

УДК 541.121, 123.2.532

СДВИГ КРИВОЙ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ БИНАРНОЙ ЖИДКОЙ СМЕСИ ВСЛЕДСТВИЕ АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА

С. Г. Ильина, Е. Н. Ревина

(кафедра молекулярной физики)

E-mail: iline@cs.msu.su

В двух жидких бинарных смесях (метанол–гептан и метанол–гексан) обнаружено изменение фазовой диаграммы при изменении площадей свободной поверхности и поверхности жидкость–стенка.

Согласно теории, на поверхностях раздела в бинарных жидких смесях при определенных условиях могут возникать поверхностные фазы, в которых могут происходить поверхностные фазовые переходы. Если в процесс вовлекается достаточное количество вещества, то изменение объемных свойств системы становится ожидаемым. Для таких систем построена обобщенная фазовая диаграмма [1], отображающая состояние системы в объеме и на поверхности, при этом кривая сосуществования объемных фаз является одной из ее проекций. Влияние свободной поверхности (поверхности жидкость–пар) на свойства объемных фаз бинарной жидкой смеси в окрестности критической температуры достаточно подробно изучено теоретически [2, 3]. Теория формулирует условия возникновения поверхностных фазовых переходов в бинарной системе, занимающей полупространство [2], а также рассчитывает изменения, вызванные конечными размерами системы [3] в окрестности объемного фазового перехода. В работе [4] рассмотрен вопрос о влиянии свободной поверхности на петлю гистерезиса объемного фазового перехода. В настоящей работе представлены экспериментальные результаты определения кривой сосуществования двух бинарных систем метанол–гексан и метанол–гептан, измеренной при различных условиях на границах раздела жидкость–пар и жидкость–стенка.

Обнаружено, что увеличение площади свободной поверхности и поверхности жидкость–стенка вызывает сдвиг кривой сосуществования (КС) относительно расчетной кривой, изменяет величину амплитуды и критического индекса в формуле скейлинга, описывающей КС. Необходимо отметить, что в системе метанол–гептан, исследованной нами ранее, были выявлены фазовые переходы смачивания и предсмачивания на границе раздела верхняя фаза – стенка кюветы [5].

Для приготовления образцов использовались реактивы заводской очистки. Метанол дополнительно обезвоживался, так как замечено, что содержащаяся в метаноле примесь воды приводит к значительному повышению критической температуры смешения

T_c [6]. Полученные значения T_c для изучаемых смесей близки к имеющимся в литературе [7].

Для измерения объемного показателя преломления использовалась методика трапециевидной кюветы, описанная в [8]. Бинарная смесь помещалась в кювету емкостью около 30 мл, изготовленную из трубки молибденового стекла диаметром 40 мм, одно окно кюветы припаяно перпендикулярно оси цилиндра, другое — под углом $\alpha \approx 60^\circ$. Торцовые окна представляют собой полированные оптические пластинки толщиной 1.5 мм, изготовленные из того же стекла. Луч лазера ($\lambda = 632.8$ нм) падает нормально на первое окно, проходит через образец и отклоняется на угол φ при преломлении у второго окна. Падающий и преломленный лучи лежат в горизонтальной плоскости. Показатель преломления образца вычисляется по формуле

$$n = \frac{\cos(\alpha - \varphi)}{\cos \alpha}. \quad (1)$$

Измерение углов преломления производится на гониометре ГС-5 с погрешностью не более 5 секунд, что позволяет определять показатель преломления с точностью 10^{-4} . Для калибровки данного устройства измеряли показатель преломления n и температурный коэффициент $\frac{dn}{dT}$ у чистых веществ. Полученные результаты показали хорошее согласие со справочными данными. Ошибка измерения показателя преломления не превышала $5 \cdot 10^{-4}$. Известно, что показатель преломления раствора вблизи границ раздела может иметь значение, отличное от объемного вследствие адсорбции. С помощью описанной методики измеряется объемное значение показателя преломления, так как любое количество адсорбционных слоев на входном и выходном окнах представляет собой набор плоскопараллельных слоев, наличие которых не изменяет итоговый угол преломления, определяемый формулой (1). При этом должно соблюдаться только одно условие: вход и выход луча лазера должны находиться вдали от боковых стенок кюветы, где возможно нарушение плоскопараллельности слоев из-за капиллярных явлений.

Кювета с образцом помещалась в массивный латунный блок, по которому циркулирует вода из

термостата. Колебания температуры не превышали 0.05 °С. Блок устанавливался на столике гониометра. Образец нагревали выше критической температуры, перемешивали встряхиванием и опускали температуру, термостатируя достаточное время в каждой точке измерения. В данной работе температура смеси в кювете определялась по температуре, измеряемой в термостате. Предварительно были проведены калибровочные температурные исследования: рабочая кювета с жидкостью снабжалась термометром. В термостате устанавливалась заданная температура T^* , при этом температура в кювете приближалась к некоторому значению t^* , меньшему, чем T^* ($t^* < T^*$). Строился график зависимости $t^*(T^*)$, по которому в дальнейшем определялась температура в кювете. Такая калибровка одновременно определяет время установления неизменной температуры t^* в кювете. Минимальное время установления постоянной температуры в кювете, которое зависит от размеров кюветы, длины и теплоизоляции подводящих шлангов, температуры T^* и др., составляло 2–3 часа. Вблизи критической температуры это время возрастает из-за роста теплоемкости, а также из-за медленного разделения фаз и, как следствие этого, мутности раствора. Признаком установившегося равновесия считалось установление максимальной прозрачности фаз.

При фиксированной температуре измеряли показатель преломления в верхней и нижней фазах. Исследовались смеси критической концентрации с массовыми долями метанола $x_c = 0.3505$ в системе метанол–гептан и $x_c = 0.3420$ в системе метанол–гексан. На рис. 1 показаны КС для системы метанол–гептан, измеренные при различных условиях на границах, а также расчетная КС (кривая 4), в которой значения показателя преломления фаз вычислены по заданной бинодали. Кривая 1 соответствует измерениям в полной кювете, т. е. когда площадь свободной поверхности жидкость–пар S_f равна сечению расположенной сверху сливной трубки $S_f = 0.3 \text{ см}^2$. Кривая 2 составлена из таких же измерений, но при условии, что кювета заполнена примерно наполовину, при этом площадь свободной поверхности равняется 11 см^2 . КС 2 заметно смещена в сторону меньших значений показателя преломления по сравнению с КС 1. Наконец, КС 3 измерена при следующих условиях: в кювету было насыпано такое количество стеклянных шариков из молибденового стекла, что суммарная площадь их поверхности равнялась площади внутренней поверхности кюветы. Кювета до верха заполнялась затем смесью критической концентрации, т. е. $S_f = 0.3 \text{ см}^2$. Стеклянные шарики подвергались такой же процедуре очистки, как и внутренняя часть кюветы: сначала они заливались хромпиком (раствор двухромовокислого калия в концентрированной серной кислоте), затем промывались дистиллированной водой и высушивались.

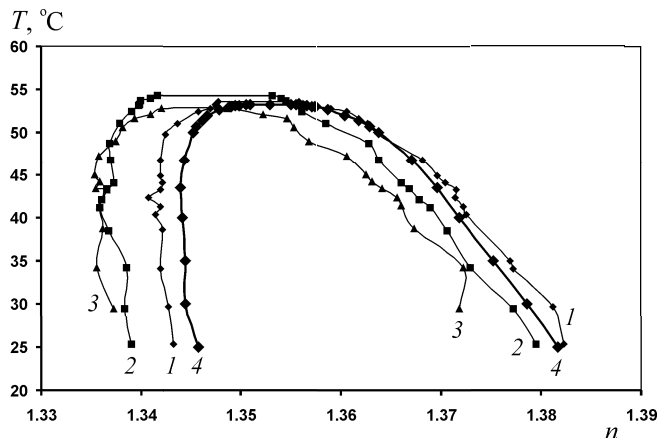


Рис. 1. Кривые сосуществования системы метанол–гептан при условиях: 1 (мелкие ромбы) — $S_f = 0.3 \text{ см}^2$, 2 (квадраты) — $S_f = 11 \text{ см}^2$, 3 (треугольники) — $S_f = 0.3 \text{ см}^2$ + стеклянные шарики, 4 (крупные ромбы) — расчет

Для системы метанол–гексан аналогичные данные представлены на рис. 2. Кривая 3 — расчетная КС, КС 1 измерена в полной кювете, $S_f = 0.3 \text{ см}^2$, КС 2 измерена в кювете, наполненной до середины, $S_f = 11 \text{ см}^2$.

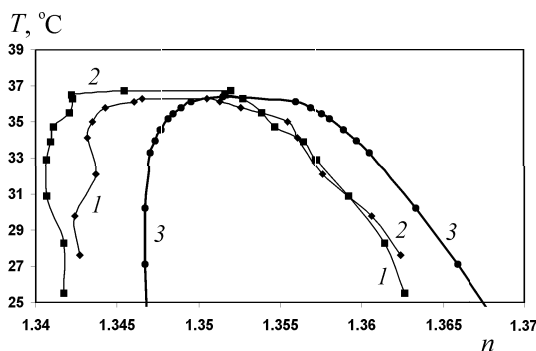


Рис. 2. Кривые сосуществования системы метанол–гексан при условиях: 1 (ромбы) — $S_f = 0.3 \text{ см}^2$, 2 (квадраты) — $S_f = 11 \text{ см}^2$, 3 (кружки) — расчет

Расчетные данные были получены по формуле из работы [9]:

$$\frac{n_{u(l)}^2 - 1}{n_{u(l)}^2 + 2} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \phi_1 + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \phi_2, \quad (2)$$

$$\phi_1 + \phi_2 = 1, \quad (3)$$

где (2) — закон смешения для показателя преломления в верхней (нижней) фазе $n_{u(l)}$, (3) — условие аддитивности объемов, n_1, n_2 — показатели преломления чистых компонент 1, 2, ϕ_1, ϕ_2 — объемные концентрации компонент в фазах, т. е. данные из бинодали для данной смеси. В качестве ϕ_1, ϕ_2 нами были взяты значения концентраций на кривой расслаивания при соответствующей температуре из работы [6]. Кривая расслаивания, регистрирующая температуры расслаивания образцов бинарной системы разной концентрации во всем интервале концентраций, представляет собой бинодаль — основополагающую информацию для бинарной системы.

**Значения параметров в формуле простого скейлинга $n_{u(l)} = n_c \pm B\tau^\beta$,
вычисленных из измерений показателя преломления при разных условиях
на границе раздела**

Смеси	Условия наблюдения	n_c	B	β	T_c °C
Метанол-гептан	$S_f = 0.3 \text{ см}^2$	1.3525	0.085 ± 0.007	0.314 ± 0.016	53.5
	$S_f = 11 \text{ см}^2$	1.3472	0.075 ± 0.008	0.27 ± 0.014	54.5
	$S_f = 0.3 \text{ см}^2$ + стеклянные шарики	1.3460	0.097 ± 0.010	0.352 ± 0.015	53.0
Метанол-гексан	$S_f = 0.3 \text{ см}^2$	1.3486	0.073 ± 0.008	0.361 ± 0.013	36.4
	$S_f = 11 \text{ см}^2$	1.3475	0.047 ± 0.006	0.275 ± 0.011	36.8

Расчетные КС, т.е. температурные зависимости показателя преломления фаз, вычисленного по формулам (2), (3) для обеих изучаемых систем, показаны на рис. 1, 2. Кривая сосуществования 1 на рис. 1 системы метанол-гептан, соответствующая образцу с малой площадью свободной поверхности, оказывается близкой к расчетной кривой 4. Если площадь свободной поверхности велика, $S_f = 11 \text{ см}^2$, то КС оказывается сдвинутой в сторону низких значений показателя преломления, кривая 2. Если S_f мало, но в кювете имеются стеклянные шарики, удваивающие поверхность раздела жидкость-стенка, то КС сдвинута в сторону низких значений показателя преломления еще больше, кривая 3. На левой ветви КС 1 в интервале температур 40–45 °C наблюдается разброс данных, связанный, по-видимому, с существующими здесь поверхностными переходами смачивания и предсмачивания [5].

Сдвиг КС в сторону низких значений показателя преломления наблюдается для обеих исследуемых систем при возрастании как площади свободной поверхности, так и поверхности жидкость-стекло.

Различие между системами состоит в существовании сдвига измеренной КС (кривая 1 на рис. 2) по отношению к расчетной, кривая 3, при малой площади свободной поверхности ($S_f = 0.3 \text{ см}^2$) в системе метанол-гексан, тогда как в системе метанол-гептан соответствующая КС практически совпадает с расчетной (рис. 1). Это может быть вызвано большим действием стенок в системе метанол-гексан. Изменения в КС, возникающие под влиянием границ, не ограничиваются сдвигом, изменяются также форма КС и значения критической температуры.

Экспериментальные КС могут быть представлены формулой простого скейлинга

$$n_{u(l)} = n_c \pm B\tau^\beta,$$

где n_c — показатель преломления в критической точке, $\tau = \left| \frac{T-T_c}{T_c} \right|$, T — текущая температура, T_c — критическая температура, β — критический индекс, B — амплитуда. Вычисленные параметры КС, а также измеренные значения критической температуры представлены в таблице.

Как следует из таблицы, замечается одинаковая тенденция для обеих систем к уменьшению значения критического индекса β при увеличении площади свободной поверхности. При возрастании площади поверхности жидкость-стекло критический индекс β увеличивается (система метанол-гептан). Значение амплитуды B уменьшается при возрастании S_f для обоих образцов и растет при увеличении площади поверхности жидкость-стекло (система метанол-гептан). Критическая температура увеличивается при возрастании S_f и уменьшается при увеличении площади поверхности жидкость-стекло (система метанол-гептан). Согласно теории [3], эффект конечного объема при критических условиях проявляется в возрастании значения критического индекса β от скейлингового значения 1/3 к среднеполевому значению 1/2 и увеличении критической температуры. Этому типу изменения соответствует случай, когда в образце с малой площадью свободной поверхности поверхность жидкость-стекло удваивалась. Возрастание же размера свободной поверхности приводит к уменьшению β , т.е. при этих условиях наблюдается тенденция, противоположная эффекту конечного объема. Причиной изменения концентраций компонент в объеме в системе метанол-гептан является, по-видимому, появление смачивающего слоя нижней фазы на границе раздела верхняя фаза-стенка кюветы, что было обнаружено в работе [5]. Однако если объемные фазы были бы обеднены метанолом вследствие образования поверхностного слоя, то следовало бы ожидать сдвига КС в сторону высоких значений показателя преломления. Поскольку эксперимент не подтверждает этого, можно предположить наличие слоя, обогащенного гептаном, на одной из межфазных поверхностей, для чего требуется исследовать структуру поверхностных слоев.

Литература

1. Nakanishi H., Fisher M.E. // Phys. Rev. Lett. 1982. **49**, No. 21. P. 1569.
2. Brey A.J., Moore M.A. // J. Phys. A: Math. Gen. 1977. **10**, No. 11. P. 1927.

3. Иванченко Ю.М., Лисянский А.А., Филиппов А.Э. // ТМФ. 1986. **67**, С. 143.
4. Иванов Н.Б., Каганов М.И. // ФТТ. 1988. **30**, № 11. С. 3319.
5. Ильина С.Г., Ионова Э.А., Павлыгина О.Г. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1999. № 4. С. 28.
6. Чернова Н.И. // Журн. физ. хим. 1965. **39**, № 10. С. 2388.
7. Aizpiri A.G., Correa J.A., Rubio R.G., Reñá M.D. // Phys. Rev. 1990. **B41**, No. 13. P. 9003.
8. Ильина С.Г., Ревина Е.Н., Таешникова Р.Н. // Журн. физ. хим. 1999. **73**, № 6. С. 1033.
9. Houssou C., Guenoun P., Gasnand R. et al. // Phys. Rev. 1985. **A32**, No. 3. P. 1818.

Поступила в редакцию
16.12.02

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 539.172; 537.621

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ И ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА ФЕРРИТОВ-ХРОМИТОВ $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

Л. Г. Антошина, А. А. Опаленко, А. И. Кокорев, А. И. Фиров

(кафедра общей физики для естественных факультетов;
кафедра оптики и спектроскопии)

E-mail: alg@ofefc41.phys.msu.su

Исследованы мёссбауэровские спектры ферритов системы $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x = 0.2, 1.0$ и 1.4) как с фрустрированной магнитной структурой, так и с обычным ферримагнитным упорядочением. Установлено, что фрустрации магнитной структуры ферритов этой системы имеют место при $x \geq 1.0$, что коррелирует с результатами исследований магнитных свойств.

При исследовании магнитных свойств системы $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ с $x = 0.0, 0.2, 1.0, 1.4, 1.6$ и 2.0 нами было установлено, что составы с параметром замещения $x = 1.0, 1.4$ и 1.6 имеют аномальные магнитные свойства [1]. Обнаружено, что при понижении температуры составы с $x = 1.0, 1.4$ и 1.6 при температуре Кюри T_C переходят из парамагнитного состояния в состояние кластерного спинового стекла с ближним магнитным порядком. При более низкой температуре T_t магнитная структура становится фрустрированной (температура перехода T_t найдена путем экстраполяции линейной части зависимости спонтанной намагниченности $\sigma_s(T)$ к $\sigma_s = 0$).

Сравнение результатов исследования ферритов-хромитов меди с результатами исследования других аналогичных систем ферритов-шпинелей [2, 3] дает основание предполагать, что при температуре T_t в исследованной системе возникает дальний магнитный порядок.

Катионное распределение, значения температур перехода T_t и температур Кюри T_C для исследованных ферритов приведены в таблице. Данные о катионном распределении ферритов взяты из работы [4].

Представляло интерес исследовать мёссбауэровские спектры ферритов-хромитов меди как с фрустрированной магнитной структурой, так и с обычным ферримагнитным упорядочением.

В качестве объектов исследования выбраны составы с $x = 0.2, 1.0$ и 1.4 (рис. 1).

Образец	Катионное распределение	T_t , К	T_C , К
CuFe_2O_4	$\text{Fe}[\text{CuFe}]\text{O}_4$	—	720 ± 10
$\text{CuFe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}[\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.2}]\text{O}_4$	—	660 ± 10
CuFeCrO_4	$\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}[\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_{1.0}]\text{O}_4$	420 ± 10	560 ± 10
$\text{CuFe}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}[\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{1.4}]\text{O}_4$	295 ± 10	430 ± 10
$\text{CuFe}_{0.4}\text{Cr}_{1.6}\text{O}_4$	$\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}[\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{1.6}]\text{O}_4$	245 ± 10	360 ± 10
CuCr_2O_4	$\text{Cu}[\text{Cr}_2]\text{O}_4$	142 ± 10	160 ± 10

На рис. 2 даны зависимости $(\sigma_s/\sigma_{s0})(T/T_C)$ для выбранных составов, где σ_{s0} — величина спонтанной намагниченности, полученная путем экстраполяции зависимости $\sigma_s(T)$ к $T = 0$ К. Стрелками указаны относительные температуры, при которых регистрировались мёссбауэровские спектры. Для состава с $x = 0.2$ зависимость $\sigma_s(T)$ — обычная кривая Q-типа (по Неелю), спектр этого соединения при $T = 295$ К представляет собой хорошо разрешенный секстет (рис. 1, а).

Спектр для состава с $x = 1.0$, полученный при комнатной температуре, т.е. при $T/T_C \approx 0.53$ в линейной части зависимости $\sigma_s(T)$, приведен на рис. 1, б. Заметим, что для этого состава температура перехода T_t из фрустрированной магнитной структуры в состояние кластерного спинового стекла приблизительно равна 420 К. Видно, что спектр состоит из двух секстетов, линии уширены, величина магнитного расщепления меньше по сравнению с расщеплением для состава с $x = 0.2$, максимальное поле $H_{\text{eff}} \approx 406$ кЭ. Это типичный спектр, он харак-