

*На правах рукописи*

**ТИХОНОВ**

**Алексей Михайлович**

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫЕ  
ПЕРЕХОДЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ ПО ДАННЫМ  
РАССЕЯНИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

**Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**доктора физико-математических наук**

**МОСКВА – 2010**

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте физических проблем им. П. Л. Капицы РАН.

Официальные оппоненты:

Кац Ефим Иосифович, профессор, доктор физико-математических наук.

Долганов Владимир Карлович, доктор физико-математических наук.

Асадчиков Виктор Евгеньевич, доктор физико-математических наук.

Ведущая организация:

Курчатовский центр синхротронного излучения и нанотехнологий.

Защита состоится: «22» июня 2010 года в 11-00 часов на заседании Диссертационного совета Д 002.114.01 в Учреждении Российской академии наук Институте кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр-т 59.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2010 года.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 002.114.01,  
кандидат физико-математических наук

В. М. Каневский

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Многие явления, происходящие на границе масло – вода, имеют важные практические применения. Например, свойство поверхностно-активных веществ понижать энергию межфазных границ и, тем самым, способствовать перемешиванию на микроскопическом масштабе обычно несмешивающихся материалов, используется во многих промышленных технологиях, в бытовых целях и в научных методах исследования сложных химических и биологических систем [1-3]. Небольшие неорганические ионы играют ключевую роль во множестве электрохимических процессов на границе газ – жидкость или жидкость – жидкость, имеющих фундаментальное значение для биофизики, коллоидной химии, физической химии поверхностей, атмосферной химии и энергетики [4-8]. Например, часто посредниками во взаимодействии протеинов с биологическими липидными мембранами выступают катионы электролита [9].

Данная диссертация посвящена исследованию макроскопически плоской границы (интерфейса), образованной двумя несмешивающимися жидкостями: насыщенным углеводородом (неполярный органический растворитель) и водой (раствор электролита). В такой гетерогенной системе на межфазной границе нарушается изотропность объёмных фаз и, по соображениям симметрии, для неё допускается существование перпендикулярного поверхности вектора поляризации. Благодаря микроскопическим взаимодействиям компонентов объёмных фаз, в «поверхностном электрическом двойном слое» граница сильно поляризуется и в результате на ней часто возникает неоднородный и даже анизотропный (в плоскости интерфейса) переходный слой [10-14]. Электрические, термодинамические и другие характеристики этого слоя обусловлены расслоением в нём компонентов жидких фаз, ионизацией и

адсорбцией полярных молекул. Обычно, его ширина на границе соприкосновения жидкость – жидкость составляет от  $\sim 0.5$  нм до  $\sim 100$  нм, и предсказать из общих соображений организацию молекул в этих естественных наноструктурах, как правило, невозможно.

**Цель работы** – экспериментальное определение молекулярной структуры переходного слоя на границе жидкость – жидкость, что является одной из важнейших проблем в области поверхностных явлений. На данный момент рассеяние синхротронного излучения рентгеновского диапазона является особенно ценным методом исследования границ воздух – жидкость, жидкость – жидкость, так как позволяет получать информацию о микроскопическом устройстве поверхности, которую невозможно определить из измерений таких характеристик, как поверхностное натяжение, ёмкость интерфейса или поверхностный потенциал [15-24]. Использование синхротронного излучения для исследования этих систем оправдано тем обстоятельством, что яркость стандартного лабораторного рентгеновского источника не позволяет из экспериментальных данных извлечь информацию о строении границ с необходимым пространственным разрешением.

**В работе решены следующие задачи:**

1. Получена и систематизирована информация о ширине макроскопически плоской границы двух объёмных жидких фаз алкан (насыщенный углеводород) – вода, которая является важной модельной системой в проблеме самоорганизации углеродных цепей и имеет отношение к строению и функционированию биологических интерфейсов, а также к множеству технологических приложений.

2. Определено молекулярное строение и описаны фазовые переходы на макроскопически плоской границе алкан – вода, на которой электрический двойной слой образуется за счёт адсорбции молекул простейших липидов – длинноцепочечных нормальных алканолов,

фторированных алканолов и одноосновных насыщенных карбоновых кислот (жирных кислот).

3. Определено поперечное строение макроскопически плоской границы н-гексан – монодисперсный водный раствор наночастиц (диаметром 5 – 12 нм) аморфного кремнезёма. Градиент поверхностного потенциала в этой системе возникает благодаря разнице в потенциалах сил электрического изображения для катионов  $\text{Na}^+$  и отрицательно заряженных наночастиц (макроионов).

4. Определено поперечное и внутрислойное строение макроскопически плоской границы воздух – концентрированный раствор кремнезёмных частиц диаметром 5, 7, и 22 нм, который стабилизирован либо  $\text{NaOH}$ , либо обогащен смесью  $\text{NaOH}$  и  $\text{MOH}$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{и Cs}$ ) с объёмной концентрацией металлических ионов 0.1 – 0.7 моль/л.

**Степень новизны.** В диссертации впервые систематически исследовано молекулярное строение и фазовые переходы в адсорбированных монослоях простейших липидов (алканолов и одноосновных карбоновых кислот) на границе алкан – вода. Обнаружено и описано новое явление – критический кроссовер на границе жидкость – жидкость. В работе также впервые представлены результаты систематического исследования планарных границ воздух (н-гексан) – гидрозоль аморфных наночастиц диоксида кремния. Экспериментально доказано влияние размера ионов щелочных металлов на их адсорбцию на границе воздух – гидрозоль.

**Практическая значимость результатов** заключается в том, что это исследование позволило проверить предсказания ряда теоретических моделей строения поверхности жидкости, включая результаты молекулярно-динамических вычислений. Результаты диссертации могут быть использованы в работе исследовательских групп из таких Учреждений Российской академии наук, как Институт химической физики

им. Н. Н. Семенова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН и др.

**Апробация работы.** Основные результаты, составившие предмет диссертации были доложены автором на следующих конференциях:

- Приглашённый доклад, Ежегодная Конференция Американского Химического Общества, Чикаго, США (2007).
- Ежегодная Конференция Американского Физического Общества (March Meeting), США (2000, 2006, 2007).
- 5-я Конференция по применению синхротронного излучения в материаловедении (SRMS-5 Conference), Чикаго, США (2006).
- Ежегодная Конференция NSLS, Аптон, США (NSLS Users Meeting, Upton, N.Y.) (2004 – 2006)
- Симпозиум по Исследованию Поверхности (Workshop on Surface and Interface Science), Чикаго, США (2005).
- Семинары NSLS, Аптон, США (2003, 2004, 2005).
- Ежегодная Конференция Пользователей APS, Аргон, США (APS Users Meeting, Argonne, IL) (2004, 2005).
- Семинар по конденсированному состоянию вещества, физический факультет, Stony Brook University, США (2006).
- Семинары ИФП РАН (2003, 2006, 2008, 2009).

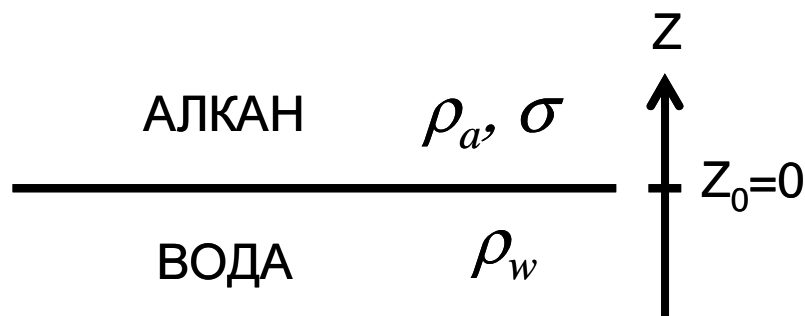
**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из Введения, шести глав, Заключения и списка литературы. Работа изложена на 157 страницах, включая 64 рисунка, 13 таблиц и библиографию из 168 наименований.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

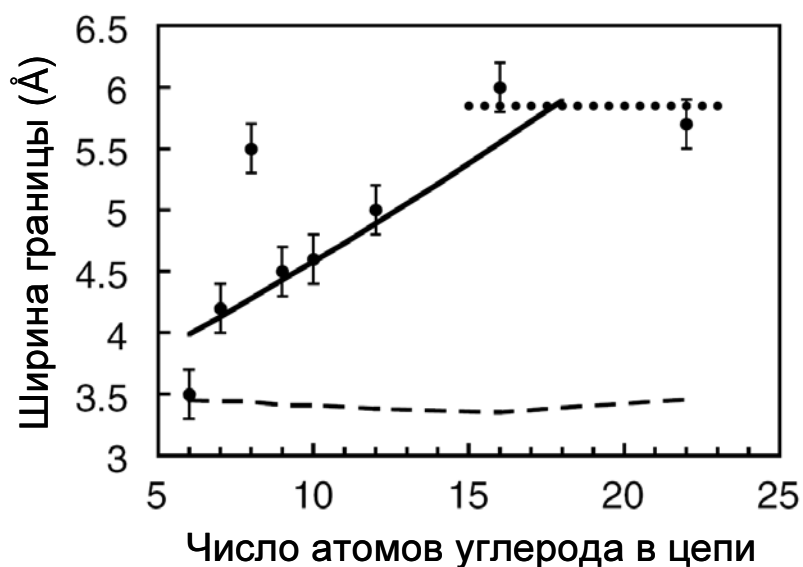
**В первой главе** рассмотрены теоретические основы интерпретации экспериментальных данных рентгеновского рассеяния на поверхности жидкости. В ней описаны основные методы исследования внутриплоскостного и поперечного строения переходного слоя.

**Во второй главе** диссертации приведены детали экспериментальных методик. Там же описан горизонтальный спектрометр станции X19C, расположенный на синхротроне 2-го поколения NSLS (National Synchrotron Light Source) в Брукхэвенской Национальной Лаборатории (Brookhaven National Laboratory, U.S.A.) [25]. На этой станции можно использовать интенсивный ( $\sim 10^{11}$  ф/с) сфокусированный монохроматический рентгеновский луч с энергией фотонов в диапазоне от 6 до 20 кэВ для исследования поверхности жидкости, которая ориентируется силой гравитации.

**Третья глава** диссертации посвящена описанию исследований макроскопически плоской границы двух объёмных жидких фаз алкан – вода (см. рис. 1). Эта система является важной модельной системой в проблеме самоорганизации углеродных цепей и имеет отношение к строению и функционированию биологических интерфейсов, а также к множеству технологических приложений. Граница алкан – вода была исследована для восьми углеводородных жидкостей (насыщенный углеводород  $C_mH_{2m+2}$ ) с числом атомов углерода в молекулярной цепи  $m = 6-10, 12, 16$  и  $22$  (см. рис. 2). Согласно экспериментальным данным коэффициент отражения исследуемой поверхности описывается моделью с одним параметром  $\sigma$ , который является шириной интерфейса (среднеквадратичное отклонение положения границы от  $z = 0$ ). Однако, полученная в эксперименте, величина  $\sigma$  сильно отличается от предсказания стандартной теории капиллярных волн [26].



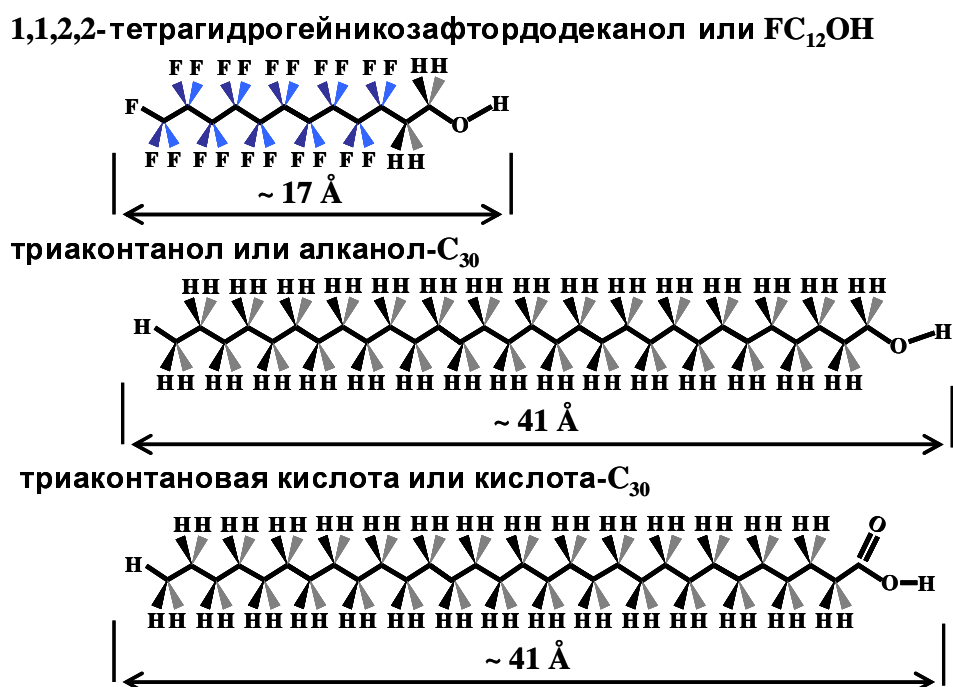
**Рис. 1.** Коэффициент отражения границы алкан (насыщенный углеводород или  $C_mH_{2m+2}$ ) – вода описывается моделью с единственным параметром  $\sigma$ .  $\rho_a$  – плотность насыщенного углеводорода,  $\rho_w$  – плотность воды



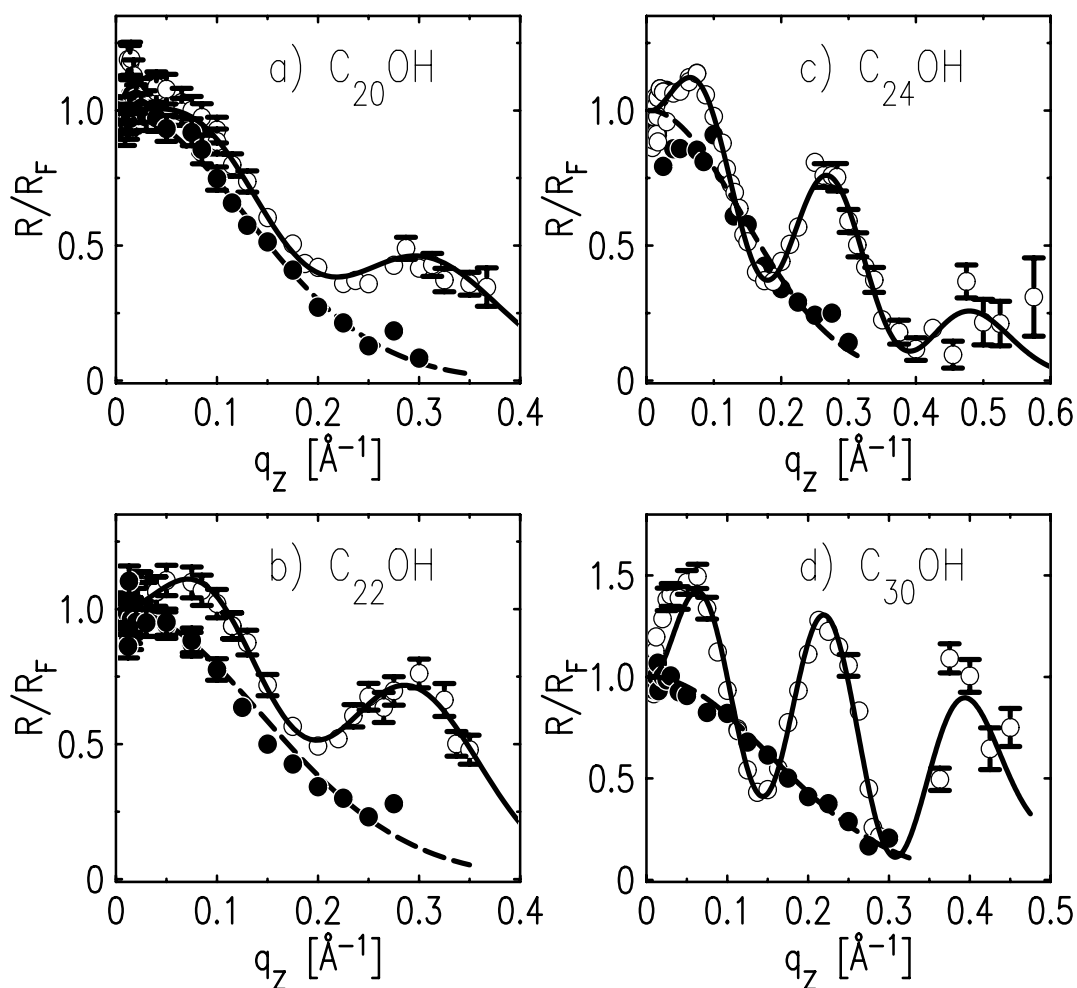
**Рис. 2.** Ширина границы алкан – вода, определённая в эксперименте, как функция числа атомов в углеводородной цепи алкана (точки). Погрешности в определении  $\sigma$  обусловлены систематическими и статистическими ошибками. Штриховая линия соответствует предсказанию теории капиллярных волн. Сплошная линия соответствует гибридной модели ( $\sigma^2 = \sigma_{cap}^2 + \sigma_{int}^2$ ), в которой капиллярная ширина  $\sigma_{cap} \cong 3.4 \text{ \AA}$ , а собственная ширина  $\sigma_{int} = R_g$  определяется радиусом инерции углеводородной цепи. Пунктирная линия соответствует предельному значению ширины интерфейса, которая задается корреляционной длиной в объёме алкана



В четвертой главе обсуждаются исследования макроскопически плоской границы алкановый раствор липида – вода, на которой электрический двойной слой образуется за счёт адсорбции (из алканового раствора) молекул простейших липидов (см. рис. 3) – длинноцепочечных нормальных алканолов (алканол- $C_m$  или  $C_mOH$ ,  $m$  – число атомов углерода в молекуле), фторированных алканолов ( $FC_mOH$ ) и одноосновных насыщенных карбоновых кислот (кислота- $C_m$ ). Данные рефлектометрии синхротронного излучения показывают (см. рис. 4), что молекулы этих веществ, за исключением системы с алканолом- $C_{12}$ , при достаточно низких температурах адсорбируются из раствора в жидком углеводороде на границу алкан – вода в виде монослоя.

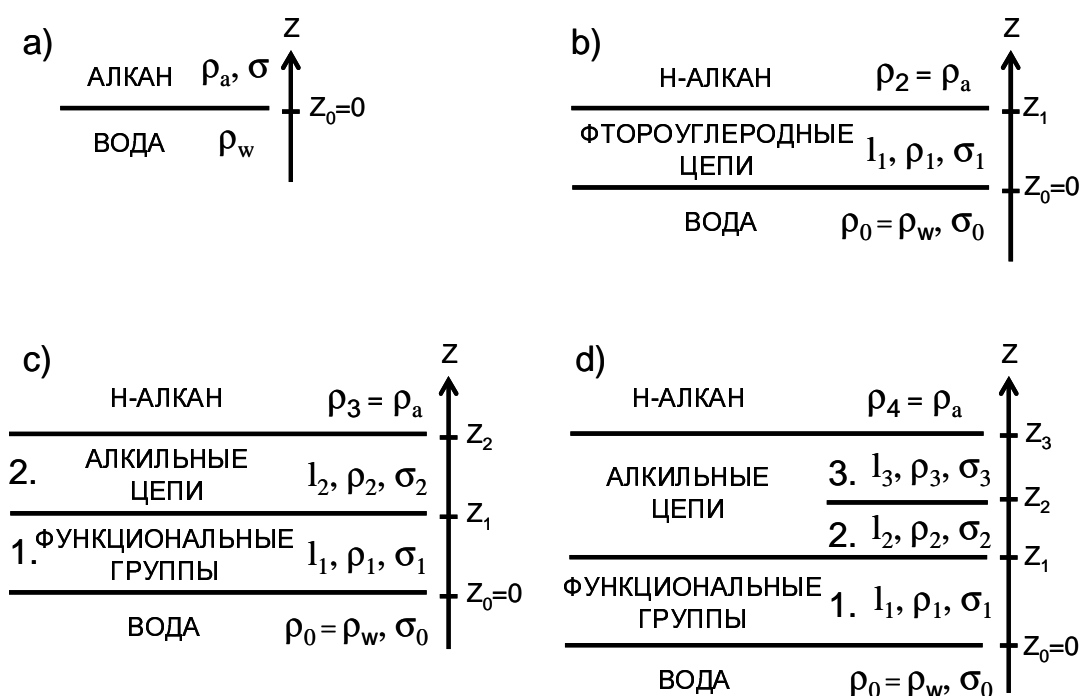


**Рис. 3.** Строение молекул 1,1,2,2-тетрагидрогейникозадодеканола, триаконтанола и триаконтановой кислоты. Основное различие углеводородных от фторуглеродных цепных молекул заключается в их гибкости. Первые при комнатной температуре можно рассматривать как абсолютно жесткие стержни, а последние подвержены конформационной изомеризации



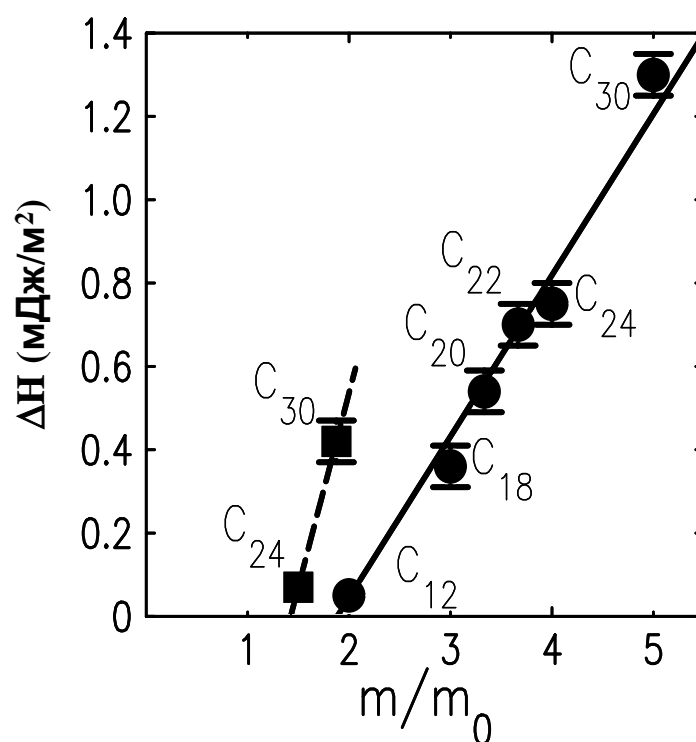
**Рис. 4.** Зависимость коэффициента отражения, нормированного на функцию Френеля, от  $q_z$  для границы н-гексан – вода: а) раствор алканола- $C_{20}$ . Светлые кружки – низкотемпературная фаза ( $T=19.4$  °C), тёмные кружки - высокотемпературная фаза ( $T=45.4$  °C). Сплошная линия – двухслойная модель монослоя; б) раствор алканола- $C_{22}$ . Светлые кружки – низкотемпературная фаза ( $T=21.6$  °C), тёмные кружки – высокотемпературная фаза ( $T=45.6$  °C). Сплошная линия – двухслойная модель монослоя; в) раствор алканола- $C_{24}$ . Светлые кружки – низкотемпературная фаза ( $T=21.9$  °C), тёмные кружки - высокотемпературная фаза ( $T=45.3$  °C). Сплошная линия – трёхслойная модель монослоя; д) раствор алканола- $C_{30}$ . Светлые кружки – низкотемпературная фаза ( $T=24.5$  °C), тёмные кружки - высокотемпературная фаза ( $T=45.0$  °C). Сплошная линия – трёхслойная модель монослоя. Для всех систем высокотемпературная фаза описывается однопараметрической моделью (штриховые линии)

Поперечное строение всех интерфейсов алкан – вода описывается простыми моделями монослоёв (см. рис. 5). Наличие липидов, растворённых в масле, изменяет характер упорядочения поверхности так, что оно не соответствует ни строению ленгмюровских монослоев на поверхности воды, ни широко распространённой точки зрения, что масло полностью растворяет поверхностно-активное вещество в себе [17, 27]. Оказалось, что липиды, с небольшими отличиями в строении, упорядочиваются на поверхности по-разному. Плотность молекул в конденсированной низкотемпературной фазе монослоёв фторированных спиртов  $FC_{10}OH$ ,  $FC_{12}OH$  и кислоты- $C_{30}$  близка к плотности соответствующих объёмных кристаллов. Низкотемпературная фаза алканолов, монослои кислот- $C_{18}$ ,  $-C_{20}$  и высокотемпературная фаза триаконтановой кислоты имеют аморфное строение.



**Рис. 5.** Модели адсорбированных монослоёв: а) модель высокотемпературной фазы; б) однослойная модель  $FC_{10}OH$  и  $FC_{12}OH$ ; в) двухслойная модель монослоёв нормальных алканолов и жирных кислот. д) трёхслойная модель монослоёв алканолов  $-C_{24}$  и  $-C_{30}$

Адсорбированный слой можно рассматривать как двумерную термодинамическую систему в координатах  $(p, T, c)$ . С повышением температуры  $T$  (при давлении  $p = 1$  атм) монослой испытывает в  $T_c$  фазовый переход (см. рис. 6). Температура перехода определяется концентрацией  $c$  поверхностно-активного вещества в алкане. Проводя аналогии с трёхмерными системами, можно сказать, что с повышением температуры монослой фторированного алканола претерпевает переход твердое тело (кристаллический монослой) – газ, монослой нормального алканола переходит из жидкости (аморфного монослоя) в газ, а в монослое карбоновой кислоты происходит фазовое превращение твердое тело (кристаллический монослой) – жидкость (аморфный монослой).



**Рис. 6.** Изменение энтальпии при фазовом переходе  $\Delta H = T_c \Delta S$  для растворов алканолов в н-гексане (кружки) и в н-гексадекане (квадраты) как функция  $m/m_0$ , где  $m$  – число атомов углерода в алканоле (метки у точек), а  $m_0$  – число атомов углерода в алкане. Изменение энтропии  $\Delta S$  в  $T_c$  определено из зависимости поверхностного натяжения границы алкан – вода от температуры

Несколько экспериментальных фактов указывают на появление пространственно неоднородной фазы в окрестности  $T_c$ , то есть сосуществование доменов двух однородных фаз в широком диапазоне температур. Согласно теории Марченко, дробление и перемешивание поверхностных фаз возможно благодаря конкуренции дальнедействующих и короткодействующих взаимодействий в электрическом двойном слое на границе жидкость – жидкость [28]. При этом фазовом переходе поляризация интерфейса в окрестности  $T_c$  изменяется по логарифмическому закону

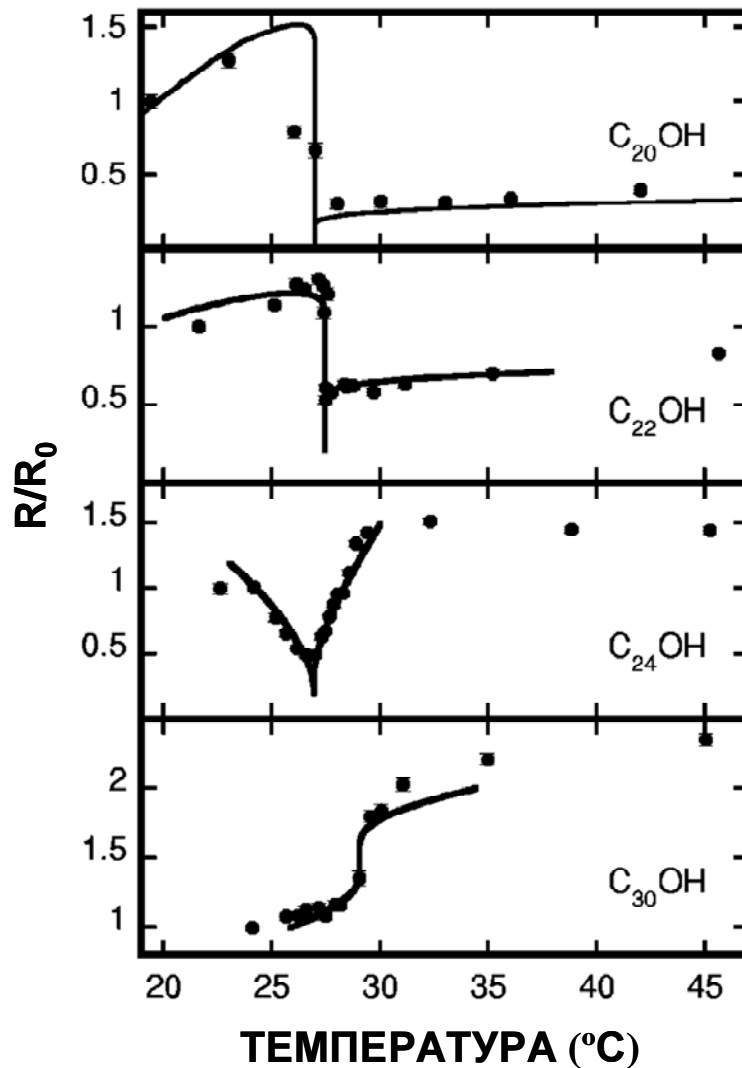
$$P(T) - P(T_c) \propto (P_1 - P_2) \text{sign}(T_c - T) \left[ \ln \left( \frac{T_c}{|T_c - T|} \right) \right]^{-\nu} \text{ при } T \rightarrow T_c, \quad (1)$$

где  $\nu > 0$ .  $P_1$  и  $P_2$  - поляризация низкотемпературной и высокотемпературной фаз, соответственно. В первом приближении доля поверхности, занимаемая доменами (островами) конденсированной низкотемпературной фазы,  $C(T)$  изменяется по тому же закону:

$$C(T) - C(T_c) = \eta \cdot \text{sign}(T_c - T) \left[ \ln \left( \frac{T_c}{|T_c - T|} \right) \right]^{-\nu} \text{ при } T \rightarrow T_c, \quad (2)$$

где  $C(T_c) = 0.5$ , а  $\eta$  и  $\nu$  – положительные феноменологические константы, связанные с неопределёнными константами теории.

Параметры теории  $\eta$ ,  $\nu$  и  $C(T_c)$  можно оценить из температурной зависимости коэффициента отражения  $R(T)$  (см. рис. 7). Для систем FC<sub>10</sub>ОН, FC<sub>12</sub>ОН, алканол-С<sub>24</sub> и -С<sub>30</sub> диапазон температур, в котором  $C(T)$  изменяется от 1 до 0, составляет от  $\sim 2$  °С до  $>10$  °С, что согласуется с теоретической моделью критического кроссовера Марченко. Для систем с алканолом-С<sub>20</sub> и -С<sub>22</sub> рис. 7 показывает, что  $C$  изменяется скачком от 1 до 0 в очень узкой окрестности  $T_c$  и монослои могут быть однородны выше и ниже перехода (переход первого рода).



**Рис. 7.** Коэффициент отражения  $R$  (чёрные кружки), как функция температуры и  $q_z = \text{const}$  ( $0.275 \text{ \AA}^{-1}$  для алканола- $C_{20}$ ;  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  для алканола- $C_{22}$ ;  $0.175 \text{ \AA}^{-1}$  для алканола- $C_{24}$ ;  $0.15 \text{ \AA}^{-1}$  для алканола- $C_{30}$ ).  $R$  нормирован на  $R_0$  - величина коэффициента отражения при самой низкой температуре. Сплошные линии – расчет функции  $R(T)$ , с использованием выражения (2), параметры которого приведены в табл. 1 (модель Марченко)

**Таблица 1.** Параметры критического кроссовера Марченко

| Система             | $T_c$ (°C) | $\nu$     | $\eta$    | $C(T_c)$  |
|---------------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| C <sub>20</sub> ОН  | 27.0 ±0.2  | 0.20±0.09 | 0.63±0.08 | 0.54±0.02 |
| C <sub>22</sub> ОН  | 27.4±0.1   | 0.17±0.02 | 0.55±0.25 | 0.5±0.1   |
| C <sub>24</sub> ОН  | 26.8±0.2   | 1.3±0.1   | 3.8±0.3   | 0.52±0.05 |
| C <sub>30</sub> ОН  | 29.0±0.5   | 1.5±0.5   | 4(+6/-2)  | 0.60±0.05 |
| FC <sub>10</sub> ОН | 27.4±0.2   | 1.0±0.1   | 1.6±0.2   | 0.60±0.02 |
| FC <sub>12</sub> ОН | 40.4±0.2   | 0.9±0.1   | 1.9±0.2   | 0.50±0.02 |

Экспериментальные данные для нормальных алканолов показали две важные детали организации поверхностно-активных веществ на границе алкан – вода. Во-первых, обнаружена очень сильная связь строения адсорбированных слоёв от длины молекулы растворителя (алкана). Увеличение длины молекулы растворителя с 6-ти до 16-ти атомов углерода в три раза уменьшает изменение энтальпии при фазовом переходе  $\Delta H$  для алканолов-C<sub>24</sub> и -C<sub>30</sub> (см. рис. 6).

Во-вторых, природа адсорбции сильно меняется, если длина молекулы алканолола примерно в два раза длиннее, чем длина молекулы растворителя. Самая толстая плёнка (до трёх молекулярных слоёв) наблюдалась в системе алканолола-C<sub>12</sub>, для которой  $\Delta H$  имеет наименьшее значение. Возможно, число слоёв возрастёт для системы с меньшим  $\Delta H$ . Для изучения вопроса о переходе к полному смачиванию в будущих

синхротронных или эллипсометрических экспериментах следует провести исследование адсорбции в таких системах.

**В пятой главе** представлены результаты исследования поперечного строения макроскопически плоской границы н-гексан – монодисперсный водный раствор аморфных частиц (диаметром 5 – 12 нм) SiO<sub>2</sub> (кремнезём) (см. табл. 2). Анализ данных рефлектометрии и скользящей малоугловой дифракции свидетельствует о расслоении гидрозоля в переходном слое.

Экспериментальные данные адекватно описываются трехслойной моделью переходного слоя, представленной на рис. 8: первый слой – пространственный заряд катионов Na<sup>+</sup>, второй слой – обеднённый слой с низким содержанием электролита и третий слой – рыхлый монослой наночастиц аморфного диоксида кремния (см. рис. 9, 10). Плоскость наименьшего сближения наночастиц (плоскость Гельмгольца) располагается на расстоянии ~ 10 – 20 нм от поверхности гексана. Толщина слоя пространственного заряда составляет ~ 2 – 4 нм, а толщина обеднённого слоя ~ 6 – 10 нм. Поверхностная плотность ионов натрия Γ<sup>+</sup> в первом слое составляет ~ 4×10<sup>18</sup> м<sup>-2</sup>.

Градиент поверхностного потенциала в этой системе возникает благодаря разнице в потенциалах сил электрического изображения для катионов Na<sup>+</sup> и отрицательно заряженных наночастиц (макроионов). Уникальность электрического двойного слоя на границе гексан – гидрозоль состоит в том, что его ширина на порядок больше, чем у слоев, обычно обсуждаемых в литературе. Она составляет порядка дебаевской длины экранирования в растворе (~ 300 – 1000 Å). Электрические заряды пространственно разделены на этом интерфейсе слоем «поверхностной воды», в котором напряженность электрического поля достигает  $E \approx 10^9 - 10^{10}$  В/м. Поле такой напряжённости невозможно получить в электролитическом конденсаторе, но типично для первой гидратной оболочки небольших неорганических ионов (например, Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>).



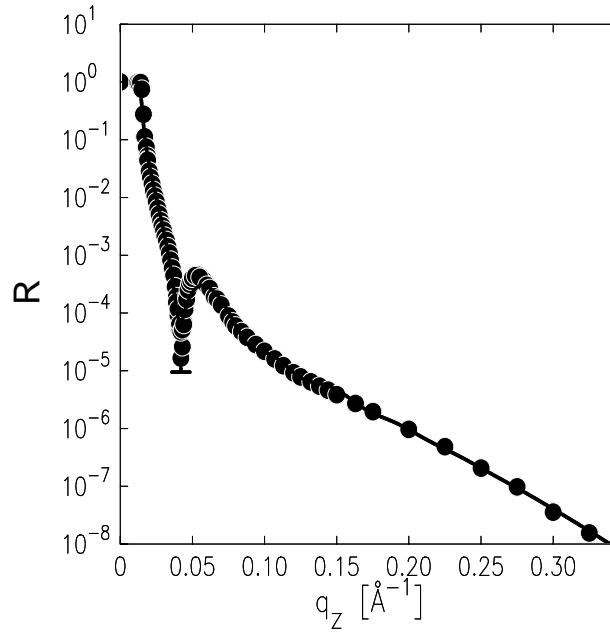
**Таблица 2.** Параметры гидрозолей аморфного кремнезёма Ludox

| гидрозоль   | $D(\text{Å})$ | $\zeta$ (г/см <sup>3</sup> ) | $m_b$ (%) | $m_{Na}$ (%) | $c_b$ (см <sup>-3</sup> ) | pH  | $\rho_b$ | $\alpha_c$ (°) |
|-------------|---------------|------------------------------|-----------|--------------|---------------------------|-----|----------|----------------|
| Ludox FM    | 50            | 1.10                         | ~ 16      | ~ 0.3        | $\sim 2 \times 10^{17}$   | ~10 | 1.08     | ~0.05          |
| Ludox SM-30 | 70            | 1.22                         | ~ 30      | ~ 0.5        | $\sim 2 \times 10^{17}$   | ~10 | 1.15     | ~0.06          |
| Ludox HS-40 | 120           | 1.30                         | ~ 40      | ~ 0.03       | $\sim 2 \times 10^{16}$   | ~9  | 1.20     | ~0.06          |

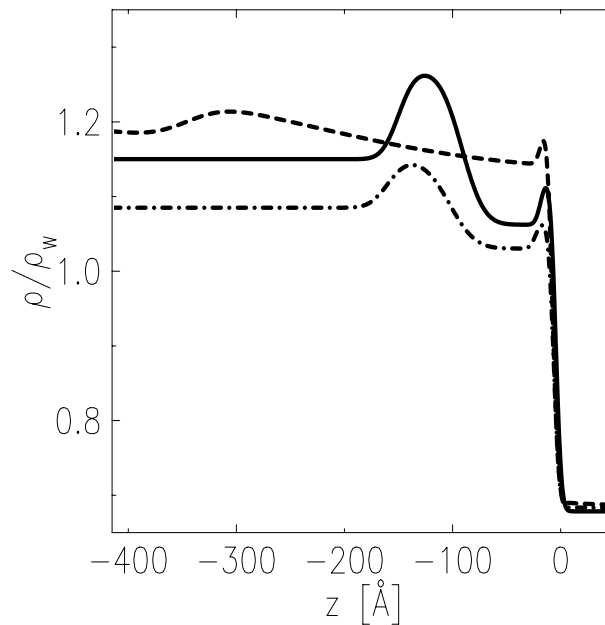
$D$  – диаметр частиц в растворе,  $\zeta$  – удельная плотность раствора,  $m_b$  – массовая доля SiO<sub>2</sub> в растворе,  $m_{Na}$  – массовая доля натрия в растворе,  $c_b$  – объёмная концентрация частиц в растворе,  $\rho_b$  – электронная плотность гидрозоля, нормированная на плотность воды  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ ,  $\alpha_c$  – критический угол для границы н-гексан – гидрозоль ( $\rho_h \approx 0.68\rho_w$ ).



**Рис. 8.** Трёхслойная модель переходного слоя на границе н-гексан – кремнезёмный гидрозоль. Каждый слой имеет толщину  $l_j$  и электронную плотность  $\rho_j$ . Параметры  $\sigma_j$  задают ширину интерфейсов между слоями электронной плотности



**Рис. 9.** Коэффициент отражения границы н-гексан – кремнезёмный гидрозоль. Диаметр коллоидных частиц в растворе  $\sim 70 \text{ \AA}$ . Критический угол для интерфейса  $\alpha_c \approx 0.056^\circ$ . Сплошная линия соответствует трёхслойной модели

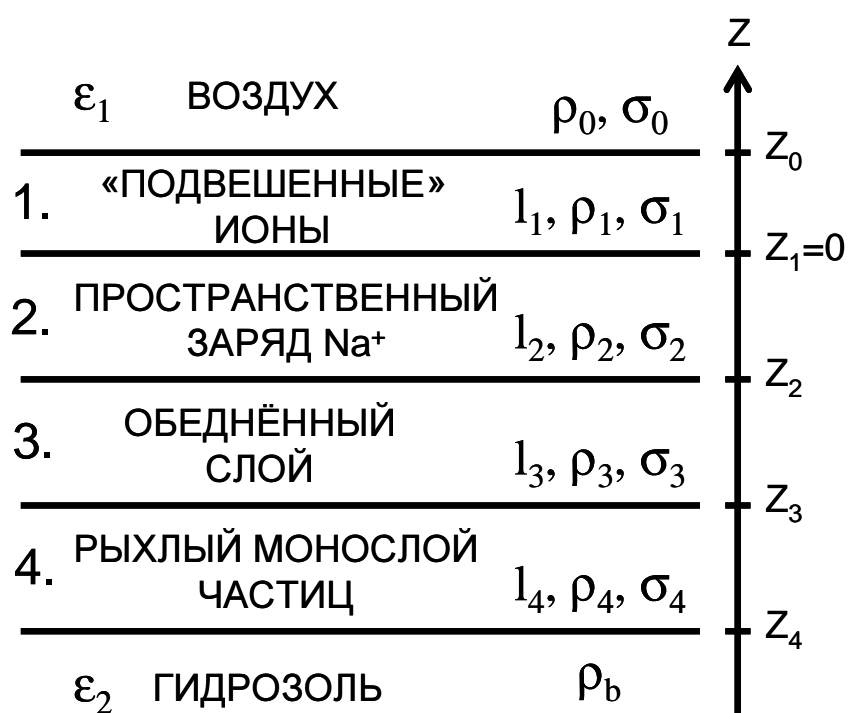


**Рис. 10.** Модельный профиль электронной плотности поперёк границы н-гексан - гидрозоль (усреднённый) в трёхслойной модели, нормированный на плотность воды  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , для растворов частиц диаметром  $\sim 50 \text{ \AA}$  (штрих-пунктирная линия),  $\sim 70 \text{ \AA}$  (сплошная линия) и  $\sim 120 \text{ \AA}$  (штриховая линия)

**В шестой главе** представлены результаты исследования макроскопически плоских границ воздух – концентрированный раствор кремнезёмных частиц 5, 7, и 22 нм, который стабилизирован либо NaOH, либо обогащен смесью NaOH и MOH (M = K, Rb, и Cs) с объёмной концентрацией металлических ионов 0.1 – 0.7 моль/л (см. табл. 3). Экспериментальные данные хорошо описываются четырёхслойной моделью (см. рис. 11), отличающейся от трёхслойной модели границы н-гексан – гидрозоль (см. рис. 8) наличием слоя подвешенных ионов. Различие также обусловлено лучшим пространственным разрешением данных ( $2\pi/q_z^{\max} < 10 \text{ \AA}$ ), бóльшим контрастом слоя адсорбированных ионов и значительно меньшей капиллярной шириной  $\sigma_{cap}$  поверхности воздух – гидрозоль.

Согласно данным рентгеновской рефлектометрии, большие ионы щелочных металлов  $M^+$  преимущественно аккумулируются непосредственно над поверхностью гидрозоля, замещая там меньшие (см. рис. 12, 13). Наблюдаемое строение слоя пространственного заряда почти не зависит от размера частиц и концентрации щелочи в гидрозоле. Оно может быть описано двухслойной моделью. Первый слой (толщиной  $\sim 6 - 8 \text{ \AA}$ ) – слой подвешенных металлических ионов с поверхностной концентрацией  $4 \times 10^{18} - 7 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ . Второй слой (толщиной  $\sim 13 \text{ \AA}$ ) – слой пространственного заряда гидратированных ионов  $Na^+$  с поверхностной концентрацией ионов натрия  $\sim 8 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ , которая не зависит от присутствия тяжелых ионов в гидрозоле. Обедненный слой 3 с низкой концентрацией электролита (толщиной  $\sim 10 - 20 \text{ нм}$ ) отделяет первые два слоя от отрицательно заряженных частиц в четвертом слое. Плотность третьего слоя примерно равна плотности воды при нормальных условиях,  $\rho_w (= 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3)$ .

Наконец, толщина четвёртого слоя совпадает с диаметром наночастиц в гидрозоль. Концентрация частиц в рыхлом монослое частиц примерно в два раза больше, чем в объёме.

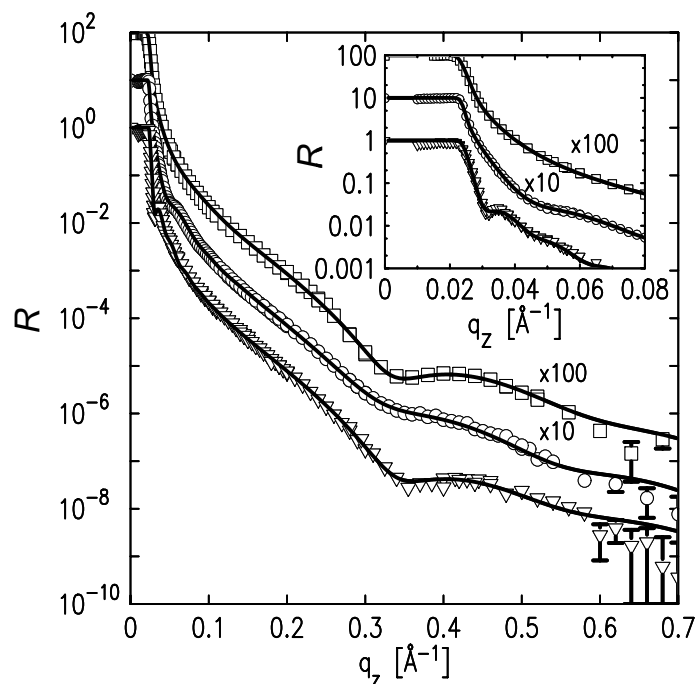


**Рис. 11.** Четырёхслойная модель поперечного строения переходного слоя на границе воздух – кремнезёмный гидрозоль.  $l_i$  – толщина  $i$ -го слоя с электронной плотностью  $\rho_i$ .  $\sigma_i$  – среднеквадратичное отклонение положения  $i$ -й границы от номинального положения  $z_i$ . Ионы щелочных металлов с поверхностной концентрацией  $\sim 10^{19} \text{ м}^{-2}$  располагаются в двух слоях: слой  $\sim 6 \text{ \AA}$  подвешенных ионов с низкой плотностью (слой 1) и слой  $\sim 13 \text{ \AA}$  гидратированных ионов  $\text{Na}^+$  (слой 2). Слой с низкой концентрацией электролита имеет толщину  $\sim 10\text{-}15 \text{ нм}$ , а толщина рыхлого монослоя наночастиц определяется их диаметром. При  $q_z > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  только три интерфейса (два верхних слоя) дают вклад в коэффициент отражения, так как  $\sigma_3 \sim \sigma_4 \gg \sigma_0, \sigma_1, \sigma_2$ . Плотность  $\rho_1$  является единственным параметром, который сильно зависит от металлического состава

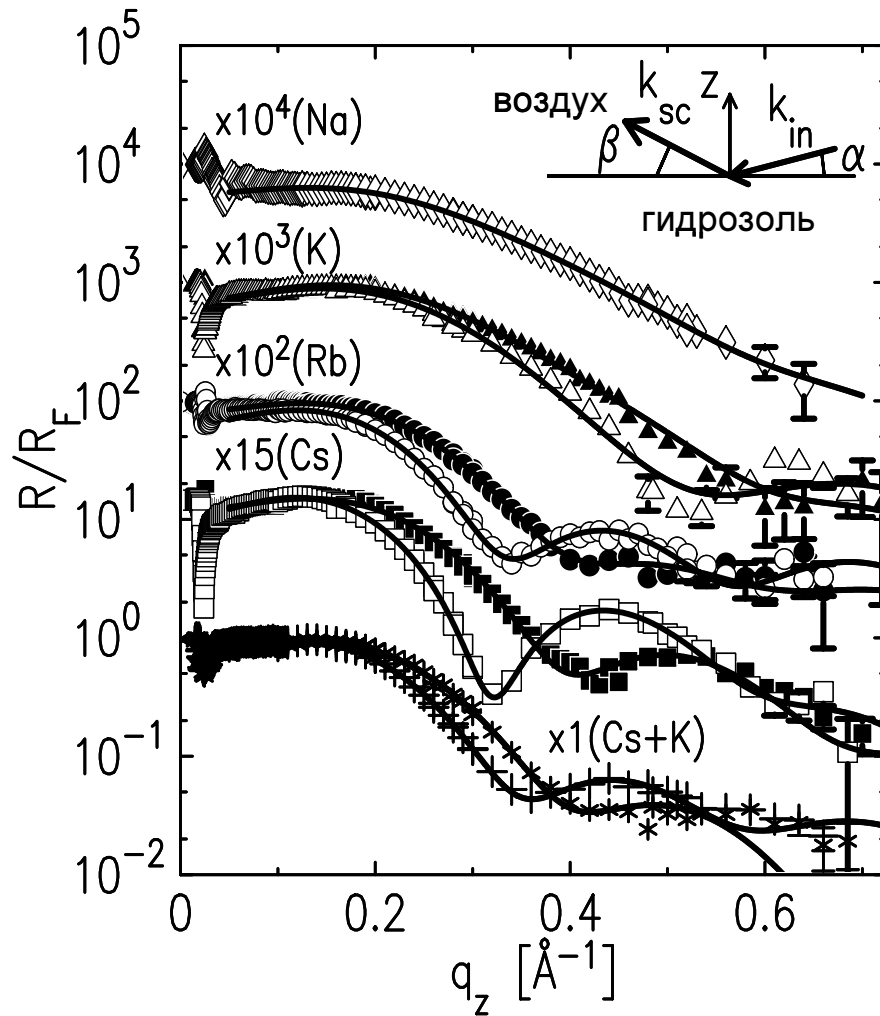
**Таблица 3.** Параметры кремнезёмных золей, допированных цезием

| $D(\text{Å})$ | $c_b (\text{M}^{-3})$   | pH   | $f_w (\%)$ | $\zeta (\text{г/см}^3)$ | $\rho_b/\rho_w$ | $c_{\text{Na}}^+$ (МОЛЬ/Л) | $c_{\text{Cs}}^+$ (МОЛЬ/Л) |
|---------------|-------------------------|------|------------|-------------------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|
| 50            | $\sim 2 \times 10^{23}$ | 12.2 | 85         | 1.12                    | $1.17 \pm 0.01$ | $\sim 0.1$                 | $\sim 0.5$                 |
| 70            | $\sim 2 \times 10^{23}$ | 11.6 | 70         | 1.20                    | $1.18 \pm 0.01$ | $\sim 0.2$                 | $\sim 0.2$                 |
| 220           | $\sim 1 \times 10^{22}$ | 11   | 60         | $\sim 1.3$              | $1.22 \pm 0.01$ | $\sim 0.05$                | $\sim 0.1$                 |

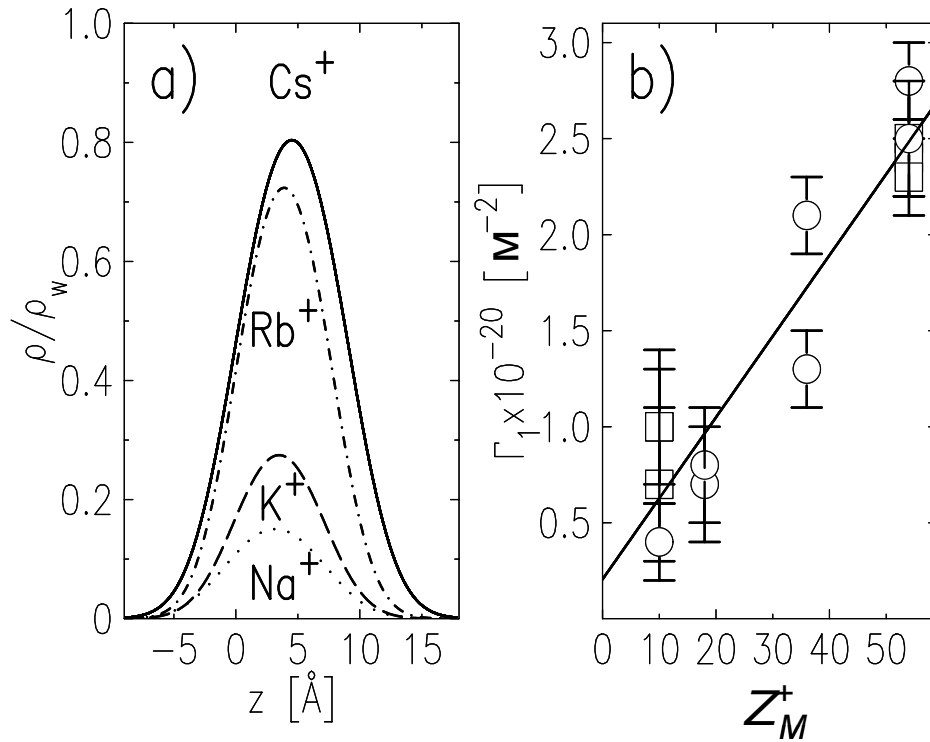
$D$  – диаметр частиц,  $c_b$  – объёмная концентрация частиц,  $f_w$  – содержание воды в растворе,  $\zeta$  – плотность гидрозоля,  $\rho_b/\rho_w$  – объёмная электронная плотность золя, нормированная на плотность воды при нормальных условиях  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ ;  $c_{\text{Na}}^+$  и  $c_{\text{Cs}}^+$  – концентрации натрия и цезия в объёме гидрозоля.



**Рис. 12.** Коэффициент отражения как функция переноса волнового вектора перпендикулярно поверхности гидрозоля, обогащенного цезием: квадраты – данные для раствора частиц диаметром  $\sim 5$  нм; светлые кружки – данные для раствора частиц диаметром  $\sim 7$  нм; треугольники – данные для раствора частиц диаметром  $\sim 22$  нм. Линии соответствуют четырёхслойной модели поперечного строения интерфейса. Вставка: коэффициент отражения при  $q_z < 0.1 \text{ Å}^{-1}$



**Рис. 13.** Зависимость коэффициента отражения, нормированного на функцию Френеля, от  $q_z$  для поверхности гидрозолей с частицами 22 нм: ромбы – золь, стабилизированный NaOH с  $c_{\text{Na}}^+ \approx 0.1$  моль/л; треугольники – золь, обогащённый калием с  $c_{\text{K}}^+ \approx 0.8$  моль/л и  $c_{\text{Na}}^+ \approx 0.06$  моль/л; светлые и тёмные кружки – золь, обогащенный рубидием с  $c_{\text{Rb}}^+ \approx 0.6$  моль/л и  $c_{\text{Na}}^+ \approx 0.06$  моль/л; квадраты – золь, обогащенный цезием с  $c_{\text{Cs}}^+ \approx 0.7$  моль/л и  $c_{\text{Na}}^+ \approx 0.06$  моль/л. Тёмные и светлые символы для каждой кривой соответствуют разной предыстории образца. Кресты и звёзды – золь, обогащенный цезием и калием с  $c_{\text{K}}^+ \approx 0.4$  моль/л,  $c_{\text{Cs}}^+ \approx 0.3$  моль/л и  $c_{\text{Na}}^+ \approx 0.06$  моль/л. Линии соответствуют четырёхслойной модели. Измерения были произведены с угловым разрешением детектора в вертикальной плоскости,  $\Delta\beta = 6.8 \times 10^{-2}^\circ$ , и горизонтальной плоскости,  $\Delta\phi \sim 0.8^\circ$



**Рис. 14.** а) Модельное распределение  $\rho_1(z)$  электронной плотности в слое 1, нормированное к плотности воды. б) Интегральная плотность слоя 1 как функция числа электронов в ионах щелочных металлов,  $Z_{\text{Cs}}^+ = 54$ ,  $Z_{\text{Rb}}^+ = 36$ ,  $Z_{\text{K}}^+ = 18$  и  $Z_{\text{Na}}^+ = 10$  – число электронов в  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ , соответственно. Сплошная линия – подгонка данных линейной зависимостью

В соответствии с теорией Харкаца и Улструпа, образование слоёв 1 и 2 можно связать с разностью в размерах ионов металлов  $\text{M}^+$  и  $\text{Na}^+$ , подвешенных в поле поверхностного электрического двойного слоя [29, 30]. Рис. 14а показывает модельное распределение электронной плотности  $\rho_1(z)$  в слое 1. Рис. 14б иллюстрирует зависимость интегральной электронной плотности слоя 1 как функцию  $Z^+$ , где квадраты и окружности, соответственно, относятся к экспериментальным данным на рис. 12 и 13. Сплошная линия на рис. 14б – подгонка всех данных линейной функцией. Наклон прямой  $\Theta$  определяется поверхностной плотностью ионов щелочных металлов в слое 1  $\Theta \approx 4 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ , так как

$\Theta = d\Gamma_1/dZ^+ \approx (\Gamma_1^M - \Gamma_1^{Na})/(Z_M^+ - Z_{Na}^+)$ , где  $Z_{Cs}^+ = 54$ ,  $Z_{Rb}^+ = 36$ ,  $Z_K^+ = 18$ , и  $Z_{Na}^+ = 10$ , соответственно, число электронов в  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $K^+$  и  $Na^+$ . Таким образом, для зольей, обогащенных Cs и Rb, электронная плотность слоя 1 определяется подвешенными ионами. Однако интегральная электронная плотность слоя 1  $\approx 2 \times 10^{19} \text{ м}^{-2}$  при  $Z^+ \rightarrow 0$  (константа), и поэтому следует считать, что ионы с малым  $Z^+$  адсорбируются в первый слой либо с плотностью  $\Theta$  на 50% выше, чем плотность тяжелых ионов, либо состав слоя более сложный. Возможно, что одна молекула  $H_2O$  приходится на два щелочных иона ( $H_2O$  содержит 10 электронов).

В главе 6 также обсуждаются результаты исследования, методом скользящей дифракции, пространственных корреляций между ионами  $Na^+$  на поверхности кремнезёмного гидрозоля.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

По результатам работы можно сформулировать следующие выводы, которые являются **положениями, выносимыми на защиту**:

1. Согласно экспериментальным данным для чистых систем, величину ширины границы алкан – вода  $\sigma$  нельзя объяснить в рамках стандартной теории капиллярных волн. В гибридной модели,  $\sigma^2 = \sigma_{int}^2 + \sigma_{cap}^2$ , собственная ширина  $\sigma_{int}$  для высокомолекулярных жидкостей составляет  $\approx 4.5 \text{ \AA}$  ( $\sigma_{cap} \approx 3.5 \text{ \AA}$  – капиллярная ширина). Для алканов с  $m < 16$  собственная ширина определяется радиусом инерции  $R_g$  алкановой цепи ( $\sigma_{int} = R_g$ ).

2. Данные рефлектометрии синхротронного излучения доказывают, что простейшие липиды (алканолаы и карбоновые кислоты) адсорбируются на границу н-гексан – вода и образуют конденсированный монослой, который может находиться в жидком (аморфном) или в твердом (кристаллическом) состоянии. С повышением температуры ( $p = 1 \text{ атм}$ )



монослои фтор-алканолов претерпевают фазовый переход твердый монослой – газообразный монослой, монослои нормальных алканолов переходят из жидкого в газообразный монослой, а монослой карбоновой кислоты подвергается фазовому переходу твердый монослой – жидкость.

3. Из измерений поверхностного натяжения установлена зависимость энтальпии фазового перехода,  $\Delta H$ , аморфный монослой – газ на границе алкан – вода от отношения длины углеродной цепи алканола к длине молекулы растворителя (алкана). Согласно этим данным, энтальпия фазового перехода обращается в ноль, когда алкильная цепь молекулы на 6 атомов углерода длиннее, чем цепь алкана. Экспериментальные результаты допускают возможность перехода к полному смачиванию границы алкан – вода алканольным слоем, когда  $\Delta H \rightarrow 0$ .

4. Угловая зависимость интенсивности незеркального диффузного рассеяния демонстрирует существование пространственно неоднородных состояний поверхности в окрестности  $T_c$ . Установлена величина линейного натяжения для доменных границ вблизи  $T_c$ , которая составляет  $\approx 3 \times 10^{-11}$  Н. Из температурной зависимости коэффициента отражения границы н-гексан – вода оценены феноменологические параметры критического кроссовера (модель Марченко).

5. С помощью метода рефлектометрии и скользящего малоуглового рассеяния изучено строение переходного слоя на границах воздух или н-гексан – коллоидный раствор с частицами кремнезёма 5, 7, 12, 22 нм. Согласно экспериментальным данным, ширина переходного слоя составляет 15 – 40 нм и по порядку величины совпадает с дебаевской длиной экранирования в объеме растворов. Сильную поляризацию поверхности кремнезёмного гидрозоля можно объяснить огромной разницей в потенциалах сил электрического изображения для катионов  $\text{Na}^+$  и анионных наночастиц аморфного кремнезёма. Данные рассеяния

также показывают, что средняя плотность воды в электрическом поле  $\sim 10^9$  –  $10^{10}$  В/м двойного слоя у границы н-гексан - гидрозоль всего на несколько процентов выше (1 – 7 %), чем её плотность при нормальных условиях.

6. С помощью рефлектометрии синхротронного излучения экспериментально доказано влияние размера ионов щелочных металлов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ , и  $\text{Cs}^+$ ) на их адсорбцию на границе воздух – гидрозоль нанодисперсного кремнезёма. Обнаружено, что большие ионы металлов замещают ионы с меньшим радиусом и аккумулируются в слое над поверхностью гидрозоля с плотностью  $4 \times 10^{18}$  –  $7 \times 10^{18}$  м<sup>-2</sup>. Это явление находится в качественном согласии с зависимостью одноионной электростатической свободной энергии от ионного радиуса, полученного ранее Харкацем и Улstrupом.

7. С помощью метода скользящей дифракции исследованы пространственные корреляции между ионами натрия в классической однокомпонентной плазме, адсорбированной с бьерумской плотностью на поверхности монодисперсного раствора с частицами кремнезёма с диаметрами 5, 7, 22 нм. Результаты показывают, что слой пространственного заряда может находиться как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях с четырьмя ионами натрия, образующими элементарную ячейку (симметрия  $p2$ ), и трансляционной корреляционной длиной между ионами  $\sim 30$  Å.

### **Публикации по теме диссертации**

1. An X-ray Reflectivity Study of Water-Docosane Interface, A. M. Tikhonov, D. M. Mitrinovic, M. Li, Z. Huang, and M. L. Schlossman, J. Phys. Chem. B **104**, 6336 (2000).

2. Noncapillary-Wave Structure at the Water-Alkane Interface, D. M. Mitrinovic, A. M. Tikhonov, M. Li, Z. Huang, and M. L. Schlossman, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 582 (2000).
3. X-ray Scattering from Liquid-Liquid Interfaces, M. L. Schlossman, A. M. Tikhonov, M. Li, D. M. Mitrinovic, *High Performance Polymers* **12**, 551 (2000).
4. Phase Transition Behavior of Fluorinated Monolayers at the Water-Hexane Interface, A. M. Tikhonov, M. Li, and M. L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B* **105**, 8065 (2001).
5. An x-ray diffuse scattering study of domains in F(FC<sub>2</sub>)<sub>10</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH monolayers at the hexane-water interface, M. Li, A. M. Tikhonov and M. L. Schlossman, *Europhys. Lett.* **58**, 80 (2002).
6. Surfactant and water ordering in tricentanol monolayer at water-hexane interface, A. M. Tikhonov and M. L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B* **107**, 3344 (2003).
7. Monolayer Structure and Molecular Ordering in Alkanol Monolayers at the Water-Hexane Interface, A. M. Tikhonov, S. V. Pingali, and M. L. Schlossman, *J. Chem. Phys.* **120**, 11822 (2004).
8. X-ray Reflectivity and Interfacial Tension Study of the Structure and Phase Behavior of the Interface between Water and Hexane Solutions of H(CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>OH and F(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, S. V. Pingali, T. Takiue, G. Luo, A. M. Tikhonov, M. L. Schlossman, N. Ikeda, and M. Aratono, *J. Phys. Chem. B* **109**, 1210 (2005).
9. X-ray Studies of Surfactant Ordering and Interfacial Phases at the Water–Oil Interface, S. V. Pingali, A. M. Tikhonov, T. Takiue, G. Luo, N. Ikeda, M. Aratono and M. L. Schlossman, *J. Dispersion Science and Technology* **27**, 715 (2006).
10. Water Density in the Electric Double Layer at the Insulator/Electrolyte Solution Interface, A. M. Tikhonov, *J. Phys. Chem. B* **110**, 2746 (2006).

11. X-ray Study of the Electric Double Layer at the n-Hexane/Nanocolloidal Silica Interface, A. M. Tikhonov, J. Chem. Phys. **124**, 164704 (2006).
12. Tail Ordering due to Head Group Hydrogen Bonding Interactions in Surfactant Monolayers at the Water-Oil Interface, A. M. Tikhonov, H. Patel, Sh. Garde and M. L. Schlossman, J. Phys. Chem. B **110**, 19093 (2006).
13. Compact Layer of Alkali Ions at the Surface of Colloidal Silica, A. M. Tikhonov, J. Phys. Chem. C **111**, 930 (2007).
14. Wigner Crystals of Na<sup>+</sup> at the Surface of a Silica Hydrosol, A. M. Tikhonov, J. Chem. Phys. **126**, 171102 (2007).
15. Vaporization and Layering of Alkanols at the Oil/Water Interface, A. M. Tikhonov and M. L. Schlossman, J. Phys.: Condens. Matter. **19**, 375101 (2007).
16. Molecular Ordering and Phase Behavior of Surfactants at Water-Oil Interfaces as Probed by X-ray Surface Scattering, M. L. Schlossman and A. M. Tikhonov, Ann. Rev. Phys. Chem. **59**, 153 (2008).
17. Ion-Size Effect at the Surface of a Silica Hydrosol, A. M. Tikhonov, J. Chem. Phys. **130**, 024512 (2009).

#### **Монографии и главы в монографиях**

18. X-ray scattering studies of long-chain alcohol monolayers at the water-hexane interface, Mark L. Schlossman and Aleksey M. Tikhonov, *Mesoscale Phenomena in Fluid Systems*, Eds. by F. Case and P. Alexandridis (2003).

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] D. H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*; The Royal Society of Chemistry: London, 1988.
- [2] D. M. Small, *The Physical Chemistry of Lipids*, Plenum Press, New York, 1986.
- [3] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd ed. John Wiley & Sons: New York, 1976.
- [4] W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux, eds. *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers*. New York: Springer-Verlag, 1994.
- [5] B. J. Finlayson-Pitts, *Chem. Rev.* **103**, 4801 (2003).
- [6] F. Franks, S. E. Mathias, *Biophysics of Water*; Wiley: Chichester, 1982.
- [7] E. V. Demlov, S. S. Demlov *Phase Transfer Catalysis*, 2nd ed., Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- [8] C. M. Starks, C. L. Liotta, M. Halpern, *Phase Transfer Catalysis*; Chapman & Hall: New York, 1994.
- [9] E. Bitto, M. Li, A.M. Tikhonov, M. L. Schlossman, and W. Cho, *Biochemistry* **39**, 13469 (2000).
- [10] G. Gouy, *J. Phys.*, **9**, 457 (1910).
- [11] D.L. Chapman, *Phil. Mag.*, **25**, 475 (1913).
- [13] E.J.W. Verwey, and K.F. Nielsen, *Phil. Mag.*, **28**, 435 (1935).
- [14] A. G. Volkov, D. W. Dreamer, D. L. Tanelli, and V. S. Markin, *Progress in Surface Science* **53**, 1 (1996); A. G. Volkov, D. W. Dreamer, D. L. Tanelli, and V. S. Markin, *Liquid Interfaces in Chemistry and Biology*, John Wiley & Sons, Inc, New York (1998).
- [15] K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C. Helm, P. Tippman-Krayer, and H. Möhwald, *J. Phys. Chem.* **93**, 3200 (1989).
- [16] M. J. Bedzyk, G. M. Bommarito, M. Caffrey, and T. L. Penner, *Science* **248**, 52 (1990).
- [17] V. M. Kaganer, H. Möhwald, and P. Dutta, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 779 (1999).
- [18] J. Daillant and M. Alba, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 1725 (2000).
- [19] D. Vaknin, P. Krüger, and M. Lösche, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 178102 (2003).
- [20] K. Besteman, M. A. G. Zevenbergen, H. A. Heering, and S. G. Lemay, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 170802 (2004).
- [21] W. Bu, D. Vaknin and A. Travesset, *Phys. Rev. E* **72**, 060501R (2005).
- [22] C. Park, P. A. Fenter, N. C. Sturchio, and J. R. Regalbutto, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 076104 (2005).
- [23] G. Luo, S. Malkova, J. Yoon, D. G. Schultz, B. Lin, M. Meron, I. Benjamin, P. Vanysek, and M. L. Schlossman, *Science* **311**, 216 (2006).
- [24] E. Sloutskin, J. Baumert, B. M. Ocko, I. Kuzmenko, A. Checco, L. Tamam, E. Ofer, T. Gog, and M. Deutsch, *J. Chem. Phys.* **126**, 054704 (2007).
- [25] M. L. Schlossman, D. Synal, Y. Guan, M. Meron, G. Shea-McCarthy, Z. Huang, A. Acero, S. M. Williams, S. A. Rice, P. J. Viccaro, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 4372 (1997).
- [26] F.P. Buff, R.A. Lovett, F.H. Stillinger, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 621 (1965).
- [27] J.T. Davies, E.K. Rideal, *Interfacial Phenomena*. New York: Academic (1963).
- [28] V. I. Marchenko, *JETP* **63**, 1315 (1986).
- [29] Yu. I. Kharkats, J. Ulstrup, *J. Electroanal. Chem.* **308**, 17 (1991).
- [30] J. Ulstrup, Yu. I. Kharkats, *Russ. J. Electrochem.* **29**, 299 (1993).