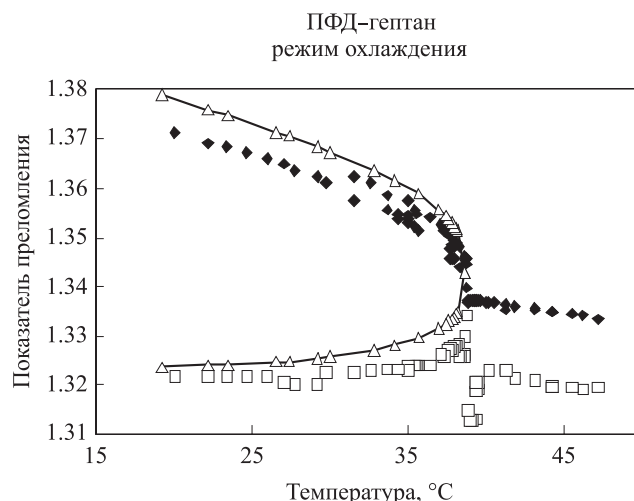


Рис. 1. Показатель преломления фаз в системе ПФД–Г. Треугольниками представлены расчетные данные, ромбами и квадратами — экспериментальные точки

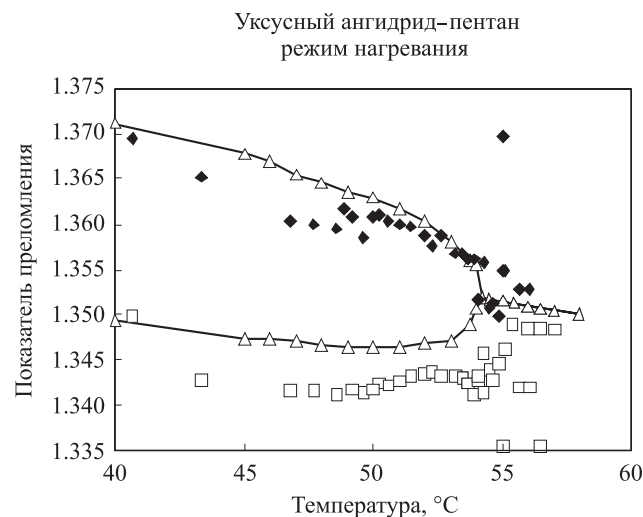


Рис. 2. Показатель преломления фаз в системе УА–П. Треугольниками представлены расчетные данные, ромбами и квадратами — экспериментальные точки

и упомянутые преломленные лучи претерпевают полное внутреннее отражение. Этот пример показывает также, что метод чувствителен к наличию смачивающих слоев.

### Обсуждение результатов

На рис. 1 и 2 показаны наблюдаемые ПП объемных фаз и поверхностного слоя вблизи критической точки для двух бинарных систем ПФД–Г и УА–П. Кривые, расположенные ниже линии ПП однородной фазы (при  $T > T_c$ ), идентифицируются нами как ПП поверхностного слоя в критической области, т.е. соответствуют критической адсорбции. В подтверждение этого приводим температурную зависимость ПП при  $T > T_c$ , вычисленную [9] из эллипсометрии [3] свободной границы похожей бинарной системы перфторметилциклогексан–метилциклогексан (ПФМЦ–МЦ).

Рис. 1 и 3 практически совпадают, на основании чего можно утверждать, что критическая адсорбция

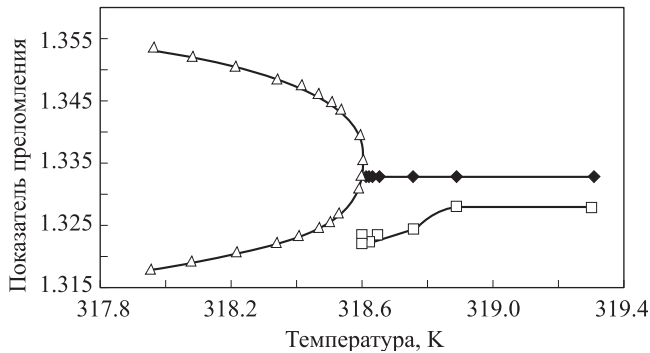


Рис. 3. Показатель преломления фаз в системе ПФМЦ–МЦ [9]. Квадратами показан ПП слоя на границе жидкость–пар при температурах  $T > T_c$

может быть зафиксирована также и рефрактометрией рассматриваемой бинарной системы. Отметим свойства явления. На свободной границе адсорбируется преимущественно компонент системы, имеющий более низкое значение поверхностного натяжения, что обеспечивает минимум свободной энергии системы. В данном случае этот компонент — ПФД. Так как он имеет более низкий ПП, то наблюдаем минимум ПП на рис. 1. То же самое можно сказать о системе УА–П (рис. 2). Показатель преломления является макроскопической величиной, поэтому необходимым условием наблюдаемости отклика слоя является его толщина. Вблизи критической температуры толщина межфазного слоя имеет порядок величины радиуса корреляции, т. е. стремится к бесконечности. Экспериментально это означает требование длительности термостатирования, что уменьшает вероятность больших флуктуаций температуры в образце.

Из эллипсометрии можно извлечь [9] информацию о толщине поверхностного слоя, но рефрактометрические исследования могут зафиксировать наличие смачивающих слоев в системе на границах со стенками. В настоящей работе было замечено, что критическая адсорбция проявляется в системе ПФД–Г и в режиме нагрева, и в режиме охлаждения, тогда как в системе УА–П ее можно наблюдать только в режиме нагревания. Этот факт может быть связан с гистерезисными явлениями смачивания на границе жидкость–стенка, как это наблюдалось нами в системе метанол–гептан [5], что требует специального изучения. Возможной причиной особенностей этой системы может быть полярность УА и метанола в [5]. Система ПФД–Г и подобные ей являются наиболее простыми, так как состоят из неполярных компонентов, сильно различающихся по величине поверхностного натяжения, механизм об-

разования их поверхностного слоя описан выше. Если один или оба компонента системы являются полярными, а также если значения поверхностного натяжения компонентов близки, то картина критической адсорбции может значительно усложниться. Так, согласно расчетам [10], адсорбированный слой в различных условиях может представлять собой поверхностный слой или образовывать двухфазную систему.

### Заключение

В настоящей работе на двух образцах показано, что явление критической адсорбции в бинарных жидких системах может быть экспериментально исследовано с помощью рефрактометрических методов. В системе ПФД–Г явление более выражено и практически совпадает с результатом эллипсометрии. В системе УА–П сигнал лучше наблюдается в режиме нагревания, возможно вследствие полярности УА. Из приведенных данных видно, что проявление критической адсорбции может быть многообразным в зависимости от свойств компонент: плотности, полярности, поверхностного натяжения и, как результат, от появления смачивающих слоев на границе со стенкой, что может быть зафиксировано методами рефрактометрии. Следовательно, информация, полученная с помощью рефрактометрии, дополняет сведения о системе, вычисленные из данных эллипсометрии. По-видимому, оптимальным является сочетание методов эллипсометрии и рефрактометрии для изучения фазовых переходов в ограниченном объеме бинарных систем.

### Список литературы

1. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М., 1986.
2. Beaglehole D. // J. Chem. Phys. 1986. **173**. P. 3367.
3. Schmidt J.W. // Phys. Rev. A. 1990. **41**. P. 885.
4. Ильина С.Г., Ревина Е.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2003. № 3. С. 22.
5. Ильина С.Г., Ионова Э.А., Павлыгина О.Г. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1999. № 3. С. 28.
6. Lubensky T.C., Rubin M.H. // Phys. Rev. B. 1975. **12**. P. 3885.
7. Bray A.J., Moore M.A. // J. Phys. A. Math. Gen. 1977. **10**, N 11. P. 1927.
8. Ильина С.Г., Кейвсар К.А., Никулин А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2009. № 6. С. 59.
9. Ильина С.Г., Третьякова И.В., Петрова В.А. // Вест. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 2. С. 72.
10. Еленин Г.Г. // Матем. моделирование. 1994. **6**, № 12. С. 17.

### Critical adsorption in binary liquid systems

S. G. Ilin<sup>a</sup>, A. N. Gabyshev

Department of Molecular Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: <sup>a</sup> ilinasg@mail.ru.

The refractive index of coexisting phases was measured in two binary liquid systems perfluorodekalin–heptane (PFD–H) and acetic anhydride–pentane (AA–P) in a vicinity of critical consolute temperature of mixtures  $T_c$ .

It is established, that it is possible to observe the phenomenon of critical adsorption by a refractometry method (at corresponding updating the device), i. e., occurrence near their critical consolute point, at  $T > T_c$ , on liquid-vapor interface of a surface perfluorodekalinе-rich layer in system PFD-H, and a surface pentane-rich layer in system AA-P.

*Keywords:* critical adsorption, binary mixtures, phase transition, liquid-vapor interface, refractive index.

PACS: 64.60-I, 42.25.Gy.

*Received 17 June 2011.*

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2012).

#### **Сведения об авторах**

1. Ильина Светлана Гарриевна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-40-34, e-mail: ilinasg@mail.ru.
2. Габышев Артур Николаевич — студент.