

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 ~ 0.5 нм до ~ 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 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 NaOH , либо обогащен смесью NaOH и 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, Заключение 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 σ , который является шириной интерфейса (среднеквадратичное отклонение положения границы от $z = 0$). Однако, полученная в эксперименте, величина σ сильно отличается от предсказания стандартной теории капиллярных волн [26].

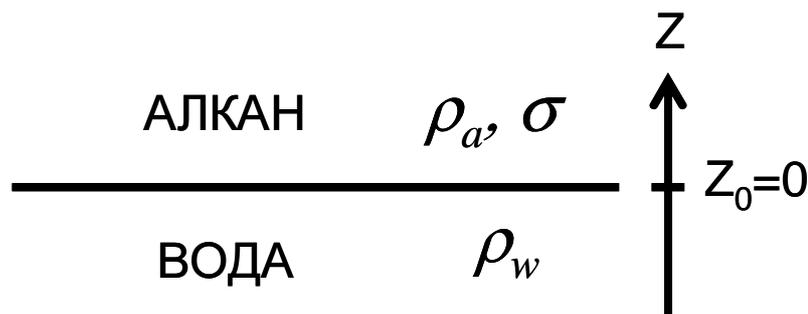


Рис. 1. Коэффициент отражения границы алкан (насыщенный углеводород или C_mH_{2m+2}) – вода описывается моделью с единственным параметром σ . ρ_a – плотность насыщенного углеводорода, ρ_w – плотность воды

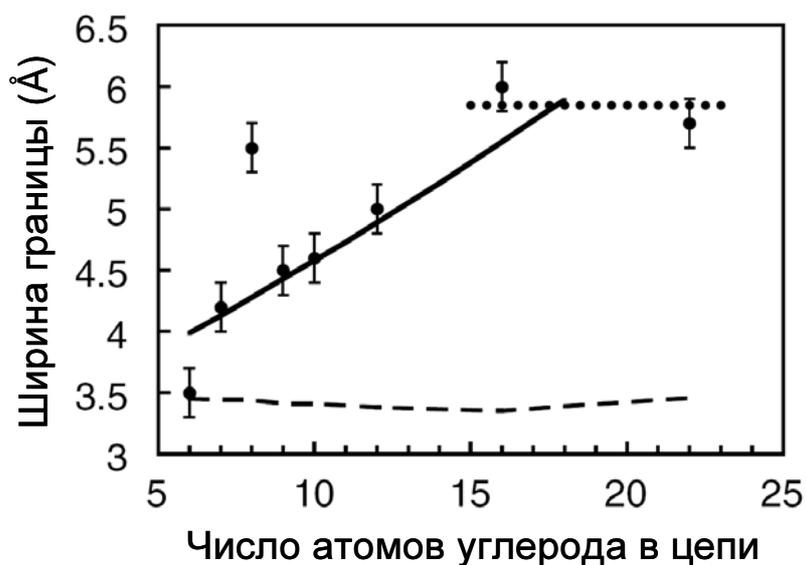


Рис. 2. Ширина границы алкан – вода, определённая в эксперименте, как функция числа атомов в углеводородной цепи алкана (точки). Погрешности в определении σ обусловлены систематическими и статистическими ошибками. Штриховая линия соответствует предсказанию теории капиллярных волн. Сплошная линия соответствует 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.

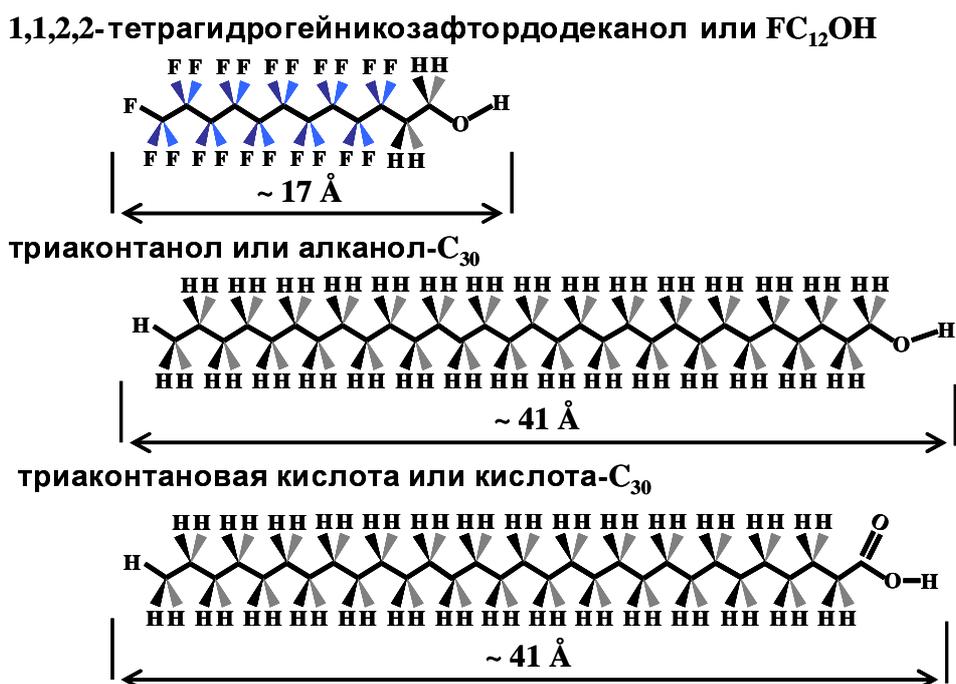


Рис. 3. Строение молекул 1,1,2,2-тетрагидрогейникозадодеканола, триаконтанола и триактановой кислоты. Основное различие углеводородных от фторуглеродных цепных молекул заключается в их гибкости. Первые при комнатной температуре можно рассматривать как абсолютно жесткие стержни, а последние подвержены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

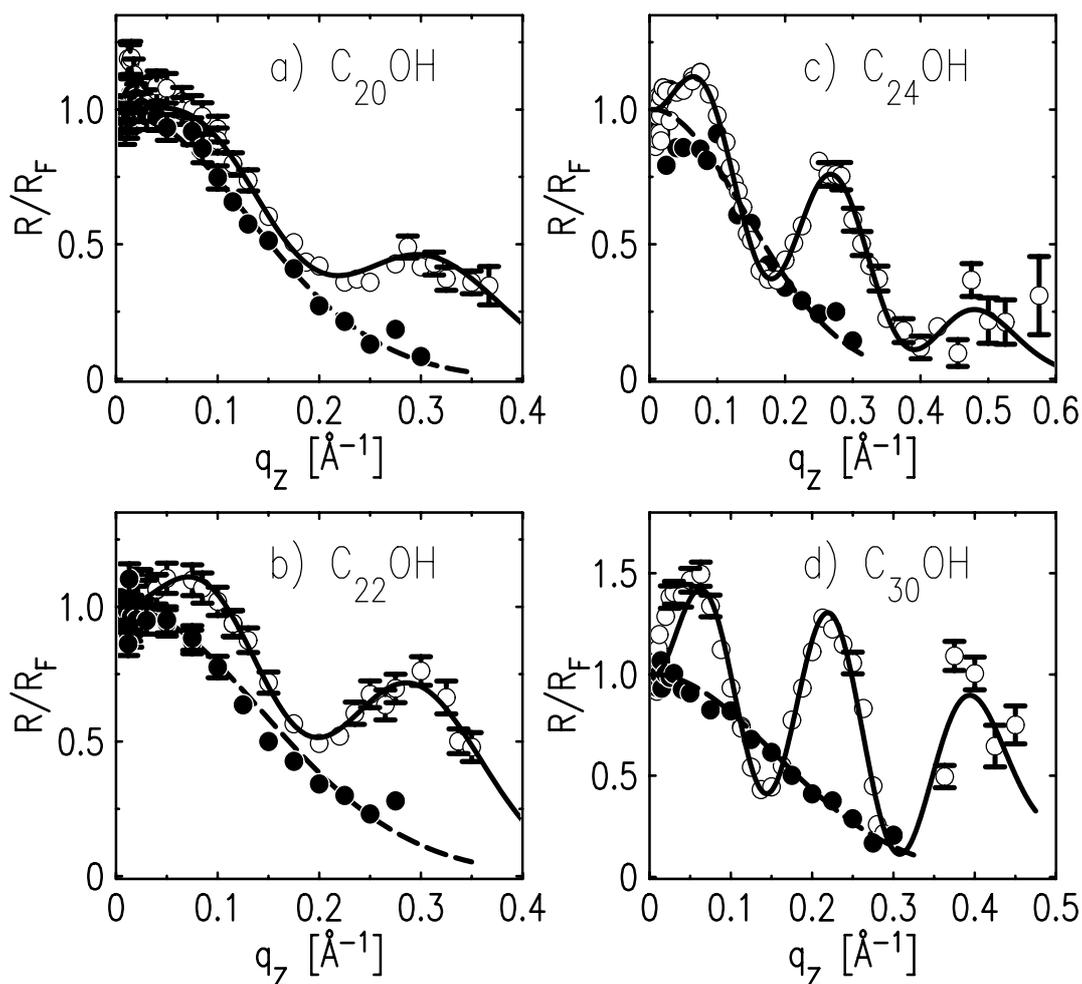


Рис. 4. Зависимость коэффициента отражения, нормированного на функцию Френеля, от q_z для границы н-гексан – вода: а) раствор алканола- C_{20} . Светлые кружки – низкотемпературная фаза ($T=19.4$ °C), тёмные кружки - высокотемпературная фаза ($T=45.4$ °C). Сплошная линия – двухслойная модель монослоя; 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.

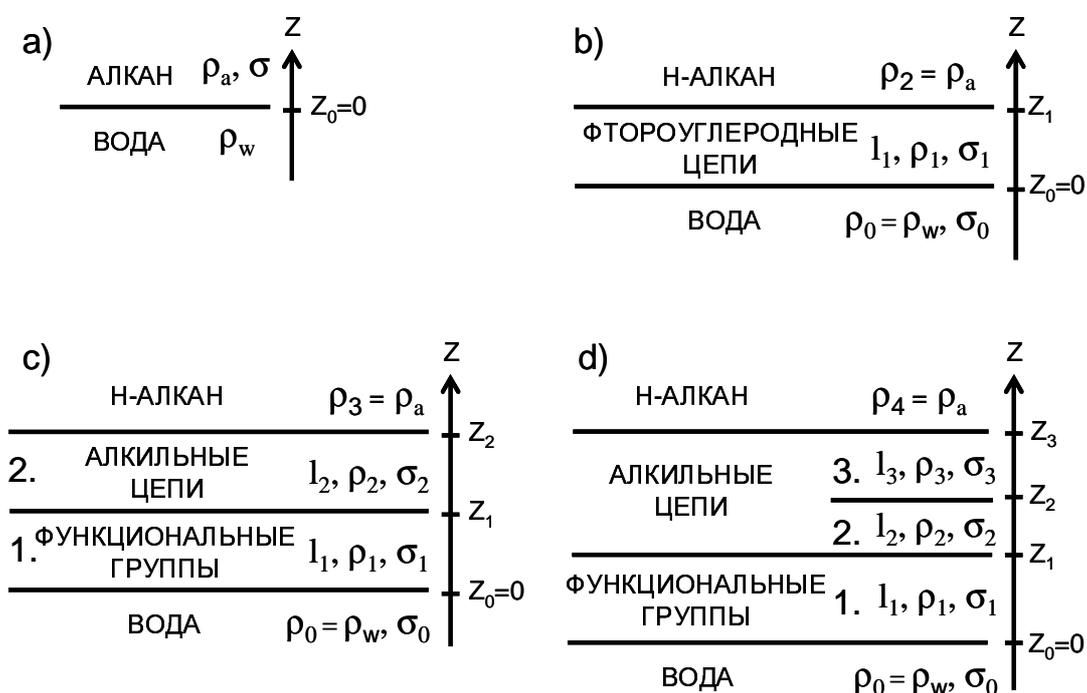


Рис. 5. Модели адсорбированных монослоёв: а) модель высокотемпературной фазы; б) однослойная модель $FC_{10}OH$ и $FC_{12}OH$; в) двухслойная модель монослоёв нормальных алканолов и жирных кислот. д) трёхслойная модель монослоёв алканолов $-C_{24}$ и $-C_{30}$

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).

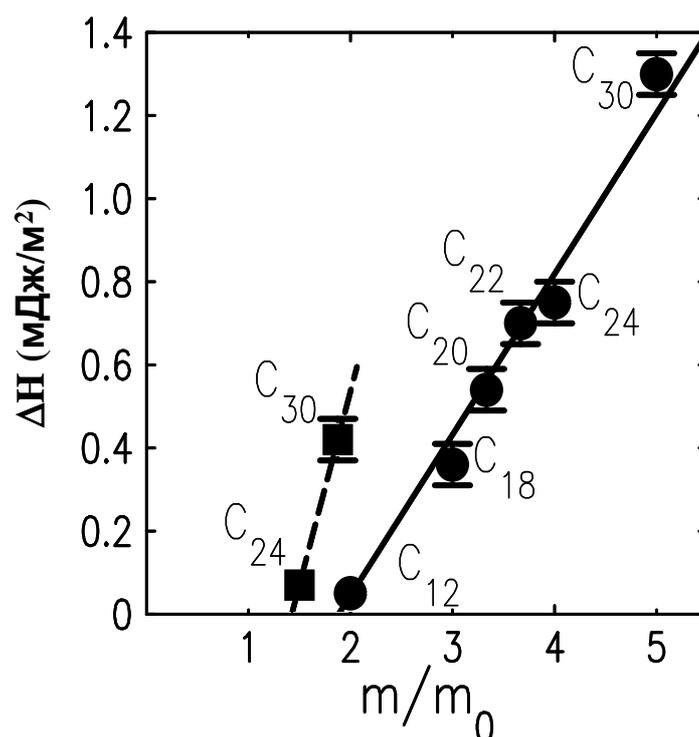


Рис. 6. Изменение энтальпии при фазовом переходе $\Delta H = T_c \Delta S$ для растворов алканолов в н-гексане (кружки) и в н-гексадекане (квадраты) как функция m/m_0 , где m – число атомов углерода в алканоле (метки у точек), а m_0 – число атомов углерода в алкане. Изменение энтропии ΔS в T_c определено 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 η и ν – положительные феноменологические константы, связанные с неопределёнными константами теории.

Параметры теории η , ν и $C(T_c)$ можно оценить из температурной зависимости коэффициента отражения $R(T)$ (см. рис. 7). Для систем FC₁₀ОН, FC₁₂ОН, алканол-С₂₄ и -С₃₀ диапазон температур, в котором $C(T)$ изменяется от 1 до 0, составляет от ~ 2 °С до >10 °С, что согласуется с теоретической моделью критического кроссовера Марченко. Для систем с алканолом-С₂₀ и -С₂₂ 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).

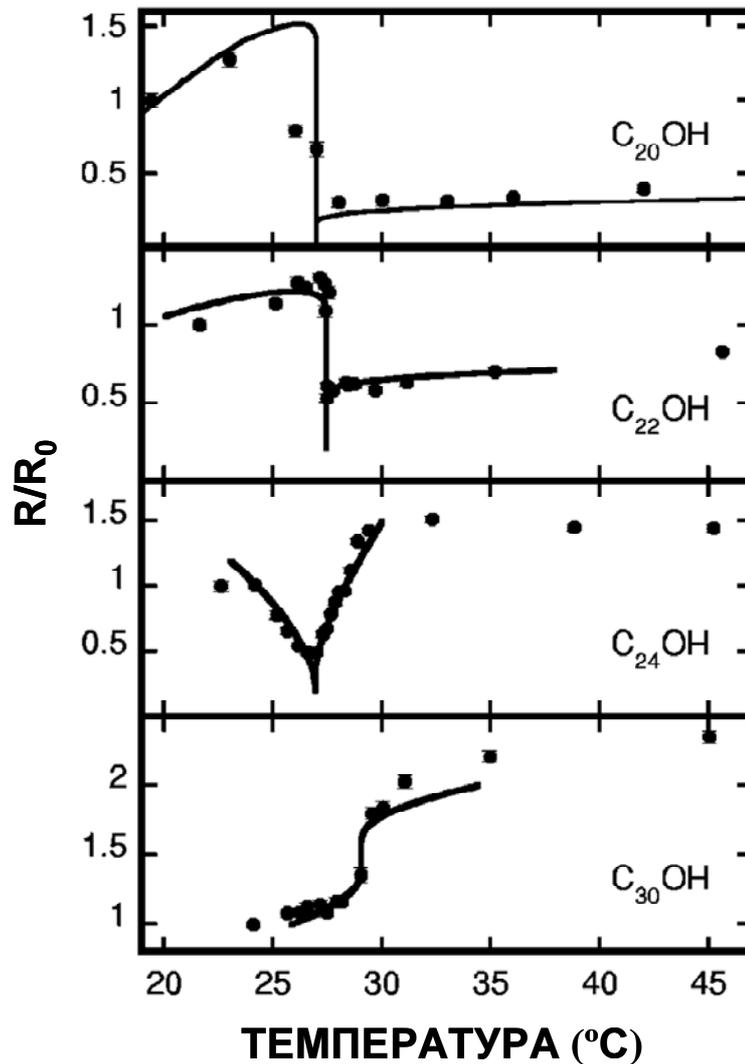


Рис. 7. Коэффициент отражения R (чёрные кружки), как функция температуры и $q_z = \text{const}$ (0.275 \AA^{-1} для алканола- C_{20} ; 0.2 \AA^{-1} для алканола- C_{22} ; 0.175 \AA^{-1} для алканола- C_{24} ; 0.15 \AA^{-1} для алканола- C_{30}). R нормирован на R_0 - величина коэффициента отражения при 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)	ν	η	$C(T_c)$
C ₂₀ ОН	27.0 ±0.2	0.20±0.09	0.63±0.08	0.54±0.02
C ₂₂ ОН	27.4±0.1	0.17±0.02	0.55±0.25	0.5±0.1
C ₂₄ ОН	26.8±0.2	1.3±0.1	3.8±0.3	0.52±0.05
C ₃₀ ОН	29.0±0.5	1.5±0.5	4(+6/-2)	0.60±0.05
FC ₁₀ ОН	27.4±0.2	1.0±0.1	1.6±0.2	0.60±0.02
FC ₁₂ 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 ΔH для алканолов-C₂₄ и -C₃₀ (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-C₁₂, для которой ΔH имеет наименьшее значение. Возможно, число слоёв возрастёт для системы с меньшим ΔH . 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) SiO₂ (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⁺, 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⁺ в первом слое составляет ~ 4×10¹⁸ м⁻².

Градиент поверхностного потенциала в этой системе возникает благодаря разнице в потенциалах сил электрического изображения для катионов Na⁺ 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⁺, Cu²⁺, Al³⁺).

Таблица 2. Параметры гидрозолей аморфного кремнезёма Ludox

гидрозоль	$D(\text{Å})$	ζ (г/см ³)	m_b (%)	m_{Na} (%)	c_b (см ⁻³)	pH	ρ_b	α_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, ζ – удельная плотность раствора, m_b – массовая доля SiO₂ в растворе, m_{Na} – массовая доля натрия в растворе, c_b – объёмная концентрация частиц в растворе, ρ_b – электронная плотность гидрозоля, нормированная на плотность воды $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{Å}^3$, α_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 ρ_j . Параметры σ_j задают ширину интерфейсов между слоями электронной плотности

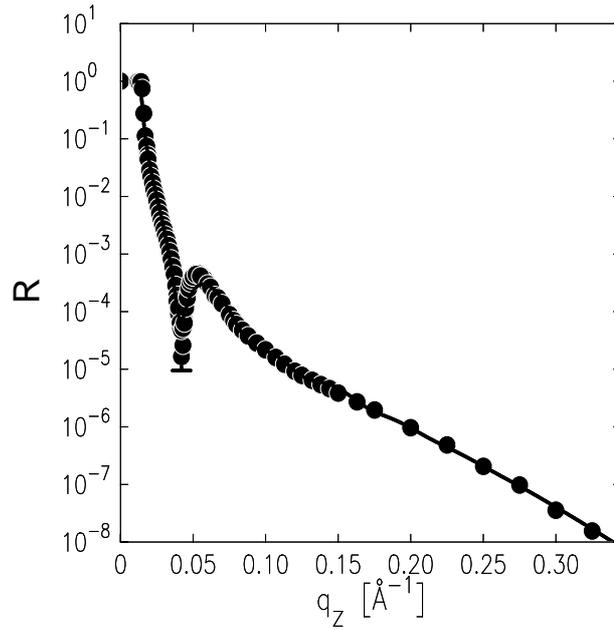


Рис. 9. Коэффициент отражения границы н-гексан – кремнезёмный гидрозоль. Диаметр коллоидных частиц в растворе $\sim 70 \text{ \AA}$. Критический угол для интерфейса $\alpha_c \approx 0.056^\circ$. Сплошная линия соответствует трёхслойной модели

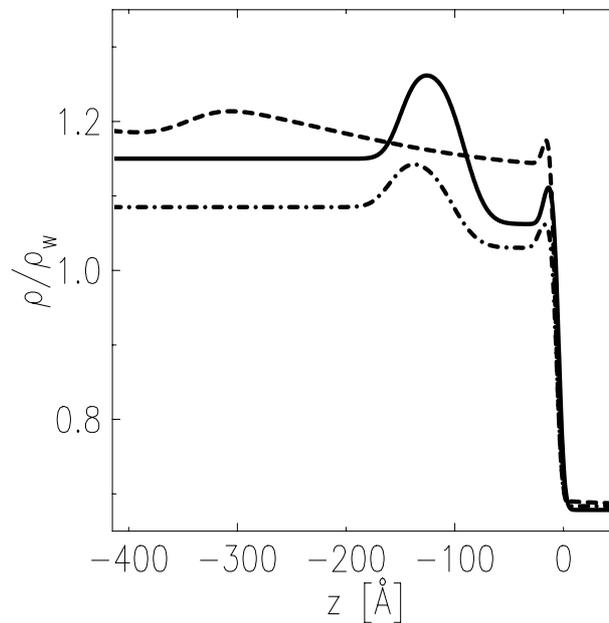


Рис. 10. Модельный профиль электронной плотности поперёк границы н-гексан - гидрозоль (усреднённый) в трёхслойной модели, нормированный на плотность воды $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, для растворов частиц диаметром $\sim 50 \text{ \AA}$ (штрих-пунктирная линия), $\sim 70 \text{ \AA}$ (сплошная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

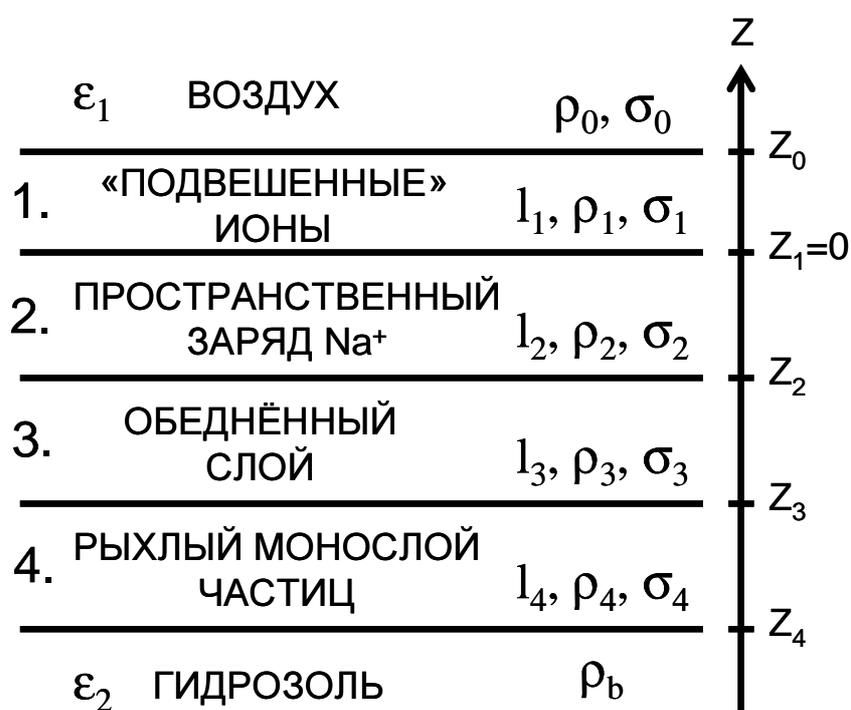


Рис. 11. Четырёхслойная модель поперечного строения переходного слоя на границе воздух – кремнезёмный гидрозоль. l_i – толщина i -го слоя с электронной плотностью ρ_i . σ_i – среднеквадратичное отклонение положения i -й границы от номинального положения z_i . Ионы щелочных металлов с поверхностной концентрацией $\sim 10^{19} \text{ м}^{-2}$ располагаются в двух слоях: слой $\sim 6 \text{ \AA}$ подвешенных ионов с низкой плотностью (слой 1) и слой $\sim 13 \text{ \AA}$ гидратированных ионов 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 ρ_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	$f_w(\%)$	$\zeta(\text{г/см}^3)$	ρ_b/ρ_w	$c_{\text{Na}}^+(\text{моль/л})$	$c_{\text{Cs}}^+(\text{моль/л})$
50	$\sim 2 \times 10^{23}$	12.2	85	1.12	1.17 ± 0.01	~ 0.1	~ 0.5
70	$\sim 2 \times 10^{23}$	11.6	70	1.20	1.18 ± 0.01	~ 0.2	~ 0.2
220	$\sim 1 \times 10^{22}$	11	60	~ 1.3	1.22 ± 0.01	~ 0.05	~ 0.1

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

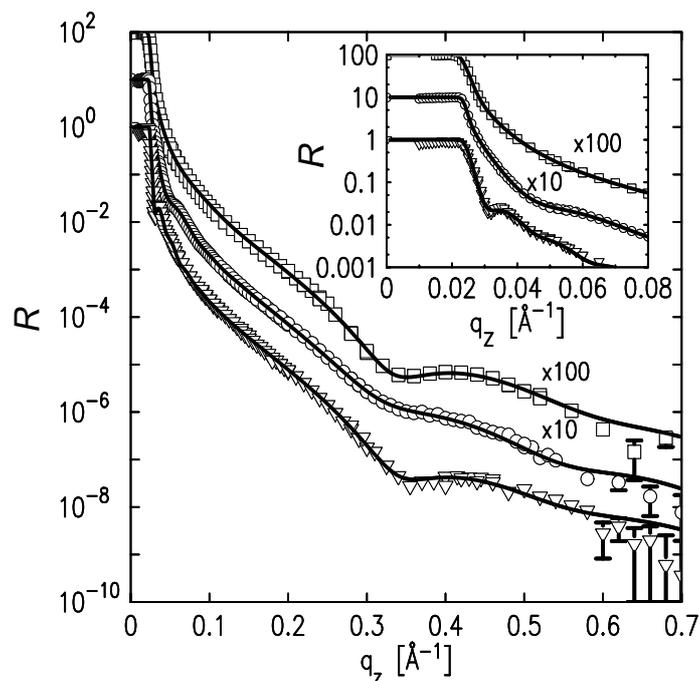


Рис. 12. Коэффициент отражения как функция переноса волнового вектора перпендикулярно поверхности гидрозоля, обогащенного цезием: квадраты – данные для раствора частиц диаметром ~ 5 нм; светлые кружки – данные для раствора частиц диаметром ~ 7 нм; треугольники – данные для раствора частиц диаметром ~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

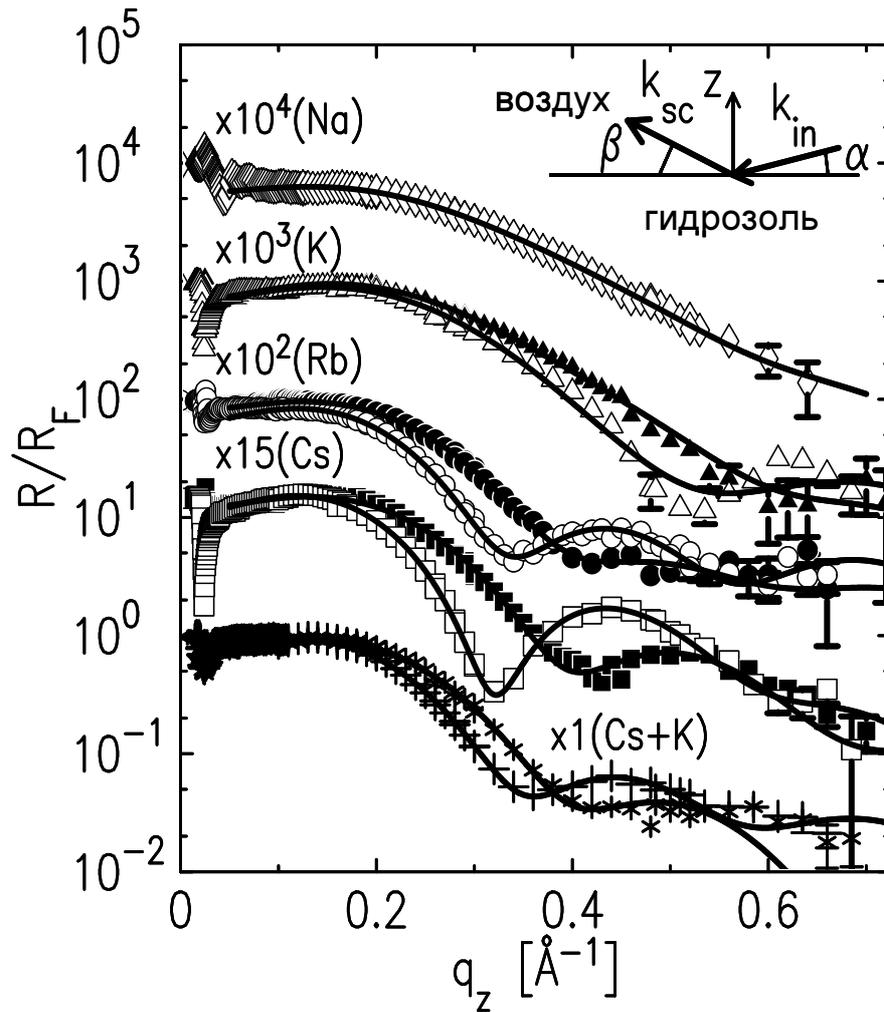


Рис. 13. Зависимость коэффициента отражения, нормированного на функцию Френеля, от q_z для поверхности гидрозолей с частицами 22 нм: ромбы – золь, стабилизированный NaOH с $c_{\text{Na}}^+ \approx 0.1$ моль/л; треугольники – золь, обогащённый калием с $c_{\text{K}}^+ \approx 0.8$ моль/л и $c_{\text{Na}}^+ \approx 0.06$ 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, $\Delta\phi \sim 0.8^\circ$

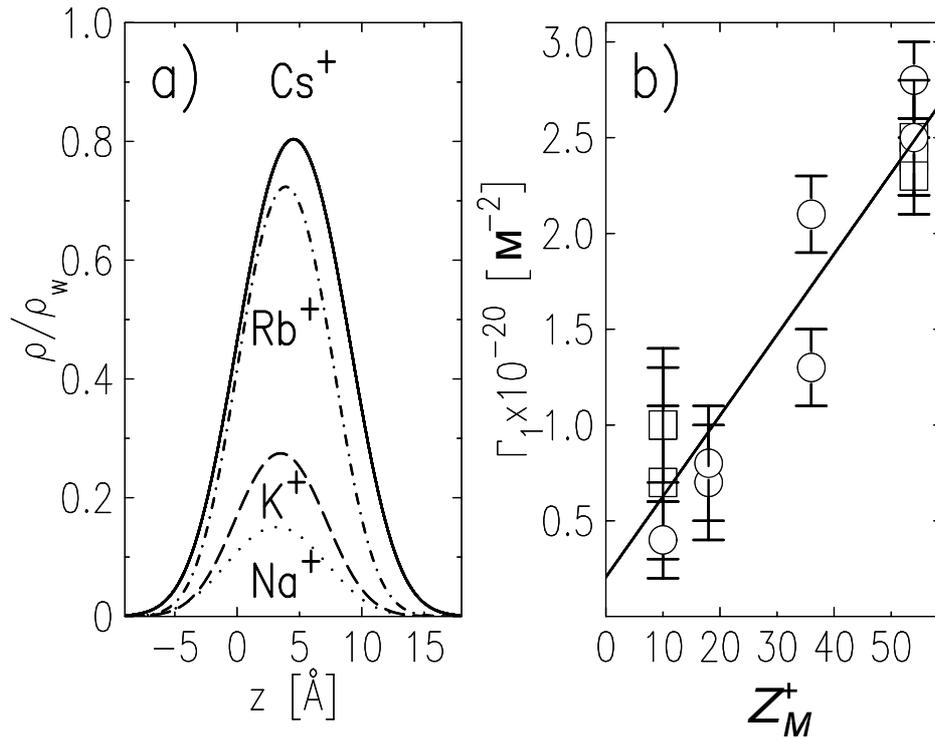


Рис. 14. а) Модельное распределение $\rho_1(z)$ электронной плотности в слое 1, нормированное к плотности воды. б) Интегральная плотность слоя 1 как функция числа электронов в ионах щелочных металлов, $Z_{\text{Cs}}^+ = 54$, $Z_{\text{Rb}}^+ = 36$, $Z_{\text{K}}^+ = 18$ и $Z_{\text{Na}}^+ = 10$ – число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

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 σ нельзя объяснить в рамках стандартной теории капиллярных волн. В гибридной модели, $\sigma^2 = \sigma_{int}^2 + \sigma_{cap}^2$, собственная ширина σ_{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, ΔH , 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 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 (Na^+ , K^+ , Rb^+ , и 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 4×10^{18} – 7×10^{18} м⁻². 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 ~ 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(FC₂)₁₀(CH₂)₂OH 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(CH₂)₂₀OH and F(CF₂)₈(CH₂)₂OH, 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⁺ 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).