

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ
и Б. В. КАРАСЕВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ И
КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ НА СТЕКЛЕ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Исследование полимолекулярной адсорбции паров на плоской поверхности, в особенности вблизи точки конденсации, представляет выдающийся интерес для изучения поверхностных сил большого радиуса действия и механизма гетерогенной конденсации. Представлялось также интересным исследовать толщину и равномерность пленок, обуславливающих поверхностную электропроводность⁽¹⁾.

В качестве наиболее прямого, точного и чувствительного метода исследования был выбран метод, основанный на изменении поляризации света при отражении от поверхности, покрытой адсорбционной пленкой. Нами, однако, было применено видоизменение общепринятой экспериментальной методики (замена анализатора поляризационного спектрометра поляризационным микроскопом), позволившее одновременно с измерениями толщины адсорбционных слоев контролировать их равномерность, а также непосредственно микроскопически наблюдать микрокапельки росы в начале конденсации. Следует отметить, что опубликованные до сего времени измерения⁽²⁾ ограничивались слоями, толщина которых мала по сравнению с длиной волны видимого света, почему вычисления толщин могли вести по приближенным формулам Друде. Наш метод расчета применим к слоям любой толщины, что весьма существенно, поскольку вблизи точки конденсации толщина составляла значительную долю длины волны света.

Вещество, адсорбция паров которого исследовалась, вводилось (см. схему на рис. 1) в камеру *A* в виде жидкости. Высокий вакуум создавался в камерах *A*, *B* и в соединительных трубках *pp*. Открывая на короткие промежутки времени кран *R*₁, можно было повышать в камере *B* давление паров вплоть до насыщения. Давление паров измерялось ртутным манометром. Изучалась адсорбция паров на внутренней плоско-полированной поверхности окошка из кронгласа *cc*₁. Лучи зеленой линии $\lambda=546$ мμ ртутной лампы *S*, пропущенные через фильтр Вуда *W*, выйдя из горизонтальной щели *K*, пройдя через линзу *L*₁ и почти параллельным пучком через поляризатор *P*₁, падали на пластинку *cc*₁. Апертурная диафрагма *b* в виде горизонтальной щели ограничивала различия в углах падения различных лучей в пределах 10°. Для разделения лучей, отраженных от обеих поверхностей пластинки *cc*₁, последняя делалась слегка клиновидной.

Поляризационный микроскоп Лейтца устанавливался так, чтобы его оптическая ось была параллельна лучам, отраженным от нижней поверхности пластинки *cc*₁, и фокусировался на некоторый ее участок. Измерения сводились к установке на полное затемнение центральной (горизонтальной) полосы поля зрения посредством надлежащего поворота поляризатора *P*₁ и накладного анализатора *P*₂ поляризационного микроскопа в присутствии слюдяной пластинки $\frac{1}{4}\lambda$, вставленной

в шлиф тубуса поляризационного микроскопа с осями, составляющими 45° с вертикальной плоскостью.

Комплексные коэффициенты отражения компонент R_{\perp} и R_{\parallel} падающего на пленку поляризованного света, лежащих перпендикулярно и параллельно плоскости падения, выражаются, согласно точной теории интерференции в тонких пленках, следующим образом:

$$R_{\perp} = \frac{\rho_{\perp} + \rho'_{\perp} \alpha^2}{1 + \rho_{\perp} \rho'_{\perp} \alpha^2}, \quad R_{\parallel} = \frac{\rho_{\parallel} + \rho'_{\parallel} \alpha^2}{1 + \rho_{\parallel} \rho'_{\parallel} \alpha^2}, \quad (1)$$

где $\alpha = e^{2\pi i} \frac{h \cos \varphi_2}{\lambda_2}$; ρ_{\perp} и ρ_{\parallel} — коэффициенты отражения света на границе раздела сред 1 и 2 — стекла и пленки (при безграничной толщине последней) и ρ'_{\perp} и ρ'_{\parallel} — на границе раздела пленки и среды 3 — воздуха — даются формулами Френеля:

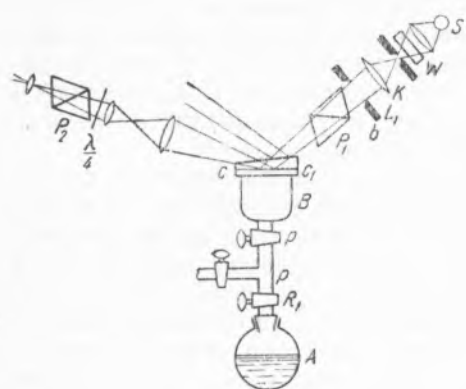


Рис. 1

$$\rho_{\perp} = \frac{n_1 \cos \varphi_1 - n_2 \cos \varphi_2}{n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2}, \quad (2)$$

$$\rho_{\parallel} = \frac{n_2 \cos \varphi_1 - n_1 \cos \varphi_2}{n_2 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_2},$$

$$\rho'_{\perp} = \frac{n_2 \cos \varphi_2 - n_3 \cos \varphi_3}{n_2 \cos \varphi_2 + n_3 \cos \varphi_3}, \quad (3)$$

$$\rho'_{\parallel} = \frac{n_3 \cos \varphi_2 - n_2 \cos \varphi_3}{n_3 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_3}.$$

В формулах (1) — (3) φ_1 , φ_2 и φ_3 — углы, образуемые нормалью к пленке с направлениями лучей в средах 1, 2 и 3; n_1 , n_2 , $n_3 \cong 1$ — соответствующие показатели преломления. Поляризационно-оптический метод позволяет найти отношение:

$$R_{\parallel} / R_{\perp} = k e^{i\delta}, \quad (4)$$

где k — отношение коэффициентов отражения обеих взаимно перпендикулярных компонент от поверхности, покрытой пленкой, δ — сдвиг фазы этих же компонент друг относительно друга, причем $k = \operatorname{tg} \theta$, $\delta = 2\psi$, где θ и ψ — азимуты, соответственно, поляризатора и анализатора, необходимые для установки на темноту, причем θ отсчитывается от положения поляризатора, пропускающего колебания с электрическим вектором, параллельным плоскости падения, а ψ — от направления определенной оси пластинки $1/4 \lambda$.

Выражая $R_{\parallel} / R_{\perp}$ с помощью (1), (2) и (3) через α^2 , n_1 , n_2 , φ_1 , φ_2 , φ_3 , можно решением комплексного квадратного уравнения найти α^2 , а затем и $h \cdot n_1$ и n_2 определялись рефрактометром (считая, что n_2 пленки мало отличается от объемного значения). Углы φ_1 , φ_2 , φ_3 определялись следующим образом: из формул (2), (3) и закона преломления можно легко получить:

$$\operatorname{tg} \varphi_1 \operatorname{tg} \varphi_3 = \frac{1 + (\rho'_{\parallel} / \rho'_{\perp})}{1 - (\rho'_{\parallel} / \rho'_{\perp})}, \quad (5)$$

$$n_1 \sin \varphi_1 = \sin \varphi_3, \quad (6)$$

где принято $n_3=1$ и где:

$$\rho_{\perp}'' = \frac{\rho_{\perp} + \rho_{\perp}'}{1 + \rho_{\perp} \rho_{\perp}'} = \frac{n_1 \cos \varphi_1 - \cos \varphi_3}{n_1 \cos \varphi_1 + \cos \varphi_3}, \quad \rho_{\parallel}'' = \frac{\rho_{\parallel} + \rho_{\parallel}'}{1 + \rho_{\parallel} \rho_{\parallel}'} = \frac{\cos \varphi_1 - n_1 \cos \varphi_3}{\cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_3} \quad (7)$$

— значения R_{\perp} и R_{\parallel} при $h=0$, которые легко вычислить, зная азимут поляризатора до выпуска паров в камеру. Зная $k'' = \rho_{\parallel}'' / \rho_{\perp}''$ и n_1 , легко из (5), (6) и (7) вычислить φ_1 , φ_3 , а затем и φ_2 .

В действительности дело обстоит сложнее, так как необходимо было также учесть изменение поляризации при двукратном преломлении света на верхней поверхности стекла. Вместо (5) получим:

$$\frac{R_{\parallel}''}{R_{\perp}''} = \frac{\cos(\varphi_1 + \varphi_3)}{\cos(\varphi_1 + \varphi_3)^3}, \quad (8)$$

где $R_{\parallel}'' / R_{\perp}''$ определяется по азимуту поляризатора. Из уравнений (6) и (8) были найдены значения φ_1 , φ_3 , а затем и φ_2 . Зная эти углы,

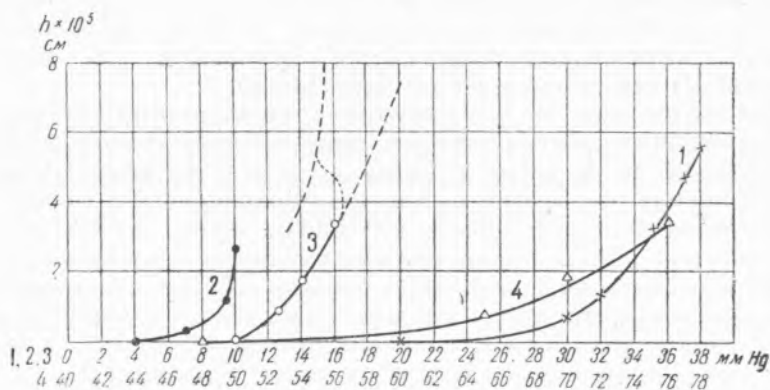


Рис. 2. 1 — спирт, 2 — уксусная кислота, 3 — вода, 4 — этилацетат

а также n_1 , n_2 и λ , можно было из (1), (2) и (3) найти δ в функции h и, следовательно, обратно, графически находить h по экспериментальным значениям δ .

Приводим на графике рис. 2 полученные изотермы адсорбции. (Отметим, что в условиях наших опытов равновесие после впуска паров в камеру B достигалось почти мгновенно, так что вся процедура снятия изотермы адсорбции продолжалась не более нескольких минут, вследствие чего достаточное постоянство температуры достигалось с точностью до $\pm 0,2$ и без специального термостатирования; легко видеть поэтому, что возможная ошибка из-за непостоянства температуры была одного порядка с точностью отсчета давления, и, следовательно, не могла отразиться на общем виде полученных изотерм, указывающих на образование вблизи точки конденсации полимолекулярных адсорбционных слоев толщиной в $3-5 \cdot 10^{-6}$ см. Основным является то, что в точке насыщения в поле зрения микроскопа появлялись микрокапельки и в то же время полимолекулярная адсорбционная пленка, окружающая их, сохраняла конечную толщину, не обнаруживая ее дальнейшего роста. Доказательством этому служило то, что при соответствующей установке поляризатора и анализатора поляризационного микроскопа фон, на котором появлялись яркие росинки, оставался черным. Таким образом, гетерогенная конденсация даже для паров жидкостей, смачивающих стекло, осуществ-

вляется не за счет постепенного утолщения адсорбционного слоя, а сопровождается разрывом непрерывности, и изотерма адсорбции паров на стекле пересекает ординату, соответствующую насыщению. В отношении природы этого скачка можно, повидимому, стоять на одной из следующих точек зрения. Во-первых, можно, следуя А. Н. Фрумкину⁽³⁾, полагать, что адсорбционные слои более толстые, чем соответствующая точке насыщения, термодинамически неустойчивы, что исключает непрерывный переход между адсорбционным слоем и объемной жидкой фазой и может служить причиной неполного смачивания. Следует при этом учесть, что исследование слоев, получающихся в результате утоньшения жидкой фазы⁽⁴⁾, обнаружило, что они термодинамически устойчивы и обладают упругостью пара тем более пониженной, чем меньше их толщина. Рассматривая эти слои как „адсорбированные“, получим на диаграмме $h-p$ ветвь „изотермы адсорбции“, изображенную на рис. 2 схематически для случая воды пунктирной кривой. Соединяя обе кривые, соответствующие как бы двум типам — α - и β -полимолекулярных пленок — в одну непрерывную, мы получим S-образную кривую, средняя часть которой, изображенная на рис. 2 точками, соответственно условию $dp/dh < 0$, отвечает лабильным состояниям, что и может объяснить прерывность процесса $\alpha \rightarrow \beta$ -гетерогенной конденсации, а также процесса $\beta \rightarrow \alpha$ -„прорыва“ смачивающих пленок под пузырьком при некотором утоньшении⁽⁵⁾ (например, за счет нагревания).

Другое возможное предположение состоит в том, что изотермы α - и β -пленок не являются ветвями одной общей кривой и что если продолжить ветвь β вниз, а ветвь α , следуя Банхему⁽⁶⁾, вверх за точку насыщения, то обнаружится зона толщин, для которой p становится двузначной функцией h , что может быть связано с различной структурой обоих родов полимолекулярных пленок. При этом начало конденсации на поверхности должно обуславливаться локальной модификацией структуры адсорбционного слоя и, наоборот, „прорывы“ смачивающих пленок сопровождаются обратным переходом. Сходная точка зрения была высказана также Банхемом⁽⁶⁾.

В заключение рассмотрим возможное влияние понижения упругости пара адсорбционных пленок за счет выщелачивания стекла. Как следует из измерений поверхностной проводимости⁽¹⁾, количество переходящих в адсорбционную пленку ионов не превышает 10^{-3} от монослоя, что для полимолекулярных адсорбционных слоев способно давать только крайне незначительное понижение упругости пара. Следует также отметить, что наши наблюдения несовместимы с предположением сорбции паров в каких-то микропорах поверхностного слоя стекла, так как в этом случае сдвиг фазы δ был бы отличен от нуля до начала адсорбции и падал бы в результате заполнения пор жидкостью с $n_2 > 1$.

Институт физической химии и
Институт химической физики
Академии Наук СССР

Поступило
5 VI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Гольданский, Н. Н. Семенов и Н. М. Чирков, ДАН, 52, 783 (1946); В. И. Гольданский, Н. М. Чирков, ЖФХ, 20, 1333 (1946). ² I. Frager, Phys. Rev. (2), 33, 97 (1929). ³ А. Фрумкин, Acta Physicochimica URSS, 9, 315 (1938); Усп. химии, 2, 1 (1933). ⁴ Б. Дерягин и М. Кусаков, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1119 (1937); Acta Physicochimica URSS, 10, 25 (1939); 10, 153 (1939); В. Derjaguin, Trans. Farad. Soc., 36, 203 (1940); Б. Дерягин, М. Кусаков и Л. Лебедева, ДАН, 23, 671 (1939); М. Кусаков и А. Титиевская, ДАН, 28, 333 (1940). ⁵ Б. Дерягин, М. Кусаков и Л. Лебедева, ДАН, 23, 671 (1939). ⁶ D. Van Ham, J. Chem. Physics, 14, 352 (1946).