

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, Ю. М. ПОПОВСКИЙ,
Г. П. СИЛЕНКО

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ НИТРОБЕНЗОЛА, ОБРАЗОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА

В работах (1-3) было показано, что в граничных слоях полярных жидкостей, образованных на лиофильных твердых поверхностях, может существовать особое фазовое состояние, названное Б. В. Дерягиным граничной фазой. В состоянии граничной фазы жидкость обладает свойствами, отличными от свойств объемной жидкости; при этом между граничной и объемной фазами имеется резкая граница раздела, на которой структура и свойства претерпевают скачкообразные изменения. Ряд признаков свидетельствует о том, что молекулярная структура граничной фазы более упорядочена, чем структура объемной жидкости.

Ранее нами (4, 5) исследовались граничные слои нитробензола, образованные на поверхности стекла, и было установлено, что в зависимости от толщины и температуры граничного слоя последний может находиться либо в однофазном состоянии — граничной фазе, либо (при больших толщинах) в двухфазном состоянии, в котором в пределах граничного слоя сосуществуют граничная фаза и объемная жидкость.

Для установления характера ориентации молекул нитробензола в граничной фазе нами были проведены исследования оптической анизотропии граничных слоев нитробензола, образованных на плоской поверхности стекла. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

В кювете с нитробензолом *B* размещалась щель, образованная двумя параллельными пластинками из «черного» стекла *C*₁ и *C*₂*. Ширина щели регулировалась микрометрическим устройством *M* и могла изменяться в пределах от 2 до 100 μ . Параллельный пучок монохроматических световых лучей ($\lambda = 546$ м μ) направлялся через окошко в кювете *B* на щель и проходил также через граничную фазу нитробензола, образованную на поверхности стекол *C*₁, *C*₂, в направлении, параллельном их поверхности. В наших опытах геометрическая длина пути луча в граничной фазе нитробензола составляла 1–1,1 мм, что позволило надежно фиксировать значение двойного лучепреломления $\Delta n \sim 0,5 \cdot 10^{-5}$.

Поверхности стеклянных пластинок перед работой очищались от следов органических примесей хромовой кислотой, капля которой вводилась в зазор между ними и нагревалась путем пропускания переменного тока. За-

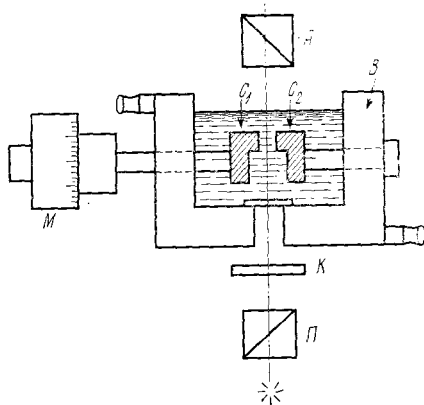


Рис. 1. Схема установки

* В работе использовалось стекло, обладавшее значительным коэффициентом поглощения для видимой части спектра, что позволило исключить из интерференционной картины световые лучи, попавшие в стекло, и ограничиться рассмотрением лучей, прошедших через щель.

тем поверхности стекол многократно промывались дистиллированной водой и просушивались в вакууме. Далее рабочие участки поверхности стекол активировались действием тлеющего электрического разряда, для чего непосредственно в зазор между стеклами вводились тонкие алюминиевые электроды. Длительность обработки поверхности стекол тлеющим электрическим разрядом была 10 мин. Непосредственно после активации поверхности стекол кювета подсоединялась к микрометрическому устройству M , заполнялась нитробензолом и проводились измерения оптической анизотропии. Для этого кювета ориентировалась на столике поляризационной установки таким образом, чтобы щель, заполненная нитробензолом, находилась в диагональном положении между скрещенными поляризатором Π и анализатором A (рис. 1). При этом, в случае если жидкость в щели была оптически анизотропна, поле зрения просветлялось.

Действительно, если граничная фаза оптически анизотропна и симметрия ее аналогична симметрии одноосного кристалла, оптическая ось которого нормальна к поверхности стекла, то при прохождении через нее линейно-поляризованного света, плоскость колебаний которого составляла 45° с направлением оптической оси, возникали два луча, поляризованные во взаимно перпендикулярных направлениях.

После прохождения граничной фазы эти лучи приобретали некоторую разность фаз и возникал эллиптически поляризованный свет, являвшийся примесью к линейно-поляризованному, прошедшему через объемную (изотропную) часть жидкой прослойки, что и приводило к просветлению поля зрения. Для оценки степени оптической анизотропии использовался компенсатор Сенармона — пластинка $\frac{1}{4}\lambda$ (рис. 1, K) вращением которого находили азимут погасания, т. е. значение угла поворота компенсатора, соответствующее минимальной интенсивности света в щели.

Положение азимута погасания определялось визуально и фотометрически. Точность измерения φ_0 составляла (для щелей шириной $d > 5\mu$) $0,1^\circ$, а для более узких щелей ($d = 2-5\mu$) была значительно ниже. Так как даже в самой узкой щели, прохождении света через которую еще могло быть исследовано на нашей установке ($d \sim 2\mu$), граничная фаза, обладающая оптической анизотропией, составляла лишь 15% от всего объема жидкости в зазоре между стеклами⁽⁵⁾, то по непосредственным значениям азимута погасания φ_0 нельзя было рассчитывать значение двойного лучепреломления граничной фазы по формулам (см., например, (6)), выведенным для определения двойного лучепреломления кристаллических пластинок.

Для анализа полученных результатов мы рассмотрели интерференцию поляризованных лучей для модели из двух анизотропных пластинок общей шириной h_c и изотропной пластинки шириной $d - h_c$ и получили выражение, связывающее значение азимута погасания φ_0 с величиной двойного лучепреломления анизотропной пластинки и шириной ее:

$$\begin{aligned} & \left(1 - \frac{h_c}{d}\right)^2 \sin 4\varphi_0 + \left(1 - \frac{h_c}{d}\right) \frac{h_c}{d} \{[\sin 4\varphi_0 - \cos 4\varphi_0] \cos(\alpha - \beta) + \\ & + \cos 2\varphi_0 \sin(\alpha - \beta) + [\sin 4\varphi_0 + \cos 4\varphi_0] \cos(\alpha - \gamma) - \cos 2\varphi_0 \sin(\alpha - \gamma)\} + \\ & + \left(\frac{h_c}{d}\right)^2 [\sin 4\varphi_0 \cos(\beta - \gamma) - \cos 2\varphi_0 \sin(\beta - \gamma)] = 0, \end{aligned}$$

где $\alpha = \frac{2\pi l}{\lambda} n -$ сдвиг фазы луча, прошедшего через объемную жидкость (изотропную фазу), $\beta = \frac{2\pi l}{\lambda} n_i -$ сдвиг фазы необыкновенного луча, прошедшего через оптически анизотропную граничную фазу, $\gamma = \frac{2\pi l}{\lambda} n_0 -$ сдвиг фазы обыкновенного луча, прошедшего через оптически анизотропную фазу.

Это выражение и использовалось нами для оценки равновесной толщины и двойного лучепреломления граничной фазы. Для этого производился ряд измерений азимутов погасания φ_0 , соответствующих разной ширине щели d и, следовательно, различным относительным количествам граничной фазы в ней. Однако относительно невысокая точность наших измерений позволила применить полученное выражение лишь для качественных оценок.

Рассмотрим теперь некоторые результаты наших опытов. На рис. 2, 1 показана зависимость азимута погасания φ_0 от ширины зазора между стеклами d . Кривая 2 получена в том случае, когда поверхность стекол была обработана разбавленной плавиковой кислотой. Обработка поверхности стекла плавиковой кислотой приводит к дезактивации ее, что проявляется

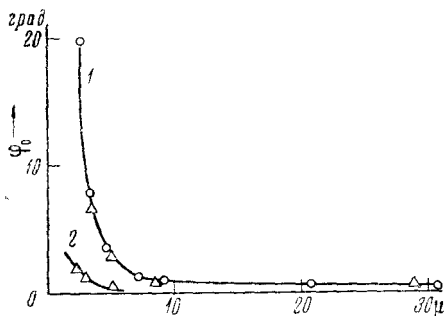


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость азимута погасания φ_0 от ширины зазора между стеклами d . 1 — поверхность стекол активирована тлеющим электрическим разрядом; 2 — поверхность стекол обработана плавиковой кислотой. Круги — значения φ_0 , измеренные при уменьшении зазора между стеклами; треугольники — φ_0 при увеличении зазора

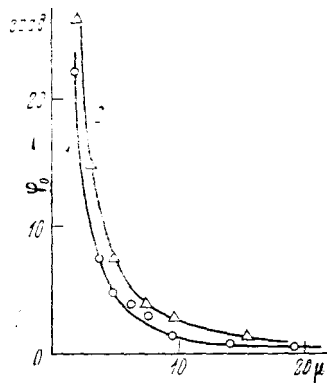


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость азимута погасания от ширины щели, снятая для двух значений температур: 1 — при 23,4, 2 — при 15,5° С

в значительном уменьшении оптической анизотропии. Этот результат находится в хорошем согласии с нашей работой (7), в которой аналогичная дезактивация поверхности стекла была зарегистрирована в calorиметрических исследованиях.

На рис. 3 показана зависимость азимута погасания от ширины щели, снятая для двух значений температуры. Как видно из рис. 3, повышение температуры приводит к уменьшению азимута погасания, т. е. к уменьшению степени оптической анизотропии нитробензола, находившегося в зазоре между стеклами. Это уменьшение можно объяснить тем, что при возрастании температуры равновесная толщина граничной фазы h убывает (8). Можно предполагать также, что с ростом температуры будет уменьшаться и значение двойного лучепреломления Δn граничного слоя нитробензола, но наши экспериментальные данные не позволяют пока однозначно разделить оба эти эффекта.

Наблюдающийся эффект оптической анизотропии не может быть объяснен сдвигом фаз, возникающим вследствие полного внутреннего отражения на границе со стеклом, так как в этом случае величина эффекта не должна была зависеть от предварительной обработки поверхности стекла, а зависимость наблюдаемого эффекта от температуры должна быть на порядок более слабой, чем наблюдавшаяся в наших опытах (рис. 3).

Наблюдавшаяся незначительная «оптическая анизотропия» нитробензола, находившегося в зазоре между стеклами, обработанными плавиковой кислотой (рис. 2, 2), связана со сдвигом фаз, вызванным полным внутрен-

ним отражением, и учитывалась нами при оценке двойного лучепреломления и толщины граничной фазы нитробензола.

Все сказанное выше позволяет утверждать, что граничная фаза нитробензола представляет собой ориентированное, возможно, близкое к «монокристаллическому» образование, подобное одноосному кристаллу*, оптическая ось которого направлена перпендикулярно поверхности стекла.

Если воспользоваться для оценки двойного лучепреломления граничной фазы значением h_c , полученным ранее в калориметрических опытах (толщина граничной фазы равна $0,15\mu$ и, следовательно, $h_c = 0,3\mu$), то расчет по приведенному уравнению дает для Δn значение $4 \cdot 10^{-4}$. Сделанная нами попытка оценить одновременно значения Δn и h_c дает несколько отличные значения $\Delta n = n = n_o \approx 10^{-4}$ и $h_c \approx 0,7\mu$.

Одесское высшее инженерное морское училище
Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Дерягин, В. В. Карасев, Колл. журн., **15**, 365 (1953). ² Б. В. Дерягин, Э. М. Зорин, ЖФХ, **29**, 1010 (1955). ³ Г. И. Фукс, Колл. журн. **20**, 748 (1958). ⁴ Ю. М. Поповский, Б. В. Дерягин, ДАН, **159**, № 4, 89 (1964). ⁵ Ю. М. Поповский, Исследования в области поверхностных сил, «Наука», 1967, стр. 149. ⁶ G. Szivessy, A. Dierkesman, Ann. Phys., **11**, 949 (1931). ⁷ Ю. М. Поповский, Тр. Одесск. гидрометеорологич. инст., **20**, 21 (1959).

* В некоторых опытах нами наблюдались различные значения азимута погасания для разных точек граничного слоя, что может быть связано с неодинаковой степенью активации поверхности стекла или с разным направлением ориентации молекул в различных участках граничной фазы.