

## О КРИТИЧЕСКОМ КРОССОВЕРЕ НА ГРАНИЦЕ Н-ГЕКСАН–ВОДА

А. М. Тихонов\*

Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук  
119334, Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 января 2010 г.

Согласно оценке параметров критического кроссовера в адсорбированных монослоях длинноцепочечных спиртов на границе н-гексан–вода, все системы, в которых наблюдается это явление, характеризуются одним значением критического показателя  $\nu \approx 1.8$ .

Часто адсорбированные на поверхности жидкости или кристалла атомы либо молекулы образуют пространственно неоднородную структуру, в которой сосуществуют домены двух однородных фаз [1–4]. Обе фазы стремятся к перемешиванию, так как образование одномерных межфазных границ приводит к значительному понижению энергии [5]. Очевидным следствием этого факта является невозможность двумерного фазового перехода первого рода, вместо которого на поверхности должна наблюдаться бесконечная цепочка фазовых переходов (критический кроссовер) [6]. В этом сообщении проведен анализ экспериментальных данных [7, 8], позволивший установить критический показатель кроссовера на границе н-гексан–вода.

Примером системы, в которой наблюдается критический кроссовер, является макроскопически плоская межфазная граница (см. рис. 1) неполярный органический растворитель н-гексан–вода. При нормальных условиях н-гексан (предельный углеводород  $C_6H_{14}$ , плотность  $\approx 0.65$  г/см<sup>3</sup> при  $T = 298$  К, температура кипения около 342 К) и вода практически не растворяются друг в друге.

Ранее сообщалось, что «поверхностный электрический двойной слой» на границе н-гексан–вода может образовываться за счет адсорбции (из гексанового раствора) длинноцепочечных молекул фторированных спиртов 1,1,2,2-тетрагидрогептадекафтордодеканола ( $FC_{10}OH$ ) и 1,1,2,2-тетрагидрогейниказадодеканола ( $FC_{12}OH$ ), а также молекул предельных одноатомных спиртов н-тетракосанола ( $C_{24}OH$ )

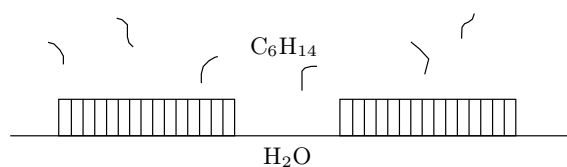


Рис. 1. Макроскопически плоская межфазная граница легкий неполярный органический растворитель н-гексан–вода ориентируется гравитационным полем. При нормальных условиях н-гексан и вода практически не растворяются друг в друге. На границе в широком интервале температур домены конденсированной низкотемпературной фазы монослоя спирта (заштрихованные прямоугольники) сосуществуют с доменами газообразной высокотемпературной фазы и находятся в равновесии с объемной фазой органического растворителя, служащего резервуаром для молекул поверхностно-активного вещества

и н-триакоктанола ( $C_{30}OH$ ) [7–9]. Фторуглеродная цепь молекулы  $FC_{12}OH$  на два звена  $-CF_2-$  длиннее, чем у молекулы  $FC_{10}OH$ . Углеводородная цепь молекулы  $C_{30}OH$  содержит на шесть звеньев  $-CH_2-$  больше, чем цепь молекулы  $C_{24}OH$ . Основное отличие фторуглеродных от углеводородных цепных молекул заключается в их гибкости. Первые при комнатной температуре можно рассматривать как абсолютно жесткие стержни, а последние подвержены конформационной изомеризации.

Данные рефлектометрии синхротронного излучения показывают, что молекулы этих веществ при достаточно низких температурах адсорбируют

\*E-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru

ся из раствора в жидком углеводороде на границу *n*-гексан–вода в виде монослоя (монослой Гиббса) с термодинамическими параметрами (*p*, *T*, *c*). Оказалось, что длинноцепочечные спирты упорядочиваются на поверхности по-разному. Плотность молекул в конденсированной низкотемпературной фазе монослоев фторированных спиртов близка к плотности соответствующих объемных кристаллов, а плотность конденсированной фазы предельных одноатомных спиртов близка к плотности высокомолекулярной углеводородной жидкости. При этом спирты в воде практически не растворяются.

С повышением температуры *T* (при давлении *p* = 1 атм) в монослое происходит переход из конденсированной фазы в газообразную. Температура перехода *T<sub>c</sub>* определяется концентрацией спирта *c* в объеме органического растворителя, служащего для молекул поверхностно-активного вещества резервуаром. Проводя аналогии с трехмерными системами, можно сказать, что монослой фтор-спирта претерпевает переход твердое тело–газ, а монослой предельного одноатомного спирта переходит из жидкости (аморфного монослоя) в газ.

Однако несколько экспериментальных фактов свидетельствуют о существовании равновесной пространственно-неоднородной структуры поверхности в окрестности *T<sub>c</sub>* [2, 7]. При фиксированных *p* и *c* в широком диапазоне температур на поверхности наблюдается сосуществование доменов конденсированной и газообразной фаз. Таким образом, плотность и организация доменов адсорбированного слоя изменяются постепенно в некотором широком интервале температур (более 5 К), а не скачком при *T<sub>c</sub>*, как должно быть при фазовом переходе первого рода.

Дробление и перемешивание поверхностных фаз в электрическом двойном слое на границе жидкость–жидкость возможны благодаря конкуренции дальнедействующих и короткодействующих взаимодействий [5, 10]. С одной стороны, электростатическая энергия линейной границы двух фаз, различающихся поляризацией поверхности, имеет отрицательную логарифмическую особенность (так как ее электрическое поле убывает по закону ∝ 1/*r*) и поэтому выгодно неограниченное перемешивание фаз. С другой стороны, короткодействующее взаимодействие ван-дер-ваальсовой природы определяет величину линейного натяжения  $\gamma_l$  (энергию образования границ в пренебрежении логарифмическим эффектом). Стабилизация пространственно-неоднородной фрактальной структуры в некоторой окрестности *T<sub>c</sub>*, где поверхностная энергия конденсированной фазы сравнивается с энергией газообразной фазы,

Таблица. Параметры кроссовера

Система	<i>T<sub>c</sub></i> (К)	$\eta$	$\mu$
C <sub>24</sub> ОН	300.0	8.0 ± 1.0	1.0 ± 0.5
C <sub>30</sub> ОН	302.5	8.5 ± 0.9	1.6 ± 0.6
FC <sub>10</sub> ОН	300.7	9.0 ± 1.0	7.0 ± 1.0
FC <sub>12</sub> ОН	314.0	8.0 ± 1.0	1.1 ± 0.5

*Примечание.* Критический показатель  $\nu = 1.8$ . Данные для FC<sub>10</sub>ОН, C<sub>30</sub>ОН получены согласно модели некогерентного отражения, а для FC<sub>12</sub>ОН, C<sub>24</sub>ОН — модели когерентного отражения. Ошибки в определении параметров были установлены с использованием стандартного критерия  $\chi^2$  на доверительном уровне 0.95.

происходит благодаря конечности  $\gamma_l > 0$  (например, в монослое FC<sub>12</sub>ОН  $\gamma_l \sim 3 \cdot 10^{-11}$  Н [11]).

В работе [10] описана возникающая в этой системе «дьявольская лестница» фазовых переходов с точкой сгущения в *T<sub>c</sub>*. В пределе большого числа переходов вблизи *T<sub>c</sub>* доля поверхности, занимаемая доменами конденсированной низкотемпературной фазы, *C(T)*, изменяется по закону

$$C(T) - C(T_c) = \eta \operatorname{sign}(T_c - T) \left( \ln \frac{\mu T_c}{|T_c - T|} \right)^{-\nu}, \quad (1)$$

где  $T \rightarrow T_c$ , а  $\eta$ ,  $\mu$  и  $\nu$  — феноменологические константы. Тождество  $C(T_c) \equiv 0.5$  задает значение температуры *T<sub>c</sub>*. Параметр  $\mu T_c$  определяет диапазон существования пространственно-неоднородной структуры,  $\eta$  характеризует молекулярные свойства системы, а параметр  $\nu$  должен быть универсальным.

Рисунок 2 демонстрирует хорошее соответствие между зависимостями *C(T)*, полученными в работах [7, 8], и выражением (1), параметры которого приведены в таблице. Эта оценка теоретических параметров критического кроссовера в монослоях спиртов на границе *n*-гексан–вода, в отличие от оценки в работах [7, 8], позволяет описать все системы, в которых наблюдается это явление, одним значением критического показателя  $\nu = 1.8 \pm 0.4$ . При этом, фактически, в выражении (1) варьируется только один параметр  $\mu$ , так как в пределах погрешности  $\eta$  для всех систем имеет одно и то же значение. Последнее, по-видимому, связано с тем обстоятельством, что дипольный момент молекул всех спиртов, в основном, обусловлен наличием у них гидроксильной группы.

В заключение отметим, что выражение (1) может быть использовано для описания критического

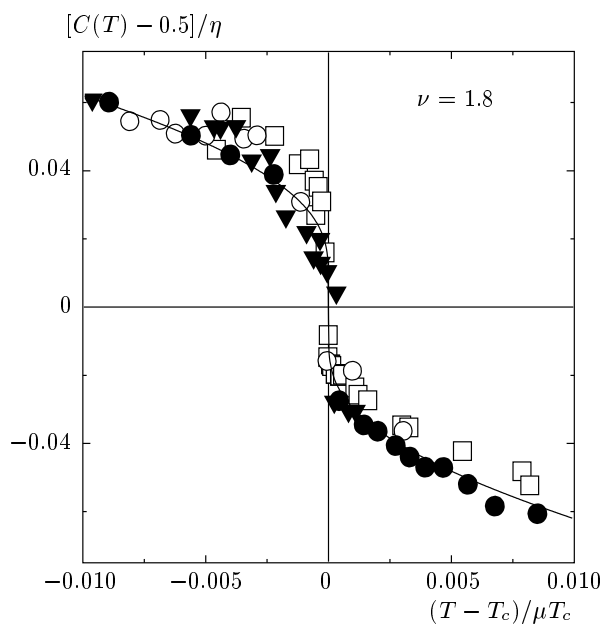


Рис. 2.  $C(T)$  — доля поверхности, занимаемая доменами конденсированной низкотемпературной фазы. Черные кружки — алканол  $C_{24}OH$ ; светлые кружки — алканол  $C_{30}OH$ ; квадраты — фтор-алканол  $FC_{10}OH$ ; треугольники — фтор-алканол  $FC_{12}OH$

кроссовера в гиббсовских монослоях спиртов при изменении внешнего давления  $p$  (при  $T = \text{const}$ ) [12, 13]. В этом случае  $C$  является функцией внешнего давления  $p$ .

Автор признателен В. И. Марченко за полезные обсуждения, в частности, за указание на необхо-

димость использования параметра  $\mu$  в выражении (1). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 090212341).

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. A. Shchukin and D. Bimberg, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1125 (1999).
2. S. Uredat and G. Findenegg, *Langmuir* **15**, 1108 (1999).
3. H. Mohwald, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 441 (1990).
4. H. M. McConnell, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **42**, 171 (1991).
5. В. И. Марченко, *Письма в ЖЭТФ* **33**, 397 (1981).
6. В. И. Марченко, *ЖЭТФ* **81**, 1142 (1981).
7. A. M. Tikhonov, M. Li, and M. L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B* **105**, 8065 (2001).
8. A. M. Tikhonov, S. V. Pingali, and M. L. Schlossman, *J. Chem. Phys.* **120**, 11822 (2004).
9. A. M. Tikhonov and M. L. Schlossman, *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 375101 (2007).
10. В. И. Марченко, *ЖЭТФ* **90**, 2241 (1986).
11. M. Li, A. M. Tikhonov, and M. L. Schlossman, *Europhys. Lett.* **58**, 80 (2002).
12. M. Lin, J.-L. Firpo, P. Mansoura, and J. F. Baret, *J. Chem. Phys.* **71**, 2202 (1979).
13. M. Aratono, T. Takiue, N. Ikeda, A. Nakamura, and K. Motomura, *J. Phys. Chem.* **97**, 5141 (1993).