

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ  
имени П.Л. КАПИЦЫ РАН

---

*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**

**ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук**

**МОСКВА – 2010**

# Содержание

<b>Введение</b> .....	4
<b>Глава 1. Теория</b> .....	9
1.1. Коэффициент преломления вещества в рентгеновском диапазоне.....	9
1.2. Кинематика рассеяния на поверхности жидкости.....	10
1.3. Критический угол границы жидкость-жидкость.....	12
1.4. Коэффициенты Френеля для шероховатых поверхностей.....	14
1.5. Метод рефлектометрии.....	16
1.6. Метод незеркального рассеяния.....	19
1.7. Метод скользящей дифракции.....	22
<b>Глава 2. Методика эксперимента</b> .....	24
2.1. Универсальный спектрометр для исследования поверхности жидкости.....	24
2.2. Методика измерений.....	26
2.3. Ячейки для исследования поверхности жидкости.....	28
2.4. Термостат для исследования поверхности жидкости.....	31
2.5. Измерения поверхностного натяжения.....	33
<b>Глава 3. Ширина границы алкан – вода</b> .....	35
3.1. Очистка углеводородных жидкостей.....	35
3.2. Коэффициент отражения границы алкан – вода.....	37
3.3. Анализ данных.....	41
3.4. Обсуждение.....	42
<b>Глава 4. Критическое поведение монослоёв липидов на границе алкан – вода</b> .....	44
4.1. Растворы поверхностно-активных веществ в алканах.....	44
4.2. Энтальпия фазового перехода на границе алкан – вода.....	47
4.3. Коэффициент отражения и модели поверхностных фаз.....	53
4.3.1. Низкотемпературная фаза адсорбированного слоя алканола- $C_{12}$ на границе н-гексан – вода.....	56
4.3.2. Низкотемпературная фаза монослоёв алканолов- $C_{20}$ , - $C_{22}$ , - $C_{24}$ , - $C_{30}$ на границе н-гексан - вода.....	59
4.3.3. Низкотемпературная фаза монослоёв алканолов- $C_{24}$ , - $C_{30}$ на границе н-гексадекан – вода.....	62
4.3.4. Низкотемпературная фаза монослоёв $FC_{10}OH$ и $FC_{12}OH$ на границе н-гексан – вода.....	65
4.3.5. Высокотемпературная фаза алканольных монослоёв.....	65
4.3.6. Фазы монослоёв кислот- $C_{18}$ , - $C_{20}$ , - $C_{30}$ на границе н-гексан – вода.....	67
4.4. Диффузное рассеяние в окрестности $T_c$ .....	71
4.5. Температурная зависимость коэффициента отражения.....	74
4.6. Критические параметры монослоёв при фазовом переходе Марченко.....	79
4.7. Обсуждение.....	83

<b>Глава 5.</b>	<b>Переходный слой на границе н-гексан – кремнезёмный гидрозоль...</b>	<b>87</b>
5.1.	Монодисперсные кремнезёмные гидрозоли Ludox.....	89
5.2.	Коэффициент отражения границы н-гексан – гидрозоль.....	91
5.3.	Модели границы н-гексан – гидрозоль.....	95
5.4.	Скользящее малоугловое рассеяние.....	102
5.5.	Поверхностная плотность ионов и наночастиц.....	104
5.6.	Электрический двойной слой на границе н-гексан – гидрозоль.....	106
5.7.	Плотность воды в электрическом двойном слое.....	108
5.8.	Обсуждение.....	110
<b>Глава 6.</b>	<b>Переходный слой на границе воздух – кремнезёмный гидрозоль.....</b>	<b>112</b>
6.1.	Одноионная электростатическая свободная энергия Харкаца-Улstrupа .....	114
6.2.	Монодисперсные кремнезёмные золи Ludox, обогащенные $K^+$ , $Rb^+$ и $Cs^+$ .....	117
6.3.	Коэффициент отражения границы воздух – гидрозоль.....	119
6.4.	Модели мультислоя.....	123
6.5.	Первое борновское приближение.....	126
6.6.	Влияние размера иона на адсорбцию в переходном слое.....	128
6.7.	Скользящая дифракция.....	137
6.8.	Кристаллизация ионов $Na^+$ на поверхности гидрозоля.....	142
6.9.	Обсуждение.....	144
<b>Заключение</b> .....		<b>146</b>
<b>Литература</b> .....		<b>151</b>

## Введение

Многие явления, происходящие на межфазной 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, 11]. Электрические, термодинамические и другие характеристики этого слоя обусловлены расслоением в нём компонентов жидких фаз, ионизацией и адсорбцией полярных молекул. Обычно на границе соприкосновения жидкость – жидкость его ширина составляет от  $\sim 0.5$  до  $\sim 100$  нм, и предсказать из общих соображений организацию молекул в этих естественных наноструктурах, как правило, невозможно. Экспериментальное определение строения переходного слоя на молекулярном уровне является одной из важнейших проблем в области поверхностных явлений.

Исторически представление о строении поверхности жидкости (например, поверхности электрод – раствор электролита) формировалось на измерениях макроскопических равновесных характеристик «поверхностного электрического

двойного слоя», таких, как поверхностное натяжение или его электрическая ёмкость [2]. Начиная с трудов Гоя и Чепмана, строение поверхности раствора электролита, а позже границы жидкость – жидкость принято описывать с помощью ионных концентраций, распределения электрического потенциала и ёмкости двойного слоя, которые являются решениями уравнения Больцмана-Пуассона, зависящими от граничных условий и конкретных параметров системы [11-14]. Обзор [14] детально отражает все исторические этапы развития теории электрического двойного слоя.

Значительный прогресс в экспериментальных методах исследования поверхности произошёл с появлением 2-го поколения синхротронов. Пионерами в использовании рассеяния синхротронного излучения рентгеновского диапазона для изучения строения поверхности жидких кристаллов, ориентированной силой гравитации, являются Альс-Нильсен с соавторами [15]. Относительно недавно появилось несколько новых экспериментальных методик: нейтронная рефлектометрия [16-17], эллипсометрия [18], спектроскопия поверхности [19]. Однако данные этих экспериментов, как правило, не позволяют достичь необходимого пространственного разрешения для точного определения структуры поверхности или они не содержат существенной микроскопической информации о ней. Более того, возникают огромные трудности при адаптации подобных методик для изучения скрытых поверхностей, одной из которых является граница масло – вода. Например, реально достижимое пространственное разрешение в нейтронном эксперименте для интерфейса н-гексан – вода составляет  $> 10$  нм, что на порядок-два хуже, чем в синхротронном эксперименте [20].

На данный момент рассеяние синхротронного излучения 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 [21-31]. При определенных условиях измерение коэффициента отражения позволяет описать поперечную структуру поверхности жидкости с атомным разрешением [32, 33]. Внутриплоскостное строение поверхности жидкости можно исследовать с тем же разрешением методом скользящей дифракции [34-36]. Десятилетиями вычисления молекулярной динамики с атомным разрешением интенсивно используются для изучения молекулярной структуры и ионных эффектов на поверхности жидкости [37-40]. Таким образом, данные экспериментов по рассеянию синхротронного излучения

предоставляют базис для проверки теоретических моделей. Например, в [29] показано, что распределение больших органических ионов, установленное из измерения коэффициента отражения границы жидкость – жидкость, описывается обобщенными уравнениями Больцмана-Пуассона без каких-либо подгоночных параметров.

В настоящее время существует большое количество синхротронных исследований поверхности воздух – жидкость. Например, только в обзоре [23] упоминается более двухсот работ. Один из принципиальных вопросов, широко обсуждаемых в литературе, – это наличие кристаллического упорядочения поверхности жидкости. Обычно рассматривается три микроскопических механизма появления дальнего порядка на поверхности.

1. В однокомпонентных системах спонтанная поляризация поверхности у некоторых жидкостей, состоящих из полярных или неполярных органических молекул, может привести к её кристаллизации, при температуре на несколько градусов выше температуры кристаллизации объёма (явление «surface freezing») [41-43].

2. Монослой адсорбированных молекул на поверхности жидкости часто можно рассматривать как квазидвумерную термодинамическую систему. Например, ленгмюровские монослои жирных кислот на поверхности воды имеют сложную фазовую диаграмму, которая описывается двумя термодинамическими параметрами – температурой  $T$  и двумерным давлением  $\Pi$  [23]. В широком диапазоне поверхностных концентраций адсорбированные молекулы на поверхности воды находятся в одной из нескольких твердых фаз монослоя, симметрия которых описывается простыми кристаллографическими точечными группами  $C_n$  и  $C_{nv}$ .

3. Когда плотность адсорбированных ионов на поверхности жидкости достигает бьерумской плотности, при которой средняя энергия парного электростатического взаимодействия сравнивается с тепловой энергией, ионы могут перейти в двумерную конденсированную фазу и даже закристаллизоваться [44, 45]. Последнее явление аналогично вигнеровской кристаллизации классических электронов на поверхности жидкого гелия [46-48].

В диссертации впервые систематически исследовано молекулярное строение и фазовые переходы в адсорбированных монослоях простейших липидов (алканолов и одноосновных карбоновых кислот) на границе алкан – вода. В ней также представлены результаты систематического исследования планарных границ воздух (н-гексан) – гидрозоль аморфных наночастиц диоксида кремния. 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. Более того, подавляющее число исследований по этой тематике посвящено изучению структур объёмных материалов, где внутренние границы жидкость – жидкость образованы за счет микроскопического фазового разделения подобно тому, как это происходит в эмульсиях [1, 4]. Уникальность этой работы заключается в том, что в ней изучены структуры и свойства непосредственно межфазных границ.

Материал диссертации распределён по шести главам. В первой главе рассмотрены теоретические основы и методы интерпретации экспериментальных данных по рассеянию синхротронного излучения на поверхности жидкости. В ней описаны основные методики исследования внутривоскостного 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.) [49].

Третья глава диссертации посвящена описанию исследований макроскопически плоской границы двух объёмных жидких фаз алкан – вода. 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.

Четвертая глава посвящается описанию исследований, в которых изучались молекулярное упорядочение и фазовые переходы в электрическом двойном слое адсорбированных на границе масло – вода молекул простейших липидов. Данная глава исследует роль гибкости углеродных цепей и взаимодействий функциональных групп на упорядочение длинноцепочечных молекул нормальных спиртов (алканолов) и карбоновых (жирных) кислот. Оказалось, что поверхностно-активные вещества с небольшими отличиями в строении упорядочиваются на поверхности по-разному. Строение монослоёв в плоскости интерфейса может быть как однородным, так и пространственно неоднородным. В этой главе произведена оценка параметров феноменологической теории Марченко фазового перехода на границе жидкость – жидкость [50]. И, наконец, изменяя длину молекул поверхностно-активного вещества,

можно кардинально изменить характер фазового перехода, что приводит к формированию многослойных структур на интерфейсе.

В пятой главе диссертации представлены результаты исследования поперечного строения макроскопически плоской границы н-гексан – монодисперсный водный раствор аморфных наночастиц (диаметром 5 – 12 нм) диоксида кремния. Анализ данных рефлектометрии и скользящей малоугловой дифракции свидетельствует о расслоении гидрозоля в переходном слое. Градиент поверхностного потенциала в этой системе возникает благодаря разнице потенциалов сил электрического изображения для катионов  $\text{Na}^+$  и отрицательно заряженных наночастиц (макроионов). Уникальность электрического двойного слоя на границе н-гексан – гидрозоль состоит в том, что он на порядок шире слоев, обычно обсуждаемых в литературе. В этой главе приведены результаты исследования плотности «поверхностной воды» в электрическом поле  $E \approx 10^9$  В/м.

В шестой главе представлены результаты систематического исследования макроскопически плоских границ воздух – концентрированный коллоидный раствор кремнезёмных частиц (диаметром 5, 7, и 22 нм), который стабилизирован NaOH либо обогащен смесью NaOH и MOH ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{и Cs}$ ) с концентрацией металлических ионов в объёме 0.1 - 0.7 моль/л. Экспериментальные данные находятся в согласии с предсказаниями теории Харкаца-Улstrup о влиянии размера иона на его электростатическую энергию на плоской границе двух диэлектрических сред [51, 52]. В этой главе приводятся результаты исследования пространственных корреляций между ионами  $\text{Na}^+$  в однокомпонентной "классической плазме", адсорбированной с бьерумской плотностью на поверхности гидрозоля.

В Заключении кратко сформулированы основные результаты исследований.



# Глава 1. Теория

## 1.1. Коэффициент преломления вещества в рентгеновском диапазоне

Многочисленные дифракционные данные показывают, что оптические свойства материалов для фотонов с энергией более  $\sim 30$  эВ могут быть описаны комплексной величиной коэффициента преломления

$$n = 1 - \delta + i\nu, \quad (1.1)$$

где  $\delta$  - декремент преломления (дисперсия) и  $\nu$  - коэффициент ослабления, которые можно связать с амплитудами рассеяния отдельных атомов. Таким образом, для рентгеновских лучей, в отличие от обычной оптики, коэффициент преломления среды  $n < 1$  [53].

Когда резонансными (неупругими) процессами взаимодействия излучения с веществом можно пренебречь, зависимости действительной и мнимой частей коэффициента преломления от длины волны  $\lambda$  имеют следующий вид:

$$\delta \approx \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_b, \quad (1.2)$$

$$\nu \approx \frac{\lambda}{4\pi} \mu_l,$$

где  $r_e = 2.814 \times 10^{-5}$  Å – классический радиус электрона (томсоновская длина рассеяния),  $\rho_b$  – средняя плотность электронов в веществе,  $\mu_l$  – линейный коэффициент ослабления – величина, обратная глубине проникновения,  $\mu_l$  связан с массовым коэффициентом ослабления  $\mu$  соотношением  $\mu_l = \mu \zeta$ , где  $\zeta$  – удельная плотность материала. Для композитных материалов массовый коэффициент ослабления вычисляется по следующей формуле:

$$\mu = \frac{N_A}{M} \sum_i x_i \sigma_{ai}, \quad (1.3)$$

где  $N_A$  - число Авогадро,  $M$  - молекулярный вес соединения, содержащего  $x_i$  атомов  $i$ -го элемента,  $\sigma_{ai}$  - полное атомное сечение поглощения для  $i$ -го элемента.

Фотоны с длиной волны  $\lambda = 0.825$  Å (энергия 15 кэВ) глубоко проникают в объём углеводородных жидкостей ( $\mu_l^{-1} \sim 2$  см), что делает возможным исследование скрытых межфазных границ, например, жидкий алкан – вода. В таблице 1.1 приведены

оптические параметры жидкостей, изучавшихся в данной диссертации. Для них  $\delta \sim 10^{-6}$ , а  $\nu/\delta \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ .

**Таблица 1.1** Оптические параметры жидкостей для фотонов с энергией 15 кэВ ( $\lambda=0.825$  Å) при температуре 298 К по данным [53].

Жидкость	$\zeta$ (г/см <sup>3</sup> )	$\rho_b$ (e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> )	$\delta \times 10^6$	$\nu \times 10^9$
вода (H <sub>2</sub> O)	0.97	0.333	1.02	~2
кремнезёмный гидрозоль*	1.30	~ 0.40	1.2	~3
н-гексан (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )	0.655	0.226	0.689	~0.3
н-гексадекан (C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> )	0.770	0.266	0.811	~0.4
н-докозан (C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> )**	0.794	0.274	0.835	~0.4
толуол (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	0.862	0.281	0.856	~0.5

\* 40% SiO<sub>2</sub> и 60% H<sub>2</sub>O (раствор Ludox TM-40); \*\* данные при 318 К. Температура плавления н-докозана ~ 315 К.

## 1.2. Кинематика рассеяния на поверхности жидкости

Так как поверхность жидкости ориентируется силой гравитации, то естественно описывать кинематику рассеяния в правосторонней системе координат, в которой плоскость  $xu$  совпадает с поверхностью, а ось  $z$  направлена нормально к ней противоположно силе гравитации (см. рис. 1.1). Центр системы координат удобно выбрать в точке падения луча на поверхность,  $O$ ; при этом ось  $y$  перпендикулярна направлению пучка. Пусть  $\mathbf{k}_{in}$  – волновой вектор падающей волны, а  $\mathbf{k}_{sc}$  – волновой вектор волны, рассеянной поверхностью в направлении точки наблюдения. Тогда компоненты вектора переноса импульса  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{sc}$  имеют следующий вид:

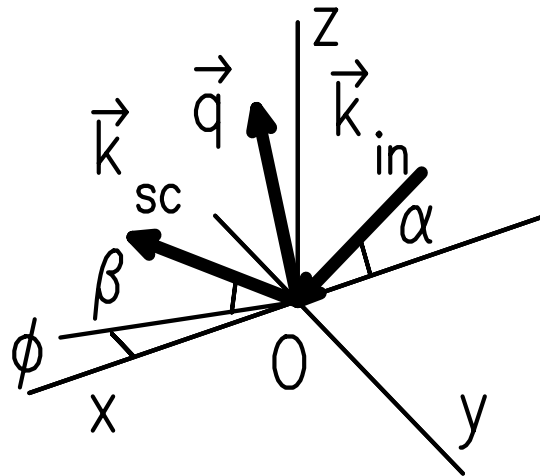
$$\begin{aligned}
 q_x &= \frac{2\pi}{\lambda} \cos \beta \sin \phi; \\
 q_y &= \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \beta \cos \phi - \cos \alpha); \\
 q_z &= \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \alpha + \sin \beta),
 \end{aligned} \tag{1.4}$$

где  $\alpha$  - угол скольжения в плоскости падения  $xz$ ,  $\beta$  - угол в вертикальной плоскости между направлением рассеяния и поверхностью жидкости и, наконец,  $\phi$  - угол в плоскости  $xy$  между направлением падающего луча и направлением рассеяния.

Часто углы  $\alpha$  и  $\beta$  малы, а при малых отклонениях  $\delta\phi$  и  $\delta\beta$  (от условия зеркального отражения  $\alpha = \beta$ ) компоненты вектора переноса волнового импульса,  $\mathbf{q}$ , могут быть записаны в следующем упрощённом виде:

$$\begin{aligned} q_x &\approx \frac{2\pi}{\lambda} \delta\phi; \\ q_y &\approx \frac{2\pi}{\lambda} \alpha\delta\beta; \\ q_z &\approx \frac{2\pi}{\lambda} (\alpha + \beta). \end{aligned} \quad (1.5)$$

Из интенсивности рассеянного поверхностью излучения  $I(\mathbf{q})$  можно извлечь разнообразную информацию о её строении, что используется в трех основных методах: рефлектометрии, незеркальном рассеянии и дифракции скользящего луча.



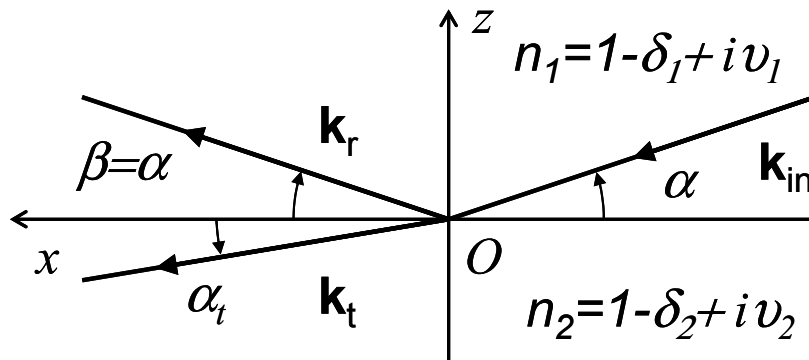
**Рис. 1.1.** Схема кинематики рассеяния на поверхности жидкости. Плоскость  $xy$  совпадает с поверхностью, ось  $y$  перпендикулярна направлению пучка, а ось  $z$  направлена нормально к поверхности противоположно силе гравитации,  $\mathbf{k}_{in}$  – волновой вектор падающей волны, а  $\mathbf{k}_{sc}$  – волновой вектор волны, рассеянной поверхностью в направлении точки наблюдения,  $\mathbf{q}$  – волновой вектор переноса импульса  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{sc}$

### 1.3. Критический угол границы жидкость-жидкость

В идеальном случае, когда плоская электромагнитная волна  $\mathbf{k}_{in}$  падает из сплошной среды 1 на резкую и однородную в плоскости  $xz$  границу со средой 2, то она распадается на отражённую,  $\mathbf{k}_r$ , и преломлённую,  $\mathbf{k}_t$ , волны (рис. 1.2) [54]. Ввиду полной однородности в плоскости  $xz$  следует, что направления распространения всех волн лежат в одной плоскости  $xz$  и все проекции на ось  $x$  равны между собой. Из этого следует закон отражения  $\alpha = \beta$ , а закон преломления для границы записывается в следующем виде:

$$\frac{\cos(\alpha)}{\cos(\alpha_t)} = \frac{1 - \delta_2}{1 - \delta_1}, \quad (1.6)$$

где  $\alpha_t$  - угол между преломлённым лучом и поверхностью. Полагая  $\alpha_t = 0$ , получаем угол полного внутреннего отражения  $\alpha_c \approx \sqrt{2\Delta\delta} = \lambda\sqrt{r_e\Delta\rho_b/\pi}$ , где  $\Delta\delta = \delta_2 - \delta_1$ . Отметим, что  $\alpha_c$  может быть чрезвычайно мал, когда мала разность в электронной плотности сред 1 и 2,  $\Delta\rho_b = \rho_{b2} - \rho_{b1}$ . Так, например, для интерфейса гексадекан – вода  $\alpha_c \approx 0.04^\circ$  ( $\lambda = 0.825 \text{ \AA}$ ).



**Рис. 1.2.** В идеальном случае плоская электромагнитная волна  $\mathbf{k}_{in}$ , падающая из сплошной среды 1 на границу со средой 2, распадается на отражённую,  $\mathbf{k}_r$ , и преломлённую,  $\mathbf{k}_t$ , волны

Рассмотрим далее случай, когда электромагнитная волна поляризована перпендикулярно плоскости падения  $xz$ , что соответствует поляризации синхротронного излучения в эксперименте.

Для идеально гладкой, однородной и резкой границы между двумя сплошными средами (рис. 1.2) амплитуды электрического поля отражённой,  $E_r$ , и преломлённой,  $E_t$ , волн связаны с амплитудой падающей волны  $E_{in}$ , поляризованной перпендикулярно плоскости падения, следующими формулами Френеля:

$$E_r = rE_{in}; \quad E_t = tE_{in}, \quad (1.7)$$

где амплитудные коэффициенты Френеля  $r$  и  $t$  имеют следующий вид:

$$r_F = \frac{k_{in}^z - k_t^z}{k_{in}^z + k_t^z}; \quad t_F = \frac{2k_{in}^z}{k_{in}^z + k_t^z}. \quad (1.8)$$

Коэффициент отражения  $R$  определяется как отношение среднего (по времени) отражённого от поверхности потока энергии к падающему потоку. Зависимость коэффициента отражения от угла скольжения определяется функцией Френеля

$$R_F(\alpha) \equiv |r_F(\alpha)|^2 = \left| \frac{n_1 \sin \alpha - \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \cos^2 \alpha}}{n_1 \sin \alpha + \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \cos^2 \alpha}} \right|^2. \quad (1.9)$$

Пренебрегая поглощением,  $R_F(\alpha) = 1$  при углах  $\alpha \leq \alpha_c$ , а в пределе  $\alpha \gg \alpha_c$  функция Френеля  $R_F(\alpha) \approx (\alpha_c/2\alpha)^4$ . Используя в (1.8) выражения для коэффициентов преломления (1.1) и снова пренебрегая поглощением, получаем

$$R_F(q_z) \approx \frac{\left( q_z - [q_z^2 - q_c^2]^{1/2} \right)^2}{\left( q_z + [q_z^2 - q_c^2]^{1/2} \right)^2}, \quad (1.10)$$

где  $q_c = (4\pi/\lambda)\sin \alpha_c$ .

При  $\alpha < \alpha_c$ , преломленный луч быстро затухает в веществе. Как показывает несложный расчёт [55], глубина проникновения электромагнитной волны в вещество составляет

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\pi\sqrt{2}} \left[ \sqrt{(\alpha^2 - \alpha_c^2)^2 + 4v_2^2} - (\alpha^2 - \alpha_c^2) \right]^{-1/2}, \quad (1.11)$$

где  $v_2 \gg v_1$ . При  $\alpha/\alpha_c \rightarrow 0$  глубина проникновения

$$\Lambda(\alpha) \approx \Lambda_0 \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{\alpha_c^2} \right), \quad (1.12)$$

где  $\Lambda_0 = \lambda / 2\pi\alpha_c = 1 / \sqrt{4\pi\epsilon\Delta\rho_b}$  не зависит от длины волны. Например, для границы алкан – вода  $\Lambda_0 \sim 100 \text{ \AA}$ , то есть очень мала и рассеяние происходит у самой границы. Это свойство используется в методе скользящей дифракции (grazing-incidence diffraction) [34, 35]. Зависимость  $\Lambda(\alpha)$  (1.12) будет использована в главе 5 для изучения методом скользящего малоуглового рассеяния распределения наночастиц у границы гексан – кремнезёмный гидрозоль.

При  $\alpha \gg \alpha_c$  глубина проникновения определяется поглощением

$$\Lambda(\alpha) \approx \frac{\lambda}{2\pi\nu_2} \alpha. \quad (1.13)$$

#### 1.4. Коэффициенты Френеля для шероховатых поверхностей.

На реальных межфазных границах коэффициент преломления меняется постепенно от  $n_1$  до  $n_2$ . В этом случае удобно разбить границу на  $N$  слоёв, считая коэффициент преломления  $\eta_j$  внутри  $j$ -го слоя постоянным, где  $\eta_0 = n_1$ , а  $\eta_{N+1} = n_2$ . Коэффициент отражения от такой границы можно найти, используя формализм Пэрата [56].

Пусть  $X_j$  – отношение амплитуд отраженной,  $R_j$ , и преломлённой,  $T_j$ , волн для  $j$ -го интерфейса мультислоя (рис. 1.3), тогда

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = \exp(-2ik_{z,j}z_j) \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1} \exp(2ik_{z,j+1}z_j)}{1 + r_{j,j+1}X_{j+1} \exp(2ik_{z,j+1}z_j)}, \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad (1.14)$$

где  $k_{z,j} = k_z(\eta_j^2 - n_1^2 \cos^2 \alpha)$  –  $z$ -компонента волнового вектора в  $j$ -м слое, а коэффициент отражения Френеля

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}}. \quad (1.15)$$

Толщина нижней фазы намного превышает глубину проникновения излучения, поэтому  $R_{N+1} = X_{N+1} = 0$ . Этот факт используется в качестве начального условия рекуррентной процедуры, цель которой получить из (1.14) значение коэффициента отражения

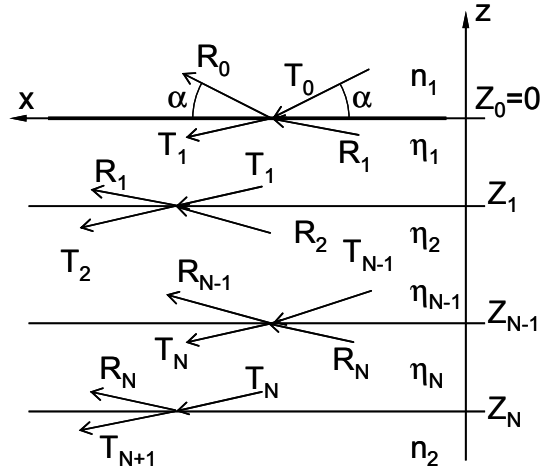
$$R = |X_0|^2 = |R_0|^2 \quad (1.16)$$

Зная  $R_0$  и  $T_0 \equiv 1$ , можно получить амплитуды  $R_j$  и  $T_j$  во всех слоях.

$$R_{j+1} = \frac{1}{t_{j,j+1}} [T_j r_{j,j+1} \exp\{-i(k_{z,j+1} + k_{z,j})z_j\} + R_j \exp\{-i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j\}]; \quad (1.17)$$

$$T_{j+1} = \frac{1}{t_{j,j+1}} [T_j \exp\{-i(k_{z,j+1} + k_{z,j})z_j\} + R_j r_{j,j+1} \exp\{-i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j\}], \quad (1.18)$$

где трансмиссионный коэффициент Френеля  $t_{j,j+1} = 1 + r_{j,j+1}$ .



**Рис. 1.3.** Схема распространения света в мультислое с резкими границами

Поверхности жидкостей, как правило, неоднородны из-за наличия тепловых флуктуаций – капиллярных волн. Неоднородность поверхности (шероховатость) приводит к появлению диффузного рассеяния (незеркального отражения), которое будет обсуждаться ниже. В эксперименте коэффициент отражения усредняется по большой площади ( $> 1 \text{ см}^2$ ) в плоскости  $xu$ . Влияние шероховатости на зеркальное отражение учтем усреднением (1.17) и (1.18) вдоль оси  $z$ , полагая, что положение границ  $z_j$  на рис. 1.4 описывается гауссовым распределением:

$$z_j = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \int_{-\infty}^{+\infty} z \exp\left(-\frac{[z - z_j]^2}{2\sigma_j^2}\right) dz, \quad (1.19)$$

где  $\sigma_j$  - среднеквадратичное отклонение положения  $j$ -го интерфейса от номинального значения  $z_j$ , то есть параметр, характеризующий шероховатость  $j$ -го интерфейса. В этом случае вклад  $j$ -го интерфейса в коэффициент преломления

$$\eta(j, z) = \frac{1}{2}(\eta_j + \eta_{j-1}) + \frac{1}{2}(\eta_j - \eta_{j-1}) \operatorname{erf}(z/\sigma\sqrt{2}) \quad (1.20)$$

описывается функцией ошибок

$$\operatorname{erf}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t e^{-s^2} ds. \quad (1.21)$$

В итоге амплитуды преломлённых,  $T_j$ , и отражённых,  $R_j$ , волн в слоях многослойки можно найти из (1.17) и (1.18), где используются коэффициенты Френеля с корректирующими множителями Névot-Croce [57]

$$\tilde{r}_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} \exp(-2k_{z,j}k_{z,j+1}\sigma_j^2); \quad (1.22)$$

$$\tilde{t}_{j,j+1} = \frac{2k_{z,j}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} \exp\left(\frac{[k_{z,j} - k_{z,j+1}]^2 \sigma_j^2}{2}\right). \quad (1.23)$$

Параметризация изменений электронной плотности на интерфейсах гиперболическими функциями приводит к таким же поправкам в коэффициентах Френеля. Далее мы будем использовать профиль на основе функции ошибок, что соответствует предсказаниям теории капиллярных волн Баффа, Ловетта и Стилинджера [58].

### 1.5. Метод рефлектометрии

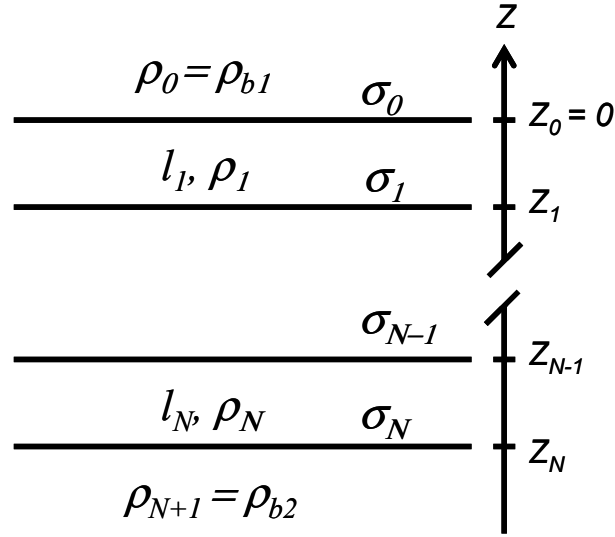
В эксперименте обычно трудно выделить вклад диффузного рассеяния в объёме от рассеяния поверхностью в отражённую энергию. Однако, как правило, интенсивность объемного рассеяния медленно меняется с углом падения и на практике коэффициент отражения  $R$  – это нормированная на интенсивность падающего луча  $I_0$  разность наблюдаемой интенсивности при зеркальном отражении и наблюдаемой интенсивности (фон), когда детектор выведен из положения зеркального отражения на величину, больше чем его угловое разрешение.

В условиях зеркального отражения,  $\alpha = \beta$ , а  $\phi = 0$ , существует только одна ненулевая компонента переноса импульса,  $q_z = (4\pi/\lambda)\sin\alpha$ . Из зависимости  $R(q_z)$  можно извлечь информацию о поперечном строении поверхности (вдоль оси  $z$ ). Пространственное разрешение метода  $\sim 2\pi/q_z^{\max}$  определяется, в первую очередь, максимальным значением  $q_z^{\max}$ , при котором произведено измерение. Интерпретация данных рефлектометрии существенно облегчается, когда есть дополнительная информация о строении поверхности. Например, известно поверхностное натяжение,



длина адсорбированных молекул, геометрические размеры функциональных групп и т.д.

При моделировании структурного фактора поверхности в произвольном случае используется стандартная мультислойная модель (рис. 1.4), в которой интерфейс разбивается на  $N$  слоёв (плит) с толщиной  $l_j$  и электронной плотностью  $\rho_j$  (slab model). Всего в стопке образуется  $N + 1$  граница с шириной или шероховатостью  $\sigma_j$ .



**Рис. 1.4.** Параметризация в стандартной модели. Каждый слой имеет толщину  $l_j$  и электронную плотность  $\rho_j$ . Параметры  $\sigma_j$  задают ширину интерфейсов между слоями электронной плотности. Положение интерфейса с  $z = 0$  произвольно

Таким образом, модельный профиль электронной плотности по аналогии с (1.20) имеет вид [59]

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_{b2} + \rho_{b1}) + \frac{1}{2} \sum_{j=0}^N (\rho_{j+1} - \rho_j) \operatorname{erf} \left( \frac{t_j(z)}{\sigma_j \sqrt{2}} \right), \quad t_j(z) = z + \sum_{i=0}^j z_i. \quad (1.24)$$

В эксперименте измеряется квадрат некоторой, вообще говоря, комплексной величины  $R(q_z)/R_F(q_z) = \Phi(q_z)\Phi^*(q_z)$ . Функцию  $\Phi(q_z)$  называют структурным фактором поверхности, который содержит информацию о строении вещества у поверхности. Для идеально гладкой, резкой и плоской границы  $\Phi(q_z) \equiv 1$ . На реальных межфазных границах измеряемое значение  $R(q_z)$  отличается от  $R_F(q_z)$ .

При углах скольжения  $\alpha > 3\alpha_c$  уже можно пренебречь многофотонными процессами рассеяния, и для интерпретации  $R(q_z)$  можно использовать первое борновское приближение или приближение плоских волн [60, 61]:

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} \approx \left| \frac{1}{\Delta\rho_b} \int_{+\infty}^{-\infty} \left\langle \frac{d\rho(z)}{dz} \right\rangle \exp(iq_z z) dz \right|^2, \quad (1.25)$$

где  $\langle d\rho(z)/dz \rangle$  – усредненный в плоскости  $xy$  градиент электронной плотности. Таким образом, в приближении (1.25) структурный фактор  $\Phi(q_z)$  есть фурье-образ градиента электронной плотности на границе двух сред.

Предположим, что в (1.24)  $\sigma_j = \sigma$  для всех  $j$ , тогда квадрат модуля структурного фактора принимает вид [62]

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} \approx |\Phi(q_z)|^2, \quad \Phi(q_z) = \frac{\exp(-\sigma^2 q_z^2 / 2)}{\rho_{N+1} - \rho_0} \sum_{j=0}^N (\rho_j - \rho_{j+1}) \exp(iq_z z_j). \quad (1.26)$$

Заметим, что вклад внутренних интерфейсов многослойки в структурный фактор границы жидкость – жидкость больше, чем их вклад в структурный фактор поверхности пар-жидкость в  $[\rho_{b2}/(\rho_{b2} - \rho_{b1})]^2$  раз. В частности, для адсорбированных слоёв на границе гексан – вода это усиление контраста  $[\rho_{b2}/(\rho_{b2} - \rho_{b1})]^2 \approx 10$ , где  $\rho_{b2} = \rho_w = 0.333 \text{ е}^-/\text{Å}^3$  и  $\rho_{b1} = \rho_h = 0.226 \text{ е}^-/\text{Å}^3$ . Аналогично, вклад градиента плотности в переходном слое в коэффициент отражения границы гексан – вода в  $(\rho_m - \rho_w)^2 / (\rho_w - \rho_h)^2 > 400$  раз больше, чем, например, вклад того же слоя на границе раствор электролита – электрод (Ag), где  $\rho_m = 2.76 \times 10^{30} \text{ е}^-/\text{м}^3$  – объёмная электронная плотность серебра.

Формализм Пэрата позволяет получить точное значение для коэффициента отражения структуры с заданным профилем. Однако решение обратной задачи допускает неоднозначность в профиле электронной плотности. Эта проблема связана с полной потерей фазовой информации структурного фактора и конечным диапазоном  $q_z$ , перекрываемым в эксперименте.

Для моделей, в которых скачки плотности на границах многослойки  $\Delta\rho_m = \rho_m - \rho_{m-1}$  удовлетворяют условию Клинтона [63]

$$|\Delta\rho_n| > \sum_{m \neq n} |\Delta\rho_m|, \quad (1.27)$$

фаза  $\varphi(q_z)$  структурного фактора  $\Phi(q_z) = |\Phi(q_z)| \exp[i\varphi(q_z)]$  есть фаза Гильберта, которая определяется только величиной коэффициента отражения

$$\varphi_H(q_z) = -\frac{2q_z}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln[|\Phi(q'_z)|/|\Phi(q_z)|]}{q'^2_z - q^2_z} dq'_z. \quad (1.28)$$

Как правило, величина  $R(q_z)$  содержит информацию о поперечном профиле электронной плотности, которая усреднена по макроскопически большой площади. Однако если поверхность неоднородна и размер этих неоднородностей (доменов) значительно меньше длины корреляции излучения в плоскости интерфейса ( $< 10$  мкм в эксперименте), то рентгеновские лучи будут отражаться когерентно от пространственных неоднородностей внутри освещённой области. Такая ситуация возникает в окрестности фазового перехода на поверхности жидкость – жидкость, где возможно существование пространственно неоднородных состояний поверхности (см. главу 4). В этом случае амплитуды отраженных волн будут складываться:

$$\frac{R_{coh}}{R_F} = |C\Phi_1 + (1-C)\Phi_2|^2, \quad (1.29)$$

где  $C$  – часть поверхности, покрытая доменами конденсированной фазы 1 (см. рис. 1.5),  $\Phi_1$  – структурный фактор доменов фазы 1 и  $\Phi_2$  – структурный фактор доменов высокотемпературной газообразной фазы 2.

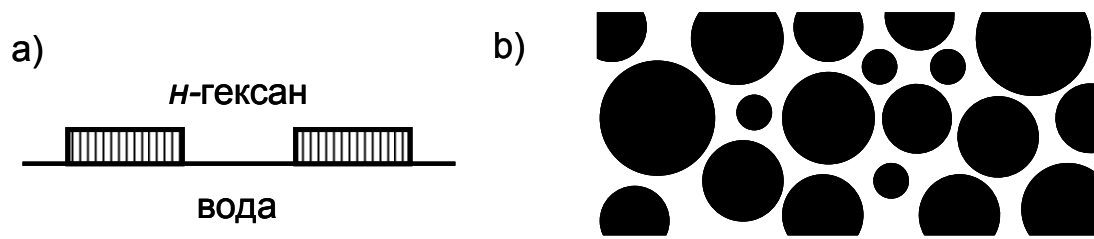
В случае некогерентного отражения складываются квадраты амплитуд отраженных электромагнитных волн.  $R_{inc}$  – линейная функция  $C$ :

$$R_{inc} = CR_1 + (1-C)R_2, \quad (1.30)$$

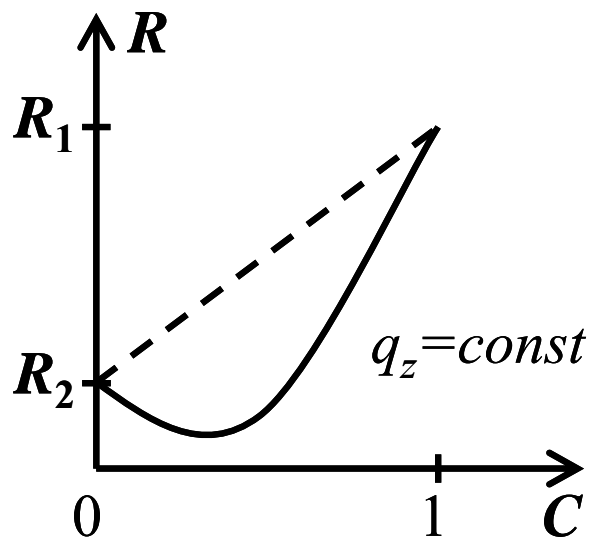
где  $R_1 \sim |\Phi_1|^2$  и  $R_2 \sim |\Phi_2|^2$  (см. рис. 1.6).

### 1.6. Метод незеркального рассеяния

Как правило, эта методика дополняет рефлектометрию. Поскольку  $q_y \approx (2\pi/\lambda)\alpha\delta\beta$ , то для  $\lambda = 0.825 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0.5^\circ$  и  $\delta\beta = 0.1^\circ$  имеем  $L \sim 2\pi/q_y \approx 5 \times 10^{-6} \text{ м}$ . Таким образом, интенсивность незеркального ( $\alpha \neq \beta$ ,  $\phi = 0$ ) или диффузного рассеяния содержит информацию о длинноволновой структуре поверхности на масштабе, сравнимом с пределом оптики видимого диапазона [64]. Измеряя  $I(\mathbf{q})$  как функцию  $q_y$  при фиксированном  $q_z$ , можно исследовать, например, пространственные неоднородности поверхности (см. главу 4).



**Рис. 1.5.** Модель пространственно неоднородной фазы монослоя. а) Поперечное строение доменов конденсированной фазы. б) Модель поверхности с островами конденсированной фазы в форме плоских дисков



**Рис. 1.6.** Зависимость коэффициента отражения  $R$  от покрытия поверхности доменами конденсированной фазы  $C$ .  $R_1$  – коэффициент отражения для конденсированной фазы, а  $R_2$  – коэффициент отражения для высокотемпературной газообразной фазы. Сплошная линия – когерентное отражение, штриховая линия – некогерентное отражение

Интенсивность диффузного фона описывается в следующем порядке теории возмущений (DWBA) [65], так как в приближении плоских волн (1.25) незеркальное рассеяние отсутствует.

$$I(q) \propto |t_F(\alpha)|^2 \langle |U(q)|^2 \rangle |t_F(\beta)|^2, \quad (1.31)$$

где  $\langle |U(q)|^2 \rangle$  - амплитуда рассеяния в первом борновском приближении, усреднённая по неоднородностям поверхности, а  $t_F(\alpha)$  - трансмиссионный коэффициент Френеля для волны, поляризованной перпендикулярно плоскости  $xz$  (1.18):

$$t_F(\alpha) = \frac{2n_1 \sin \alpha}{n_1 \sin \alpha + [n_2^2 - n_1^2 \cos^2 \alpha]^{1/2}}. \quad (1.32)$$

Для  $\alpha \ll 1$   $|t_F(\alpha)|^2 \approx (2\alpha/\alpha_c)^2 \sqrt{R_F(\alpha)}$ . Зависимость  $t_F(\alpha)$  от  $\alpha$  позволяет разделить вклады поверхности и объема в интенсивность рассеяния. Функция  $|t_F(\alpha)|^2$  пропорциональна квадрату амплитуды поля и меняется от 0 до 4 в интервале углов от 0 до  $\alpha_c$  и спадает до 1 при больших значениях угла скольжения.

Пусть  $g(x, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} (d\rho(x, y, z)/dz) \exp(iq_z z) dz$  и плоскость границы, представленная на рис. 1.5b, заполнена доменами конденсированной фазы, которые разделены включениями газообразной фазы. В этом случае,  $g(x, y)$  может принимать только два значения:  $g_1$  - для части поверхности занятой конденсированной фазы и  $g_2$  - значение в районах газообразной фазы. Тогда имеем [66-70]

$$\langle |U(q)|^2 \rangle = |Cg_1 + (1+C)g_2|^2 \delta(q_{xy}) + C(1-C)|g_1 - g_2|^2 F\tau(r), \quad (1.33)$$

где  $F\tau(r)$  - фурье-образ функции пространственных корреляций  $\tau(r)$  между доменами на расстоянии  $r$  в плоскости поверхности ( $\tau(0)=1$  и  $\tau(0) \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$ ). В (1.33) первый член соответствует зеркальному отражению, а второй описывает диффузное рассеяние от набора объектов в плоскости интерфейса.  $F\tau(r)$  удобно рассматривать в виде произведения формфактора, описывающего форму объектов, и структурного фактора, описывающего распределение центров объектов в плоскости, то есть  $F\tau(r) = \langle a^2(q_{xy}) \rangle |b(q_{xy})|^2$ , где  $q_{xy} = (q_x^2 + q_y^2)^{1/2}$ . Для упрощения задачи предположим, что домены имеют форму плоских дисков, и тогда квадрат формфактора имеет вид [70]

$$\langle a^2(q_{xy}) \rangle = \int_0^\infty \left[ \frac{2J_1(q_{xy}R)}{q_{xy}R} \right]^2 f(r) dr, \quad (1.34)$$

где  $f(r)$  – распределение дисков по радиусам со средним  $\bar{r}$ , а  $J_1(x)$  – функция Бесселя первого рода. Двумерный структурный фактор имеет вид [71]

$$|s(q_{xy})|^2 = \frac{1 - |Fh(d)|^2}{1 - 2|Fh(d)|\cos(q_{xy}\bar{d}) + |Fh(d)|^2}, \quad (1.35)$$

где  $Fh(d)$  – фурье-образ распределения  $h(d)$  расстояний  $d$  до ближайших соседей для доменов конденсированной фазы,  $\bar{d}$  – среднее расстояние. В приближении (1.34) и (1.35) зависимость от радиуса доменов присутствует только в формфакторе.

В Главе 4 выражение (1.31) используется для описания интенсивности диффузного рассеяния в окрестности  $T_c$ , в которой  $f(r)$  (и  $h(d)$ ) задается логарифмически - нормальным распределением

$$f(x) = \frac{1}{x\kappa\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(x) - \bar{x})^2}{2\kappa^2}\right), \quad (1.36)$$

где  $\bar{x}$  – среднее значение и  $\kappa$  – стандартное отклонение.

Угловая зависимость интенсивности диффузного рассеяния на капиллярных волнах в приближении  $q_z^2\sigma^2 \ll 1$  имеет вид [65]

$$I(\alpha) \approx \frac{I_0 q_c^4}{256\pi^2 \sin(\alpha)} \int_{-\Delta\phi/2}^{+\Delta\phi/2} \int_{\alpha-\Delta\beta/2}^{\alpha+\Delta\beta/2} \iint_W |t_F(\alpha)|^2 |t_F(\beta)|^2 |\Phi(q_z)|^2 G(x, y) \exp(iq_x x + iq_y y) d\phi d\beta dx dy, \quad (1.37)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего луча,  $|\Phi(q_z)|^2$  определяется выражением (1.25), а  $W$  – освещаемая лучом площадь поверхности. Корреляционная функция высот для капиллярных волн  $G(x, y) = \langle z(0)z(r) \rangle$ , где  $z(r)$  – локальное положение плоскости интерфейса относительно среднего, а  $r$  – расстояние между двумя точками на поверхности,

$$G(r) = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} K_2 \left[ \left( \frac{g\Delta\zeta}{\gamma} (r^2 + a^2) \right)^{1/2} \right], \quad (1.38)$$

где  $\gamma$  – поверхностное натяжение,  $g$  – ускорение свободного падения,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\Delta\zeta$  – разность в плотностях воды и алкана,  $K_2(x)$  – функция Макдональда,  $a \approx 5 \text{ \AA}$  по порядку величины равно межмолекулярному расстоянию. По определению, ширина границы  $\sigma^2 \approx G(0)$ .

### 1.7. Метод скользящей дифракции

Метод скользящей дифракции позволяет исследовать строение поверхности жидкости в плоскости  $xу$  практически на атомном уровне [34, 35]. При скользящих углах падения ( $\alpha < 0.8\alpha_c$ ) глубина проникновения луча в объём крайне мала,  $\Lambda(\alpha) \sim 100 \text{ \AA}$ , и рассеяние поверхностью доминирует над объёмным рассеянием. Если частицы на поверхности жидкости образуют двумерную сетку, то при любом значении  $q_z$  затухающая преломлённая волна будет дифрагировать на сетке, когда вектор переноса волнового импульса в плоскости  $q_{xy} = (q_x^2 + q_y^2)^{1/2} \approx (4\pi/\lambda)\sin(\phi/2)$  совпадёт с вектором обратной решетки  $\mathbf{b}$ . Таким образом, в случае двумерного кристалла классических точечных частиц будут наблюдаться целые плоскости дифракции (truncation rods). Для монослоёв молекул  $I(q_z)$  модулируется структурным фактором молекулы  $G(\mathbf{b}, q_z)$  и зависимостями  $t_F(\alpha)$  и  $t_F(\beta)$ .

$$I(q_z) \propto |t_F(\alpha)|^2 |G(\mathbf{b}, q_z)|^2 |t_F(\beta)|^2. \quad (1.39)$$

Обычно отношение интенсивности дифракционных пиков первого порядка к интенсивности падающего луча очень мало  $I_1/I_0 < 10^8$ . Поэтому для наблюдения чрезвычайно слабых и узких ( $\Delta\phi < 10^{-4}$  рад) дифракционных пиков от двумерных решеток использование интенсивного когерентного и узконаправленного (яркого) синхротронного излучения является необходимым условием.

Метод скользящей дифракции будет использован в Главе 6 для изучения пространственных корреляций на поверхности кремнезёмного гидрозоля. К сожалению, сильное диффузное рассеяние в объёме масляного растворителя не позволяет применить этот метод для изучения упорядочения на границе алкан – вода.

## Глава 2. Методика эксперимента

### 2.1. Универсальный спектрометр для исследования поверхности жидкости.

Все данные, представленные в этой диссертации, получены на станции X19C Национального Источника Синхротронного Излучения (National Synchrotron Light Source, NSLS) в Национальной Лаборатории Брукхэвен (Brookhaven National Laboratory), США. На синхротроне NSLS имеются два накопительных кольца, а именно, рентгеновское (X-ray ring) и кольцо вакуумного ультрафиолета (Vacuum Ultra Violet ring). Энергия электронов в первом кольце составляет 2.8 ГэВ при максимальном токе 300 мА, а во втором – энергия 800 МэВ при максимальном токе 1 А. Станция X19C оборудована широкополосным универсальным спектрометром для изучения поверхности жидкости, который был построен Консорциумом Передовых Источников Радиации (Consortium for Advanced Radiation Sources) в середине 90-х гг. [49]. Благодаря удачному расположению X19C на рентгеновском кольце синхротрона и оптимальной оптической схеме, на станции можно использовать интенсивный ( $\sim 10^{11}$  ф/с) сфокусированный монохроматический рентгеновский луч с энергией фотонов в диапазоне от 6 до  $\sim 20$  кэВ. Нижний предел энергетического диапазона задаётся геометрическими размерами экранированной комнаты, а верхний – критической энергией квантов излучения поворотного магнита ( $E_c \sim 6$  кэВ).

В спектрометре X19C реализована одна из возможных кинематических схем, которую можно разделить на шесть основных узлов (см. рис 2.1 и 2.2):

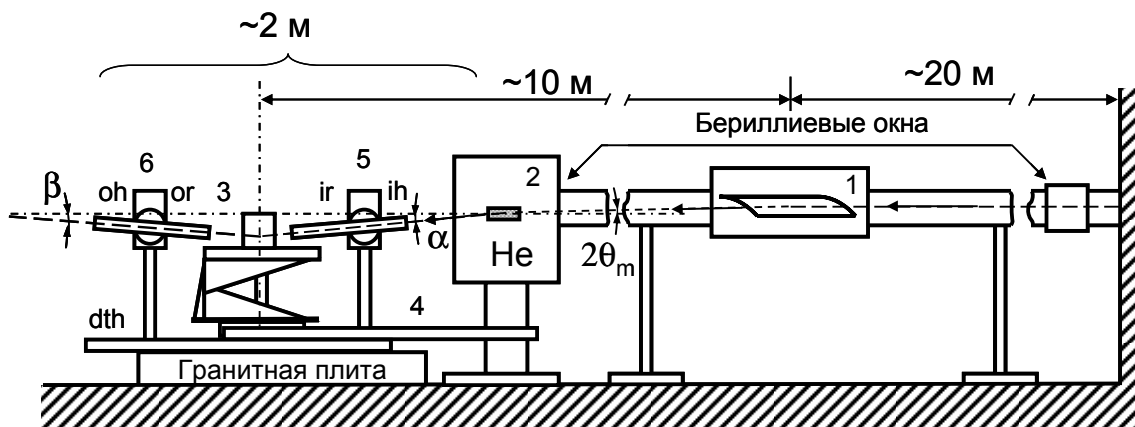
1. Тороидальное фокусирующее зеркало.
2. Плоский однокристалльный монохроматор Si(111), задающий длину волны и отклоняющий фотонный луч.
3. Поворотная платформа  $2\theta$ , служащая для ориентации и совмещения оси спектрометра с направлением распространения луча на выбранной длине волны.
4. Активная виброизолирующая платформа  $sh$ , служащая для перемещения (по вертикали) образца в положение, соответствующее углу скольжения.
5. Входной двухщелевой коллиматор, который позволяет управлять расходимостью и размером луча в вертикальной и горизонтальной плоскостях. Коллиматор монтируется на поворотной платформе  $ir$  (угол  $\alpha$ ), которая совмещена с трансляционной платформой  $ih$ . Последняя платформа служит для перемещения коллиматора по вертикали в положение, соответствующее углу  $\alpha$ .



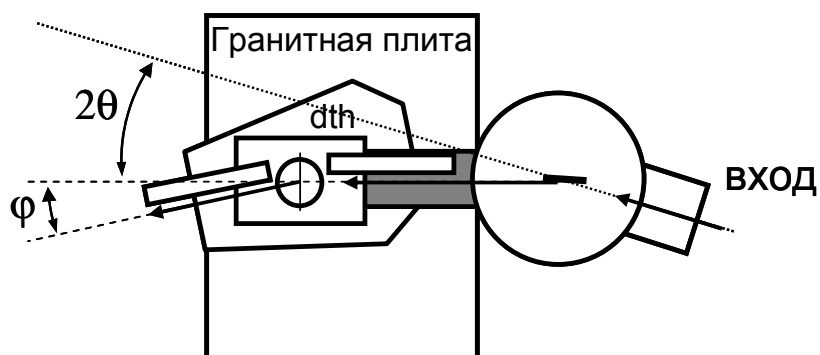
6. Платформа детектора с двумя щелями для контроля углового разрешения. Поворотная платформа  $or$  (угол  $\beta$ ) размещена на платформе  $oh$  для перемещения детектора в вертикальном положении. Детектор можно перемещать вдоль угла  $\phi$  (в горизонтальной плоскости), поворачивая платформу  $dth$  (на воздушной подушке) относительно центра платформы  $sh$  (см. рис. 2.2).

Вакуумная часть установки ( $\sim 10^{-8}$  торр) отделена окнами из бериллиевой фольги от вакуума в кольце ускорителя ( $\leq 10^{-9}$  торр) и газообразного гелия в ёмкости с монохроматором. Источником излучения для X19C является поворотный магнит, который располагается в зоне с повышенной радиацией за бетонной стеной. Проходя через бериллиевое окно и апертуру, луч ( $\sim 10^{14}$  ф/с) синхротронного излучения (5 мм в высоту и 40 мм в ширину) отражается от тороидального зеркала с фокусным расстоянием  $\sim 10$  м. Далее луч попадает на плоский однокристалльный кремниевый монохроматор с водяным охлаждением. Монохроматор собран на основе трёхосного гониометра (Hüber 410), расположен в ёмкости, заполненной газообразным гелием под небольшим избыточным давлением, и способен отклонять луч вертикальной плоскости к поверхности образца. Монохроматизированный ( $\Delta E/E \sim 10^{-3}$ ) и сфокусированный луч покидает ёмкость монохроматора, через окно из полиимида (Kapton).

Всего, в зависимости от методики измерений, для перемещения компонентов оптики спектрометра может быть задействовано до 40 механических приводов с шаговыми двигателями. Измерениям предшествует сложный процесс юстировки спектрометра, основной целью которого является настройка зеркала, юстировка монохроматора, коллиматора и детектора, а также совмещение системы координат спектрометра с системой координат, связанной с поверхностью образца. Автоматизация сбора данных на X19C осуществляется на основе SUN Workstation Ultra 2 (операционная система Solaris 7) при помощи модуля SURF из пакета программ SPEC (разработчик – Certified Scientific Software).



**Рис. 2.1.** Принципиальная оптическая схема спектрометра X19С. 1 – тороидальное фокусирующее зеркало; 2 – однокристалльный монохроматор; 3 – виброизолирующая платформа  $sh$  для вертикального перемещения образца; 4 – поворотная платформа  $2\theta$ ; 5 – поворотная платформа  $ir$  (угол  $\alpha$ ) с двухщелевым коллиматором; 6 – поворотная платформа детектора  $or$  (угол  $\beta$ ) с двумя щелями для контроля углового разрешения детектора



**Рис. 2.2.** Вид спектрометра сверху. Платформа  $2\theta$  закрашена серым цветом. Платформа  $dth$  на воздушной подушке служит для перемещения детектора в горизонтальной плоскости (вдоль угла  $\phi$ )

## 2.2. Методика измерений

В экспериментах рефлектометрии и измерениях интенсивности незеркального рассеяния сбор данных производится двумя стандартными одноканальными детекторами сцинтилляторного типа (NaI, Vicron Corp.). Один детектор используется для контроля мощности на выходе из коллиматора и устанавливается на платформе *ir* перед образцом. Второй детектор используется для измерения рассеянной образцом мощности и монтируется в центре платформы *oh*.

В первом приближении, коэффициент отражения есть отраженная поверхностью образца мощность (регистрируется вторым детектором), которая нормирована на полную мощность падающего луча (отслеживается первым детектором). Далее эти данные корректируются с учетом вклада рассеяния в объеме образца.

*а) Измерения коэффициента отражения.* Для малых  $q_z$  на измерения коэффициента отражения накладываются ограничения, связанные с размером и расходимостью рентгеновского луча, падающего на поверхность. Расстояние между центром экспериментальной ячейки и ближайшими щелями коллиматора  $\approx 120$  мм. При наименьших углах скольжения,  $\sim 6 \times 10^{-4}$  рад ( $q_z \sim 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ ), вертикальный размер луча у поверхности должен быть  $\sim 15$  мкм, чтобы луч освещал только плоскую часть поверхности (длиной  $\sim 20$  мм). Этого можно достичь, только подавляя естественную расходимость луча  $\sim 1 \times 10^{-4}$  рад до уровня  $\sim 1 \times 10^{-5}$  рад, используя две коллимирующие щели с зазором  $\sim 10$  мкм, находящиеся на расстоянии  $\sim 600$  мм друг от друга. На больших углах ( $q_z > 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ ) максимальный вертикальный зазор коллимирующих щелей,  $0.4$  мм, ограничен вертикальным угловым разрешением детектора,  $\Delta\beta = 5.9 \times 10^{-4}$  рад (щели с зазором  $0.8$  мм, расположенные на расстоянии  $\sim 680$  мм от центра образца). Измерения коэффициента отражения проводились с горизонтальным угловым разрешением детектора  $\Delta\phi = 1.4 \times 10^{-2}$  рад. Обычно на X19C уходит около двух-трех часов, чтобы измерить коэффициент отражения поверхности жидкости ( $R(q_z^{\max}) \sim 10^{-9}$  при  $q_z^{\max} \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ ), и около 24 ч для измерения  $R$  поверхности жидкость – жидкость ( $R(q_z^{\max}) \sim 10^{-9}$  при  $q_z^{\max} \sim 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ ).

*б) Измерения интенсивности диффузного рассеяния.* Скан вдоль  $\beta$ , при фиксированном  $\alpha$  и  $\phi = 0$  обычно записывается с вертикальным угловым разрешением детектора  $\Delta\beta = 3 \times 10^{-4}$  рад ( $= 0.017^\circ$ ) (щель с зазором  $0.2$  мм на расстоянии  $670$  мм от

освещённой части поверхности образца) и горизонтальным угловым разрешением  $\Delta\phi = 1.4 \times 10^{-2}$  рад ( $= 0.8^\circ$ ).

в) *Измерения интенсивности скользящей дифракции.* В этой методике положение брэгговских пиков определяется при помощи поворотной платформы *dth*, сканируя угол  $\phi$ . Структура брэгговских пиков вдоль оси  $z$  измеряется линейным проволочным газоразрядным позиционно-чувствительным детектором Ordela с активной длиной 200 мм. Этот детектор совмещён со щелями Соллера для максимизации сигнала. Угловое разрешение детектора  $\sim 3 \times 10^{-3}$  рад или  $\Delta q_{xy} \approx 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  для  $\lambda = 0.825 \text{ \AA}$ . Данные обычно записываются при угле скольжения  $\alpha \approx 0.8\alpha_c$ , а одно измерение этим детектором может перекрыть диапазон  $q_z^{\max} \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Вертикальное разрешение детектора  $\sim 3 \times 10^{-4}$  рад, но для улучшения отношения сигнал-шум каналы линейного детектора ( $\sim 2 \times 10^3$ ) обычно разбиваются на группы по десять-двадцать каналов в каждой (в диапазоне  $\Delta\beta \sim 0.1^\circ$  или  $\Delta q_z \approx 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ).

г) *Измерения интенсивности скользящего малоуглового рассеяния.* Интенсивность скользящего малоуглового рассеяния измерялась с угловым разрешением точечного детектора  $\Delta\beta = 0.2^\circ$  ( $\Delta q_z \approx 0.04 \text{ \AA}^{-1}$  вдоль оси  $z$ ) и  $\Delta\phi = 4 \times 10^{-2}^\circ$  ( $\Delta q_y \approx 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  вдоль оси  $y$ ).

### 2.3. Ячейки для исследования поверхности жидкости

При исследовании границы жидкость – жидкость необходимо использовать излучение с большой энергией фотонов, чтобы уменьшить рассеяние луча в объёме верхней фазы. В этой работе все эксперименты проводились при энергии фотонов в луче 15 кэВ, которая соответствует энергии  $\sim 3E_c$  поворотного магнита X19. На соответствующей этой энергии длине волны,  $\lambda = 0.825 \pm 0.002 \text{ \AA}$ , глубина проникновения излучения, например, в н-гексан, составляет примерно  $\mu_l \approx 19$  мм, что позволяет изучать достаточно толстые образцы. Большая толщина образцов продиктована относительно малыми критическими углами,  $\alpha_c < 0.05^\circ$ , для границы насыщенный углеводород – вода, конечной шириной ( $>5$  мкм), расходимостью луча ( $> 1 \times 10^{-5}$  рад), а также большой капиллярной длиной для этой поверхности  $\sqrt{\gamma/g\Delta\zeta} \approx 4$  мм (где поверхностное натяжение  $\gamma \approx 54$  дин/м,  $g$  - ускорение свободного падения и  $\Delta\zeta \approx 0.3 \text{ г/см}^3$  – разность в плотности воды и гексана).

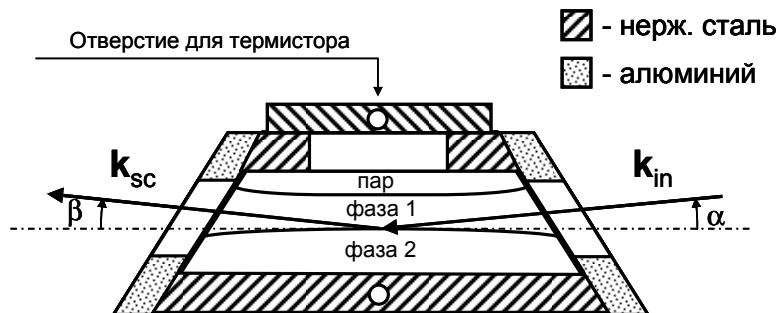
На рис. 2.3 показана герметичная ячейка с внутренним объёмом  $\sim 200$  мл, в которой изучалась граница масло – вода. Жидкости ( $\sim 50$  мл верхней фазы и  $\sim 80$  мл нижней) в ячейку заливаются через люк с крышкой. Интерфейс имеет прямоугольную форму:  $\sim 75$  мм вдоль и  $\sim 150$  мм поперёк луча. Окна ячейки изготавливаются из полиэстеровой плёнки (Mylar) толщиной  $\sim 0.2$  мм, которые прижимаются алюминиевыми рамками к корпусу ячейки. Герметичность ячейки обеспечивается фторопластовыми прокладками (Teflon).

Наклон окон к горизонтальной плоскости  $\sim 60^\circ$  обычно обеспечивает необходимую кривизну поверхности алкан – вода (мениск выгнут вверх). Для уменьшения влияния краевых эффектов и фиксации контактной линии интерфейса на полиэстеровых окнах ячейки их поверхность покрывали неглубокими горизонтальными царапинами. При необходимости ячейку также можно переворачивать и устанавливать на крышку люка. Температура ячейки определяется по показаниям термисторов в крышке люка и в основании.

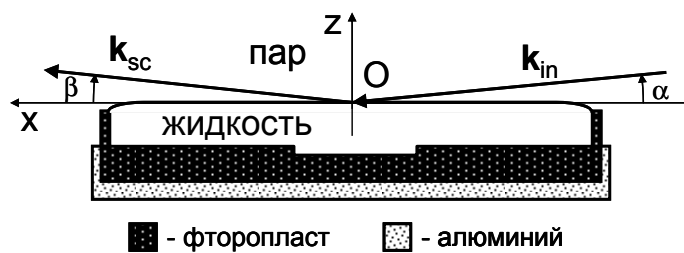
Внутренняя поверхность ячейки очищалась последовательным полосканием в ультразвуковой ванне в водном растворе мыла, деионизированной воде, ацетоне ( $>99\%$ ), метаноле ( $>99\%$ ). Заключительная процедура удаления поверхностно-активных примесей со стенок ячейки состояла в споласкивании разогретой ячейки (до  $\sim 60$  °C) гексаном и деионизированной водой.

Образцы границ алкан – вода обычно приготавливались следующим образом: в первую очередь, наливалось 100 мл жидкости нижней фазы (вода). Через  $\sim 15$  мин откачивалось  $\sim 20$  мл непосредственно с поверхности жидкости при помощи пипетки и насоса. Далее добавлялось 50 мл верхней фазы (н-гексана).

Поверхность пар-гидрозоль, о которой речь пойдёт в шестой главе, изучалась во фторопластовой тарелке (диаметром 100 мм и ёмкостью  $\sim 50$  мл) в алюминиевой оправе (рис. 2.4).



**Рис. 2.3.** Герметичная ячейка для исследования границы жидкость-жидкость с линейными размерами поверхности 75 мм вдоль и 150 мм поперёк луча. Температура ячейки определяется по показаниям термисторов, размещённых в крышке люка и основании



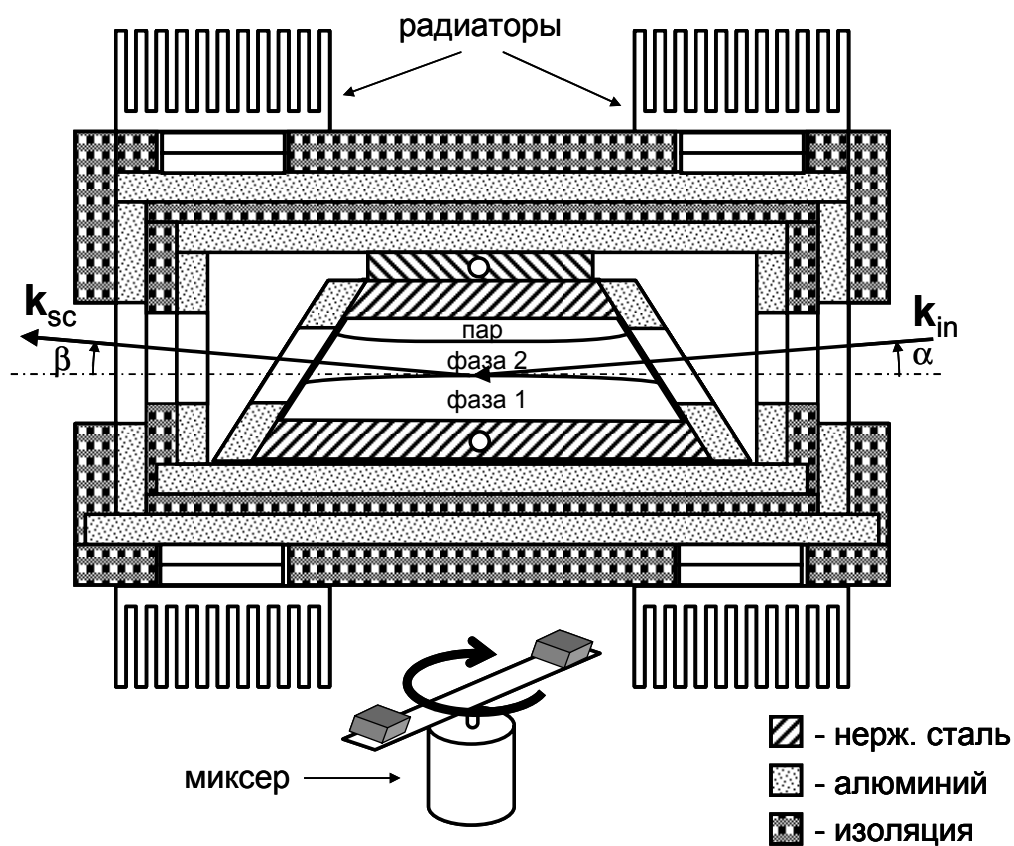
**Рис. 2.4.** Тарелка (100 мм в диаметре) для исследования интерфейса жидкость-пар

#### 2.4. Термостат для исследования поверхности жидкости

Стабильность температуры ячейки во время эксперимента обеспечивается самодельным двухступенчатым термостатом цилиндрической формы, который устанавливается в центре виброизолирующей платформы *sh* (см. рис. 2.1). На рис. 2.5 он показан в разрезе. Корпус термостата изготовлен из алюминия, а термоизоляция из поливинилхлоридной пены. Диаметр первой внешней ступени  $\sim 230$  мм, диаметр второй  $\sim 180$  мм. Каждая ступень имеет двойные окна (25 мм в высоту и 100 мм в ширину) из полиимидной плёнки (Kapton). На верхней и нижней крышках ступеней приклеены плёночные резисторы (по 25 Ом на ступень), а на наружной поверхности каждой из ступеней прикреплены калиброванные термисторы (Omega), которые включены в цепь обратной связи. Стабилизацию требуемой температуры обеих ступеней обеспечивает контроллер Lakeshore 340, который, используя показания термисторов, определяет величину тока через резисторы. Для стабилизации температуры ниже комнатной используются термоэлектрические модули (Melcor) с радиаторами (закреплены на внешней ступени), которые позволяют стабилизировать температуру термостата приблизительно на 10 - 20 °C ниже комнатной.

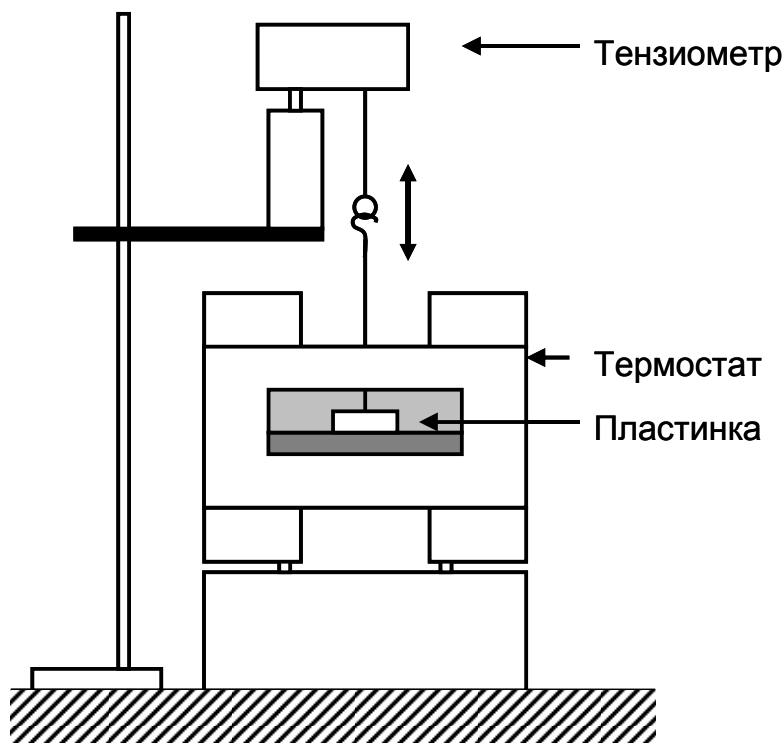
Термостат монтируется на одноосной поворотной платформе, позволяющей, при необходимости, оптимизировать кривизну поверхности, поворачивая термостат с экспериментальной ячейкой на угол  $\pm 10^\circ$  вокруг направления рентгеновского луча. На дно экспериментальной ячейки помещается фторопластовая капсула с постоянным магнитом внутри. Она используется в процессе установления термодинамического равновесия в ячейке. Электромотор, расположенный снаружи под термостатом, вращает стальную планку с постоянными магнитами и, таким образом, приводит капсулу во вращательное движение.

Стабильность температуры ячейки в режиме одноступенчатого термостата составляет  $\pm 0.05$  °C в интервале температур от 10 до 65 °C. Двухступенчатый термостат обеспечивает стабильность и однородность температуры в области ячейки, освещаемой рентгеновским лучом, на уровне  $\sim 10^{-2}$  °C при разности температур ступеней  $< 1$  °C.



**Рис. 2.5.** Эскиз двухступенчатого термостата в разрезе. Двойные окна первой и второй ступеней термостата изготовлены из самоклеющейся полиимидной плёнки (Kapton). Термостат монтируется на одноосной поворотной платформе, позволяющей, при необходимости, поворачивать термостат с экспериментальной ячейкой на угол  $\pm 10^\circ$  в вертикальной плоскости вокруг направления рентгеновского луча





**Рис. 2.6.** Схема измерения поверхностного натяжения границы жидкость-жидкость

### 2.5. Измерение поверхностного натяжения

Для определения поверхностного натяжения границы жидкость – жидкость использовался метод уравнивания пластинки (метод Вильгельми), основанный на измерении силы  $F$ , действующей со стороны жидкости на полностью смачиваемую бумажную пластинку при отрыве её от поверхности [3]. Метод Вильгельми прост в использовании, не требует каких-либо поправок и даёт возможность получать равновесные значения поверхностного натяжения с хорошей точностью.

При погружении пластины с длиной сечения  $L$  в смачивающую жидкость её вес  $F \approx F_0 + 2L\gamma$ , где  $F_0$  - вес пластины в верхней фазе. Поверхностное натяжение рассчитывается из выражения

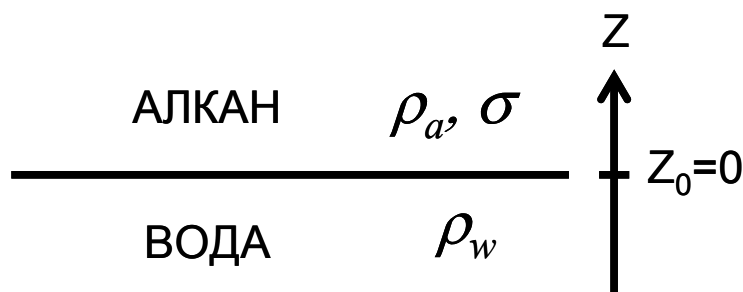
$$\gamma = k(F - F_0) \approx \frac{F - F_0}{2L}, \quad (2.1)$$

где постоянная прибора  $k$  определяется по силе отрыва пластинки от поверхности воды, для которой  $\gamma \approx 72$  мН/м при 25 °С. Систематическая погрешность этого метода составляет  $\pm 0.1$  мН/м.

Поверхностное натяжение измерялось в металлической ячейке (см. рис. 2.3), которая помещалась в одноступенчатый термостат. Обычно использовалась пластинка Вильгельми из хроматографической бумаги (Wattman) длиной  $L \approx 10 - 20$  мм, которая крепилась к тонкой ( $\sim 0.25$  мм в диаметре) платиновой проволоке, проходящей через небольшие отверстия в верхней крышке термостата и крышке люка ячейки. Изменение веса пластинки фиксировалось электровесами либо при медленном опускании термостата (CHAN RH), либо при медленном выдергивании пластинки из нижней фазы (NIMA PS-2) (см. рис. 2.6).

## Глава 3. Исследование границы алкан - вода

Эта глава диссертации посвящена исследованию макроскопически плоской границы двух объёмных жидких фаз алкан (насыщенный углеводород) – вода (см. рис. 3.1). 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. Согласно экспериментальным данным, коэффициент отражения этой поверхности описывается моделью с одним параметром  $\sigma$ , который является шириной интерфейса и величина которого сильно отличается от предсказания стандартной теории капиллярных волн.



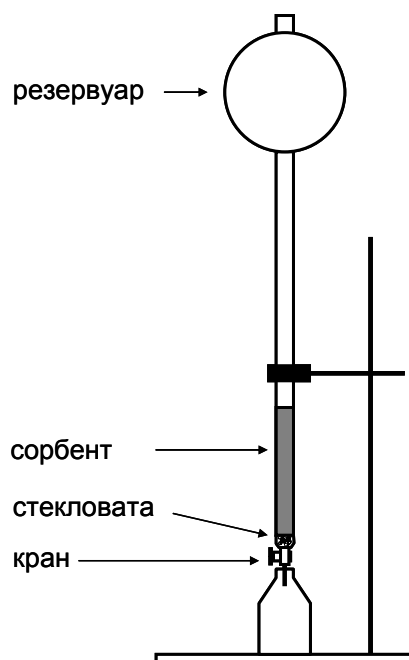
**Рис. 3.1.** Коэффициент отражения границы алкан – вода описывается моделью с единственным параметром  $\sigma$

### 3.1. Очистка углеводородных жидкостей

Во всех экспериментах использовалась чистая деионизированная вода с удельным сопротивлением  $\approx 18.2$  МОм·см, полученная на установке Barnstead NanoPureUV. Насыщенные углеводороды (алканы)  $C_mH_{2m+2}$  (содержание примесей менее 1%) были приобретены у компании Aldrich-Sigma. Оказалось, что все они содержат небольшое количество поверхностно-активных примесей, из-за адсорбции которых поверхностное натяжение границы алкан – вода в течение нескольких часов заметно понижается ( $\sim 30\%$ ).

Очистка углеводородных жидкостей от поверхностно-активных примесей производилась в стеклянной хроматографической колонке, эскиз которой представлен на рис. 3.2. В качестве сорбента использовался порошок оксида алюминия (alumina basic), приобретенного у компании Supelco. Углеводородная жидкость загружается в колонку сверху в резервуар объемом 0.5 л и под действием силы тяжести просачивается через толстый слой сорбента ( $\sim 30$  см) в стеклянную ёмкость. Для того

чтобы сорбент не высыпался из колонки, на её дно помещается прокладка из стекловаты (Supelco). Для фильтрации *n*-докозана (температура плавления  $T_m \approx 44^\circ\text{C}$ ) колонка разогревалась до  $\sim 70^\circ\text{C}$  при помощи гибкого ленточного нагревателя. Как правило, коммерчески доступные жидкости предельных углеводородов требуется пропускать через колонку несколько раз, прежде чем поверхностное натяжение границы алкан – вода достигнет максимального значения и перестанет изменяться со временем [72]. Граница алкан – вода была исследована для восьми углеводородных жидкостей с числом атомов углерода в молекулярной цепи  $m = 6-10, 12, 16$  и  $22$ .



**Рис. 3.2.** Эскиз колонки для очистки насыщенных углеводородных жидкостей

Поверхностное натяжение границы жидкий алкан – вода измерялось методом Вильгельми в той же экспериментальной ячейке, которая использовалась для рентгеновского рассеяния (см. рис. 2.3). При фиксированной температуре, поверхностное натяжение изученных границ жидкостей с точностью до  $0.1 \text{ мН/м}$  оставалось постоянным в течение нескольких часов с момента формирования интерфейса.

В табл. 3.1 приведены данные измерения поверхностного натяжения границ алкан – вода при комнатной температуре. Рис. 3.3 иллюстрирует температурную

зависимость поверхностного натяжения границы воздух – н-докозан (рис. 3.3a) и границы н-докозан – вода (рис. 3.3b). Заметное отличие в характере этих зависимостей обусловлено явлением «замерзания поверхности» н-докозан – воздух (surface freezing) на  $\sim 5$  °C градусов выше температуры кристаллизации н-докозана в объёме.

### 3.2. Коэффициент отражения границы алкан – вода

Образцы приготавливались и приводились в термодинамическое равновесие в герметичной ячейке (см. рис. 2.3), помещённой в одноступенчатый термостат. Основная экспериментальная сложность заключается в локализации достаточно плоского участка поверхности алкан – вода.

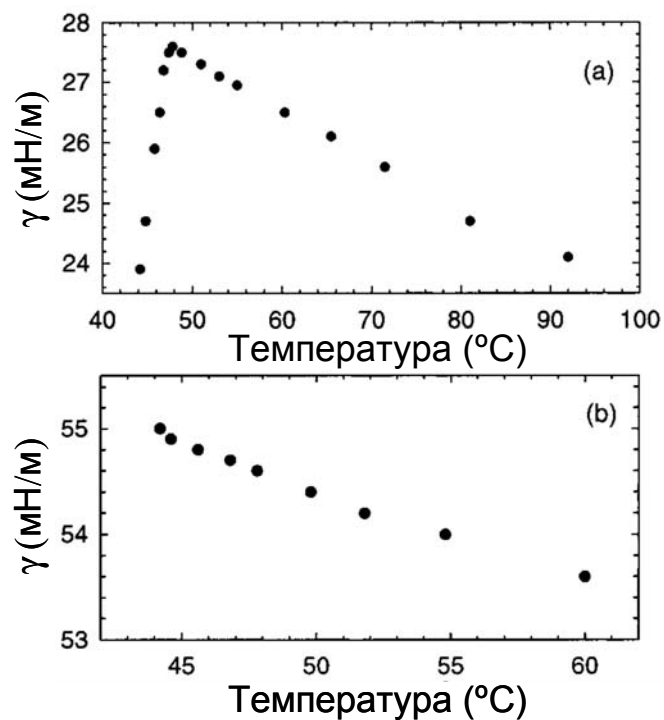
Измерения коэффициента отражения проводились с вертикальным угловым разрешением детектора  $\Delta\beta = 5.9 \times 10^{-4}$  рад и горизонтальным угловым разрешением детектора  $\Delta\phi = 1.4 \times 10^{-2}$  рад. При измерениях использовался двухщелевой коллиматор, который задает геометрические размеры луча и подавляет его вертикальную расходимость. Таким образом, при углах скольжения  $\alpha < \alpha_c$  для всех поверхностей алкан – вода экспериментальное  $R \sim 1$ .

На рис. 3.4 точками представлена зависимость  $R(q_z)$  для поверхности н-докозан – вода вблизи температуры плавления  $T = 44.6$  °C (температура плавления  $44.1 \pm 0.2$  °C) и треугольниками при  $T = 51.5$  °C.  $R(q_z)$  при этих температурах совпадают в пределах погрешности измерений. При  $q_z < q_c (= 0.00963 \text{ \AA}^{-1})$  коэффициент отражения практически равен единице. С возрастанием угла скольжения коэффициент отражения очень быстро падает ( $q_z > q_c$ ).

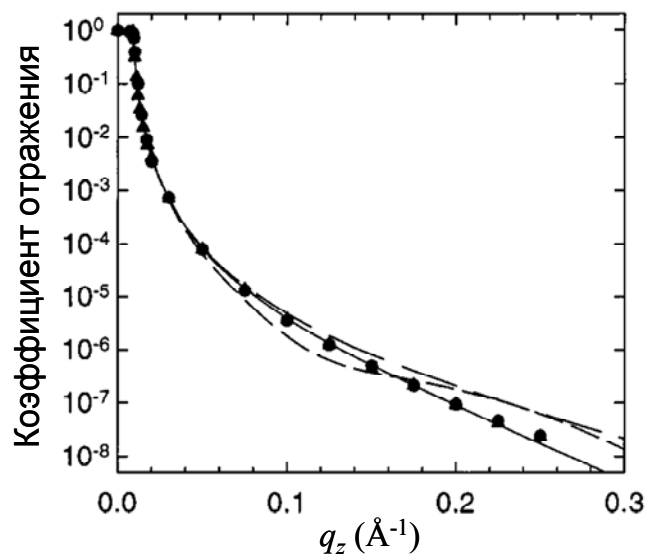
На рис. 3.5 показан логарифм  $R(q_z)/R_F(q_z)$  как функция  $q_z q_z^t$  ( $q_z^t \cong \sqrt{q_z^2 - q_c^2}$ ) для всех изученных границ алкан – вода. Для ясности экспериментальные кривые смещены друг относительно друга.

**Таблица 3.1.** Температура ячейки, поверхностное натяжение границы алкан - вода, расчетная (капиллярная) ширина интерфейса, измеренная ширина интерфейса, расчетный радиус инерции молекулы парафина, комбинированная ширина, критическое значение переноса волнового вектора. Погрешности измерения  $\sigma$  включают как систематические (основной вклад), так и статистические погрешности эксперимента

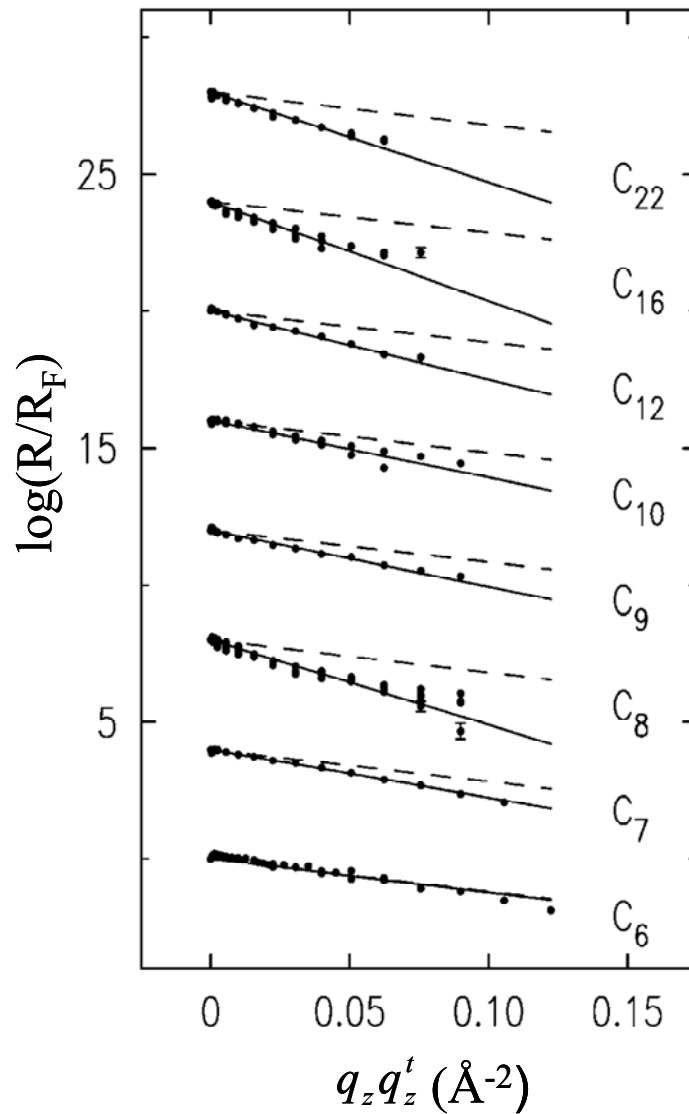
Алкан	$T$ (°C)	$\gamma$ (мН/м)	$\sigma_{cap}$ (Å)	$\sigma$ (Å)	$R_g$ (Å)	$(\sigma_{cap}^2 + R_g^2)^{1/2}$ (Å)	$q_c$ (Å <sup>-1</sup> )
Гексан (C <sub>6</sub> )	25.0	51.3±0.1	3.45	3.5±0.2	2.00	3.99	0.01217
Гептан (C <sub>7</sub> )	25.0	51.7±0.1	3.44	4.2±0.2	2.28	4.13	0.01169
Октан (C <sub>8</sub> )	25.0	51.8±0.1	3.44	5.5±0.2	2.54	4.28	0.01131
Нонан (C <sub>9</sub> )	25.0	52.5±0.1	3.41	4.5±0.2	2.80	4.43	0.01099
Декан (C <sub>10</sub> )	25.0	52.5±0.1	3.41	4.6±0.2	3.05	4.58	0.01073
Додекан (C <sub>12</sub> )	25.0	53.5±0.1	3.38	5.0±0.2	3.54	4.89	0.01032
Гексадекан (C <sub>16</sub> )	25.0	54.4±0.1	3.35	6.0±0.2	4.43	5.55	0.00975
Докозан (C <sub>22</sub> )	44.6	54.4±0.1	3.45	5.7±0.2	5.60	6.58	0.00963



**Рис. 3.3.** Температурная зависимость поверхностного натяжения границ: а) воздух – н-докозан; б) н-докозан – вода



**Рис. 3.4.** Коэффициент отражения границы н-докозан – вода вблизи температуры плавления  $T = 44.6\text{ }^\circ\text{C}$  (точки) и при  $T = 51.5\text{ }^\circ\text{C}$  (треугольники). Сплошная линия - подгонка выражением (3.2). Предсказание теории капиллярных волн показано линией с длинными штрихами, а линия с короткими штрихами – модель поверхности н-докозана с кристаллическим монослоем



**Рис. 3.5.** Логарифм  $R(q_z)/R_F(q_z)$  как функция  $q_z q_z^t$  для восьми границ алкан – вода. Для ясности кривые смещены друг относительно друга. Сплошные линии – подгонка данных выражением (3.2), с помощью которого определяется параметр  $\sigma$ . Штриховые линии соответствуют предсказанию стандартной теории капиллярных волн



### 3.3. Анализ данных

Коэффициент отражения границы алкан – вода может быть описан следующим модельным профилем электронной плотности всего лишь с одним подгоночным параметром  $\sigma$ , который определяет ширину границы:

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_w + \rho_a) + \frac{1}{2}(\rho_w - \rho_a) \operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sigma\sqrt{2}}\right), \text{ где } \operatorname{erf}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t e^{-s^2} ds. \quad (3.1)$$

Тогда, при  $q_z > q_c$  [46, 54, 57],

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} \approx \exp(-q_z q'_z \sigma^2), \quad (3.2)$$

где  $q'_z \equiv (q_z^2 - q_c^2)^{1/2}$  – z-компонента вектора переноса волнового импульса в нижней фазе. Таким образом, из экспериментальных данных с помощью (3.2) значение параметра  $\sigma$  может быть установлено для каждого интерфейса (см. табл. 3.1). На рис. 3.5 сплошные линии соответствуют наилучшей подгонке выражением (3.2).

Стандартная гибридная модель описывает профиль интерфейса с некоторым внутренним строением, которое уширяется капиллярными волнами. В этой модели  $\sigma$  представляет собой комбинацию некоторой собственной ширины  $\sigma_{\text{int}}$  и капиллярной ширины  $\sigma_{\text{cap}}$ , которая определяется пространственным разрешением эксперимента [73-77]

$$\sigma^2 \equiv \sigma_{\text{int}}^2 + \sigma_{\text{cap}}^2. \quad (3.3)$$

$$\sigma_{\text{cap}}^2 = \frac{k_B T}{4\pi^2 \gamma} \iint_B \frac{dQ_x dQ_y}{Q^2 + \xi_{\parallel}^2} \approx \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \left[ \frac{Q_{\text{max}}}{Q_{\text{min}}} \right], \quad (3.4)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\gamma$  – поверхностное натяжение, а  $\xi_{\parallel} = \sqrt{\gamma/g\Delta\zeta}$  – корреляционная длина, определяющая экспоненциальное убывание в функции корреляций высот на поверхности жидкости ( $g$  – ускорение свободного падения и  $\Delta\zeta$  – разность в плотности жидкостей). Интегрирование в (3.4) производится внутри круга радиусом  $Q_{\text{max}} = 2\pi/a$  ( $a \approx 5 \text{ \AA}$  по порядку величины равно межмолекулярному расстоянию) с вырезанным центром. Радиус области обрезания  $Q_{\text{min}} = q_z^{\text{max}} \Delta\beta/2$  задаётся угловым разрешением детектора  $\Delta\beta$  и максимального значения  $q_z^{\text{max}}$  в эксперименте ( $q_z^{\text{max}} \sim 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ ). Таким образом, лучи, рассеянные капиллярными волнами с волновыми векторами  $\mathbf{Q}$ , попадающими в область

интегрирования, рассеиваются вне телесного угла детектирования. Величина  $\sigma_{cap}$  малочувствительна к выбору  $Q_{max}$ . К примеру, при возрастании  $Q_{max}$  в два раза капиллярная ширина увеличивается всего на 3 %.

Сравнительно малое различие в поверхностном натяжении границ алкан – вода (см. табл. 3.1) приводит к тому, что  $\sigma_{cap} \cong 3.4 \text{ \AA}$  для всех границ. Штриховые линии на рис. 3.5 показывают предсказание теории капиллярных волн для коэффициентов отражения, а также демонстрируют существенное отклонение от экспериментальных точек. Другими словами, для выполнения условия  $\sigma = \sigma_{cap}$  требуется использование неоправданно больших значений для  $Q_{max}$  в (3.4).

### 3.4 Обсуждение.

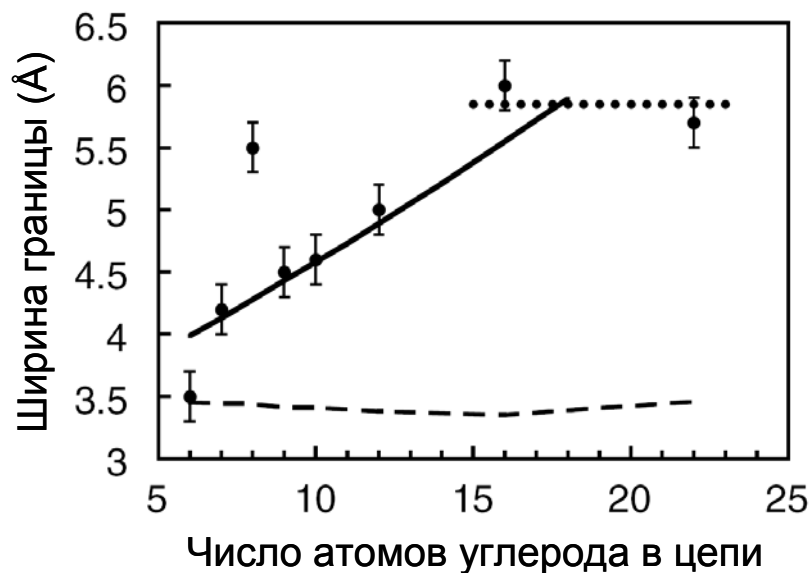
На рис. 3.6 показана зависимость ширины интерфейса  $\sigma$  от числа атомов углерода в молекулярной цепи алкана. Штриховая линия соответствует предсказанию теории капиллярных волн и сильно отличается от экспериментальных значений. Сплошная и пунктирная линии задаются выражением (3.3).

Для сплошной линии  $\sigma \equiv (R_g^2 + \sigma_{cap}^2)^{1/2}$ , где собственная ширина задаётся радиусом инерции  $R_g$  молекулы  $C_mH_{2m+2}$ . Ранее компьютерные вычисления показали, что для коротких молекул алканов  $R_g^2 = c(N)NL_{C-C}^2$ , где  $L_{C-C} = 1.54 \text{ \AA}$  – расстояние между атомами углерода в молекулярной цепи,  $N$  – число связей, а  $c(N)$  – поправочный коэффициент, зависящий от  $N$  [72]. Сплошная линия описывает данные для малых  $m$ , за исключением границы октан-вода, без каких-либо подгоночных параметров.  $R(q_z)$  для поверхности н-октана хорошо воспроизводится, и причину этого расхождения установить не удалось.

Естественно ожидать, что для достаточно длинных цепей строение границы не зависит от длины цепи алкана. Ранее было показано, что адсорбция расплава полимера на твердую стенку описывается длиной корреляции в объёме  $\xi_b \sim \tau^{-1/2}$ , где  $\tau$  – плотность мономеров в объёме [78]. Хорошую оценку для  $\xi_b \approx 4.6 \text{ \AA}$  можно получить по положению дифракционного пика, которое задаётся молекулярной структурой объёма углеводородной жидкости [79]. Пунктирная линия рассчитана по (3.3) с  $\sigma_{int} = \xi_b$ . Измеренные значения ширин для интерфейсов н-гексадекан – вода и для н-докозан – вода, по-видимому, соответствуют кроссоверу к большим  $N$ .

Измеренные значения для ширин границ алкан – вода можно сравнить с опубликованными ранее данными молекулярно-динамических вычислений:  $5 \pm 1 \text{ \AA}$  для н-гексан – вода,  $3.2 \text{ \AA}$  для н-октан – вода,  $3.3 \text{ \AA}$  для н-нонан – вода и  $3.4 \text{ \AA}$  для н-декан – вода [80-83]. Эти результаты близки к предсказанию теории капиллярных волн и не согласуются с экспериментальными данными. Здесь, исследование температурной зависимости незеркального диффузного рассеяния, возможно, позволит разделить вклады капиллярных волн и собственной ширины в полную ширину границы.

Согласно экспериментальным данным, на поверхности воздух – н-докозан при температуре на  $\sim 3 \text{ K}$  выше температуры кристаллизации объёма образуется кристаллический монослой [41, 42]. Измерения коэффициента отражения для границы н-докозан – вода при температурах на  $0.5 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $7.5 \text{ }^\circ\text{C}$  выше температуры кристаллизации объёма показали, что эффекта «замерзания поверхности» на этой границе не наблюдается.



**Рис. 3.6.** 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 ( $\sigma^2 = \sigma_{cap}^2 + \sigma_{int}^2$ ), где 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

## Глава 4. Критическое поведение монослоёв липидов на границе алкан – вода

В этой главе обсуждаются исследования макроскопически плоской границы 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). 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 [23, 84]. Оказалось, что поверхностно-активные вещества, с небольшими отличиями в строении, упорядочиваются на поверхности по-разному. Строение монослоев в плоскости интерфейса может быть как однородным, так и пространственно неоднородным, из-за конкуренции дальнедействующего диполь-дипольного отталкивания и короткодействующего притяжения ван-дер-ваальсовой природы. В этой главе произведена оценка параметров феноменологической теории Марченко фазового перехода на границе жидкость – жидкость [50]. И, наконец, изменяя длину молекул поверхностно-активного вещества можно кардинально менять характер фазового перехода, что приводит к формированию многослойных структур на интерфейсе.

### 4.1. Растворы поверхностно-активных веществ в алканах

Фторированные алканолы ( $\text{FC}_{12}\text{OH}$  и  $\text{FC}_{10}\text{OH}$ ) были приобретены у компании Lancaster (чистота > 98%). Нормальные спирты и жирные кислоты (чистота > 98%) приобретались у компании Aldrich-Sigma (см. рис. 4.1). Эти соединения подвергались очистке путем рекристаллизации из пересыщенного раствора в очищенном *n*-гексане.\* Пересыщенный раствор поверхностно-активного вещества в *n*-гексане готовился в стеклянной колбе, помещенной в ультразвуковую ванну (Branson 2510). Далее раствор сливался в кристаллизационную тарелку и отстаивался при комнатной температуре в течение ~ 12 ч. После этого гексан сливался, а выпавший в виде кристаллов осадок

---

\* Алканол- $\text{C}_{12}$  (*n*-додеканол, чистота ~ 99%) очистке не подвергался.

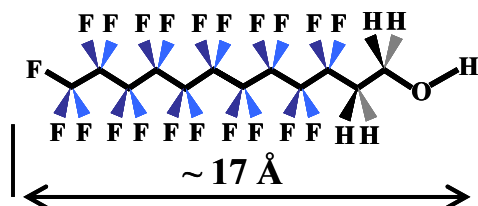
осушался. Обычно перекристаллизация осуществлялась 2-3 раза. Этот метод позволяет существенно понизить содержание примесей в поверхностно-активных веществах [85].

Растворы липидов в алканах готовились следующим образом: необходимое количество вещества взвешивалось непосредственно в сухой колбе, затем её заполняли очищенным алканом и помещали на 30 мин в ультразвуковую ванну. Растворимость *n*-алканолов (фторированных спиртов и карбоновых кислот) в алкане существенно уменьшается для больших  $m/m_0$ , где  $m$  и  $m_0$  – число атомов углерода в алканоле- $C_m$  (фторированном спирте и карбоновой кислоте) и алкане (растворителе), соответственно. Например, растворимость алканола- $C_{20}$  в *n*-гексане ( $m/m_0 = 3.33$ ) при  $T = 300$  К в  $\sim 20$  раз больше, чем алканола- $C_{30}$  ( $m/m_0 = 5$ ).

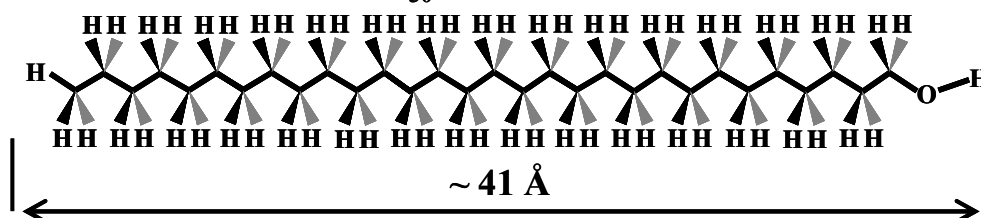
Далее будут представлены данные для систем со следующей концентрацией  $c$  *n*-алканола в *n*-гексане при нормальных условиях (см. табл. 4.1): 45 ммоль/кг алканола- $C_{12}$  (или  $C_{12}OH$ ); 15 ммоль/кг алканола- $C_{20}$  (или  $C_{20}OH$ ); 7 ммоль/кг алканола- $C_{22}$  (или  $C_{22}OH$ ); 3 ммоль/кг алканола- $C_{24}$  (или  $C_{24}OH$ );  $\sim 0.7$  ммоль/кг алканола- $C_{30}$  (или  $C_{30}OH$ ). Для гексадекановых систем концентрация алканола- $C_{24}$  в растворе составляет 4 ммоль/кг и 3 ммоль/кг для  $C_{30}OH$ . Также будут обсуждаться гексановые системы с концентрацией 1,1,2,2 – тетрагидрогептадекафтордодеканол 5 ммоль/кг ( $FC_{10}OH$ ), 1,1,2,2 – тетрагидрогексадекафтордодеканол 2.5 ммоль/кг ( $FC_{12}OH$ ), стеариновой кислоты 107 ммоль/кг ( $C_{17}(COOH)$  или кислота- $C_{18}$ ), эйкозановой кислоты 3.5 ммоль/кг ( $C_{19}(COOH)$  или кислота- $C_{20}$ ) и триаконтановой кислоты  $\sim 0.2$  ммоль/кг ( $C_{29}(COOH)$  или кислота- $C_{30}$ ).

В большинстве случаев адсорбированный слой на границе алкан–вода представляет собой монослой молекул. Полная длина молекул  $L_{trans}$  алканолов и карбоновых кислот определяется длиной углеродной цепи  $(m-1) \times 1.27$  Å (C—C) и размерами метильной —CH<sub>3</sub> ( $\sim 1.5$  Å), гидроксильной —CH<sub>2</sub>OH ( $\sim 2.4$  Å) или карбоксильной —CH<sub>2</sub>COOH (2.5 Å) функциональных групп.  $L_{trans}$  варьируется от  $\sim 15$  Å (для  $m=10$ ,  $FC_{10}OH$ ) до  $\sim 40.8$  Å (для  $m=30$ , триаконтановая кислота). Длины фторуглеродной части цепи у молекул  $FC_{10}OH$  и  $FC_{12}OH$  соответственно составляют  $\sim 10$  и  $\sim 13$  Å (из расчёта  $\sim 1.3$  Å на C—C и  $\sim 1$  Å на —CF<sub>3</sub>) [2, 86]. Основное различие между углеводородными и фторуглеродными цепными молекулами заключается в их гибкости. Первые при комнатной температуре подвержены конформационной изомеризации, а последние можно рассматривать как абсолютно жесткие стержни.

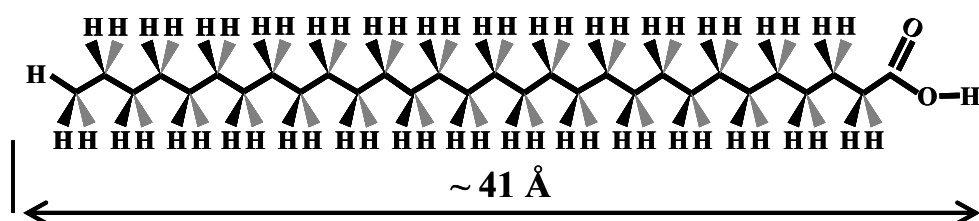
### 1,1,2,2-тетрагидрогетрикозафтордодеканол или $FC_{12}OH$



### триактанол или алканол- $C_{30}$



### триактановая кислота или кислота- $C_{30}$



**Рис. 4.1.** Строение молекул 1,1,2,2-тетрагидрогетрикозадодеканола, триактанола и триактановой кислоты. Основное различие между углеводородными и фторуглеродными цепными молекулами заключается в их гибкости. Первые при комнатной температуре можно рассматривать как абсолютно жесткие стержни, а последние подвержены конформационной изомеризации

## 4.2. Энтальпия фазового перехода на границе алкан – вода

Температурная зависимость поверхностного натяжения  $\gamma(T)$  планарных границ между алкановыми растворами поверхностно-активных веществ и водой была измерена методом Вильгельми в одноступенчатом термостате (см. главу 2). Все эксперименты проводились при  $T$  выше температуры насыщения растворов, при которой для всех систем поверхностное натяжение составляет  $\sim 20 - 25$  мН/м. Ниже температуры насыщения на интерфейсе осаждаются кристаллы поверхностно-активного вещества (в виде чешуек или усов).

На рис. 4.2 показана зависимость поверхностного натяжения от температуры  $\gamma(T)$  для монослоёв алканолов- $C_{20}$ ,  $-C_{22}$ ,  $-C_{24}$ ,  $-C_{30}$  на границе н-гексан – вода. Рисунки 4.3а и 4.3б демонстрируют зависимость  $\gamma(T)$  для адсорбированных слоёв алканолов- $C_{12}$  и кислоты- $C_{30}$  на границе н-гексан – вода. На графиках 4.3с и 4.3д приведена зависимость  $\gamma(T)$  для адсорбированных слоёв алканолов- $C_{24}$  и  $-C_{30}$  на границе н-гексадекан – вода. Зависимости  $\gamma(T)$  для адсорбированных монослоёв  $FC_{10}OH$  и  $FC_{12}OH$  на границе н-гексан – вода приводятся на рис. 4.4а и 4.4б, соответственно.

Для всех систем (кроме кислот- $C_{18}$ ,  $-C_{20}$ ) кривая поверхностного натяжения  $\gamma(T)$  имеет особенность (излом) при температуре фазового перехода  $T_c$ . Далее состояние поверхности при температуре меньше фазового перехода будет называться низкотемпературной фазой, а состояние при температуре  $T > T_c$  – высокотемпературной фазой. Сплошные линии на рис. 4.2 - 4.4 – подгонка функции  $\gamma(T)$  линейными функциями методом наименьших квадратов. Изменение в избыточной энтропии поверхности при фазовом переходе  $\Delta S = \Delta(-d\gamma/dT)_{c,p}$  легко определить по изменению наклона сплошных линий в  $T_c$ . Для гексановых растворов кислот- $C_{18}$ ,  $-C_{20}$  фазового перехода не наблюдается. Поверхностное натяжение интерфейса гексан – вода  $\gamma$  составляет  $\sim 34$  мН/м (кислота- $C_{18}$ ) и  $\sim 41$  мН/м (кислота- $C_{20}$ ) при  $T = 25$  °С.

В первом приближении, фазовые переходы на границе алкан – вода можно рассматривать как переходы первого рода. Согласно подробным исследованиям  $\gamma(T)$  [85, 87-91], энтальпия фазового перехода  $\Delta H = T_c \Delta S$  зависит незначительно, например от объёмной концентрации  $c$  алканолов- $C_{20}$  в н-гексане (см. табл. 4.1). Однако для адсорбированных слоёв нормальных алканолов рис. 4.5 демонстрирует сильную

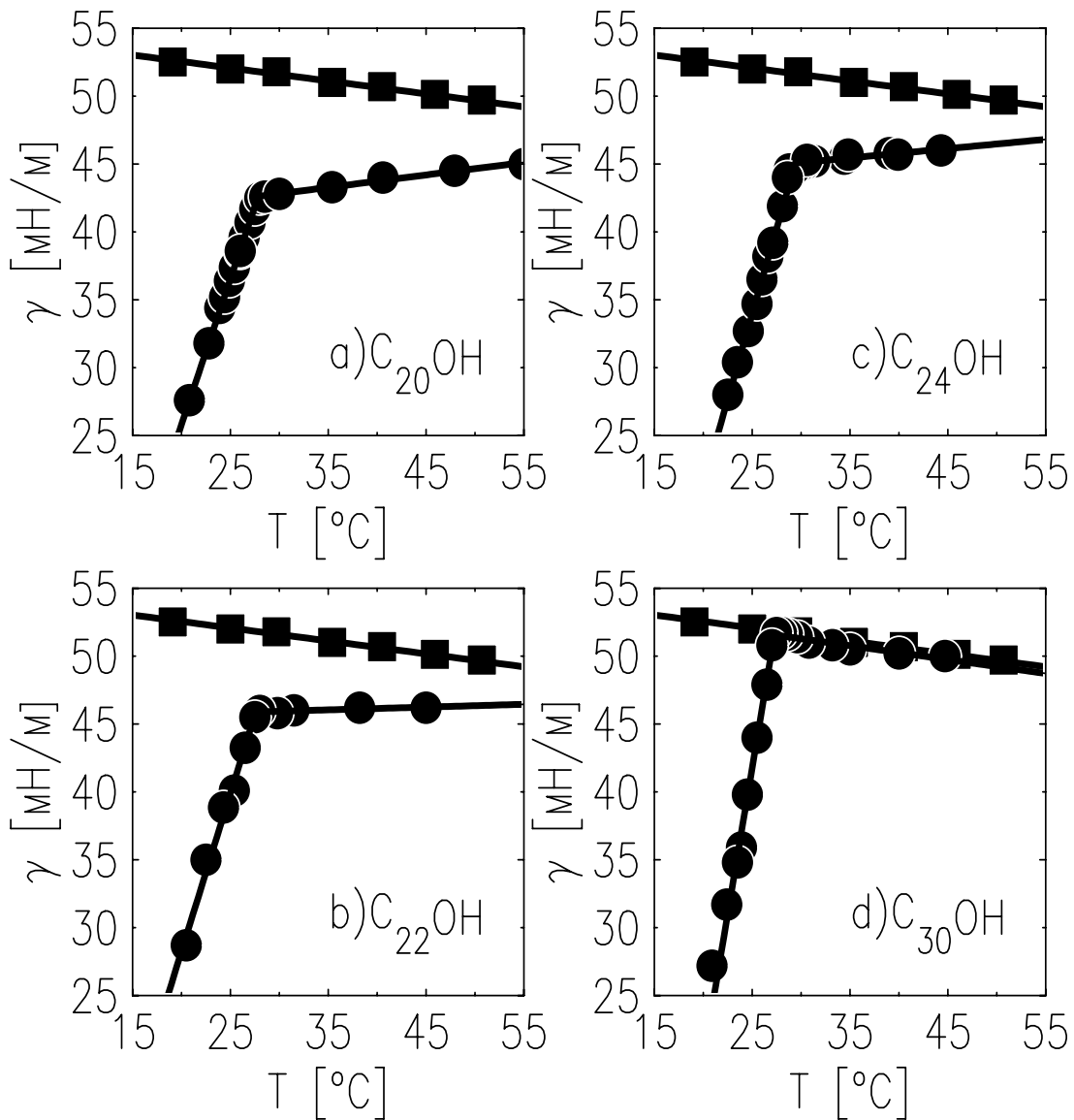
зависимость  $\Delta H$  от  $m/m_0$ . К примеру, для алканола- $C_{30}$  и границы н-гексадекан – вода  $\Delta H = 0.42 \pm 0.04$  мДж/м<sup>2</sup> почти в три раза меньше, чем изменение энтальпии границы н-гексан – вода,  $\Delta H = 1.3 \pm 0.1$  мДж/м<sup>2</sup>. Более того,  $\Delta H$  падает с уменьшением  $m/m_0$  при фиксированной длине молекулы растворителя. Например, для алканола- $C_{12}$  значение  $\Delta H$  границы н-гексан – вода в десять раз меньше, чем для алканола- $C_{30}$  на этой границе.

**Таблица 4.1.** Параметры фазового перехода на границе алкан – вода

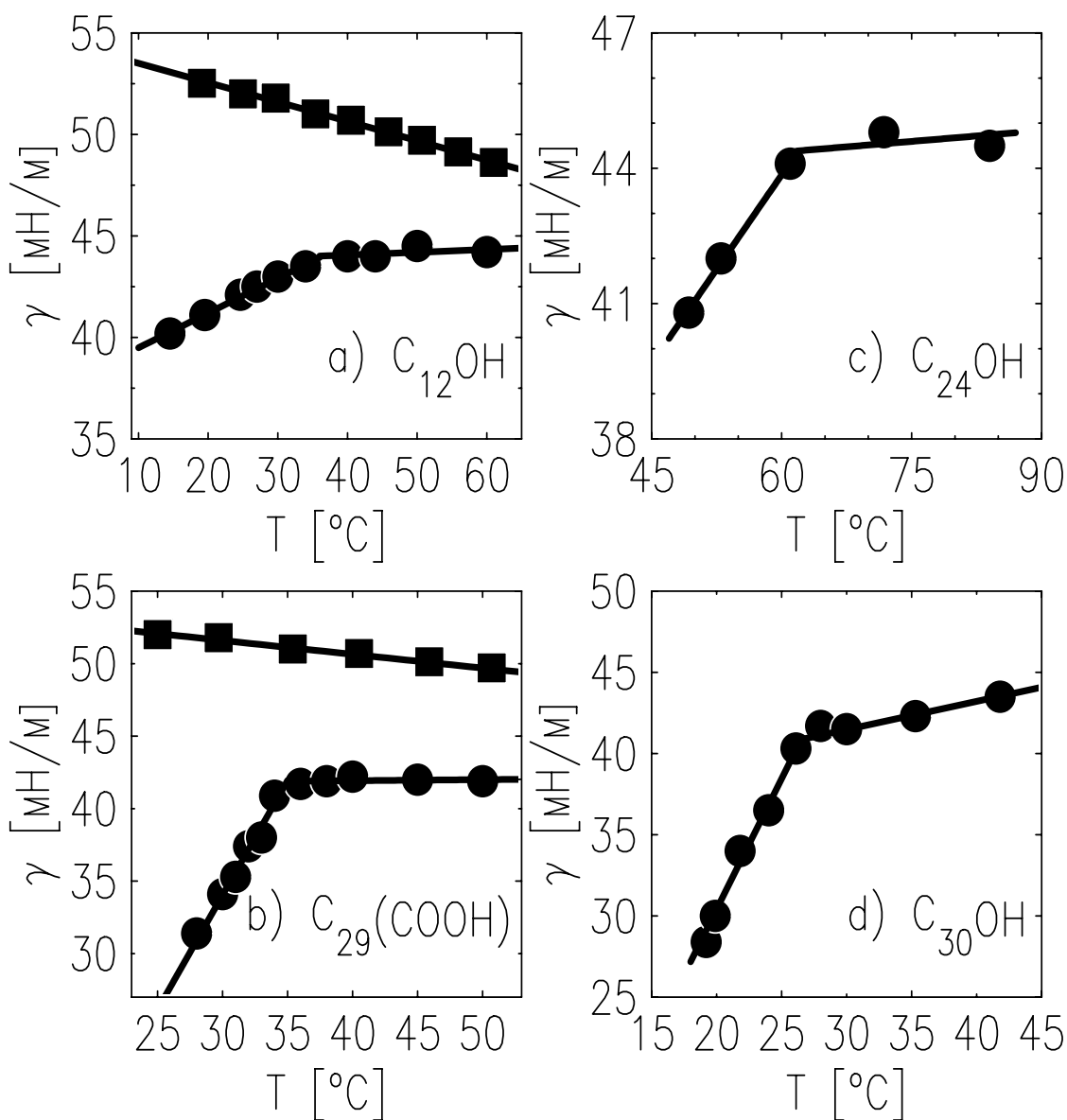
Система	$c$ (ммоль/кг)	$T_c$ (°C)	$\Delta H$ (мДж/м <sup>2</sup> )
н-гексан – вода			
Алканол- $C_{12}$	45	~35	0.05
Алканол- $C_{20}$	15	28	0.54
Алканол- $C_{22}$	7	27	0.70
Алканол- $C_{24}$	3.5	30	0.75
Алканол- $C_{30}$	0.7	27	1.30
Кислота- $C_{18}$	107	—	—
Кислота- $C_{20}$	4.5	—	—
Кислота- $C_{30}$	~ 0.2	35	0.45
FC <sub>10</sub> ОН	5	27	0.15
FC <sub>12</sub> ОН	2.5	40	0.35
н-гексадекан – вода			
Алканол- $C_{24}$	4	60	0.07
Алканол- $C_{30}$	3	25	0.42

$c$  – объёмная концентрация поверхностно-активного вещества в алкане при нормальных условиях;  $T_c$  – температура фазового перехода;  $\Delta H = T_c \Delta S$  – изменение энтальпии при фазовом переходе на поверхности алкан – вода. Для удобства концентрация  $c$  выбиралась так, чтобы температура фазового перехода  $T_c$  находилась вблизи комнатной температуры

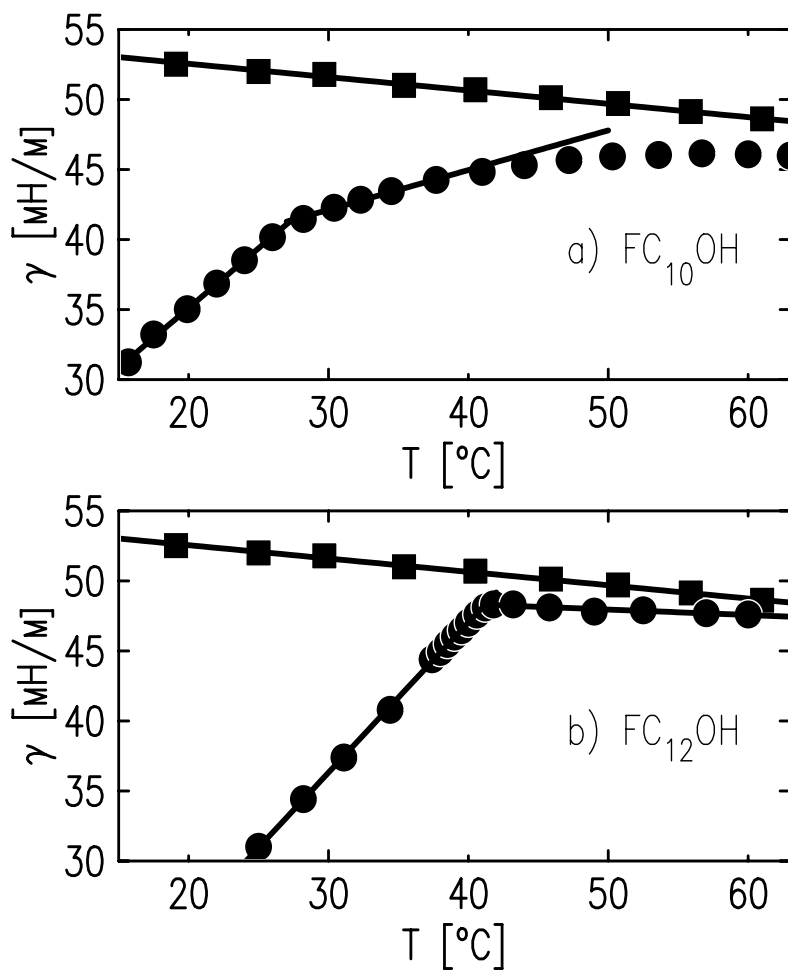




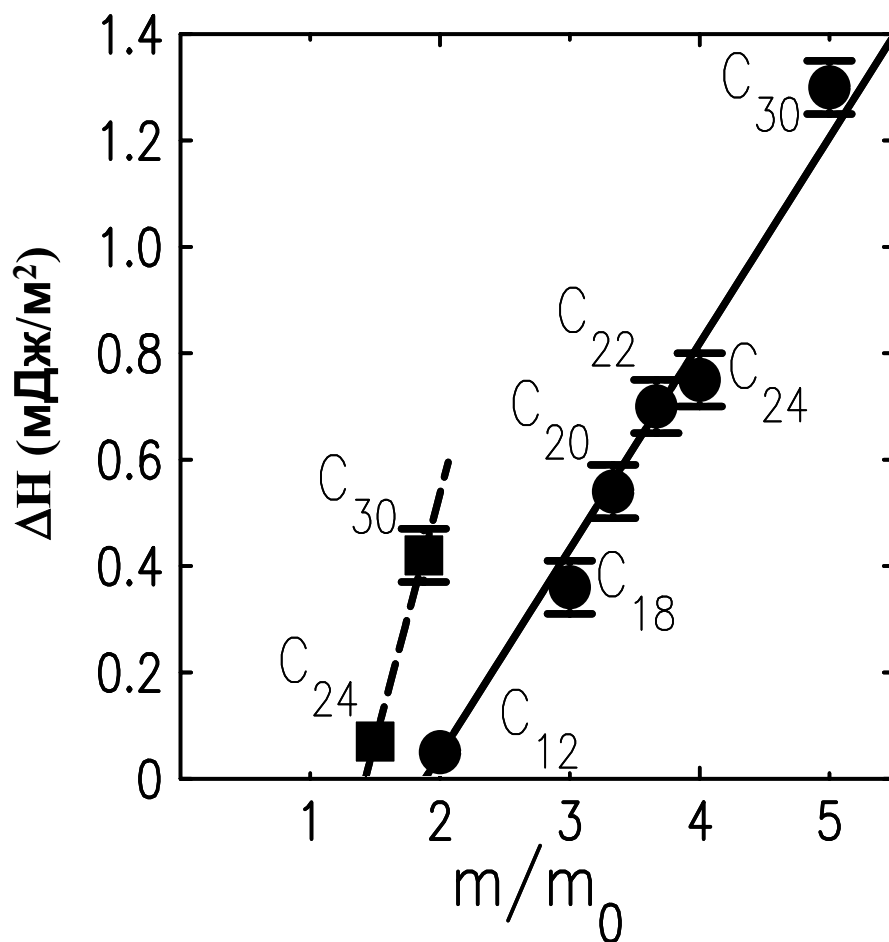
**Рис. 4.2.** Зависимость поверхностного натяжения от температуры для границы гексановый раствор *n*-алканола – вода (кружки). Изменение поверхностной энтропии в  $T_c$  для монослоёв алканолов- $\text{C}_{20}$ , - $\text{C}_{22}$ , - $\text{C}_{24}$ , - $\text{C}_{30}$  составляет  $\Delta S = 2.0 \pm 0.1$ ,  $2.3 \pm 0.1$ ,  $2.5 \pm 0.1$ ,  $4.2 \pm 0.1$  мДж/м<sup>2</sup>К, соответственно. Квадраты – температурная зависимость поверхностного натяжения для чистой поверхности *n*-гексан – вода. Линии – подгонка  $\gamma(T)$  линейными функциями



**Рис. 4.3.** Температурная зависимость поверхностного натяжения  $\gamma(T)$  границы алкан – вода, кружки: а) раствор алканола- $C_{12}$  в н-гексане ( $\Delta S \cong 0.16$  мДж/м<sup>2</sup>К); б) раствор кислоты- $C_{30}$  в н-гексане ( $\Delta S \cong 1.6$  мДж/м<sup>2</sup>К); в) раствор алканола- $C_{24}$  в н-гексадекане ( $\Delta S \cong 0.3$  мДж/м<sup>2</sup>К); д) раствор  $C_{30}$ -алканола в н-гексадекане ( $\Delta S \cong 1.4$  мДж/м<sup>2</sup>К). Квадраты – температурная зависимость поверхностного натяжения для чистой поверхности н-гексан – вода. Линии – подгонка  $\gamma(T)$  линейными функциями



**Рис. 4.4.** Зависимость поверхностного натяжения от температуры. Квадраты –  $\gamma(T)$  границы очищенный н-гексан – чистая вода. а) кружки – поверхностное натяжение для монослоя  $FC_{10}OH$  (5 ммоль/кг,  $\Delta S \cong 0.5$  мДж/м<sup>2</sup>К при  $T_c = 27.5$  °С). б) кружки – поверхностное натяжение для монослоя  $FC_{12}OH$  (2.5 ммоль/кг,  $\Delta S \cong 1.1$  мДж/м<sup>2</sup>К при  $T_c = 42.5$  °С). Линии – подгонка  $\gamma(T)$  линейными функциями



**Рис. 4.5.** Изменение энтальпии при фазовом переходе  $\Delta H = T_c \Delta S$  для растворов алканолов в н-гексане (точки) 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

### 4.3. Коэффициент отражения и модели поверхностных фаз

Измерения коэффициента отражения производились у образцов, для которых зависимость  $\gamma(T)$  представлена на рис. 4.2 – 4.4. Образцы приготавливались и приводились в термодинамическое равновесие в металлической герметичной ячейке (см. разд. 2.3), которая помещалась в двухступенчатый термостат, обеспечивающий хорошую однородность и стабильность температуры ячейки.

При измерениях использовался двухщелевой коллиматор так, что при углах скольжения  $\alpha < \alpha_c$  для всех поверхностей алкан – вода коэффициент отражения  $R \sim 1$ . Во всех экспериментах вертикальное угловое разрешение детектора составляло  $\Delta\beta = 5.9 \times 10^{-4}$  рад, горизонтальное –  $\Delta\phi = 1.4 \times 10^{-2}$  рад.

Поперечное строение всех интерфейсов алкан – вода, за исключением системы с алканолом- $C_{12}$ , описывается простыми моделями монослоёв (см. рис. 4.6). Параметризацию распределения электронной плотности в моделях монослоёв можно произвести в рамках стандартной модели мультислоя (см. рис. 1.4) с симметричным профилем (1.24). Для извлечения информации из  $R(q_z)$  о строении слоёв толщиной менее  $100 \text{ \AA}$  удобно применять первое борновское приближение (1.25), в котором квадрат структурного фактора мультислоя имеет вид (1.26).

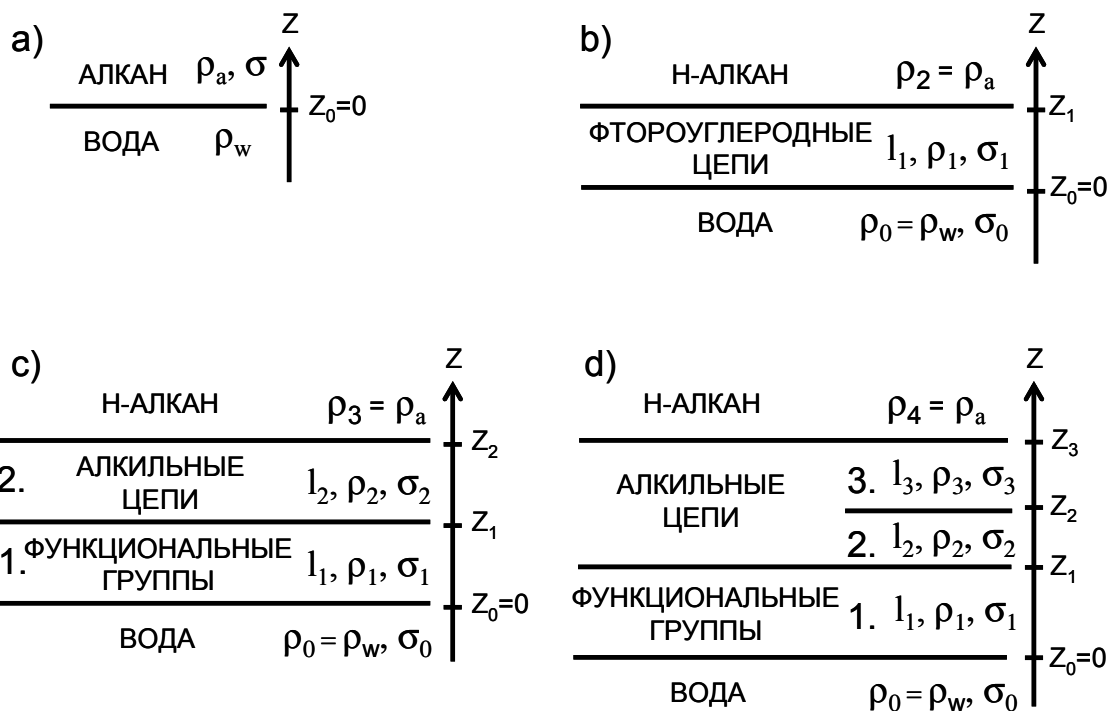
Зная параметры профиля электронной плотности (см. табл. 4.2), можно определить полное число электронов в слое на единицу площади поверхности  $\Gamma$ , интегрируя только ту часть профиля, которая связана со слоем ( $\Gamma \approx \rho_w \sum_i \rho_i l_i$ ). Далее легко вычислить величину площади поверхности, приходящуюся на одну молекулу в слое,  $A = Z/\Gamma$  ( $Z$  – число электронов в молекуле). Она может служить показателем степени упорядочения молекул в адсорбированном слое. Однако при этом не учитываются ни возможность проникновения молекул растворителя в адсорбированный слой, ни его гидратация. Точное определение  $A$  является очень сложной вычислительной задачей, для решения которой необходимо учитывать геометрические ограничения на возможную организацию молекулярных функциональных групп в слое.

Из свойств объёмных фаз высокомолекулярных алканов известно, что в плотноупакованных  $\gamma$  и  $\beta$  фазах углеводородные цепочки имеют плотность  $1.03 \rho_w$  и  $0.985 \rho_w$ , соответственно [2]. В пластичной  $\alpha$  фазе (rotator phase) алкильные цепи имеют плотность  $0.92 \rho_w - 0.96 \rho_w$ . В объёме жидких высокомолекулярных алканов и

алканолов вблизи температуры плавления объём, приходящийся на  $-CH_2-$  группу, составляет  $29.6 \text{ \AA}^3$ , что соответствует плотности  $0.81 \rho_w$ . Обычно алканы в точке плавления кристаллизуются в пластичные фазы, для которых характерная величина площади на молекулу  $A < 20 \text{ \AA}^2$ . В алкановых жидкостях  $A \sim 23 \text{ \AA}^2$ .

Также известно, что вблизи температуры кристаллизации на поверхности высокомолекулярных алкановых и алканольных жидкостей образуются кристаллические фазы: монослои и бислои, соответственно [41-43]. Согласно данным рефлектометрии и скользящей дифракции, эти поверхностные фазы образованы молекулами с полностью вытянутыми алкильными цепями, а площадь поверхности на молекулу составляет  $19.7 \text{ \AA}^2$  для алканов и  $20.3 \text{ \AA}^2$  для алканолов.

Согласно дифракционным данным для монослоя  $FC_{12}OH$ , на поверхности воды  $A \sim 40 \text{ \AA}^2$ , что является характерной величиной для всех известных кристаллических монослоёв фторуглеродных поверхностно-активных веществ [92, 93] и соответствует упаковке в объёмной ромбической фазе перфтор-*n*-эйкозана [94].



**Рис. 4.6.** Модели адсорбированных монослоёв: а) модель высокотемпературной фазы; б) однослойная модель FC<sub>10</sub>OH и FC<sub>12</sub>OH; в) двухслойная модель монослоёв нормальных алканолов и жирных кислот; г) трёхслойная модель монослоёв C<sub>24</sub>OH и C<sub>30</sub>OH

### 4.3.1. Низкотемпературная фаза адсорбированного слоя алканол-С<sub>12</sub> на границе н-гексан – вода

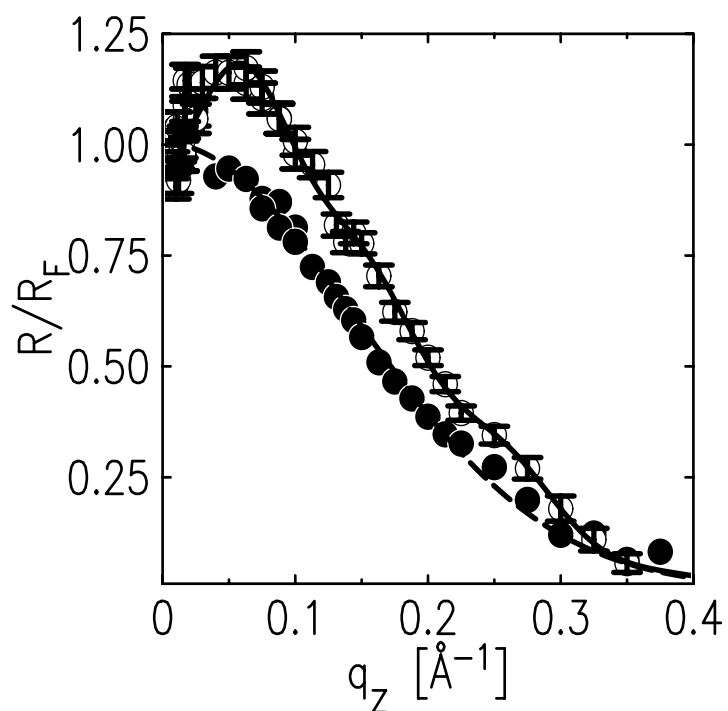
Для низкотемпературной фазы адсорбированного слоя алканол-С<sub>12</sub> на границе н-гексан – вода (рис. 4.7, светлые кружки) осцилляции коэффициента отражения малы по амплитуде, то есть слой имеет очень слабый контраст. Положение единственного пика при малых  $q_z^0 \approx 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  показывает, что адсорбированная плёнка значительно толще, чем монослой ( $2\pi/q_z^0 \approx 125 \text{ \AA} \gg L_{trans} \approx 18 \text{ \AA}$ ). Отсутствие других особенностей говорит о том, что  $R(q_z)/R_F(q_z)$  не может быть описан однослойной моделью. Требуется, как минимум, три слоя в модельном мультислое, чтобы описать удовлетворительно всю кривую  $R(q_z)/R_F(q_z)$ . Модельный профиль электронной плотности молекулярного трислоя показан на рис. 4.8. Параметры мультислоя приведены в табл. 4.2. и показывают, что толщина каждого слоя примерно равняется полной длине молекулы алканол  $L_{trans}$ , а их плотность убывает с расстоянием от поверхности воды.

Доказательством многослойной адсорбции также служит интегральная характеристика профиля электронной плотности – величина  $\Gamma = 16 e^-/\text{\AA}^2$ . Она в три раза превосходит величину для кристаллического монослоя молекул додеканол  $\sim 5 e^-/\text{\AA}^2$ . Соответственно, в молекулярном трислое площадь на молекулу составляет  $A = 3Z/\Gamma \approx 20 \text{ \AA}^2$ , где  $Z = 105$  – число электронов в молекуле алканол-С<sub>12</sub>. Величина  $A$  характерна для объёмного кристалла, но слишком мала, чтобы соответствовать упаковке молекул в рыхлых слоях 2 и 3. Однако если допустить перемешивание молекул гексана и додеканол в этих слоях, то это несоответствие отпадает. Например, если на каждые три молекулы алканол-С<sub>12</sub> приходится одна молекула гексана, тогда  $A \approx 23 \text{ \AA}^2$ , что соответствует плотности алкановой жидкости.\*

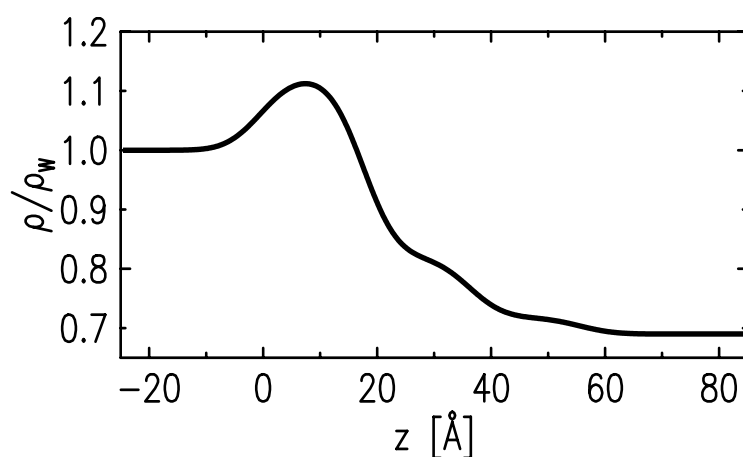
---

\* Наличие гексана в слое увеличивает концентрацию метильных групп  $-\text{CH}_3$ , что понижает его плотность.

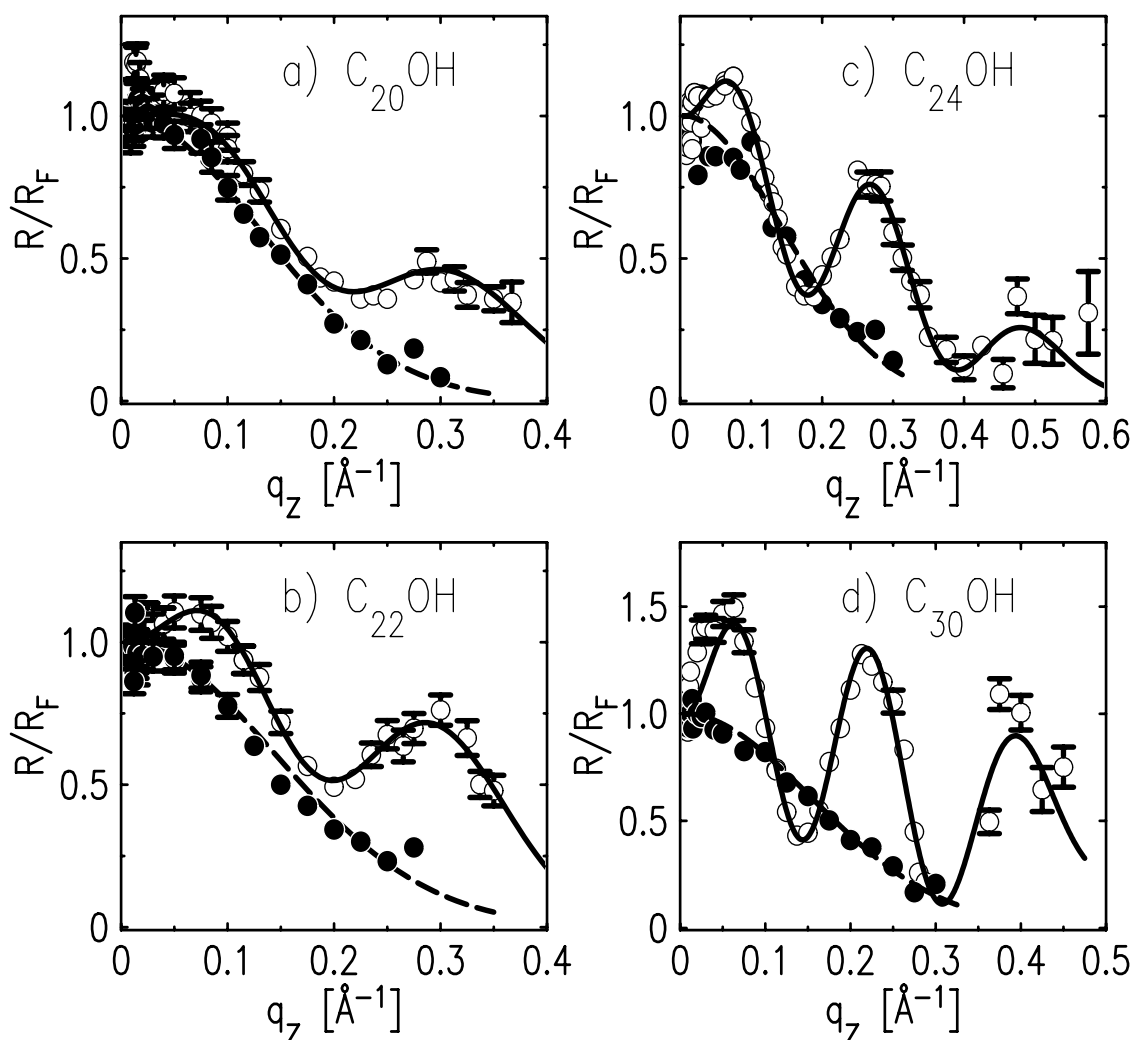




**Рис. 4.7.** Зависимость коэффициента отражения границы н-гексан – вода (нормированного на функцию Френеля) от  $q_z$ . Концентрация алканол- $C_{12}$  в гексане 45 ммоль/кг. Светлые кружки – низкотемпературная фаза ( $T=8.0$  °C), тёмные кружки – высокотемпературная фаза  $T=55.0$  °C. Сплошная линия соответствует модели тримолекулярного слоя, штриховая линия – однопараметрическая модель



**Рис. 4.8.** Модельный профиль электронной плотности молекулярного трислоя (низкотемпературной фазы) алканол- $C_{12}$  на границе гексан – вода,  $T = 8^\circ$  C



**Рис. 4.9.** Зависимость коэффициента отражения, нормированного на функцию Френеля, от  $q_z$  для границы н-гексан – вода: а) раствор алканола- $C_{20}$ . Светлые кружки - низкотемпературная фаза ( $T=19.4^\circ\text{C}$ ), тёмные кружки - высокотемпературная фаза ( $T=45.4^\circ\text{C}$ ). Сплошная линия – двухслойная модель монослоя; б) раствор алканола- $C_{22}$ . Светлые кружки - низкотемпературная фаза ( $T=21.6^\circ\text{C}$ ), тёмные кружки – высокотемпературная фаза ( $T=45.6^\circ\text{C}$ ). Сплошная линия – двухслойная модель монослоя; в) раствор алканола- $C_{24}$ . Светлые кружки - низкотемпературная фаза ( $T=21.9^\circ\text{C}$ ), тёмные кружки - высокотемпературная фаза ( $T=45.3^\circ\text{C}$ ). Сплошная линия – трёхслойная модель монослоя; д) раствор алканола- $C_{30}$ . Светлые кружки - низкотемпературная фаза ( $T=24.5^\circ\text{C}$ ), тёмные кружки - высокотемпературная фаза ( $T=45.0^\circ\text{C}$ ). Сплошная линия – трёхслойная модель монослоя. Для всех систем высокотемпературная фаза описывается однопараметрической моделью (штриховые линии)

#### 4.3.2. Низкотемпературная фаза монослоёв алканолов-С<sub>20</sub>, С<sub>22</sub>, С<sub>24</sub>, С<sub>30</sub> на границе н-гексан – вода.

Для этих систем зависимость  $R(q_z)/R_F(q_z)$  представлена на рис. 4.9. Низкотемпературная фаза для алканолов-С<sub>20</sub>, -С<sub>22</sub>, -С<sub>24</sub>, -С<sub>30</sub> представляет собой монослой. Уменьшение периода осцилляций находится в соответствии с удлинением углеродной цепи в молекулах алканолов. Двухслойная модель (рис. 4.6с) достаточно хорошо описывает  $R(q_z)$  для всех алканолов до  $q_z < 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ . Данные для С<sub>24</sub>ОН и С<sub>30</sub>ОН имеют лучшее пространственное разрешение и для описания осцилляций коэффициента отражения при  $q_z > 0.35 \text{ \AA}^{-1}$  необходима трёхслойная модель (рис. 4.6d).

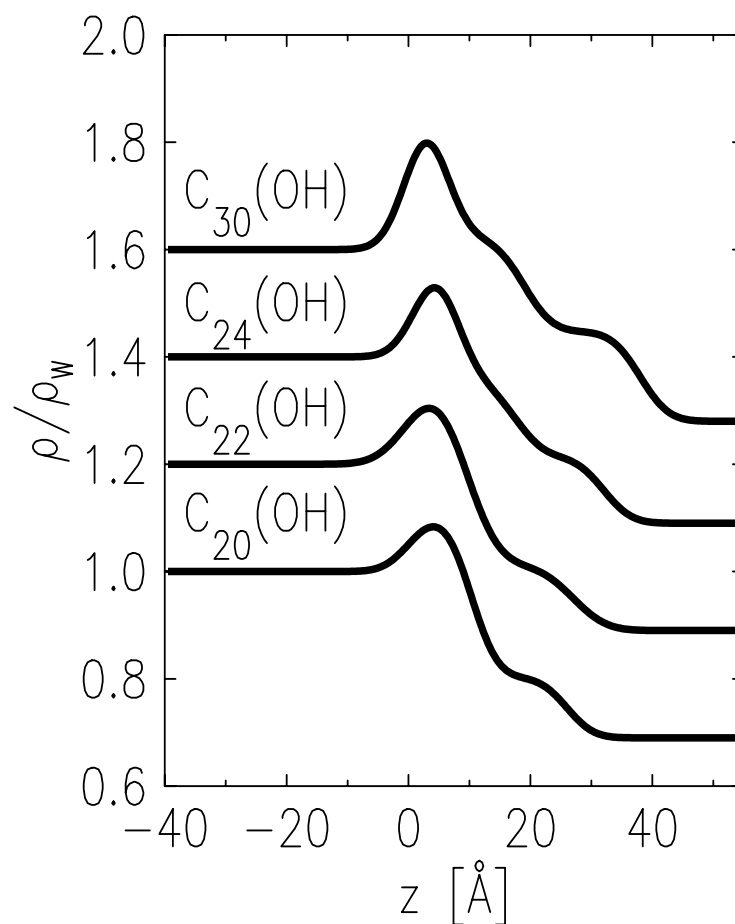
На рис. 4.10 представлен модельный профиль электронной плотности границы гексан – вода для монослоёв алканолов. Плотность алкильной части монослоя постепенно спадает с расстоянием от границы со слоем гидроксильных групп ( $\sim .95 \rho_w$ , плотность кристаллического алкана) к границе с гексаном. Половина слоя алкильных цепей имеет плотность высокомолекулярной алкановой жидкости вблизи температуры затвердевания  $\sim 0.80 \rho_w$ . Низкотемпературная фаза спиртов на границе гексан - вода характеризуется площадью на молекулу  $A \sim 23 \text{ \AA}^2$ .

Толщина монослоёв отличается от  $L_{trans}$ , что можно объяснить, например, отклонением осей вытянутых молекул от нормали к интерфейсу. Однако в этом случае наблюдалось бы только два слоя с разной плотностью и с суммарной толщиной  $\sim L_{trans} \cos \vartheta$ , где  $\vartheta$  – угол между осью молекулы и осью  $z$ , что не подтверждается экспериментально. По-видимому, сокращение толщины слоя происходит из-за конформационной изомеризации в алкильной жидкости в слоях 2 и 3 [95, 96].

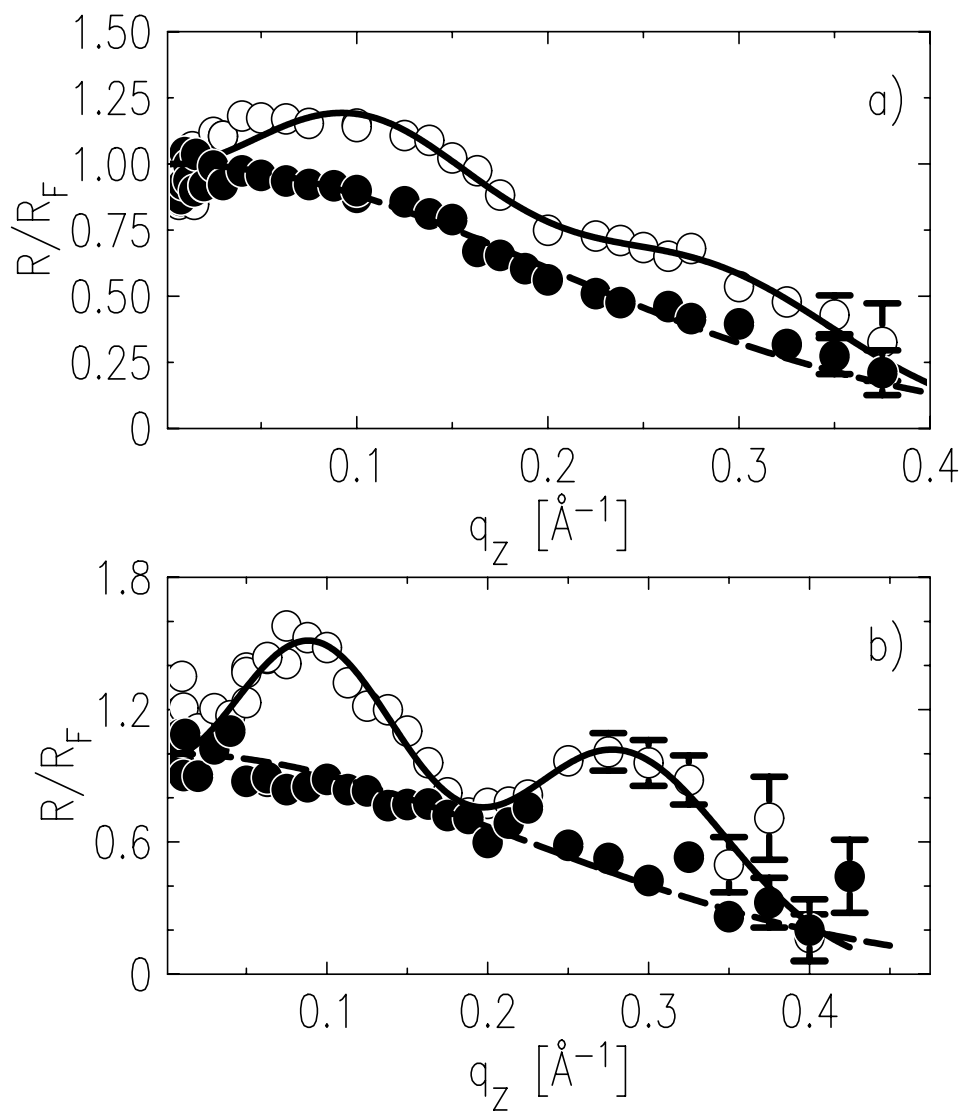
Так как электронные плотности слоёв  $\rho_j(z)$  аддитивны, то вклад отдельных частей монослоя в профиль плотности можно легко выделить. Анализ показывает, что для каждого алканола число электронов в —СН<sub>2</sub> и —СН<sub>3</sub> группах в слое 2 не соответствует числу электронов в —СН<sub>2</sub> и —ОН группах в слое 1. Избыточное число электронов в 1-м слое составляет  $15 \pm 5$  на одну молекулу для всех монослоёв. Это позволяет говорить о проникновении молекул воды и/или гексана в монослой: две молекулы воды на три молекулы алканола или одна молекула гексана на 5 - 6 молекул алканола.

Согласно данным для объёмных фаз кристаллогидратов, одна молекула Н<sub>2</sub>О приходится на две молекулы алканола. Гидратация алканольных жидкостей ещё

меньше: на одну молекулу  $\text{H}_2\text{O}$  приходится четыре молекулы алканола. Однако сильная гидратация функциональных групп характерна для ленгмюровских монослоёв на поверхности воды.



**Рис. 4.10.** Модельные профили электронной плотности монослоёв алканолов на границе гексан – вода, нормированные к плотности воды при нормальных условиях  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ . Профили соответствуют данным на рис. 4.9. Плотность слоя алкильных хвостов постепенно уменьшается с расстоянием от относительного плотного слоя у поверхности воды



**Рис. 4.11.** Зависимость коэффициента отражения границы н-гексадекан – вода (нормированного на функцию Френеля) от  $q_z$ : а) раствор алканол- $C_{24}$ . Светлые кружки – низкотемпературная фаза ( $T=50.8$  °C), тёмные кружки – высокотемпературная фаза ( $T=81.9$  °C) адсорбированного слоя; б) раствор алканол- $C_{30}$ . Светлые кружки – низкотемпературная фаза ( $T=24.9$  °C), тёмные кружки – высокотемпературная фаза ( $T=48.8$  °C) адсорбированного слоя. Сплошные линии – двухслойная модель монослоя. Штриховые линии – однопараметрическая модель.

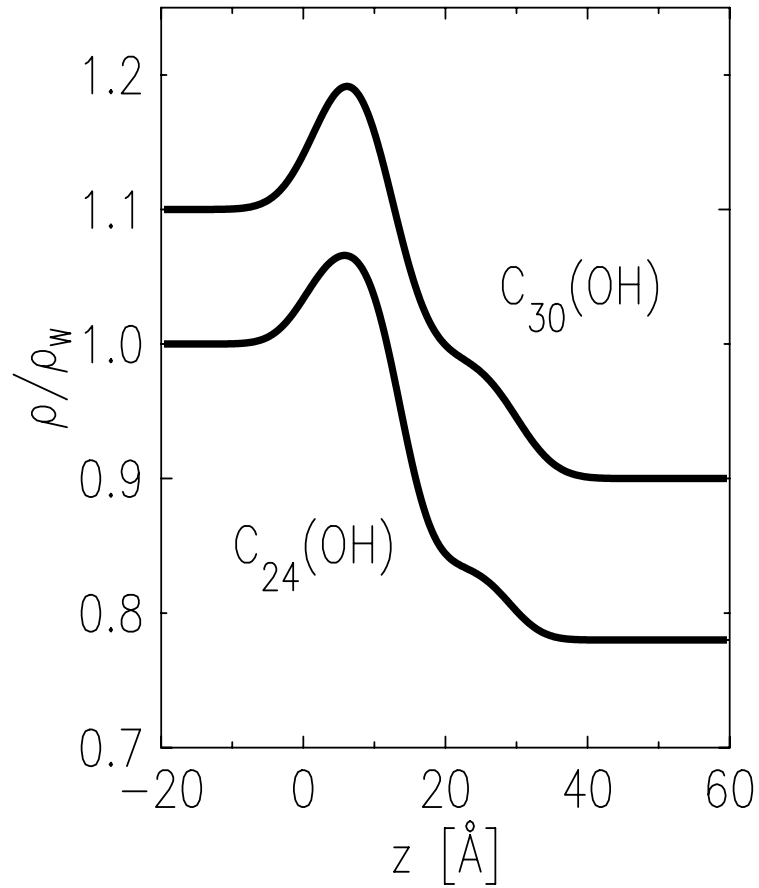
### 4.3.3. Низкотемпературная фаза монослоёв алканолов- $C_{24}$ , $C_{30}$ на границе н-гексадекан – вода.

Сравнение рис. 4.11 с 4.9с,d показывает, что осцилляции в  $R(q_z)/R_F(q_z)$  в системе н-гексан – вода имеют меньший период, чем в системе н-гексадекан – вода. Таким образом, монослои алканолов- $C_{24}$ ,  $C_{30}$  на границе н-гексадекан – вода на 25 % тоньше, чем на границе н-гексан – вода.

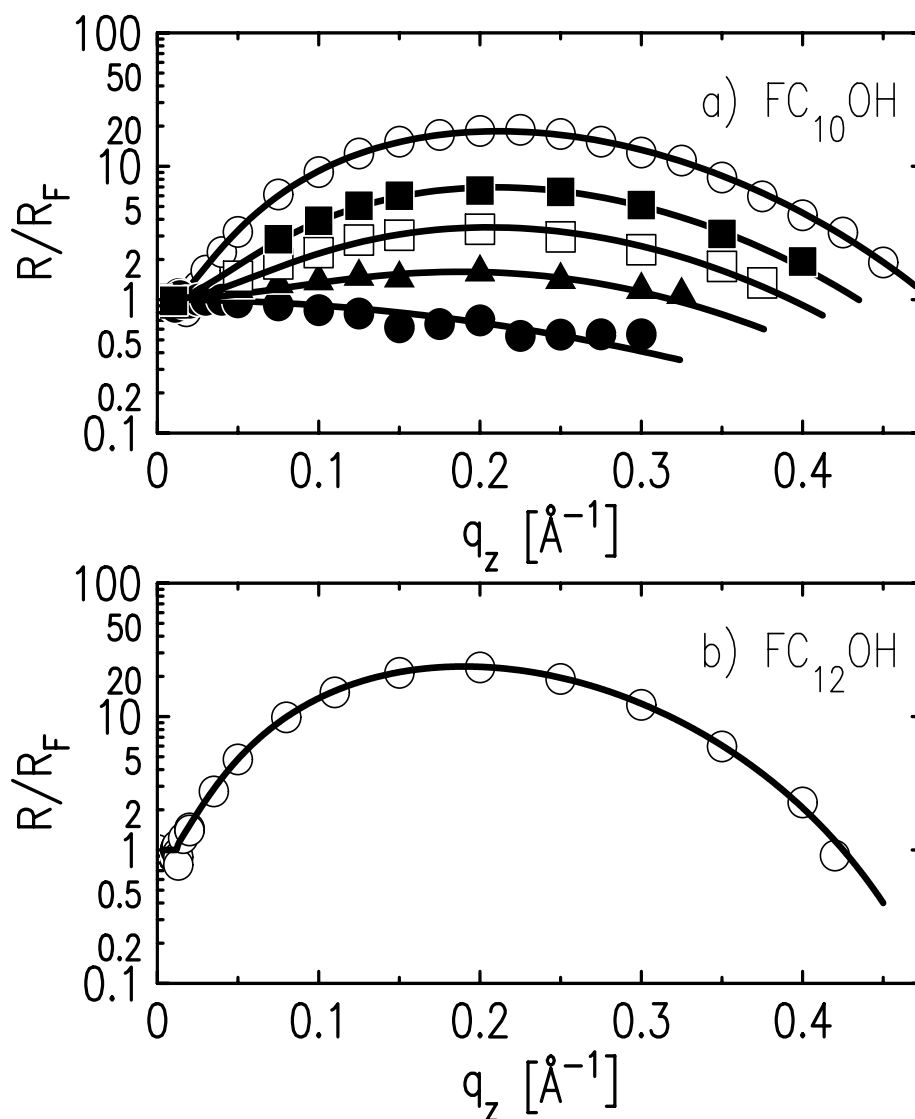
С одной стороны, двухслойная модель молекулярного монослоя 4.6b достаточно хорошо описывает  $R(q_z)/R_F(q_z)$  у гексадекановой системы. Плотность слоя 2 составляет  $0.83 \rho_w - 0.89 \rho_w$ , что немного меньше плотности кристалла алкана в пластичной фазе ( $0.92 \rho_w - 0.96 \rho_w$ ), но слегка выше, чем плотность алкановой жидкости ( $\sim 0.81 \rho_w$ ). Если предположить, что алкильные цепочки организованы аналогично пластичной фазе, то скос цепей составлял бы  $\vartheta = \arccos(l_1 + l_2/L_{trans}) \approx 40 - 50^\circ$ . Такая величина угла  $\vartheta$  сильно превышает углы скоса для всех известных систем на границе воздух – жидкость [23]. Это свидетельствует в пользу аморфного строения монослоя.

Модельные профили электронной плотности для низкотемпературной фазы монослоёв алканолов- $C_{24}$ ,  $C_{30}$  можно сравнить на рис. 4.12. Монослои на границе гексадекан – вода имеют меньшую плотность, чем на границе гексан – вода. Площадь на молекулу для двухслойной модели составляет  $A = 28 \pm 4 \text{ \AA}^2$  и свидетельствует об неупорядоченности молекул в этих слоях.

С другой стороны, возможно совпадение плотности слоя алкильных цепей алканолов- $C_{30}$  в 3-ем слое (см. значение  $\rho_3$  для алканолов- $C_{30}$  на границе гексан - вода) с плотностью гексадекана  $\sim 0.8 \rho_w$  ( $A \sim 24 \text{ \AA}^2$ ). В этом случае, коэффициент отражения  $R(q_z)$  не чувствителен к присутствию этого слоя, что выражается в сужении видимой части монослоя.



**Рис. 4.12.** Модельный профиль электронной плотности двухслойной модели низкотемпературной фазы монослоя алканолов- $C_{24}$  и  $C_{30}$  на границе *n*-гексадекан – вода



**Рис. 4.13.** а) Температурная зависимость  $R(q_z)/R_F(q_z)$  для монослоя 1,1,2,2 – тетрагидрогептадекафтордодеканол (FC<sub>10</sub>OH) на границе н-гексан — вода. Сверху вниз: температуры 23.2 °С (светлые кружки), 27.6 °С (тёмные квадраты), 36.6 °С (светлые квадраты), 46.1 °С (треугольники) и 56.5 °С (тёмные квадраты). Сплошные линии – однослойная модель монослоя. б) Зависимость  $R(q_z)/R_F(q_z)$  для низкотемпературной фазы монослоя 1,1,2,2-тетрагидрогексадекафтордодеканола (FC<sub>12</sub>OH) на границе н-гексан — вода (~ 32 °С)



#### 4.3.4. Низкотемпературная фаза монослоёв FC<sub>10</sub>ОН и FC<sub>12</sub>ОН на границе

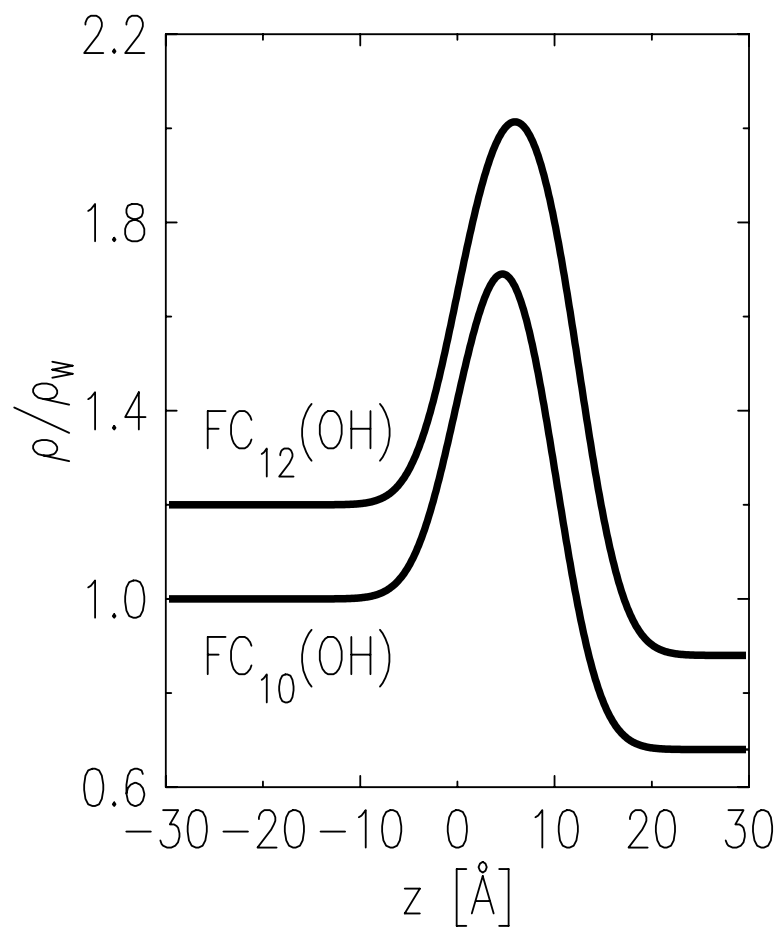
**н-гексан – вода**

Рис. 4.13 демонстрирует  $R(q_z)/R_F(q_z)$  для низкотемпературной фазы монослоёв FC<sub>10</sub>ОН и FC<sub>12</sub>ОН, которая описывается простой однослойной моделью рис. 4.6b с профилем, представленным на рис. 4.14. Анализ данных для FC<sub>12</sub>ОН приведен в [94]. Наблюдаемые толщины этих монослоёв в пределах погрешности измерений совпадают с длиной фторуглеродного хвоста этих молекул ( $10 \pm 0.5 \text{ \AA}$  и  $12.5 \pm 0.3 \text{ \AA}$  для FC<sub>10</sub>ОН и FC<sub>12</sub>ОН, соответственно), а их плотность  $\rho_1 \approx 1.9\rho_w$  совпадает с типичной объёмной плотностью кристаллов фторуглеродов [95]. В пределах погрешности эксперимента ширина интерфейсов (параметр  $\sigma$ ) совпадает с  $\sigma_{cap}$ . Молекулы в монослое, по-видимому, ориентированы нормально к поверхности (угол отклонения фторуглеродной цепи от нормали  $\vartheta < \pm 3^\circ$ ), а площадь, занимаемая молекулой в слое, составляет  $A = 40 \pm 4 \text{ \AA}^2$ . Анализ показывает, что монослои FC<sub>10</sub>ОН и FC<sub>12</sub>ОН при  $T < T_c$  находятся в твердом состоянии, аналогичном фазе монослоя FC<sub>12</sub>ОН на поверхности воды.

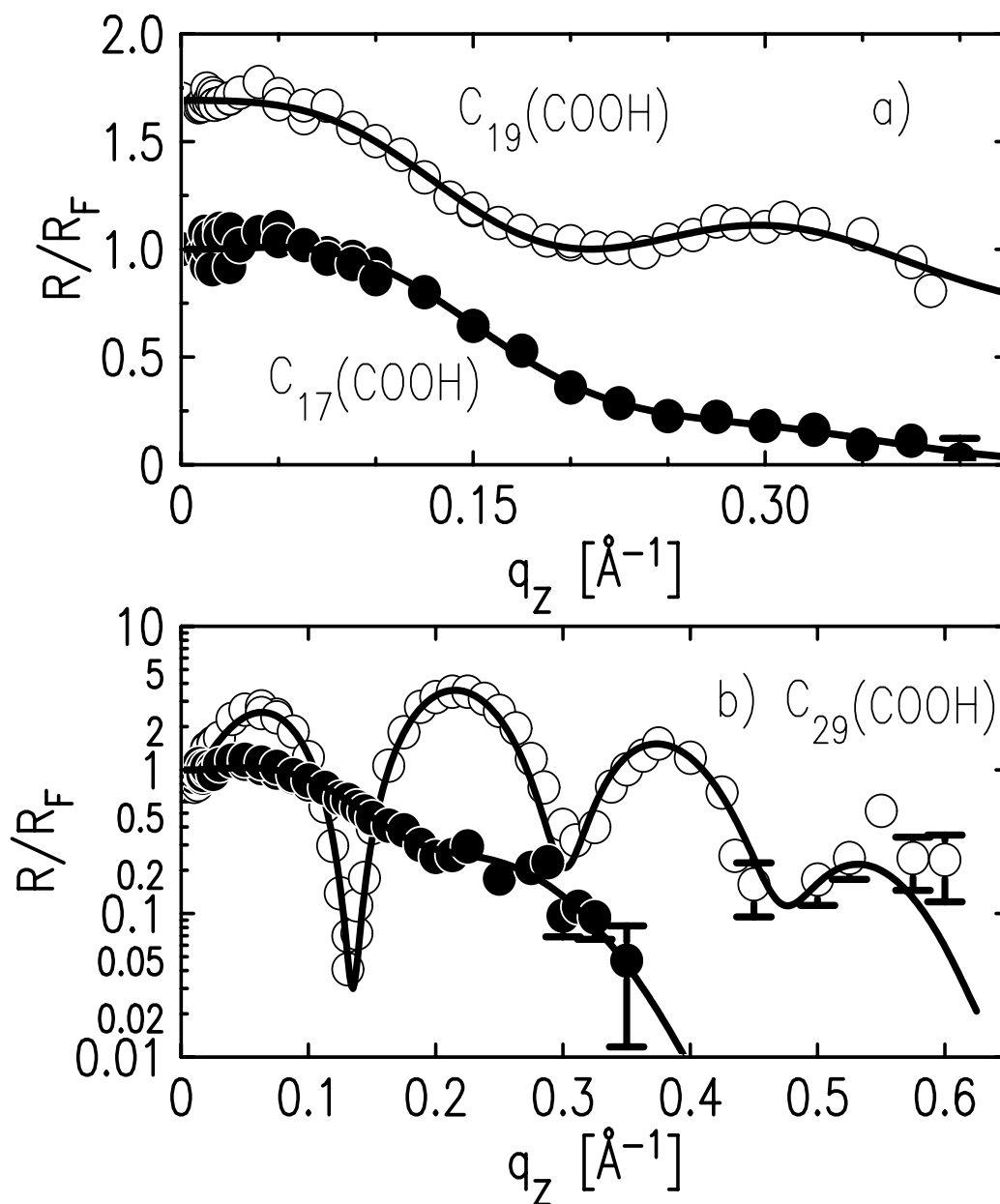
#### 4.3.5 Высокотемпературная фаза алканольных монослоёв

При высокой температуре ( $T - T_c > 10 \text{ K}$ ) коэффициент отражения для всех алканольных систем может быть описан однопараметрической моделью, которая обсуждалась в предыдущей главе (см. рис. 4.6a). В этой модели единственный параметр  $\sigma$  представляет собой, вообще говоря, некоторую эффективную ширину границы  $\sigma^2 \equiv \sigma_{int}^2 + \sigma_{cap}^2$ , где рассчитанная капиллярная ширина  $\sigma_{cap} \sim 4 \text{ \AA}$ .

В пределах экспериментальной погрешности  $\sigma_{int} \approx 0$  для гексадекановых систем и гексановых растворов фторуглеродных спиртов (табл. 4.2). Однако,  $\sigma_{int} \sim 3 \text{ \AA}$  для газовой фазы нормальных алканолов-C<sub>m</sub> ( $m \sim 12 - 30$ ) на границе н-гексан – вода. К примеру, измеренная ширина  $\sigma$  для системы с алканолом-C<sub>30</sub> составляет  $4.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$  и  $\sigma_{int} = 2.9 \pm 0.5 \text{ \AA}$ . Точное определение строения этой малококонтрастной фазы монослоёв алканолов требует значительного увеличения диапазона  $q_z$ , перекрываемого в эксперименте.



**Рис. 4.14.** Профиль электронной плотности однослойной модели низкотемпературной фазы на границе *n*-гексан – вода для монослоёв  $FC_{10}OH$  и  $FC_{12}OH$

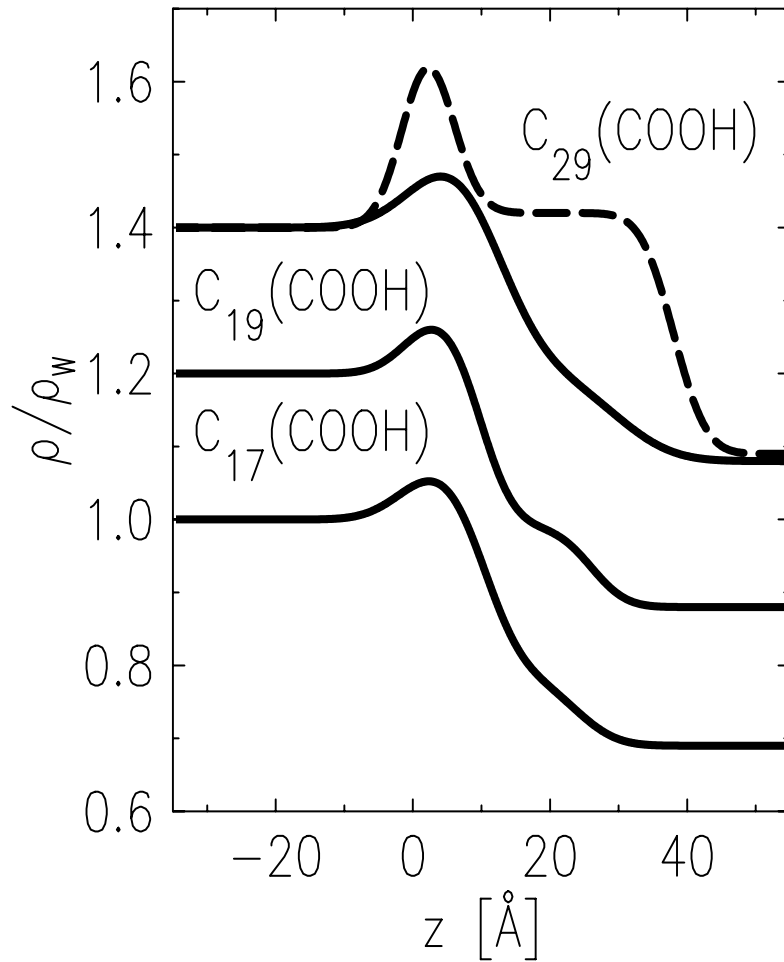


**Рис. 4.15.** Зависимость коэффициента отражения границы н-гексан – вода (нормированного на функцию Френеля) от  $q_z$ : а) тёмные кружки – кислота- $C_{18}$  ( $T=24.7 \text{ }^\circ\text{C}$ ), светлые кружки окружности – кислота- $C_{20}$  ( $T=24.9 \text{ }^\circ\text{C}$ ); б) кислота- $C_{30}$ . Светлые кружки – низкотемпературная фаза монослоя на границе н-гексан – вода при  $T=19.9 \text{ }^\circ\text{C}$ . Тёмные кружки – высокотемпературная фаза монослоя при  $T=54.7 \text{ }^\circ\text{C}$ . Сплошные линии – двухслойная модель монослоя (см. табл. 4.2)

#### 4.3.6 Фазы монослоёв кислот- C<sub>18</sub>, -C<sub>20</sub>, -C<sub>30</sub> на границе н-гексан – вода

Согласно наблюдениям, в  $T_c$  происходит фазовый переход плавления твердого монослоя кислоты-C<sub>30</sub>. рис. 4.15 иллюстрирует зависимость  $R(q_z)/R_F(q_z)$  для монослоя карбоновых кислот на границе н-гексан – вода. Все данные хорошо описываются двухслойными моделями рис. 4.6с, которым соответствуют профили на рис. 4.16. При  $T < T_c$  монослой кислоты-C<sub>30</sub> характеризуется очень высокой плотностью  $\rho_2$  (слой алкильных цепей)  $\sim 1.02 \rho_w$ , сравнимой с плотностью  $\gamma$ -фазы алканов. Это свидетельствует о наличии кристаллического порядка в этом монослое. Различие в строении монослоёв кислоты-C<sub>30</sub> и алканола-C<sub>30</sub>, по-видимому, обусловлено способностью карбоксильных групп –COOH легко образовывать водородные связи между собой. Молекулярно-динамический расчет показал, что двумерная сетка водородных связей, в принципе, может стабилизировать кристаллическую структуру монослоя [97].

При  $T > T_c$  зависимость  $R(q_z)/R_F(q_z)$  также описывается двухслойной моделью (см. табл. 4.2). Высокотемпературная фаза монослоя кислоты-C<sub>30</sub> имеет характеристики, аналогичные параметрам монослоёв кислот-C<sub>18</sub>, -C<sub>20</sub>, для которых фазовый переход не обнаружен. Более того, эта фаза монослоя триакоктановой кислоты и кислот-C<sub>18</sub>, -C<sub>20</sub> практически не отличается от параметров аморфных монослоев нормальных алканолов.



**Рис. 4.16.** Модельные профили электронной плотности монослоёв карбоновых кислот на границе н-гексан – вода: сплошные линии – высокотемпературная фаза монослоя кислот- $C_{18}$ , - $C_{20}$ , - $C_{30}$ ; штриховая линия – низкотемпературная фаза монослоя кислоты- $C_{30}$

**Таблица 4.2.** Модельные параметры адсорбированных слоёв.

Система	$l_1(\text{Å})$	$\rho_1$	$l_2(\text{Å})$	$\rho_2$	$l_3(\text{Å})$	$\rho_3$	$\sigma(\text{Å})$	$\sigma_{cap}(\text{Å})$	$L_{trans}(\text{Å})$	$L(\text{Å})$	$A(\text{Å}^2)$
н-гексан - вода, $T < T_c$											
Алканол-С <sub>12</sub> (8.0°C)	18 <sup>±5</sup>	1.12 <sup>+0.4/-0.01</sup>	18 <sup>±1</sup>	0.81 <sup>+0.03/-0.01</sup>	19 <sup>±1</sup>	0.714 <sup>±0.005</sup>	4.8 <sup>+0.1/-0.3</sup>	3.7 <sup>±0.2</sup>	17.9	~60	20 <sup>+4/-1</sup>
Алканол-С <sub>20</sub> (19.4°C)	8 <sup>±5</sup>	1.15 <sup>+1/-0.1</sup>	17 <sup>±2</sup>	0.80 <sup>±0.01</sup>			4.7 <sup>+0.3/-1</sup>	4.7 <sup>±0.2</sup>	28	24 <sup>±4</sup>	23 <sup>±2</sup>
Алканол-С <sub>22</sub> (21.6°C)	13 <sup>+2/-7</sup>	1.1 <sup>+0.2/-0.02</sup>	17 <sup>±1</sup>	0.80 <sup>±0.01</sup>			3.5 <sup>±1</sup>	4.2 <sup>±0.2</sup>	30.6	29 <sup>+2/-4</sup>	23 <sup>±1</sup>
Алканол-С <sub>24</sub> (21.9°C)	5 <sup>+4/-3</sup>	1.24 <sup>+0.4/-0.1</sup>	10 <sup>±1</sup>	0.95 <sup>+0.05/-0.03</sup>	14 <sup>±1</sup>	0.81 <sup>±0.01</sup>	3.3 <sup>+0.5/-1</sup>	4.5 <sup>±0.2</sup>	33.1	29 <sup>+4/-1</sup>	23 <sup>±1</sup>
Алканол-С <sub>30</sub> (24.5°C)	4 <sup>+5/-2</sup>	1.32 <sup>+0.3/-0.2</sup>	13 <sup>±2</sup>	0.95 <sup>+0.02/-0.03</sup>	18 <sup>±1</sup>	0.79 <sup>±0.01</sup>	3.4 <sup>+0.4/-0.6</sup>	3.8 <sup>±0.2</sup>	40.7	35 <sup>+4/-1</sup>	24 <sup>±2</sup>
Кислота-С <sub>30</sub> (19.9°C)	8 <sup>±5</sup>	1.3 <sup>+0.2/-0.1</sup>	31 <sup>±2</sup>	0.95 <sup>±0.01</sup>			5.8 <sup>+0.3/-1</sup>	4.0	40.8	39 <sup>±3</sup>	19 <sup>±1</sup>
FC <sub>10</sub> ОН (23.0°C)	10 <sup>±1</sup>	1.85 <sup>±0.09</sup>					3.6 <sup>±0.2</sup>	3.6 <sup>±0.2</sup>	10.1	10 <sup>±1</sup>	16 <sup>±2</sup>
FC <sub>12</sub> ОН (32.0°C)	12.5 <sup>±0.3</sup>	1.908 <sup>±0.04</sup>					3.6 <sup>±0.3</sup>	3.6 <sup>±0.2</sup>	12.5	12.5 <sup>±0.3</sup>	16 <sup>±2</sup>
н-гексадекан - вода, $T < T_c$											
Алканол-С <sub>24</sub> (8.0°C)	13 <sup>+2/-5</sup>	1.07 <sup>+0.4/-0.1</sup>	15 <sup>±2</sup>	0.83 <sup>±0.01</sup>			4 <sup>±1</sup>	3.9 <sup>±0.2</sup>	33.1	28 <sup>-4/+2</sup>	28 <sup>±4</sup>
Алканол-С <sub>30</sub> (8.0°C)	9 <sup>±6</sup>	1.17 <sup>+0.4/-0.1</sup>	18 <sup>±2</sup>	0.89 <sup>±0.01</sup>			4.5 <sup>±1</sup>	3.9 <sup>±0.2</sup>	40.7	27 <sup>±3</sup>	28 <sup>±4</sup>
н-гексан - вода, $T > T_c$											
Алканол-С <sub>12</sub> (55.0°C)							4.5 <sup>±0.2</sup>	3.8 <sup>±0.2</sup>			
Алканол-С <sub>20</sub> (45.5°C)							5.5 <sup>±0.5</sup>	3.7 <sup>±0.2</sup>			
Алканол-С <sub>22</sub> (45.7°C)							5.0 <sup>±0.2</sup>	3.6 <sup>±0.2</sup>			
Алканол-С <sub>24</sub> (45.3°C)							5.0 <sup>±0.2</sup>	3.5 <sup>±0.2</sup>			
Алканол-С <sub>30</sub> (45.0°C)							4.8 <sup>±0.3</sup>	3.8 <sup>±0.2</sup>			
Кислота-С <sub>18</sub> (24.7°C)	11 <sup>+3/-5</sup>	1.09 <sup>+0.2/-0.02</sup>	13 <sup>±1</sup>	0.78 <sup>±0.01</sup>			6 <sup>±1</sup>	4.5 <sup>±0.2</sup>	25.5	24 <sup>±4</sup>	24 <sup>±2</sup>
Кислота-С <sub>20</sub> (24.9°C)	10 <sup>+2/-5</sup>	1.09 <sup>+0.2/-0.02</sup>	16 <sup>±1</sup>	0.79 <sup>±0.01</sup>			4 <sup>±1</sup>	4.0 <sup>±0.2</sup>	28	26 <sup>±4</sup>	23 <sup>±2</sup>
Кислота-С <sub>30</sub> (55.7°C)	7 <sup>±5</sup>	1.25 <sup>+0.2/-0.1</sup>	19 <sup>±2</sup>	0.80 <sup>±0.01</sup>			6 <sup>±0.5</sup>	3.8 <sup>±0.2</sup>	40.8	26 <sup>+2/-4</sup>	24 <sup>±2</sup>
н-гексадекан - вода, $T > T_c$											
Алканол-С <sub>24</sub> (81.9°C)							3.5 <sup>±0.3</sup>	3.9 <sup>±0.2</sup>			
Алканол-С <sub>30</sub> (48.8°C)							3.2 <sup>±0.3</sup>	3.7 <sup>±0.2</sup>			

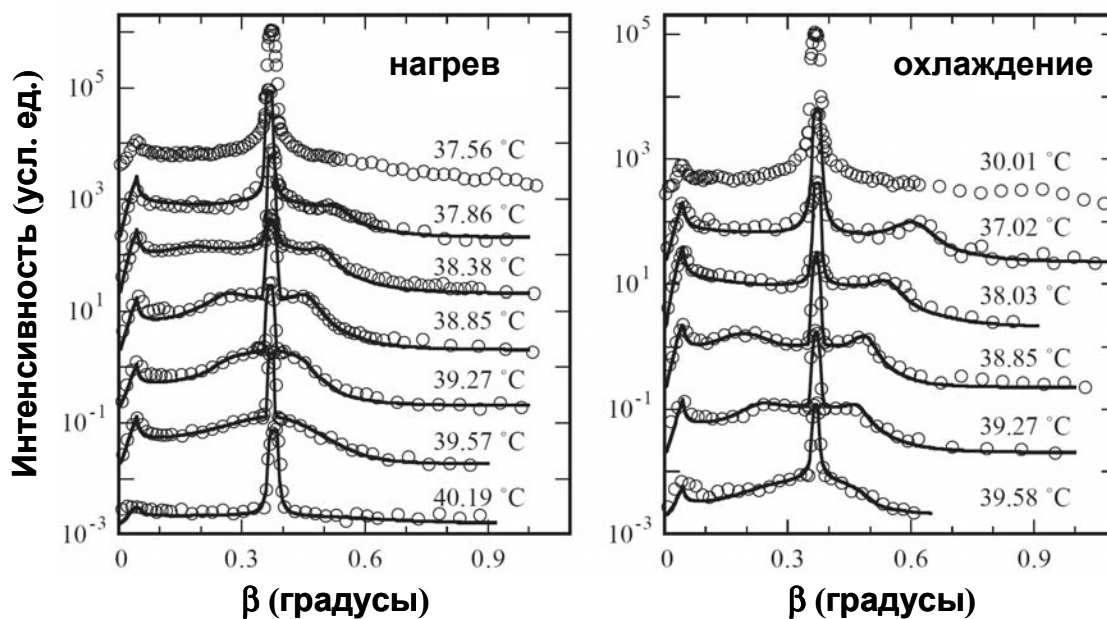
$l_j$  – толщина  $j$ -го слоя с плотностью  $\rho_j$  (нормированной на плотность воды  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ ) в модельном мультислое.  $\sigma$  – ширина всех границ в мультислое,  $\sigma_{cap}$  – капиллярная ширина,  $L_{trans}$  – полная длина молекулы поверхностно-активного вещества,  $L$  – оценочная толщина адсорбированного слоя,  $A$  – площадь на молекулу в адсорбированном слое.

#### 4.4. Диффузное рассеяние в окрестности $T_c$

Показателем распада монослоя на домены является сильный фон незеркального рассеяния в окрестности  $T_c$ , наблюдающийся в  $\beta$ -скане. На рис. 4.17 показана температурная зависимость интенсивности скользящего малоуглового рассеяния в цикле нагревания – охлаждения для самой контрастной системы, содержащей алканол FC<sub>12</sub>ОН. Светлые кружки – сканы вдоль угла  $\beta$  ( $\Delta\beta = 1.7 \times 10^{-2}^\circ$ ) при  $\alpha \approx 0.37^\circ$  ( $T_c \cong 40.4^\circ\text{C}$ ). Главный пик соответствует зеркальному отражению при  $q_z = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Температурная зависимость его интенсивности обсуждается ниже. Пик при  $\beta \approx 0.045^\circ$  связан с угловой зависимостью трансмиссионного коэффициента Френеля (1.32). Его интенсивность при  $T \sim T_c$  также указывает на сильную неоднородность в плоскости поверхности. При более высоких температурах интенсивность этого пика падает и едва ли может наблюдаться из-за сильного рассеяния в объёме.

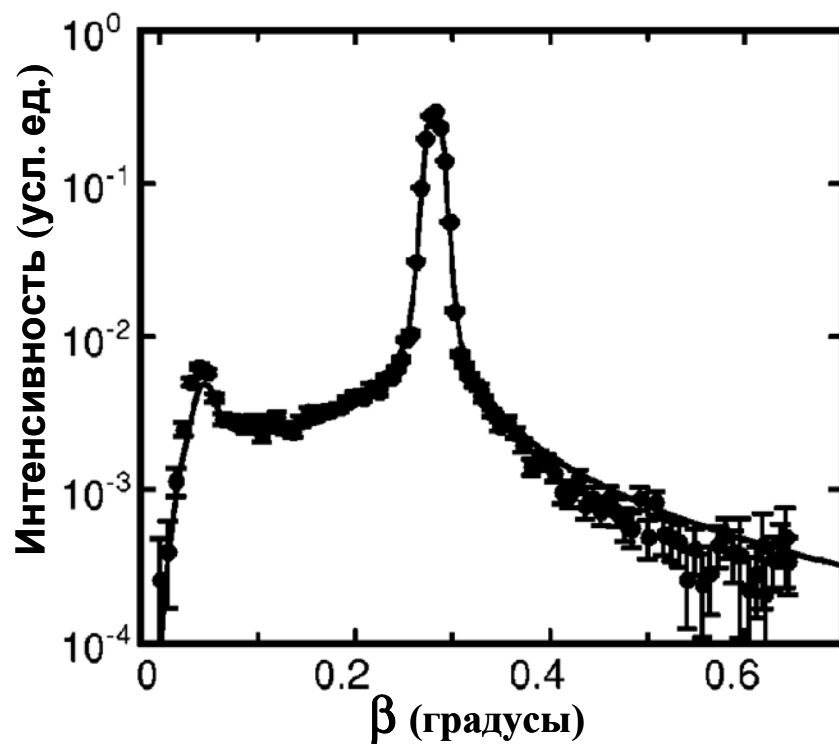
Два широких пика на плечах главного несут усреднённую информацию о распределении доменов конденсированного монослоя на поверхности. Сплошные кривые – качественный анализ на основе формфактора для плоских дисков (1.34) (см. рис. 1.6b) и структурного фактора (1.35) на основе логорифмически-нормального распределения для размеров и расстояний между доменами (1.36). Анализ данных в интервале  $2^\circ\text{C}$  в окрестности  $T_c$  перехода показывает, что радиус доменов постоянен и составляет  $\sim 1.5$  мкм, а расстояние увеличивается с ростом температуры в интервале от 2 до  $\sim 10$  мкм [98].

Для неочищенных гексановых систем с FC<sub>12</sub>ОН характерно гистерезисное поведение  $R(T)$  в широкой окрестности  $T_c \sim 10^\circ\text{C}$ , что обычно наблюдается при фазовом переходе первого рода [92]. Однако в чистых системах зависимость  $R(T)$  в циклах охлаждения – нагревания воспроизводится с большой точностью и явления гистерезиса в эксперименте не проявляются в пределах температурного шага  $\Delta T$ : для системы с FC<sub>12</sub>ОН  $\Delta T < 0.3^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T \sim 0.02^\circ\text{C}$  (C<sub>22</sub>ОН) и  $\Delta T \sim 0.2^\circ\text{C}$  (C<sub>24</sub>ОН). Таким образом, острова конденсированной фазы существуют в широком диапазоне концентраций примесей, и область существования доменов не чувствительна к концентрации примесей. Наблюдаемое время установления равновесия ( $\sim 30$  мин) в исследованных системах намного меньше, чем в ленгмюровских монослоях.



**Рис. 4.17.** Интенсивность диффузного рассеяния в цикле нагревания – охлаждения для монослоя  $\text{FC}_{12}\text{OH}$  при  $T \approx T_c$  на границе н-гексан – вода. Сканирование вдоль угла  $\beta$  проводилось при фиксированном угле скольжения  $\alpha \approx 0.37^\circ$  ( $q_z = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ). Сплошные кривые обсуждаются в тексте





**Рис. 4.18.** Рентгеновское незеркальное рассеяние на конденсированной фазе монослоя  $C_{24}OH$  при  $21.9\text{ }^\circ C$ . Пик при  $\beta = 0.28\text{ }^\circ$  – зеркальное отражение

Для других систем при  $T < T_c$  также наблюдается сильный фон диффузного рассеяния. К примеру, на рис. 4.18 показана интенсивность незеркального рассеяния для конденсированной фазы монослоя  $C_{24}OH$  при  $21.9^\circ C$ . Единственный значимый подгоночный параметр – это величина фона рассеяния в объёме ( $9 \times 10^{-5}$ ). Пик при  $\beta = 0.28^\circ$  – зеркальное отражение. Соответствие между сплошной линией (1.37) и экспериментальными данными доказывает правильность модели структурного фактора.

#### 4.5. Температурная зависимость коэффициента отражения

Рис. 4.13 иллюстрирует зависимость  $R(q_z)/R_F(q_z)$  от температуры для границы *n*-гексан – вода с монослоем  $FC_{10}OH$ . Сильный пик (при  $q_z = 0.22 \text{ \AA}^{-1}$ ) является результатом интерференции лучей, отражённых от границ монослоя. Уменьшение амплитуды пика с увеличением температуры может возникать только из-за десорбции молекул с поверхности в объём гексана. Максимум на кривой  $R(q_z)/R_F(q_z)$  при  $q_z = 0.22 \text{ \AA}^{-1}$  и форма пика не меняются с температурой, что свидетельствует о распаде монослоя на домены одинаковой толщины равной толщине монослоя.

Для определения доли площади поверхности, занимаемой доменами (островами) конденсированной низкотемпературной фазы  $C(T)$ , в эксперименте была измерена зависимость  $R(T)$  при нескольких значениях  $q_z$ . На рис. 4.19 и 4.20 представлены примеры температурных зависимостей  $R(T)/R_0$  ( $R_0$  – максимальное значение коэффициента отражения при  $T < T_c$ ) при  $q_z = \text{const}$  для монослоёв  $FC_{10}OH$ ,  $FC_{12}OH$  и алканолов- $C_{20}$ ,  $-C_{22}$ ,  $-C_{24}$ ,  $-C_{30}$ .

При некогерентном отражении  $R(T)$  является монотонной функцией температуры (см. главу 1) и доля поверхности, занятая островами конденсированной фазы, определяется из (1.30)

$$C(T) = \frac{R(T) - R_2}{R_1 - R_2}, \quad (4.1)$$

где  $R_1$  - коэффициент отражения для конденсированной фазы, а  $R_2$  - коэффициент отражения для высокотемпературной газообразной фазы.

В случае когерентного отражения в приближении (1.26) комбинация отраженных амплитуд для доменов конденсированной фазы (мультислои) и газообразной фазы даёт следующую зависимость  $R(q_z)$  от  $C$ :

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} = |C\Phi_1 + (1-C)\Phi_2|^2 \approx \frac{1}{(\rho_w - \rho_a)^2} (aC^2 + bC + d^2) \exp(-\sigma_{cap}^2 q_z^2),$$

$$a = \left[ \operatorname{Re} \left( \sum_{j=0}^N (\rho_j - \rho_{j+1}) \exp(iq_z z_j) \right) - d \right]^2 + \operatorname{Im}^2 \left( \sum_{j=0}^N (\rho_j - \rho_{j+1}) \exp(iq_z z_j) \right); \quad (4.2)$$

$$b = 2d \left[ \operatorname{Re} \left( \sum_{j=0}^N (\rho_j - \rho_{j+1}) \exp(iq_z z_j) \right) - d \right], \quad d = (\rho_w - \rho_a) \exp(-\sigma_{int}^2 q_z^2 / 2),$$

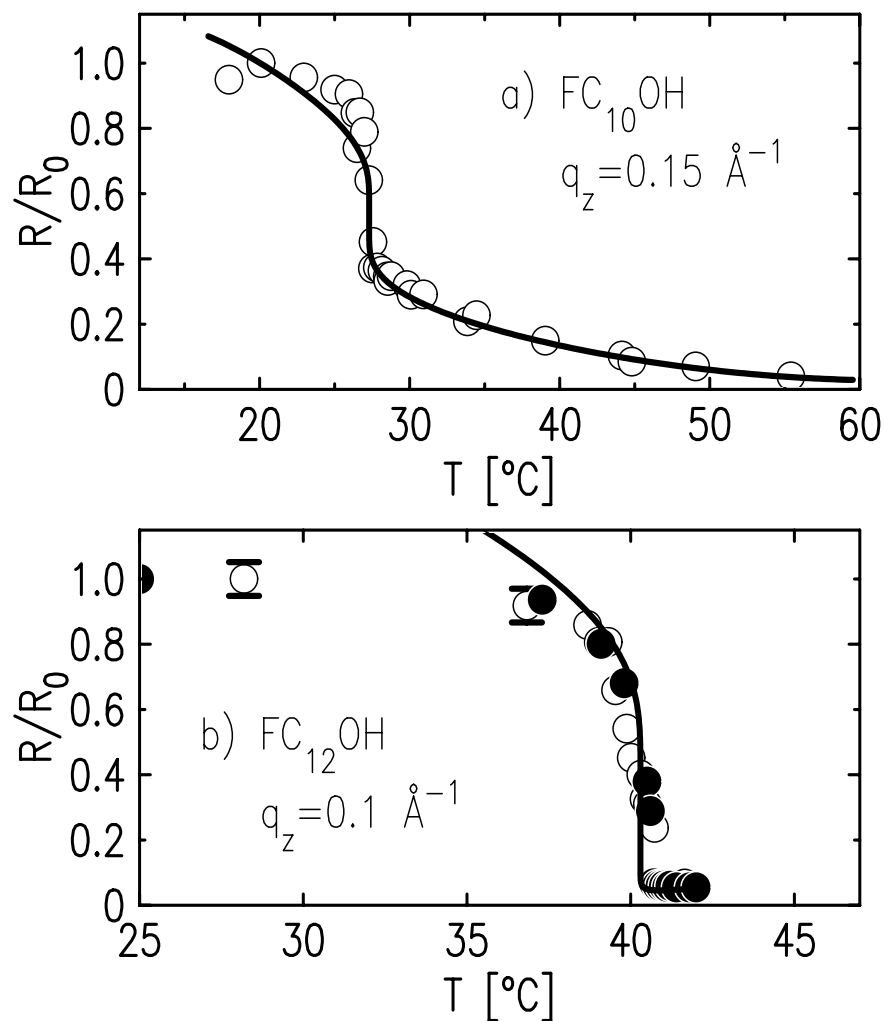
где  $\Phi_1$  определяется выражением (1.26),  $\Phi_2 = \exp\{-(\sigma_{cap}^2 + \sigma_{int}^2)q_z^2/2\}$  (рис. 4.6а),  $\sigma = \sigma_{cap}$  задаётся функцией  $\gamma(T)$  и (3.4). Выражение (4.2) является квадратным уравнением относительно  $C$ , которое, в общем случае, имеет два решения. Одно из них может быть отброшено, если потребовать, чтобы  $C$  монотонно уменьшалось с повышением температуры. При  $C = 1$  (4.2) является моделью конденсированной фазы монослоя, а при  $C = 0$  соответствует однопараметрической модели газообразной фазы. Например, сплошные линии на рис. 4.13 для всех температур получены с помощью выражения (4.2) ( $N = 1$ ,  $\sigma_{int} = 0$ ).

В общем случае основная сложность в интерпретации зависимости  $R(T)$  состоит в том, что эксперимент рефлектометрии не даёт никаких указаний для размера доменов, то есть необходима дополнительная информация о доменной структуре поверхности. Для когерентного рассеяния коэффициент отражения является квадратичной функцией  $C$  и поэтому не является монотонной функцией температуры (см. рис. 1.6). Для некогерентной модели и при  $q_z^2 \sigma^2 \ll 1$   $R(T)$  является монотонной функцией температуры.

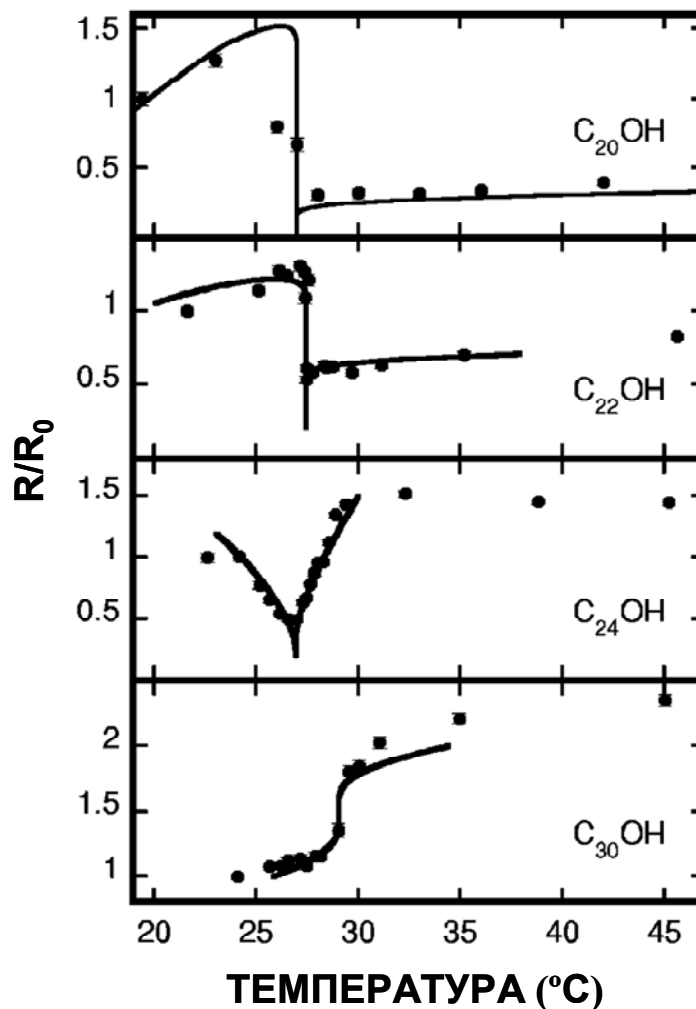
На рис. 4.21 кружками представлены зависимости  $C(T)$ , полученные для FC<sub>10</sub>ОН из данных при  $q_z = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ , а для FC<sub>12</sub>ОН – из данных при  $q_z = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ . В пределах погрешности зависимости  $C$  от  $T$ , полученные при других  $q_z$  совпадают. Эти зависимости свидетельствуют о резком изменении покрытия при  $T_c = 27.3 \text{ }^\circ\text{C}$  для FC<sub>10</sub>ОН и  $T_c = 40.3 \text{ }^\circ\text{C}$  для FC<sub>12</sub>ОН, что прекрасно согласуется с положением излома на кривых поверхностного натяжения. Для FC<sub>10</sub>ОН функция  $C(T)$  спадает в диапазоне  $\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , а для FC<sub>12</sub>ОН резко изменяется от  $\sim 1$  до  $\sim 0$  в интервале  $2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Для системы  $\text{FC}_{12}\text{OH}$  использовалась модель когерентного отражения, так как характерная длина доменной структуры  $\sim 1$  мкм в несколько раз меньше пространственной длины когерентности (спроецированной на поверхность) рентгеновского луча 5 – 10 мкм. Для системы с  $\text{FC}_{10}\text{OH}$  не удалось наблюдать значительного диффузного рассеяния в переходной области. Это возможно, если домены в 5-10 раз меньше или больше доменов наблюдавшихся для  $\text{FC}_{12}\text{OH}$ . По этой причине на рис. 4.21 приведены два решения.

Для систем с алканолом- $\text{C}_{20}$ ,  $\text{-C}_{22}$  невозможно отличить когерентное решение от некогерентного решения (см. рис. 4.22). Для системы с алканолом- $\text{C}_{24}$  зависимость  $R(T)$  не монотонна, и её невозможно объяснить в рамках когерентной модели с разумными значениями  $C(T)$ . Зависимость  $R(T)$  для системы с алканолом- $\text{C}_{30}$  можно объяснить только в рамках некогерентной модели, так как когерентное решение даёт мнимые значения для  $C(T)$ .



**Рис. 4.19.** Температурная зависимость коэффициента отражения для монослоёв FC<sub>10</sub>OH ( $q_z=0.15 \text{ \AA}^{-1}$ ) и FC<sub>12</sub>OH ( $q_z=0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ).  $R_0$  – максимальное значение коэффициента отражения при  $T < T_c$ . Светлые и тёмные кружки соответствуют двум различным образцам. Сплошные линии – расчет функции  $R(T)$  при помощи выражения (4.2), где вид функции  $C(T)$  задается выражением (4.6) с параметрами из табл. 4.3 (модель Марченко).



**Рис. 4.20.** Коэффициент отражения  $R$  (тёмные кружки) как функция температуры при фиксированном  $q_z$  ( $0.275 \text{ \AA}^{-1}$  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 выражений (4.1) и (4.2), где вид функции  $C(T)$  задается формулой (4.6) с параметрами приведёнными в табл. 4.3 (модель Марченко). Для алканола- $C_{20}$ ,  $-C_{22}$   $-C_{24}$  использована модель когерентного отражения, а для алканола- $C_{30}$  - некогерентного

#### 4.6. Критические параметры монослоёв при фазовом переходе Марченко.

Число термодинамических степеней свободы  $w$  системы с плоской границей жидкость – жидкость в общем случае определяется следующим соотношением:

$$w = 2 + (f - j) - t - (u - o), \quad (4.3)$$

где  $f = 3$  – число компонентов в системе (вода, гексан и алканол),  $j = 0$  – число химических реакций,  $t = 2$  – число объёмных фаз,  $o = 1$  – число различных типов интерфейсов и  $u$  – число поверхностных фаз, граничащих друг с другом.

При существовании только одной поверхностной фазы  $u = 1$  система тривариантна  $w = 3$ , то есть её состояние определяется тремя термодинамическими переменными, например, давлением  $p$ , температурой  $T$  и концентрацией поверхностно-активного вещества в объёме  $c$ . Если  $u = 2$ , то  $w = 2$ . То есть при  $p = \text{const}$  ( $= 1$  атм) и выбранной объёмной концентрации существует только одна температура, при которой возможно сосуществование двух фаз. Однако, согласно эксперименту, при фиксированных  $p$  и  $c$  домены конденсированной фазы наблюдаются на поверхности в широком диапазоне температур. Такое состояние поверхности можно рассматривать как одну фазу.

Возникновение пространственно неоднородных фаз обсуждается во многих разделах теоретической физики конденсированного состояния вещества. Это включает в себя системы сильно коррелированных электронов, ферромагнитные плёнки и феррожидкости [50, 99-108]. Образование доменных фаз хорошо известно для ленгмюровских монослоёв [109-112].

Ранее Марченко предложил соответствие между критическим поведением поляризации интерфейса жидкость – жидкость и намагниченностью ферромагнитной плёнки с легкоосной анизотропией в магнитном поле [50]. Аналогия базируется на универсальности формы энергии одномерных фазовых границ в этих системах. Согласно теории, дробление и перемешивание поверхностных фаз возможно, благодаря конкуренции дальнедействующих и короткодействующих взаимодействий в электрическом двойном слое на границе жидкость – жидкость. В такой системе переход первого рода формально запрещён [113].

В изученных системах отталкивающее дальнедействующее взаимодействие возникает, благодаря избирательной ориентации дипольных моментов молекул, которая приводит к сильной поляризации интерфейса в области доменов конденсированной фазы монослоя. Электростатическая энергия линейной границы

двух поверхностных фаз имеет отрицательную логарифмическую особенность, так как её электрическое поле убывает по закону  $\propto 1/r$ . Это делает процесс дробления и перемешивание фаз энергетически выгодным. Короткодействующее взаимодействие ван-дер-ваальсовской природы определяет величину линейного натяжения  $\gamma_l$  (энергию образования границ в пренебрежении логарифмическим эффектом). Стабилизация пространственно неоднородной фрактальной структуры в окрестности  $T_c$ , где поверхностная энергия конденсированной фазы сравнивается с энергией газообразной фазы, происходит благодаря конечности  $\gamma_l > 0$ .

При переходе Марченко поляризация границы жидкость – жидкость в окрестности  $T_c$  изменяется по логарифмическому закону

$$P(T) - P(T_c) \propto (P_1 - P_2) \text{sign}(T_c - T) \left[ \ln \left( \frac{T_c}{|T_c - T|} \right) \right]^{-\nu} \quad \text{при } T \rightarrow T_c, \quad (4.4)$$

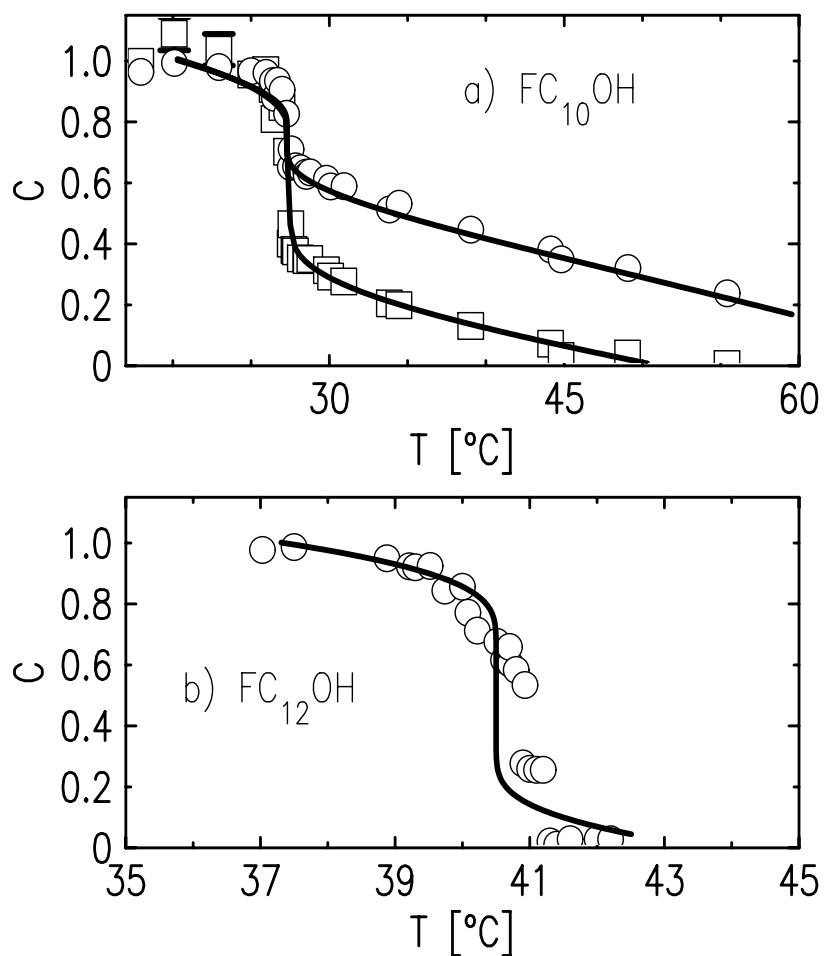
где  $\nu > 0$ ,  $P_1$  и  $P_2$  - поляризация низкотемпературной и высокотемпературной фаз, соответственно. В первом приближении доля поверхности, занимаемая доменами (островами) конденсированной низкотемпературной фазы,  $C(T)$  изменяется по тому же закону:

$$C(T) - C(T_c) = \eta \cdot \text{sign}(T_c - T) \left[ \ln \left( \frac{T_c}{|T_c - T|} \right) \right]^{-\nu} \quad \text{при } T \rightarrow T_c, \quad (4.5)$$

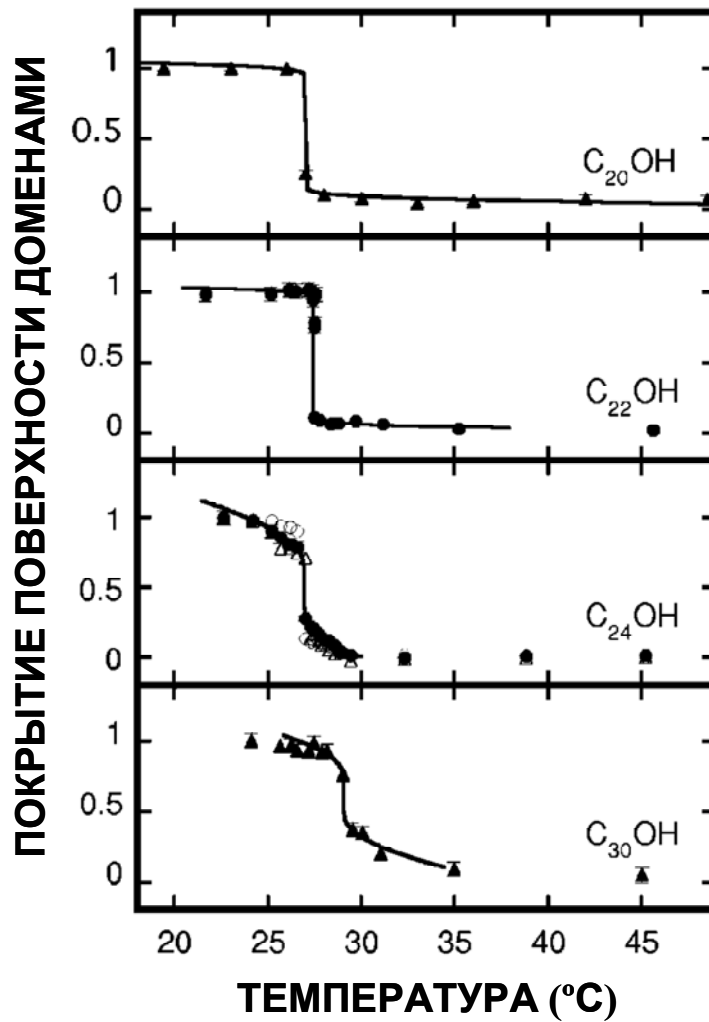
где  $C(T_c) \approx 0.5$ , а  $\eta$  и  $\nu$  – положительные феноменологические константы, связанные с неопределёнными константами теории.

Параметры теории  $\eta$ ,  $\nu$  можно оценить из температурной зависимости  $C(T)$ . Сплошные линии на рис. 4.21 и 4.22 соответствуют выражению (4.5) с параметрами из табл. 4.3. Малость  $\nu$  свидетельствует, что монослои  $C_{20}OH$  и  $C_{22}OH$ , по-видимому, претерпевают переход первого рода, в то время как монослои  $C_{24}OH$ ,  $C_{30}OH$ ,  $FC_{10}OH$  и  $FC_{12}OH$  претерпевают переход Марченко. Теоретические параметры  $\eta$  и  $\nu$ , полученные из модели некогерентного рассеяния для монослоя  $FC_{10}OH$ , аналогичны параметрам для  $FC_{12}OH$ . Хотя связь этих параметров с молекулярными свойствами этих двух систем не ясна, разумно предположить, что для систем близкого химического состава они схожи. То есть некогерентный анализ (образуются большие домены) для системы с  $FC_{10}OH$  предпочтителен.





**Рис. 4.21.** а) Функция покрытия поверхности доменами конденсированной фазы монослоя  $FC_{10}OH$ : верхняя кривая и светлые кружки – модель когерентного рассеяния; нижняя кривая и квадраты – модель некогерентного рассеяния. б) Покрытие поверхности доменами конденсированной фазы монослоя  $FC_{12}OH$ : светлые кружки – модель когерентного рассеяния



**Рис. 4.22.** Зависимость от температуры покрытия поверхности доменами низкотемпературной фазы  $C(T)$ . Чёрные кружки - модель когерентного отражения, черные треугольники – модель некогерентного отражения. Данные для алканолов- $C_{20}$ , -  $C_{22}$  не позволяют отличить эти две модели. Линии соответствуют формуле (4.6) с параметрами, приведёнными в табл. 4.3. Для алканола- $C_{24}$  представлены два дополнительных набора данных для  $q_z = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  (светлые кружки) и  $q_z = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  (светлые треугольники), в качестве примера согласованности данных, измеренных при разных  $q_z$

**Таблица 4.3.** Параметры теории Марченко. Анализ базируется на модели когерентного рассеяния, за исключением системы с алканолом-С<sub>30</sub> и FC<sub>10</sub>ОН (некогерентное отражение).

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

#### 4.7. Обсуждение

Данные рентгеновской рефлектометрии показывают, что простейшие липиды (алканола и карбоновые кислоты) при достаточно низких температурах адсорбируются на границу н-гексан – вода в виде монослоя, который можно рассматривать как двумерную термодинамическую систему в координатах ( $p$ ,  $T$ ,  $c$ ). С повышением температуры ( $p = 1$  атм) монослой испытывает фазовый переход. 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).

Плотность молекул в конденсированной фазе монослоев FC<sub>10</sub>ОН, FC<sub>12</sub>ОН и C<sub>29</sub>(COOH) близка к плотности соответствующих объёмных кристаллов. Низкотемпературная фаза алканолов, монослои кислот-С<sub>18</sub>, -С<sub>20</sub> и высокотемпературная фаза C<sub>29</sub>(COOH) имеют аморфное строение. У самых плотных монослоев нормальных алканолов в изученном диапазоне температур  $\sim 19 - 45$  °C

плотность алифатических цепей постепенно спадает от границы с водой до границы с растворителем. Более того, на границе гексан – вода плотность слоя функциональных групп  $-\text{CH}_2\text{OH}$  на 10% выше, чем у монослоя на поверхности воды. По-видимому, это связано с проникновением молекул воды в район функциональных групп монослоя. Согласно данным, максимальное число молекул гексана, внедрённых в адсорбированный слой, составляет одну молекулу гексана на четыре – пять молекул алканола или одну-две молекулы воды на три молекулы алканола.

Несколько экспериментальных фактов указывает на появление пространственно неоднородной фазы в окрестности  $T_c$ , то есть сосуществование доменов двух однородных фаз в широком диапазоне температур. В эксперименте при  $T < T_c$  невозможно отличить пространственно неоднородную фазу с большим покрытием поверхности ( $C \sim 1$ ) от однородной фазы – конденсированный монослой ( $C \equiv 1$ ). Аналогично, для измерений при  $T > T_c$ : невозможно отличить неоднородную фазу с  $C \sim 0$  и пространственно однородную фазу – газообразный монослой  $C \equiv 0$ . Для систем с  $\text{FC}_{10}\text{OH}$ ,  $\text{FC}_{12}\text{OH}$ ,  $\text{C}_{24}\text{OH}$  и  $\text{C}_{30}\text{OH}$  диапазон температур, в котором покрытие островами конденсированной фазы  $C(T)$  изменяется от 1 до 0, составляет от  $\sim 2^\circ\text{C}$  до  $>10^\circ\text{C}$ , что согласуется с теоретической моделью критического кроссовера Марченко. Для систем с  $\text{C}_{20}\text{OH}$  и  $\text{C}_{22}\text{OH}$  рис. 4.22 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).

Это согласуется с оптическими наблюдениями, которые показали, что адсорбированные монослои  $\text{FC}_{12}\text{OH}$  и алканола- $\text{C}_{18}$  (октодеканола) очень неоднородны при  $T \rightarrow T_c$  [114]. Острова поверхностно-активных веществ образуются и присутствуют в большом диапазоне температур, они возникают, по крайней мере, за  $12^\circ\text{C}$  до перехода. Плёнки распадаются на домены низкотемпературной и высокотемпературной фаз (с малой концентрацией поверхностно-активного вещества) В опубликованных фотографиях размер доменов  $\text{C}_{18}\text{OH}$  составляет  $\sim 50$  мкм, а дробление  $\text{FC}_{12}\text{OH}$  ещё более мелкое ( $< 10$  мкм). Более того, домены могут появляться и исчезать с изменением температуры. Это возможно при условии, что адсорбированные молекулы и молекулы алканола в объёме раствора находятся в постоянном динамическом равновесии.

Из величины среднего радиуса равновесного домена можно оценить величину линейного натяжения  $\gamma_l$ . Условие равновесия между линейным натяжением  $\gamma_l$  и электростатическим расталкиванием даёт следующее выражение для равновесного радиуса домена:

$$\bar{r} \approx \frac{e_E^3 a}{8} \exp\left\{\frac{4\pi\epsilon_0\gamma_l}{P^2}\right\}, \quad (4.6)$$

где  $e_E$  – постоянная Эйлера,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $a \approx 5 \text{ \AA}$  – межмолекулярное расстояние внутри домена [50, 109]. Разница в плотности поляризации двух фаз  $P = |P_1 - P_2| \approx 2 \times 10^{-11} \text{ Кл/м}$  можно оценить из дипольного момента молекулы  $\text{FC}_{12}\text{OH} \sim 3 \times 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$  и площади на молекулу в монослое  $A \approx 18 \text{ \AA}^2$ , а также предполагая, что вклад воды одинаков для обеих фаз. Это значение  $P$  соответствует дипольному моменту монослоёв, измеренному на поверхности воды [115]. По данным скользящего малоуглового рассеяния,  $\bar{r} \approx 2 \text{ мкм}$ . Комбинируя все известные величины, получаем, что в окрестности фазового перехода  $\gamma_l \approx 3 \times 10^{-11} \text{ Н}$ . Эта величина сопоставима с известными значениями линейного натяжения ( $3 \times 10^{-11} \text{ Н}$  и  $5 \times 10^{-11} \text{ Н}$ ), ранее измеренными другими методами на поверхности воздух – жидкость [116-118].

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 также сильно уменьшает  $\Delta H$  для алканолов  $\text{C}_{24}$  и  $\text{C}_{30}$ .

Во-вторых, природа адсорбции сильно меняется, если длина молекулы алканолола примерно в два раза длиннее молекулы растворителя. Понять это явление можно, рассмотрев адсорбцию однокомпонентного газа на твёрдую подложку. Хорошо известно, что газ может адсорбироваться в виде монослоя или мультислоя молекул на твёрдую подложку в зависимости от термодинамических условий [119, 120]. Адсорбция однокомпонентного газа на подложку при фиксированной температуре будет возрастать при увеличении давления (или химического потенциала), приближая систему к границе жидкость – газ на фазовой диаграмме. В системе гексан – вода, аналогом газа служат молекулы алканолола, а аналогом твёрдой подложки является поверхность воды. С изменением длины молекулы алканового растворителя

эффективное взаимодействие между молекулами алканола меняется от газоподобного (когда молекула алкана значительно короче молекулы алканола) до жидкостноподобного (когда молекула алкана почти равна длине молекулы алканола). Грубо говоря, это аналогично движению к линии сосуществования газ – жидкость на фазовой диаграмме однокомпонентной системы газ – твёрдая подложка. Это может привести к переходу полного смачивания слоями алканола (газа) поверхности воды (подложка).

Самая толстая плёнка (до трёх молекулярных слоёв) наблюдалась в системе алканола- $C_{12}$ , 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.

## Глава 5. Переходный слой на границе н-гексан – кремнезёмный гидрозоль

В этой главе представлены результаты исследования поперечного строения макроскопически плоской границы н-гексан – монодисперсный водный раствор наночастиц (диаметром 5 – 12 нм) аморфного кремнезёма. Анализ данных рефлектометрии и скользящей малоугловой дифракции свидетельствует о расслоении гидрозоля в переходном слое [121, 122].

Экспериментальные данные адекватно описываются трехслойной моделью переходного слоя, представленной на рис. 5.1: первый слой - пространственный заряд катионов  $\text{Na}^+$ , второй слой - обеднённый слой с низким содержанием электролита и третий слой – рыхлый монослой наночастиц кремнезёма. Плоскость наименьшего сближения наночастиц (плоскость Гельмгольца) располагается на расстоянии  $\sim 10 - 20$  нм от поверхности гексана. Толщина слоя пространственного заряда составляет  $\sim 2 - 4$  нм, а толщина обеднённого слоя  $\sim 6 - 10$  нм. Поверхностная плотность ионов натрия  $\Gamma^+$  в первом слое составляет  $\sim 4 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ .

Градиент поверхностного потенциала в этой системе возникает благодаря разнице в потенциалах сил электрического изображения для катионов  $\text{Na}^+$  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 ( $\sim 300 - 1000 \text{ \AA}$ ). Электрические заряды пространственно разделены на этом интерфейсе слоем «поверхностной воды», в котором напряженность электрического поля достигает  $E \approx 10^9 - 10^{10} \text{ В/м}$ . Поле такой напряжённости невозможно получить в электролитическом конденсаторе, но типично для первой гидратной оболочки небольших неорганических ионов (например,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) [123].



**Рис. 5.1.** Трёхслойная модель переходного слоя на границе н-гексан – кремнезёмный гидрогель. Каждый слой имеет толщину  $l_j$  и электронную плотность  $\rho_j$ . Параметры  $\sigma_j$  задают ширину интерфейсов между слоями электронной плотности



### 5.1. Монодисперсные кремнезёмные золи Ludox

Концентрированные монодисперсные золи Ludox, стабилизированные гидроксидом натрия, были предоставлены компанией DuPont. Они содержали кремнезёмные аморфные частицы диаметром  $D=50 \text{ \AA}$  (Ludox FM, 16% - SiO<sub>2</sub> и 0.3% - Na по массе, pH  $\approx 10$ ),  $D=70 \text{ \AA}$  (Ludox SM-30, 30 % - SiO<sub>2</sub> и 0.5 % - Na, pH  $\approx 10$ ), и  $D=120 \text{ \AA}$  (Ludox HS-40, 40% - SiO<sub>2</sub> и 0.03% - Na, pH  $\approx 9$ ). Эти однородные растворы коллоидного кремнезёма имеют плотность  $\zeta = 1.1 \text{ г/см}^3$  (Ludox FM),  $\zeta = 1.22 \text{ г/см}^3$  (Ludox SM-30),  $\zeta = 1.30 \text{ г/см}^3$  (Ludox HS-40).<sup>\*</sup> Удельная площадь поверхности  $\sim 5 \times 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$  (Ludox FM),  $\sim 3 \times 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$  (Ludox SM-30) и  $\sim 2 \times 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$  (Ludox HS-40).

Молярная концентрация свободных гидроксильных ионов в золях чрезвычайно мала ( $c^- \sim 10^{-4} - 10^{-5}$  моль/л) по сравнению с концентрацией ионов натрия  $c^+ = m_{\text{Na}} \xi / M_{\text{Na}} \approx 2 \times 10^{-1} - 2 \times 10^{-2}$  моль/л ( $M_{\text{Na}} \approx 23 \text{ г/моль}$  – атомная масса Na, а  $m_{\text{Na}}$  – массовая доля натрия в растворе), благодаря адсорбции ионов OH<sup>-</sup> на поверхности частиц кремнезёма [124]. Химическое равновесие в гидрозоль при pH  $\geq 9$  наступает благодаря процессам протонирования и депротонирования силанольных групп на поверхности кремнезёма [125-127]. При значениях pH в интервале между 9 и 12 объёмная концентрация OH<sup>-</sup> на два-четыре порядка меньше, чем объёмная концентрация ионов щелочных металлов. В равновесии десорбция гидроксильных ионов (процесс протонирования силанольной группы) с поверхности кремнезёма (в объём) связана с энергетическим барьером  $w^- \sim k_B T \ln(c^+ / c^-) \sim 5k_B T - 7k_B T$  на ион ( $k_B$  – постоянная Больцмана).

Частицы кремнезёма можно рассматривать как макроионы, а гидрозоль – как раствор сильного электролита, который полностью ионизирован. Так как  $c^- \ll c^+$ , то частицы в золе несут отрицательный заряд  $\Sigma \approx e(c^+ N_A / c_b) \sim 400e - 700e$ , который соответствует зарядовой плотности  $Q$  на поверхности кремнезёмных частиц  $\sim 0.7 - 0.9 \text{ Кл/м}^2$  для растворов с частицами 5 и 7 нм ( $Q \sim 0.2 \text{ Кл/м}^2$  для частиц 120  $\text{ \AA}$ ). Так как большинство ионов электролита концентрируется у поверхности коллоидных частиц, то дебаевская длина экранирования в растворе составляет

---

<sup>\*</sup> Диаметр кремнезёмных частиц по данным компании DuPont (см. табл. 5.1).

$\Lambda_D = \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_2 k_B T / c^- N_A e^2} \approx 300 - 1000 \text{ \AA}$  (где  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\varepsilon_2$  – диэлектрическая проницаемость воды в золе,  $e$  – элементарный заряд, и  $N_A$  – число Авогадро).

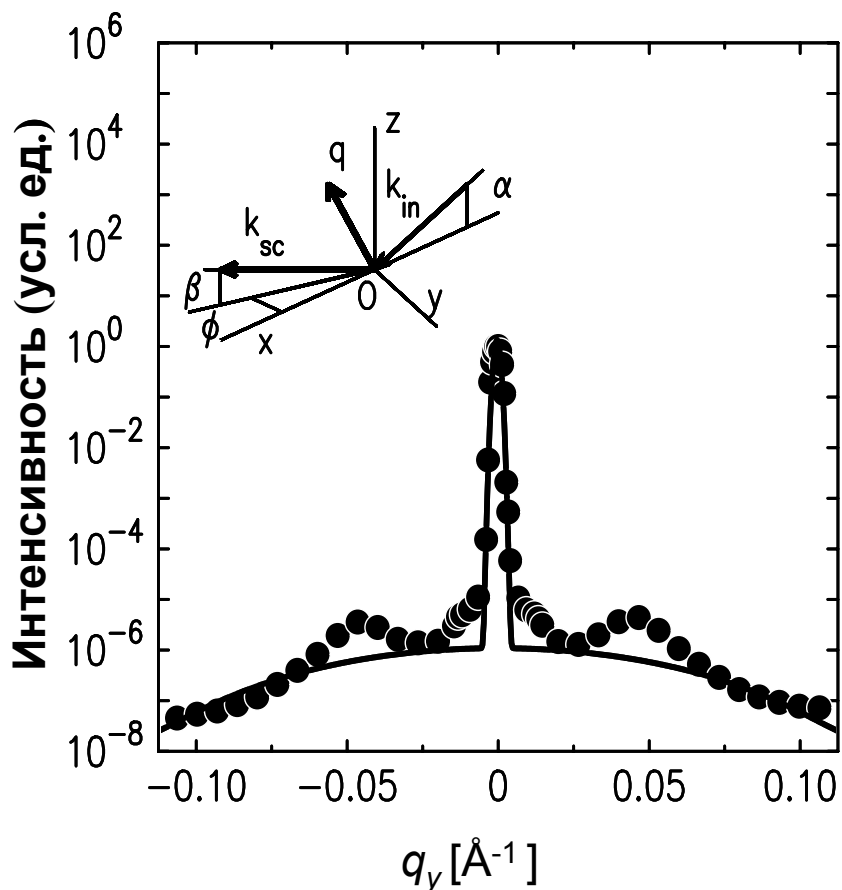
Концентрация частиц в объёме раствора  $c_b$  достигает значения  $c_b \sim d_b^{-3} \sim 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  для золь с частицами 50  $\text{\AA}$  и 70  $\text{\AA}$  и  $c_b \sim 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  – для раствора с частицами 120  $\text{\AA}$ . Расстояние между частицами  $d_b$  было получено из измерений малоуглового рассеяния объёмными образцами гидрозоль, приготовленными в стеклянных капиллярах диаметром 0.5-мм (см. рис. 5.2).

Так как кремнезёмный гидрозоль имеет гигантское отношение поверхности к объёму, то в равновесии поверхностно-активные примеси находятся, в основном, в адсорбированном состоянии. Это подтверждается измерениями поверхностного натяжения  $\gamma$  границы н-гексан – гидрозоль методом Вильгельми, которое составляет от 38 до 42 мН/м. Величина  $\gamma$  стабильна во времени, а в интервале температур 10 °С – 50 °С она варьируется всего лишь в диапазоне  $\pm 0.2$  мН/м.

**Таблица 5.1.** Параметры гидрозоль аморфного кремнезёма Ludox

гидрозоль	$D(\text{\AA})$	$\zeta (\text{г/см}^3)$	$m_b(\%)$	$m_{Na}(\%)$	$c_b(\text{см}^{-3})$	pH	$\rho_b$	$\alpha_c(^{\circ})$
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 диоксида кремния 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  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ,  $\alpha_c$  – критический угол для границы н-гексан – гидрозоль ( $\rho_h \approx 0.68\rho_w$ ).



**Рис. 5.2.** Интенсивность малоуглового рассеяния объёмным образцом кремнезёмного гидрозоля с частицами 7 нм. Два пика при  $q_0 \approx \pm 0.045 \text{ \AA}^{-1}$  «на плечах» главного пика ( $q_y = 0$ ) соответствуют главному кольцу малоуглового рассеяния. Сплошная линия - сумма Гауссиана (центральный пик) и силы рассеяния однородной сферы диаметром 70  $\text{\AA}$ . Объёмная концентрация  $c_b$  частиц в золе  $c_b \sim d_b^{-3} \approx 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , где  $d_b \approx 1.23(2\pi/q_0)$  (смотри, например, [128]). Образец гидрозоля был приготовлен в стеклянном капилляре диаметром 0.5 мм и ориентировался вдоль оси  $z$

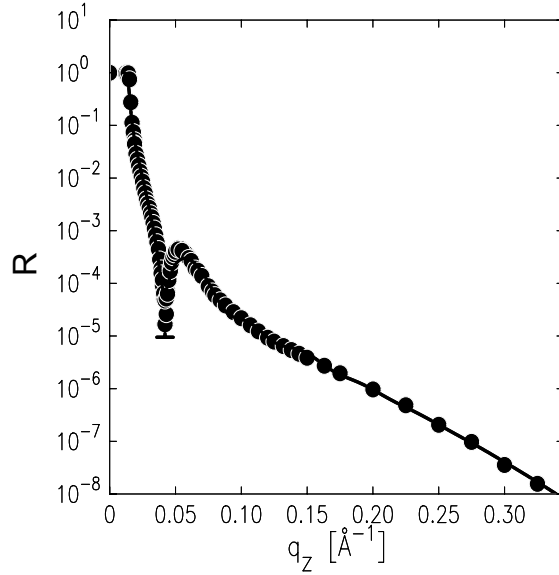
## 5.2. Коэффициент отражения границы н-гексан – гидрозоль

Плоские границы н-гексан – гидрозоль площадью  $\sim 100 \text{ см}^2$  приготавливались в герметичной металлической ячейке (см главу 2). Измерения проводились при  $T = 25^\circ\text{C}$  в одноступенчатом термостате. В экспериментах рентгеновским лучом освещалось менее 1% площади интерфейса.

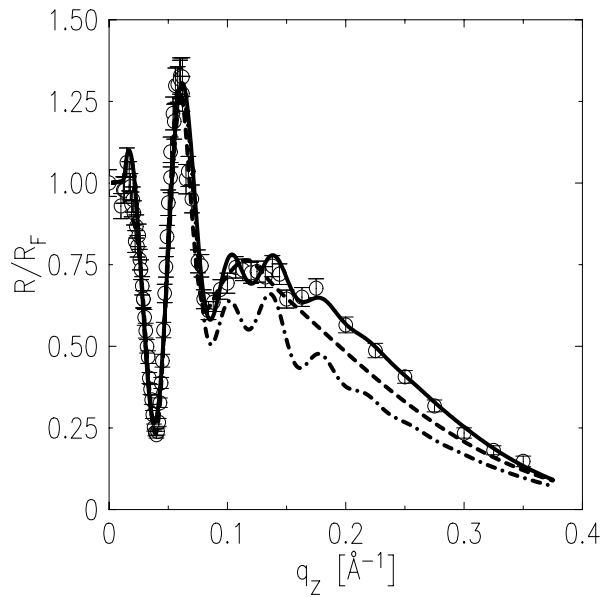
Переходный слой на границе н-гексан – кремнезёмный гидрозоль имеет хороший контраст. На рис. 5.3 показана зависимость коэффициента отражения  $R(q_z)$  от волнового вектора для системы с частицами 7 нм. На рис. 5.4 и 5.5 изображены зависимости  $R(q_z)/R_F(q_z)$  для систем с частицами 5 нм и 12 нм, соответственно. Функция  $R(q_z)$  измерялась с вертикальным угловым разрешением  $\Delta\beta \approx 1 \times 10^{-3}$  рад ( $=0.057^\circ$ ) и горизонтальным угловым разрешением  $\Delta\phi = 1.4 \times 10^{-2}$  рад ( $=0.8^\circ$ ).

Чтобы установить корректно величину коэффициента отражения для поверхности гидрозоля при малых  $q_z$  ( $< 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ ), очень важно учесть паразитное малоугловое рассеяние в объёме образца. Величина вклада объёма в интенсивность рассеяния была измерена при незеркальных условиях ( $q_y = \pm q_z / 2000$ ,  $q_x = 0$ ), а затем вычтена из интенсивности зеркального рассеяния. На рис. 5.5 тёмными кружками представлен скан вдоль направления  $q_y = -q_z / 2000$ .

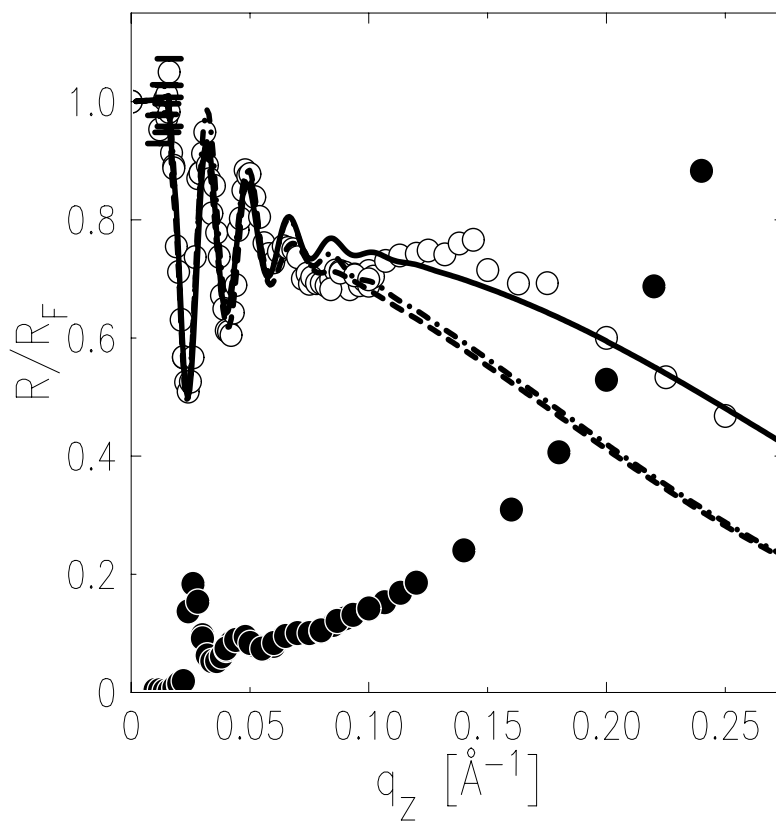
Светлые кружки на рис. 5.6 показывают зависимость интенсивности незеркального рассеяния вдоль угла  $\beta$ , получено в окрестности  $q_z = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ , где пик при  $\beta = 0.19^\circ$  соответствует зеркальному отражению. В ней нет пиков, которые соответствовали бы вкладу от внутривоскостного строения границы. Более того, незеркальное рассеяние имеет ту же структуру, что и малоугловое рассеяние, измеренное для объёмного образца (тёмные кружки). На рисунке 5.6 интенсивность малоуглового рассеяния смещена вдоль оси  $\beta$  так, чтобы главный пик совпадал с прошедшим лучом (трансмиссии) при  $\beta = -0.19^\circ$ . Таким образом, пики в фоне незеркального рассеяния могут быть идентифицированы как пики объёмного рассеяния. Обе экспериментальные кривые были измерены с одним и тем же вертикальным угловым разрешением детектора,  $\Delta\beta = 3 \times 10^{-4}$  рад ( $=0.017^\circ$ ), и вертикальным размером падающего пучка 40 мкм.



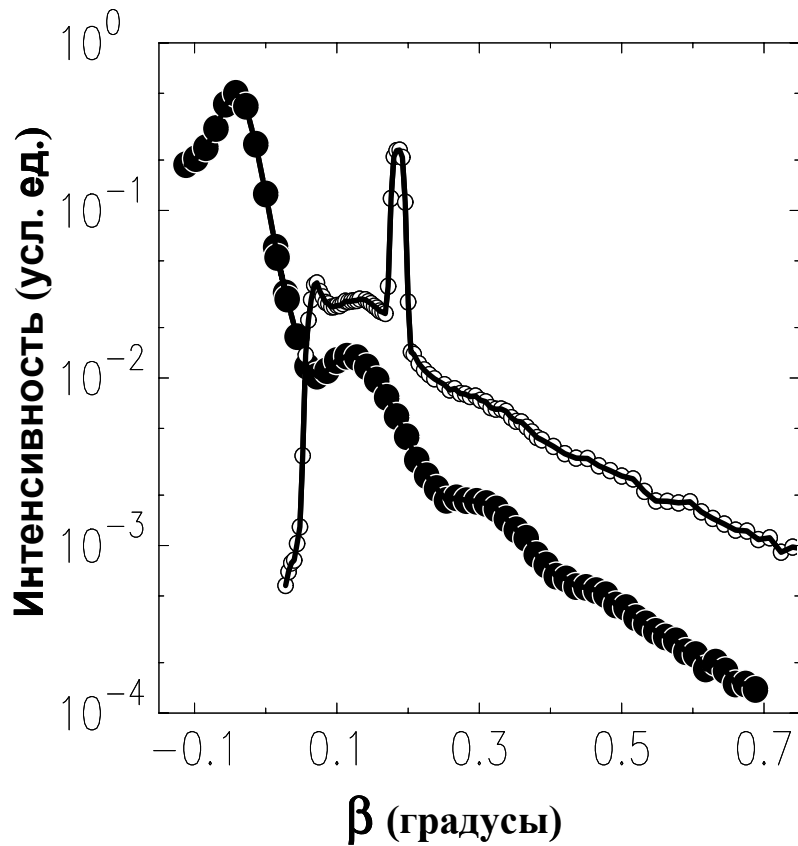
**Рис. 5.3.** Коэффициент отражения границы н-гексан – кремнезёмный гидрозоль. Диаметр коллоидных частиц в растворе  $\sim 70 \text{ \AA}$ . Критический угол для интерфейса  $\alpha_c \approx 0.056^\circ$ . Сплошная линия соответствует трёхслойной модели



**Рис. 5.4.** Зависимость  $R(q_z)/R_F(q_z)$  границы н-гексан - кремнезёмный гидрозоль. Диаметр коллоидных частиц в растворе  $\sim 50 \text{ \AA}$ . Критический угол для интерфейса  $\alpha_c \approx 0.05^\circ$  ( $q_c \approx 1.3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ). Сплошная линия – трёхслойная модель; штрихпунктирная линия – двухслойная модель; штриховая линия – восьмислойная модель



**Рис. 5.5.** Коэффициент отражения (светлые кружки) и интенсивность незеркального (тёмные кружки) рассеяния для границы н-гексан - кремнезёмный гидрозоль, нормированные на функцию Френеля. Диаметр частиц в гидрозоле  $\sim 120 \text{ \AA}$ . Критический угол поверхности  $\alpha_c \approx 0.06^\circ$  ( $q_c \approx 1.6 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ). Интенсивность незеркального рассеяния (фон) измерялась вдоль линии ( $q_y = -q_z/2000$ ,  $q_x = 0$ ). Сплошная линия - трёхслойная модель. Штрих-пунктирная линия - двухслойная модель. Штриховая линия - многослойная модель, соответствующая пространственному разрешению эксперимента



**Рис. 5.6.** Интенсивность малоуглового рассеяния в объёме образца (тёмные кружки) и фон незеркального рассеяния вдоль угла  $\beta$  (светлые кружки) поверхностью н-гексан – гидрозоль. Диаметр частиц в растворе  $\sim 120 \text{ \AA}$ . Угловое расстояние между главным пиком и главным кольцом малоуглового рассеяния –  $0.15 \pm 0.01^\circ$ , что соответствует расстоянию между частицами в растворе  $d_b \sim 400 \text{ \AA}$ . Точки на рисунке смещены таким образом, что положение прошедшего и преломлённого лучей совпадает при  $\beta = -0.19^\circ$ . Сильный пик в  $\beta$ -скане при  $\beta = 0.19^\circ$  соответствует зеркальному отражению при  $q_z = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ . Скан вдоль  $\beta$  был записан с вертикальным угловым разрешением  $\Delta\beta = 3 \times 10^{-4} \text{ рад}$  ( $= 0.017^\circ$ ) и горизонтальным угловым разрешением  $\Delta\phi = 1.4 \times 10^{-2} \text{ рад}$  ( $= 0.8^\circ$ ).

### 5.3. Модели границы н-гексан – гидрозоль

Первое борновское приближение (1.25) некорректно описывает коэффициент отражения в окрестности критического угла, что существенно при исследовании толстых структур ( $>10$  нм). Поэтому информация о профиле электронной плотности извлекалась из коэффициента отражения с помощью формализма Пэрата.

Здесь полезно сделать несколько общих замечаний. Во-первых, для слоистых структур на границе н-гексан - гидрозоль фактор усиления контраста составляет  $\approx 10$  по сравнению с границей воздух-гидрозоль (см. главу 1). Во-вторых, для всех обсуждаемых ниже моделей, благодаря достаточно большой разнице в плотности гексана и гидрозоля, выполняется критерий Клинтона (1.27). Таким образом, фаза структурного фактора определяется так называемой фазой Гильберта [63]. В-третьих, экспериментальные исследования чистых поверхностей алкан – вода (см. глава 3) показывают, что нижний предел параметра  $\sigma_0$  определяется шероховатостью поверхности, обусловленной капиллярными волнами,  $\sigma_{cap}$  [129]. Эта величина задаётся разрешением детектора  $\Delta\beta$ , максимальным значением  $q_z^{\max} = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$  и коротковолновым пределом в спектре капиллярных волн:

$$\sigma_{cap}^2 = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln\left(\frac{Q_{\max}}{Q_{\min}}\right), \quad (5.1)$$

где  $Q_{\max} = 2\pi/a$  ( $a \approx 5 \text{ \AA}$  – по порядку величины межмолекулярное расстояние), и  $Q_{\min} = q_z^{\max} \Delta\beta/2$ . В этом эксперименте расчетное значение  $\sigma_{cap}$  составляет  $4.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$ , что является нижним пределом для всех  $\sigma_j$ . Любая неопределённость в строении интерфейса может привести только к увеличению  $\sigma_j$ .

а) *Трёхслойная модель.* Уже простая двухслойная модель даёт подгонку коэффициента отражения кривыми с относительно малым значением параметра  $\chi^2$  (см. табл. 5.2 и соответствующие штрих-пунктирные кривые на рис. 5.4, 5.5). Подгонка  $\sigma_0$  в качестве независимого параметра дает неразумно маленькие значения для шероховатости ( $\sigma_0 \sim 2 - 3 \text{ \AA}$ ) без улучшения качества подгоночной кривой при больших  $q_z$ . По этой причине удобно зафиксировать  $\sigma_0 = \sigma_{cap}$ , используя (5.1). Эта модель хорошо описывает данные для системы с частицами  $120 \text{ \AA}$  только при  $q_z < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  и не адекватна для описания широкого пика в  $R(q_z)/R_F(q_z)$  при  $q_z \sim 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  (см.



штрих-пунктирную линию на рис. 5.5). Этот пик связан с наличием в структуре третьего слоя толщиной  $\sim 10 \text{ \AA}$ . Эта особенность также присутствует в данных для более легких гидрозолей. Рис. 5.4 и 5.5 демонстрируют, что двухслойная модель не способна описать коэффициент отражения при больших значениях  $q_z (> 0.1 \text{ \AA}^{-1})$ , что также означает наличие дополнительного и тонкого слоя (трёхслойная модель). Двухслойная модель описывает только те части структуры, которые имеют наибольший контраст, а именно: слой с повышенной плотностью (рыхлый монослой коллоидных частиц) и слой с низкой плотностью (обедненный слой).

Чтобы удовлетворительно описать данные при  $q_z > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ , необходимо использовать трёхслойную модель, где новый слой описывает слой пространственного заряда катионов  $\text{Na}^+$  у самой границы гексан-гидрозоль. Катионы  $\text{Na}^+$  адсорбируются в этот слой благодаря поляризации интерфейса под действием сил электрического изображения.

Следующие общие предположения могут быть сделаны о строении слоя пространственного заряда. Во-первых, минимальная его толщина  $l_1^{\min} \approx 2 \text{ \AA}$  задаётся диаметром иона натрия, который является самой маленькой частицей в системе [130, 131]. Во-вторых, ширина интерфейса между тонким слоем ( $l_1 \approx \sigma_0$ ) и слоем с пониженной плотностью должна быть близка к  $\sigma_0$  ( $\sigma_1 \approx \sigma_0$ ). В-третьих, ширина границы н-гексан-вода хорошо описывается стандартной теорией капиллярных волн, так что  $\sigma_0 = \sigma_{cap}$ . Таким образом, число независимых параметров в трёхслойной модели может быть сокращено с десяти до восьми.\* В табл. 5.3 приведены  $l_1$ ,  $l_2$  и  $l_3$ , которые являются толщинами тонкого слоя пространственного заряда  $\rho_1$ , слоя пониженной плотности  $\rho_2$  и рыхлого монослоя коллоидных частиц  $\rho_3$ , соответственно.  $\sigma_2$  - ширина интерфейса между слоем 2 и 3, а  $\sigma_3$  - ширина границы между слоем 3 и объёмом гидрозоля. Ошибки в определении параметров были

---

\* Ширина  $\sigma_0$  может быть использована, как независимый параметр. Тогда отличие между  $\sigma_0 \sim 5-6 \text{ \AA}$  и  $\sigma_{cap}$  даёт дополнительное ограничение для  $l_3$  как размера внутренней, собственной структуры,  $l_3^{\max} \sim \sqrt{\sigma_0^2 - \sigma_{cap}^2} \sim 3-5 \text{ \AA}$ . В этом случае оценки для  $\Gamma^+$  дают величины, на 50 % бóльшие, чем приведенные в табл. 5.4.

установлены либо из неопределенности в объёмных свойствах гидрозолей, либо с использованием стандартного критерия -  $\chi^2$  на доверительном уровне 0.95.

Сравнение Таблицы 5.2 с табл. 5.3 показывает, что значение параметра  $\chi^2$  для двухслойной модели систематически больше, чем для трёхслойной, то есть трёхслойная модель лучше описывает данные. Непрерывные линии на рис. 5.3, 5.4 и 5.5 соответствуют коэффициенту отражения для трехслойной модели. Модельные профили электронной плотности представлены на рис. 5.7.

**Таблица 5.2.** Параметры двухслойной модели

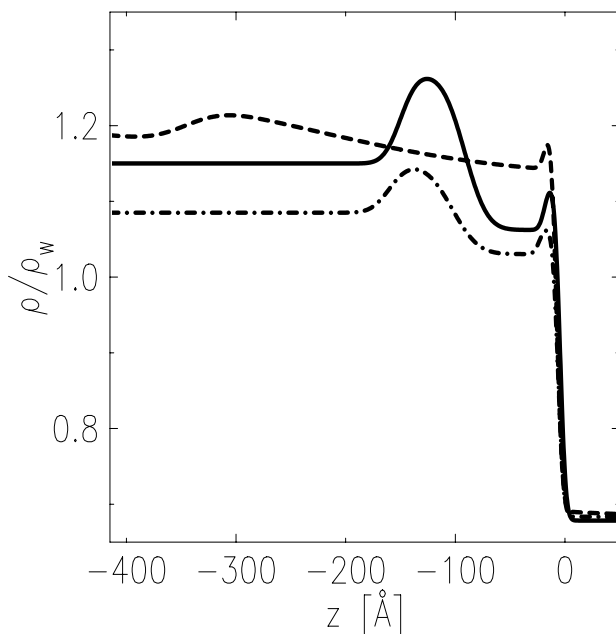
$D(\text{Å})$	$\rho_b$	$l_1 (\text{Å})$	$l_2 (\text{Å})$	$\sigma_1(\text{Å})$	$\sigma_2(\text{Å})$	$\rho_1$	$\rho_2$	$\chi^2$
50	1.08	$86 \pm 6$	$59 \pm 4$	$16 \pm 2$	$11 \pm 2$	$1.03 \pm 0.01$	$1.14 \pm 0.01$	15
70	1.15	$65 \pm 8$	$60 \pm 2$	$14 \pm 2$	$11 \pm 1$	$1.06 \pm 0.01$	$1.26 \pm 0.01$	24
120	1.20	$250 \pm 20$	$90 \pm 10$	$140 \pm 5$	$27 \pm 1$	$1.14 \pm 0.01$	$1.26 \pm 0.01$	19

$\rho_b$  - объёмная электронная плотность гидрозоля,  $D$  – диаметр частиц в растворе.  $l_i$  – толщина  $i$ -го слоя с электронной плотностью  $\rho_i/\rho_w$ , нормированной на плотность воды  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ ,  $\sigma_i$  - среднеквадратичное отклонение положения  $i$ -ой границы от номинального положения  $z_i$ . Шероховатость  $\sigma_0 = \sigma_{cap}$  ( $\sigma_{cap} = 3.8 \pm 0.2 \text{ Å}$ ).  $\sigma_1$  - ширина границы обедненный слой (слой № 2) – рыхлый монослой (слой № 3).  $\sigma_2$  – ширина границы рыхлый монослой – золь. Ошибки в определении параметров были установлены либо из неопределенности в объёмных свойствах гидрозолей, либо с использованием стандартного критерия -  $\chi^2$  на доверительном уровне 0.95.

**Таблица 5.3.** Параметры трёхслойной модели (см. рис. 5.1)

$D(\text{Å})$	$l_1 (\text{Å})$	$l_2 (\text{Å})$	$l_3 (\text{Å})$	$\sigma_2 (\text{Å})$	$\sigma_3 (\text{Å})$	$\rho_1$	$\rho_2$	$\rho_3$	$\chi^2$
50	$10 \pm 7$	$86 \pm 6$	$58 \pm 1$	$18 \pm 1$	$12 \pm 1$	$1.10 \pm 0.01$	$1.03 \pm 0.01$	$1.14 \pm 0.01$	8.7
70	$20 \pm 6$	$65 \pm 8$	$60 \pm 2$	$16 \pm 1$	$12 \pm 1$	$1.13 \pm 0.01$	$1.06 \pm 0.01$	$1.27 \pm 0.01$	17
120	$7 \pm 5$	$220 \pm 6$	$108 \pm 3$	$144 \pm 5$	$27 \pm 1$	$1.5 \pm 0.3$	$1.14 \pm 0.01$	$1.26 \pm 0.01$	6.5

$l_i$  – толщина  $i$ -ого слоя с электронной плотностью  $\rho_i/\rho_w$ , нормированной на плотность воды  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ .  $\sigma_i$  - среднеквадратичное отклонение положения  $i$ -ой границы от номинального положения  $z_i$ . Шероховатости  $\sigma_0 = \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_{cap}$  ( $\sigma_{cap} = 4.1 \pm 0.2 \text{ Å}$ ).  $\sigma_2$  - ширина границы обедненный слой (слой № 2) – рыхлый монослой (слой № 3).  $\sigma_3$  – ширина границы рыхлый монослой – золь. Ошибки в определении параметров были установлены либо из неопределенности в объёмных свойствах гидрозолей, либо с использованием стандартного критерия -  $\chi^2$  на доверительном уровне 0.95.

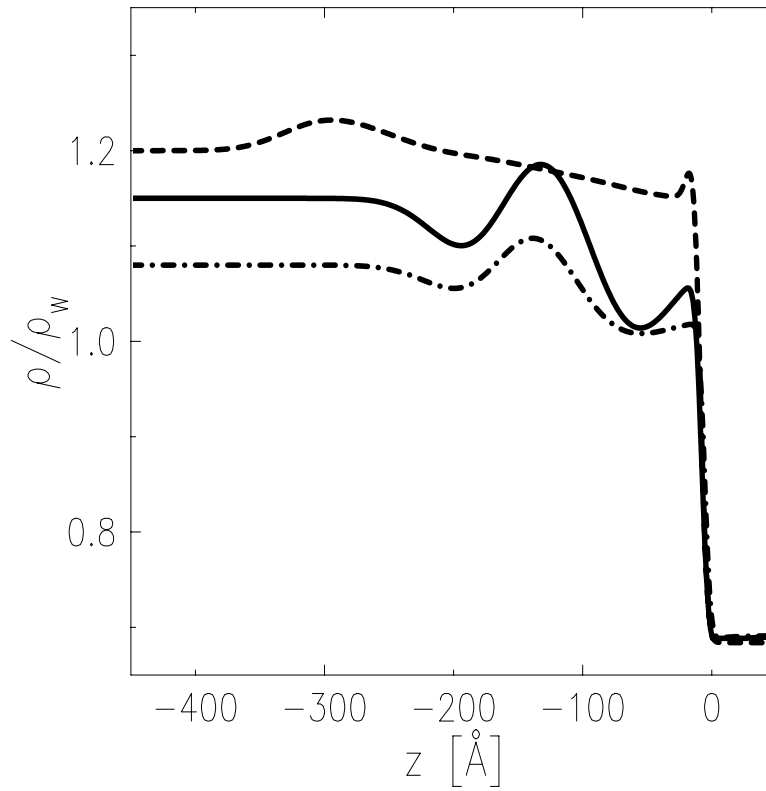


**Рис. 5.7.** Модельный профиль электронной плотности поперёк границы н-гексан - гидрозоль в трёхслойной модели, нормированный на плотность воды  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ , для растворов частиц диаметром  $\sim 50 \text{ Å}$  (штрих-пунктирная линия),  $\sim 70 \text{ Å}$  (сплошная линия) и  $\sim 120 \text{ Å}$  (штриховая линия)

а) *Мультислойные модели.* Существует альтернативный способ моделирования коэффициента отражения с тем же числом подгоночных параметров, как и в трёхслойной модели. Заключается он в анализе серии моделей, в которых переходный слой разбивается на  $N$  слоёв одинаковой толщины  $l$ .  $N$  может варьироваться последовательно от 2 до 8 и тем самым уменьшать  $l$  до пространственного разрешения эксперимента  $\sim 2\pi/q_z^{\max}$  (для  $q_z^{\max} = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $l_{\min} \approx 20 \text{ \AA}$ ). Предполагая, что  $\sigma_j$  имеет одно и то же значение для всех границ мультислоя (за исключением  $\sigma_0$  для границы парафин-вода), полное число независимых параметров можно сократить до  $N + 3$ .

Таким образом, полная ширина переходного слоя для растворов с частицами 50 и 70  $\text{ \AA}$  составляет три диаметра коллоидных частиц ( $Nl = 200 \pm 20 \text{ \AA}$ ,  $\sigma = 30 \pm 3 \text{ \AA}$ ,  $\sigma_0 = 4.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$ ). На рис. 5.8 сплошные и штрих-пунктирные линии описывают профили электронной плотности, нормированные к плотности воды при 298 К, для границ, образованных этими растворами и гексаном. На рис. 5.4 штриховая линия представляет квадрат структурного фактора для системы с частицами 50  $\text{ \AA}$ . Качество пятислойной модели для систем с частицами 50 и 70  $\text{ \AA}$  таково, что увеличение числа слоёв в мультислое не вносит новых элементов в профиль.

Толщина переходного слоя для более тяжёлой суспензии с частицами 120  $\text{ \AA}$  оценивается в 3-4 их диаметра ( $Nl = 320 \pm 40 \text{ \AA}$ ,  $\sigma = 30 \pm 3 \text{ \AA}$ ,  $\sigma_0 = 4.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$ ). Восьмислойная модель ( $l \approx 40 \text{ \AA}$ ) описывает данные только при  $q_z < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Она не описывает широкого пика в структурном факторе при  $q_z \sim 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  (смотри штриховую линию на рис. 5.5), который возникает из-за слоя толщиной  $l_1 \sim 10 \text{ \AA}$ . Чтобы разрешить эту проблему, необходимо использовать модель с  $N > 20$  и содержащую столько подгоночных параметров, что применение её становится проблематично. Поэтому проще использовать толщину первого слоя  $l_1$  как независимый параметр ( $N=8$ ) и положить  $\sigma_1 = \sigma_0 = \sigma_{cap}$ . Результирующий профиль электронной плотности (штриховая линия на рис. 5.8) практически идентичен профилю трёхслойной модели.



**Рис. 5.8.** Профиль электронной плотности границы н-гексан – гидрозоль в многослойной модели, нормированный на плотность воды  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ . Штрих-пунктирная линия ( $N=5$ ) для раствора частиц диаметром  $\sim 50 \text{ \AA}$ , сплошная линия ( $N=5$ ) для раствора частиц диаметром  $\sim 70 \text{ \AA}$  и штриховая линия ( $N=8$ ) для раствора частиц диаметром  $\sim 120 \text{ \AA}$

#### 5.4. Скользящее малоугловое рассеяние

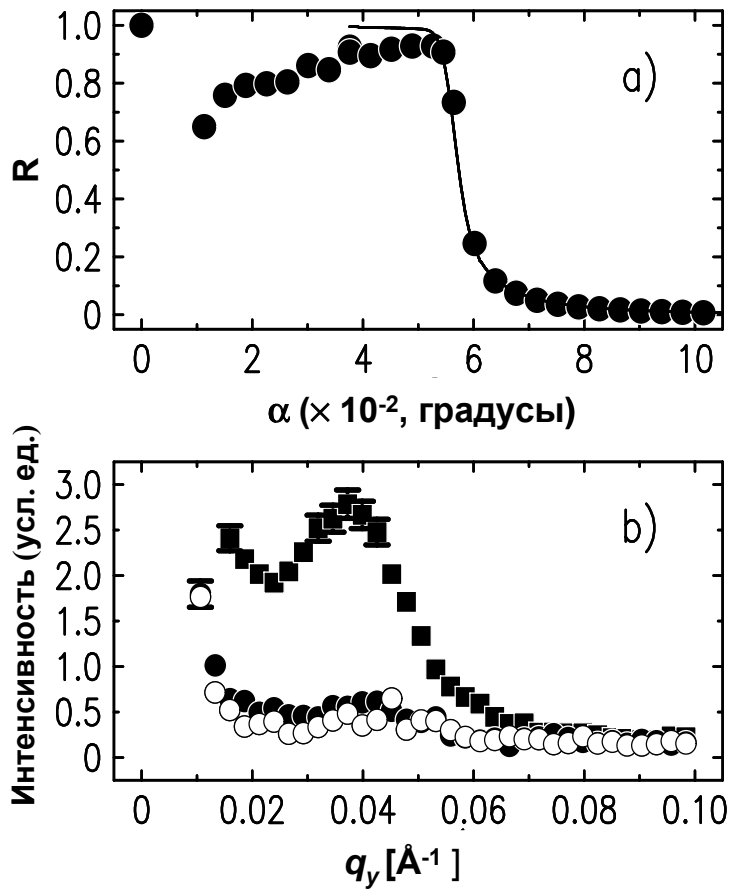
Ширина переходного слоя между гексаном и гидрозолем с частицами 70 Å составляет 150 – 200 Å, что позволяет исследовать распределение частиц на этом интерфейсе (вдоль оси z) методом скользящей малоугловой дифракции. Когда угол скольжения  $\alpha$  больше, чем критический,  $\alpha_c \approx (5.6 \pm 0.1) \times 10^{-2} \circ$ , глубина проникновения  $\Lambda$  рентгеновского излучения становится большой ( $\Lambda \sim 10^5$  Å) и дифракция происходит в объеме коллоидного раствора. Когда же  $\alpha$  меньше критического угла, то глубина проникновения определяется выражением (1.12):

$$\Lambda \approx \Lambda_0 \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{\alpha_c^2} \right), \quad (5.2)$$

где  $\Lambda_0 = \lambda / (2\pi \alpha_c) \approx 140$  Å. Таким образом, скользящий пучок дифрагирует в верхней части переходного слоя. При  $\alpha = 0.8\alpha_c$  глубина проникновения равняется примерно толщине переходного слоя  $\sim 200$  Å, а при  $\alpha = 0.3\alpha_c$   $\Lambda \approx \Lambda_0$ .

На рис. 5.9b показана интенсивность малоуглового рассеяния вдоль  $q_y$ , измеренная при углах скольжения  $\alpha < 0.8\alpha_c$ . На этом рисунке отраженному лучу соответствует  $q_y = 0$ . Интенсивность пика (при  $q_y \approx q_0$ ), который соответствует главному кольцу малоуглового рассеяния, уменьшается в десять раз при уменьшении угла  $\alpha$  с  $0.8\alpha_c$  до  $0.2\alpha_c$ . Это падение интенсивности огромно, если учесть, что объем переходного слоя, который дает вклад в дифракцию, уменьшается всего на 30% (пропорционально уменьшению  $\Lambda$ ). Положение максимума плечевого пика практически не зависит от  $\alpha$ . Сравнивая с рассеянием в объеме (рис. 5.2), получаем почти то же, что и в объеме, значение для межчастичного расстояния в переходном слое ( $\sim 200$  Å).

Такой эффект можно объяснить неоднородным распределением частиц в переходном слое, а именно: в переходном слое есть плоскость наименьшего сближения наночастиц с границей интерфейса, выше которой их концентрация, по крайней мере, в десять раз меньше, чем в объеме. Интенсивность малоуглового рассеяния сильно зависит от угла  $\alpha$  потому, что плоскость находится на расстоянии  $\sim \Lambda_0$  от поверхности гексана.



**Рис. 5.9.** а) Коэффициент отражения в окрестности критического угла,  $\alpha_c \approx (5.6 \pm 0.1) \times 10^{-2}^\circ$ , границы н-гексан - кремнезёмный гидрозоль. Диаметр частиц в растворе  $\sim 70 \text{ \AA}$ . б) Интенсивность скользящего малоуглового рассеяния, нормированная на отраженную интенсивность при  $\phi = 0$ , при углах скольжения  $\alpha \approx 0.04^\circ$  (квадраты),  $\alpha \approx 0.03^\circ$  (тёмные кружки), и  $\alpha \approx 0.012^\circ$  (светлые кружки). Измерения малоуглового рассеяния скользящего пучка проводились с угловым разрешением детектора  $\Delta\beta = 0.2^\circ$  (вдоль оси  $z$ ) и  $\Delta\phi = 4 \times 10^{-2}^\circ$  (вдоль оси  $y$ )

### 5.5. Поверхностная плотность ионов и наночастиц

В первом приближении кремнезёмный гидрозоль является смесью воды и аморфных наночастиц диоксида кремния с объёмным содержанием  $f_b$  (см. табл. 5.1). Таким образом, объёмная электронная плотность гидрозоля  $\rho_b$  определяется следующим уравнением состава:

$$\rho_b = f_b \rho_{\text{SiO}_2} + (1 - f_b) \rho_w, \quad (5.3)$$

где  $\rho_{\text{SiO}_2}$  - средняя электронная плотность кремнезёмных частиц. Это выражение описывает плотность гидрозоля достаточно точно. Например, для гидрозоля с частицами 7 нм величину  $f_b \rho_{\text{SiO}_2} = (1.08 \pm 0.01) \times 10^{29} \text{ e}^-/\text{M}^3$  (и  $(1-f_b)\rho_w = (2.73 \pm 0.01) \times 10^{29} \text{ e}^-/\text{M}^3$ ) в выражении (5.3) можно определить с большой точностью из веса выпаренной и отожженного кремнезёма в единице объема гидрозоля. Таким образом, получаем  $\rho_b = (3.81 \pm 0.02) \times 10^{29} \text{ e}^-/\text{M}^3$ . Электронную плотность гидрозоля  $\rho_b = (3.9 \pm 0.1) \times 10^{29} \text{ e}^-/\text{M}^3$  можно, также, оценить из величины критического угла интерфейса н-гексан - гидрозоль,  $\alpha_c = \lambda \sqrt{r_e (\rho_b - \rho_h) / \pi} \approx (5.6 \pm 0.1) \times 10^{-2} \text{ o}$ , где  $r_e = 2.814 \times 10^{-5} \text{ \AA}$  - классический радиус электрона,  $\rho_h = 2.30 \times 10^{29} \text{ e}^-/\text{M}^3$  - электронная плотность н-гексана.

Выражения, аналогичные (5.3), связывают содержание кремнезёма в рыхлом монослое  $f_3$  (или в слое с низкой плотностью  $f_2$ ) с электронной плотностью  $\rho_3$  ( $\rho_2$ ). В растворе монодисперсных частиц (все частицы имеют одинаковый объём), содержание диоксида кремния  $f = c_b v$ , где объём частиц  $v \approx (\pi/6)D^3$ . Далее, исключая  $\rho_{\text{SiO}_2}$  из соотношений для состава, получаем очень важное соотношение между концентрацией частиц в рыхлом монослое  $c_3$  (или обеднённом слое  $c_2$ ) и  $\rho_3$  ( $\rho_2$ ):

$$\frac{c_{2,3}}{c_b} \approx \frac{\rho_{2,3} - \rho_w}{\rho_1 - \rho_w}, \quad (5.4)$$

Величины  $c_{2,3}/c_b$  для трёхслойной модели приведены в табл. 5.4.

Так как концентрация кремнезёма в обедненном слое мала, то разумно предположить, в первом приближении, что в электронную плотность тонкого (компактного) слоя вносят вклад только катионы  $\text{Na}^+$  и молекулы воды (гидратированные ионы натрия). И молекула  $\text{H}_2\text{O}$  и ион натрия содержат десять электронов. Таким образом, поверхностную концентрацию  $\text{Na}^+$ ,  $\Phi_{\text{Na}}$ , и воды,  $\Gamma^w$ , в



тонком слое пространственного заряда можно оценить из следующих условий на число электронов в слое и его объём на единицу площади:

$$\begin{cases} \Phi_{\text{Na}} + \Gamma^w \approx 0.1\Gamma; \\ \Phi_{\text{Na}} V^+ + \Gamma^w V^w \approx l_1, \end{cases} \quad (5.5)$$

где  $\Gamma$  - интегральное число электронов на единицу поверхности в первом слое ( $\Gamma \approx l_1 \rho_1$ ),  $V^+ \approx 4 \text{ \AA}^3$  - объём  $\text{Na}^+$ ,<sup>24</sup>  $V^w$  - объём молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$  в компактном слое. В следующем приближении  $V^w$  можно рассматривать как объём, приходящийся на 10 электронов смеси воды и кремнезёма со средней электронной плотностью  $\rho_2$   $V^w$  на 3% меньше, чем объём молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  обычной воды  $V_0^w$  ( $V_0^w \approx 30 \text{ \AA}^3$ ) для золя с частицами  $50 \text{ \AA}$  и на 15 % для золя с частицами  $120 \text{ \AA}$  ( $dV/V = -d\rho/\rho$ ).

Когда одновременно и  $\delta V^w/V_0^w = (V^w - V_0^w)/V_0^w$ , и  $V^+/V_0^w$  малы, то из (5.5) можно получить следующее выражение:

$$\Phi_{\text{Na}} \approx \left[ 0.1\Gamma - \frac{l_1}{V_0^w} \right] \left[ 1 + \frac{V^+}{V_0^w} \right] + \frac{l_1}{(V_0^w)^2} \delta V^w. \quad (5.6)$$

Величины  $\Phi_{\text{Na}}$ , подсчитанные для мультислойной модели, в два раза больше, чем для трёхслойной модели (приведены в табл. 5.4).

**Таблица 5.4.** Трёхслойная модель (см. рис. 5.1).

$D(\text{\AA})$	$c_3/c_b$	$c_2/c_b$	$\Gamma (10^{20} \text{ м}^{-2})$	$\Phi_{\text{Na}} (10^{18} \text{ м}^{-2})$
50	1.9	0.4	1.2 – 6	$2 \pm 1$
70	1.7	0.4	5 – 10	$4 \pm 2$
120	1.3	0.7	1.1 – 5	$4 \pm 3$

$c_3$  - концентрация наночастиц в рыхлом монослое,  $c_2$  - концентрация наночастиц в обедненном слое,  $c_b$  - объёмная концентрация частиц в гидрозоле,  $\Gamma$  - интегральная поверхностная плотность электронов в слое № 1,  $\Phi_{\text{Na}}$  - интегральная поверхностная плотность ионов  $\text{Na}^+$  в слое № 1.

### 5.6. Электрический двойной слой на границе н-гексан – гидрозоль

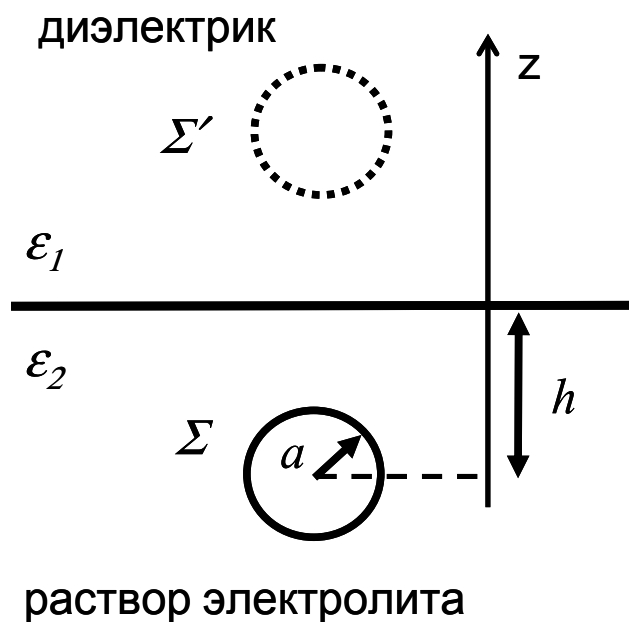
Согласно данным рентгеновского рассеяния, в переходном слое на границе н-гексан – гидрозоль ионы  $\text{Na}^+$  и коллоидные частицы имеют различные плоскости наименьшего сближения с поверхностью. Этот эффект можно объяснить, рассмотрев «классическую» энергию взаимодействия точечного заряда (приближение Вагнера – Онзагера - Самараса) с «электрическим изображением» на плоской границе двух сплошных сред (см. рис. 5.10) [54, 132, 133].

$$\frac{\Sigma^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_2} \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{1}{h}, \quad (5.7)$$

где  $\Sigma$  – заряд частицы,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\epsilon_1 = 2$ ,  $\epsilon_2 = 78$  – диэлектрические проницаемости н-гексана и воды, соответственно, а  $h$  – расстояние от центра иона до поверхности. Благодаря разнице в объёмных диэлектрических свойствах контактирующих фаз на границе гексан – гидрозоль, возникает разность в потенциалах для катионов  $\text{Na}^+$  и макроанионов (наночастиц).

Выражение (5.7) не учитывает поляризацию интерфейса и изменение диэлектрических свойств среды в переходном слое, но объясняет качественно главный эффект. Кремнезёмная частица удерживается вдали от поверхности большим зарядом  $\Sigma$ , так как это уменьшает её энергию (см. (5.7)). В то же время, плоскость наименьшего сближения для ионов натрия располагается очень близко к границе с гексаном, на расстоянии порядка величины одной молекулы воды [134]. Таким образом, разделение заряда на интерфейсе неизбежно, но равновесная структура не может быть объяснена одним только эффектом «сил электрического изображения» (5.7).

Гельмгольцевская ёмкость переходного слоя  $\epsilon_0\epsilon/l_2 \sim 0.01 - 0.1 \text{ Ф/м}^2$ , где эффективная диэлектрическая проницаемость адсорбированного слоя  $\epsilon \sim 10 - 80$  и толщина слоя  $l_2 \sim 100 \text{ \AA}$ . Её величина близка к значениям дифференциальной ёмкости для различных систем с электрическим двойным слоем, измеренных импедансными методами [14].



**Рис. 5.10.**  $\Sigma$  – заряд наночастицы или иона,  $\Sigma'$  - фиктивный заряд,  $\epsilon_1 = 2$ ,  $\epsilon_2 = 78$  – диэлектрические проницаемости н-гексана и воды, соответственно. Эффект сил «электрического изображения» возникает, благодаря разнице в объёмных диэлектрических свойствах контактирующих фаз. В приближении Вагнера – Онзагера – Самараса (5.7)  $a = 0$  (точечный заряд)

Толщина переходного слоя для растворов с частицами 50 и 70 Å практически совпадает ( $L \sim 200 \text{ Å}$ ), но она заметно больше для золя с частицами 120 Å ( $L \sim 400 \text{ Å}$ ). Предположим, что весь отрицательный заряд располагается в рыхлом монослое наночастиц (слой 3), тогда условие электронейтральности дает

$$\frac{c_3}{c_b} = \frac{L}{D}, \quad (5.8)$$

где  $c_3 \approx e\Phi_{Na}/D\Sigma$ ,  $\Sigma \approx e(c^+N_A/c_b)$ , а  $L = l_1 + l_2 + l_3$  - ширина переходного слоя. Равенство (5.8) почти выполняется для систем с частицами 50 и 70 Å, но  $L/D$  в три-пять раз больше величины, определённой для раствора с частицами 120 Å (см. табл. 5.4).

Наконец, простая оценка для золь с частицами 50 и 70 Å показывает, что поверхностный слой шириной  $L' = \Phi_{Na}/(c^+N_A) \sim 300 \text{ Å} \sim \Lambda_D$  должен быть полностью опустошен, чтобы создать слой пространственного заряда (для мультислойной модели  $L' \sim 600 \text{ Å}$ ). Для суспензии 120 Å с частицами,  $L'$  ещё больше ( $L' \sim 2000 \text{ Å} \sim \Lambda_D$ ) из-за более низкого содержания натрия в объеме  $m_{Na}$ .

Таким образом,  $L$  не отражает реальную ширину электрического двойного слоя на границе гексан – гидрозоль. Перераспределение заряда на интерфейсе, по-видимому, не ограничено только лишь пространственным перераспределением частиц и ионов в слое толщиной  $L$ , но также включает в себя перенос заряда из объема (который служит резервуаром  $Na^+$  и  $OH^-$ ) к поверхности раствора [135]. Коллоидные частицы в этом переходном слое должны нести заряд больше, чем в объёме раствора, что должно сопровождаться дополнительной адсорбцией гидроксильных ионов.

### 5.7. Плотность воды в электрическом двойном слое

Свойства воды в переходном слое на поверхности заряженного интерфейса, где напряженность электрического поля  $E$  может достигать чрезвычайно большой величины,  $10^8 \text{ В/м} - 10^{11} \text{ В/м}$ , имеют принципиальное фундаментальное значение для электрохимии и биологии. Десять лет назад несколько авторов получили противоречивые результаты для упорядочения молекул воды в электрическом двойном слое на поверхности металлического электрода. Например, Тоней и соавторы [136] сообщили о чрезвычайно высокой плотности воды в первых двух – трёх слоях,

адсорбированных на поверхности серебряного электрода. Таким образом, плотность «поверхностной воды» ("surface water") была почти в два раза больше обычной воды при нормальных условиях. Их вывод базировался на очень сильных предположениях о строении интерфейса серебро-раствор электролита: поверхность электрода атомарно гладкая, а ионы электролита (в слое Стерна) не адсорбируются непосредственно на поверхность электрода.

Ванг и др. [137] систематически изучили с помощью рентгеновского рассеяния множество интерфейсов раствор неорганического электролита - золотой электрод. Они также обнаружили повышенную плотность в электрическом двойном слое, но связали это с прямой адсорбцией ионов и кластеров атомов золота на поверхности электрода. Более того, было отмечено, что основная сложность в расшифровке рентгеновских данных заключается в недостатке детальной информации о внутриплоскостном строении поверхности электрода (его морфологии). Это делает интерпретацию рентгеновского эксперимента на поверхности электрод-раствор электролита неоднозначной.

Даниэлович-Ферчмин и Ферчмин [123] изучили связь между плотностью воды и плотностью поверхностного заряда в электрическом двойном слое на поверхности электрода. Согласно их работе, в очень сильном электрическом поле  $E > 10^8$  В/м плотность воды в два-три раза больше, чем при нормальных условиях, из-за ориентации диполей воды вдоль поля  $E$  (электрострикции). Таким образом, их результат свидетельствовал в пользу правильности интерпретации рентгеновского эксперимента, сделанного Тонеем с соавторами [136].

Адсорбция полностью обедняет переходный слой таким образом, что дебаевская длина экранирования в слое 2 должна значительно возрасти. Электрическое поле  $E$ , которое в первом приближении может быть рассмотрено как постоянное,  $E = \Phi_{Na} / \epsilon \epsilon_0 \sim 10^9 - 10^{10}$  В/м ( $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость воды в этом слое), может значительно изменить плотность воды в слое 1 и 2 из-за электрострикции.

Следующее выражение, аналогичное (5.3), связывает объёмное содержание кремнезёма в слое с пониженной плотностью (слой 2),  $f_2 \ll 1$ , с его электронной плотностью  $\rho_2$ .

$$\rho_b = f_2 \rho_{SiO_2} + (1 - f_2) \rho', \quad (5.9)$$

где  $\rho' = \rho_w + \delta\rho$  описывает разницу между средней плотностью воды в объёме и плотной «поверхностной водой»,  $\delta\rho/\rho_w \ll 1$ . Тогда, исключая  $\rho_{SiO_2}$  из уравнений

состава (5.3) и (5.9), и, пренебрегая членом  $\propto f_2 \delta\rho$ , можно получить следующее выражение:

$$\frac{\delta\rho}{\rho_w} \approx \frac{\rho_2}{\rho_w} - 1 - \frac{f_2}{f_b} \left( \frac{\rho_b}{\rho_w} - 1 \right), \quad (5.10)$$

Электронная плотность промежуточного слоя 2 с низкой плотностью устанавливает верхний предел для плотности «поверхностной воды», так как этот слой разделяет положительный и отрицательный заряды, располагающиеся в слоях 1 и 3, соответственно. Нижний предел для плотности следует из данных малоуглового рассеяния. Для раствора однородных монодисперсных частиц  $f_2/f_b \approx c_2^-/c_b^- < 0.1$ , согласно данным малоуглового рассеяния. Вариация электронной плотности слоя 2 (параметр  $\rho_2/\rho_w$  в выражении (5.10)) для различных моделей лежит в диапазоне 1.04 - 1.07, так что  $0.01 < \delta\rho/\rho_w < 0.07$ . Этот результат не изменится, даже если учесть малую концентрацию  $\text{Na}^+$  в слое 2 (и даже равную объёмной). Таким образом, средняя плотность воды в электрическом поле  $\sim 10^9 - 10^{10}$  В/м электрического двойного слоя на границе гексан – кремнезёмный гидрозоль всего лишь на несколько процентов больше (1 - 7 %), чем плотность воды при нормальных условиях. Отмечу, что слой «поверхностной воды» достаточно толстый и наличие тепловых флуктуаций поверхности (капиллярных волн) не может влиять на его плотность. На самом деле оценка  $\delta\rho/\rho_w$  значительно меньше, чем величины, рассчитанные ранее для плотности воды в электрическом двойном слое на поверхности металлического электрода со сравнимой плотностью поверхностного заряда [123].

Сравнение с вычислениями Даниэлович-Ферчмин и Ферчмина было бы некорректно, если бы заряд в компактном слое полностью экранировался диффузным слоем ионов  $\text{OH}^-$  у границы с гексаном. С одной стороны, адсорбция свободных гидроксильных ионов с поверхностной плотностью  $\sim 1$  Кл/м<sup>2</sup> на поверхности гидрозоли потребовала бы полного обеднения макроскопически широкой области вблизи поверхности (шириной 1 - 100 мкм  $\gg \Lambda_D$ ) с последующим неизбежным изменением в химическом равновесии в объёме. С другой стороны, для того, чтобы восстановить равновесие, небольшое количество силанольных групп в этой области должно быть протонировано. К сожалению, чтобы проверить модель, которая бы описывала, например, вариацию концентрации электролита в слое поверхностной воды, необходимо значительно улучшить пространственное разрешение рентгеновского эксперимента.

## 5.8. Обсуждение

Ранее, Левин и др. [138-140] исследовали термодинамику эмульсий, стабилизированных мелкодисперсными порошками. Паунов и др. [141] описали термодинамическую модель адсорбции не сильно заряженных коллоидных частиц из раствора электролита. Отмечу, что в обеих работах предполагается, что твердые частицы располагаются непосредственно на границе масло – вода так, что частично смачивают обе фазы. Модели такого типа не могут быть применимы к границе н-гексан - гидрозоль, так как кремнезёмные наночастицы имеют очень гидрофильную поверхность с большой поверхностной плотностью заряда  $\sim 0.7$  Кл/м<sup>2</sup>.

Мэдсен и др. [142] изучали методом рефлектометрии поверхность гидрозоля (интерфейс воздух – гидрозоль) с неизвестным содержанием щёлочи и с кремнезёмными частицами более  $\sim 300$  Å в диаметре. Предложенная ими модель поперечного строения интерфейса базируется на данных с относительно плохим пространственным разрешением,  $2\pi/q_z^{\max} > 100$  Å, и постулирует существование трёх слоёв кремнезёмных частиц у поверхности раствора. Однако и такой тип расслоения не может объяснить приведенные здесь данные для коэффициента отражения при больших значениях  $q_z$ , и для угловой зависимости интенсивности скользящей дифракции на границе гексан – гидрозоль.

Диэлектрическая проницаемость раствора неоднородна в переходном слое, но существуют слои, где она может считаться постоянной. Таким образом, возможно расслоение наночастиц на слои ниже плоскости Гельмгольца. Например, частицы в объёме отталкиваются силами электрического изображения от границы между слоем с низкой плотностью и рыхлым монослоем (см. рис. 5.1). Этот эффект мог бы объяснить профиль электронной плотности на рис. 5.8, который показывает понижение плотности по обе стороны монослоя наночастиц.

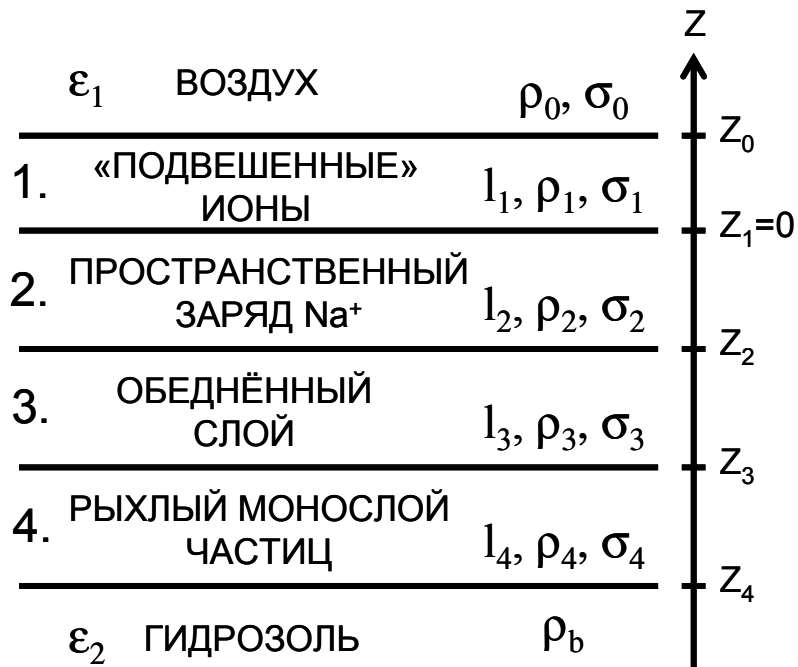
## Глава 6. Переходный слой на границе воздух - кремнезёмный гидрозоль

В этой главе представлены результаты исследования макроскопически плоских границ воздух – концентрированный раствор кремнезёмных частиц диаметром 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. Экспериментальные данные хорошо описываются четырёхслойной моделью (см. рис. 6.1), отличающейся от трёхслойной модели границы н-гексан – гидрозоль (см. рис. 5.1) наличием слоя подвешенных ионов [143]. 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 рефлектометрии, большие ионы щелочных металлов  $M^+$  преимущественно аккумулируются непосредственно над поверхностью гидрозоля, замещая там меньшие. 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 четвертого слоя совпадает с диаметром наночастиц в гидрозоле. Концентрация частиц в рыхлом монослое частиц примерно в два раза больше, чем в объёме.

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 [51, 52]. В этой главе, также, обсуждаются результаты исследования методом скользящей дифракции пространственных корреляций между ионами  $Na^+$  на поверхности кремнезёмного гидрозоля.





**Рис. 6.1.** 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

### 6.1. Одноионная электростатическая свободная энергия Харкаца-Улstrup

В традиционном приближении сплошной среды Вагнера – Онзагера – Самараса, [125, 126] ионы рассматриваются как точечные заряды (см. выражение 5.7). Однако основная сложность, связанная с таким подходом, состоит в расходимости свободной энергии точечного заряда на плоской границе между двумя диэлектрическими средами. Харкац и Улstrup разрешили эту проблему, учтя ненулевой размер иона [51, 52]. Согласно их работе, в приближении сплошной среды получается следующее выражение для свободной энергии,  $F(z)$ , сферического заряда  $\Sigma$  с радиусом  $a$ , помещённого в сферическую полость на границе двух диэлектрических сред (рис. 5.10):

$$F(0 \leq z \leq a) = \frac{\Sigma^2}{32\pi\epsilon_0\epsilon_1 a} \left[ 2 + \frac{2z}{a} + \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) \left( 4 - \frac{2z}{a} \right) + \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^2 \left( \frac{(1-z/a)(1-2z/a)}{1+2z/a} + \frac{a}{2z} \ln \left\{ 1 + \frac{2z}{a} \right\} \right) \right] + \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_2 a} \left( \frac{2\epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^2 \left( 1 - \frac{z}{a} \right); \quad (6.1)$$

и,

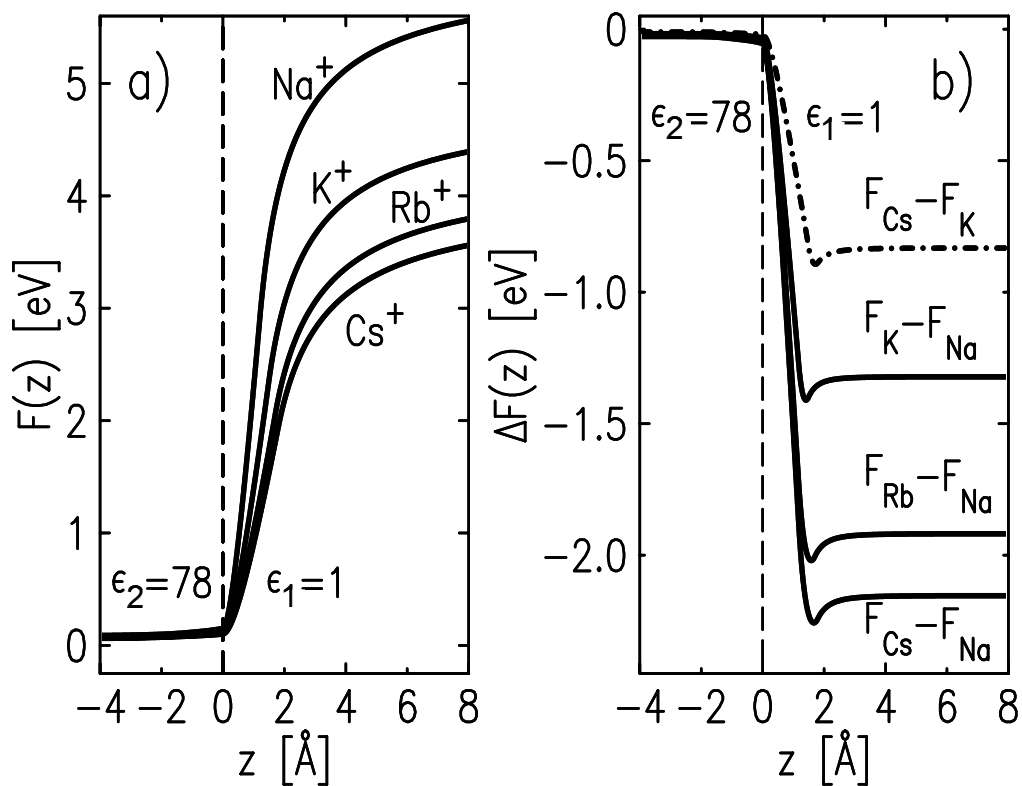
$$F(z \geq a) = \frac{\Sigma^2}{32\pi\epsilon_0\epsilon_1 a} \left[ 4 + \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) \frac{2a}{z} + \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^2 \left( \frac{2}{1 - (2z/a)^2} + \frac{a}{2z} \ln \left\{ \frac{2z+a}{2z-a} \right\} \right) \right], \quad (6.2)$$

где  $\epsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  - диэлектрические проницаемости верхней (воздух  $\epsilon_1 \approx 1$ ) и нижней (вода  $\epsilon_2 \approx 80$ ) фаз. Электростатическая свободная энергия иона в воде ( $z \leq 0$ ) получается из выражений (6.1) и (6.2) заменой  $\epsilon_1 \Leftrightarrow \epsilon_2$ . Несколько авторов проверяли корректность (6.1) и (6.2) [14, 38, 144, 145]. Например, Маркин и Волков использовали их, чтобы объяснить зависимость поверхностного натяжения электролита от ионного радиуса [144]. *Выражения (6.1) и (6.2) позволяют разъяснить данные рассеяния синхротронного излучения и связать образование слоёв 1 и 2 с разностью в радиусах ионов щелочных металлов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ , и  $\text{Cs}^+$ ), подвешенных в поле электрического двойного слоя на поверхности гидрозоль наночастиц.*

Вообще, любой ион в водной среде отталкивается от поверхности в объём из-за взаимодействия со своим электрическим изображением. Толщина переходного слоя на поверхности концентрированного водного раствора простой неорганической соли

(например, CsCl) менее 1 нм [146]. Однако чем больше ионный радиус, тем слабее его взаимодействие с границей, хотя эта особенность и важна только в очень узкой области над поверхностью интерфейса,  $\sim 2a$ , то есть порядка размера самого иона (рис. 6.2а). На расстоянии в несколько ионных радиусов от поверхности ионы взаимодействуют с поверхностью, как точечные заряды: для  $\text{Na}^+$  радиус составляет  $a \approx 1.2 \text{ \AA}$ , для  $\text{K}^+$   $a \approx 1.5 \text{ \AA}$ , для  $\text{Rb}^+$   $a \approx 1.7 \text{ \AA}$  и для  $\text{Cs}^+$   $a \approx 1.8 \text{ \AA}$  [126, 127].

Сплошные линии на рис. 6.2b показывают различие (на границе воздух – вода) в одноионной свободной энергии Харкаца-Улструпа  $F_M(z)$  для моновалентных ионов щелочных металлов  $M^+$  ( $= \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ) от энергии  $\text{Na}^+$ ,  $F_{\text{Na}}(z)$ ; штрих-пунктирная линия показывает различие между  $F_{\text{Cs}}(z)$  и  $F_{\text{K}}(z)$ . С одной стороны, при  $z < 0$   $\Delta F < 0.03 \text{ эВ}$  ( $\sim k_B T$  при  $T=298 \text{ К}$  и  $k_B$  - постоянная Больцмана) малó, без особенностей, и в основном связано с отличием в борновской энергии растворения ионов в воде,  $F_M(-\infty)$ . С другой стороны, при  $z \geq 0$  эти кривые имеют минимум глубиной 0.05-0.1 эВ ( $2k_B T - 4k_B T$ ) на расстоянии  $\sim 2 \text{ \AA}$  над поверхностью воды, следовательно, более крупные ионы будут накапливаться здесь, вытесняя мелкие (эффект размера иона). Обычно этот эффект при комнатной температуре не проявляется, потому что подвешивание над поверхностью, например  $\text{Na}^+$ , на высоту  $\sim 1 \text{ \AA}$  связано с преодолением значительного энергетического барьера в  $\sim 2.5 \text{ эВ}$  и требует специфических граничных условий: электрического поля напряжённостью  $> 10^9 \text{ В/м}$ . Поле такой величины не может быть получено в электролитическом конденсаторе, но типично на поверхности кремнезёмного гидрозоля, который поляризован силами электрического изображения.



**Рис. 6.2.** а) Одноионная электростатическая свободная энергия Харкаца-Улструпа для ионов щелочных металлов на границе воздух-вода как функция  $z$ . б) Различие в свободной энергии,  $F_M(z)$ , для одновалентных ионов щелочных металлов на границе воздух-вода. Для  $\text{Na}^+$  радиус  $a \approx 1.2 \text{ \AA}$ , для  $\text{K}^+$   $a \approx 1.5 \text{ \AA}$ , для  $\text{Rb}^+$   $a \approx 1.7 \text{ \AA}$  и для  $\text{Cs}^+$   $a \approx 1.8 \text{ \AA}$

## 6.2 Монодисперсные кремнезёмные золи Ludox, обогащенные $K^+$ , $Rb^+$ и $Cs^+$

При  $pH > 11$ , катионы  $Li^+$  и  $Na^+$  вызывают коагуляцию гидрозолей аморфного кремнезёма, в то время как катионы  $M^+$  ( $M = K, Rb, \text{ и } Cs$ ) такого действия не оказывают [147]. Таким образом, растворяя  $MOH$  в гидрозолях, стабилизированных  $NaOH$  ( $pH \sim 9 - 10$ ), растворы кремнезёма могут оставаться стабильными даже при очень большой объёмной концентрации  $M^+$  ( $pH > 11$ ).

Исходные концентрированные монодисперсные золи Ludox, стабилизированные гидроксидом натрия (поставлялись компанией Grace Davison) содержали кремнезёмные однородные аморфные частицы диаметром  $\sim 50 \text{ \AA}$  (Ludox FM,  $pH \approx 10$ ),  $\sim 70 \text{ \AA}$  (Ludox SM-30,  $pH \approx 10$ ) и  $\sim 220 \text{ \AA}$  (Ludox TM-40,  $pH \approx 9$ ).<sup>\*</sup> Удельная плотность,  $\zeta$  этих растворов составляет  $1.068 \pm 0.004 \text{ г/см}^3$  (16% –  $SiO_2$  и 0.3% – Na, по массе),  $1.177 \pm 0.004 \text{ г/см}^3$  (30% –  $SiO_2$  и 0.5% – Na, по массе), и  $1.257 \pm 0.004 \text{ г/см}^3$  (40% –  $SiO_2$  и 0.3% – Na, по массе), соответственно. Компания Grace Davison также поставила монодисперсный гидрозоль с частицами 22 нм Ludox TM-50 ( $\sim 50\%$  –  $SiO_2$  и  $\sim 0.2\%$  – Na) который разбавлялся деионизированной водой до раствора с концентрацией  $SiO_2 \sim 30\%$  (по массе). Эти растворы идентичны золям, изученным в предыдущей главе. Размеры частиц в растворах таковы, что позволяют получить информацию о поперечном строении поверхности из одного эксперимента.

Обогащение стабилизированного  $NaOH$  гидрозоля проводилось путём смешивания в колбе (взбалтывая или помещая в ультразвуковую ванну Branson 2510) с 1:1 (по массе) раствором гидроксида щелочного металла (99.95 % по содержанию металла, Sigma-Aldrich) в деионизированной воде (Barnstead UV). Твёрдые  $KOH$ ,  $RbOH \cdot H_2O$  и  $CsOH \cdot H_2O$  (99.95% – по содержанию металла) приобретались у компании Sigma-Aldrich.

При комнатной температуре эти суспензии ( $pH < 11.5$ ) в герметичном контейнере остаются жидкостями, по крайней мере, в течение месяца. При высокой концентрации щёлочи ( $pH > 12$ ) золи Ludox обычно становятся мутными, и превращаются в гель из-за слипания (коагуляции) наночастиц. Параметры обогащенных цезием зольей с  $c_{Cs^+} \approx 0.1 - 0.5 \text{ моль/л}$  ( $pH > 11$ ) приведены в табл. 6.1.

---

<sup>\*</sup> Диаметр кремнезёмных частиц по данным компании Grace Davison.

Для систематического изучения влияния размера иона  $M^+$  на плотность 1-го слоя оказалось удобным использовать монодисперсные суспензии с кремнезёмными частицами 22 нм. Большой размер частиц в растворе позволяет облегчить интерпретацию данных рефлектометрии: чем больше частицы, тем меньше их вклад в коэффициент отражения при больших углах скольжения. Эта связь очевидна из-за большой толщины переходного слоя на границе гидрозоля 22-нм-ых частиц и большой шероховатости рыхлого монослоя наночастиц. Более того, объёмная концентрация щелочных металлов  $c^+$  в гидрозолях значительно превышает концентрацию натрия ( $c^+ \gg c_{Na}^+ \approx 0.06$  моль/л), так что слой 1 легко насыщался тяжёлыми ионами. Таким образом, полная концентрация металла в гидрозоле составляла 0.7 – 0.9 моль/л (рН < 11.5).

**Таблица 6.1.** Параметры кремнезёмных золей, допированных цезием

D(Å)	$c_b$ (М <sup>-3</sup> )	рН	$f_w$ (%)	$\zeta$ (г/см <sup>3</sup> )	$\rho_b/\rho_w$	$c_{Na}^+$ (моль/л)	$c_{Cs}^+$ (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

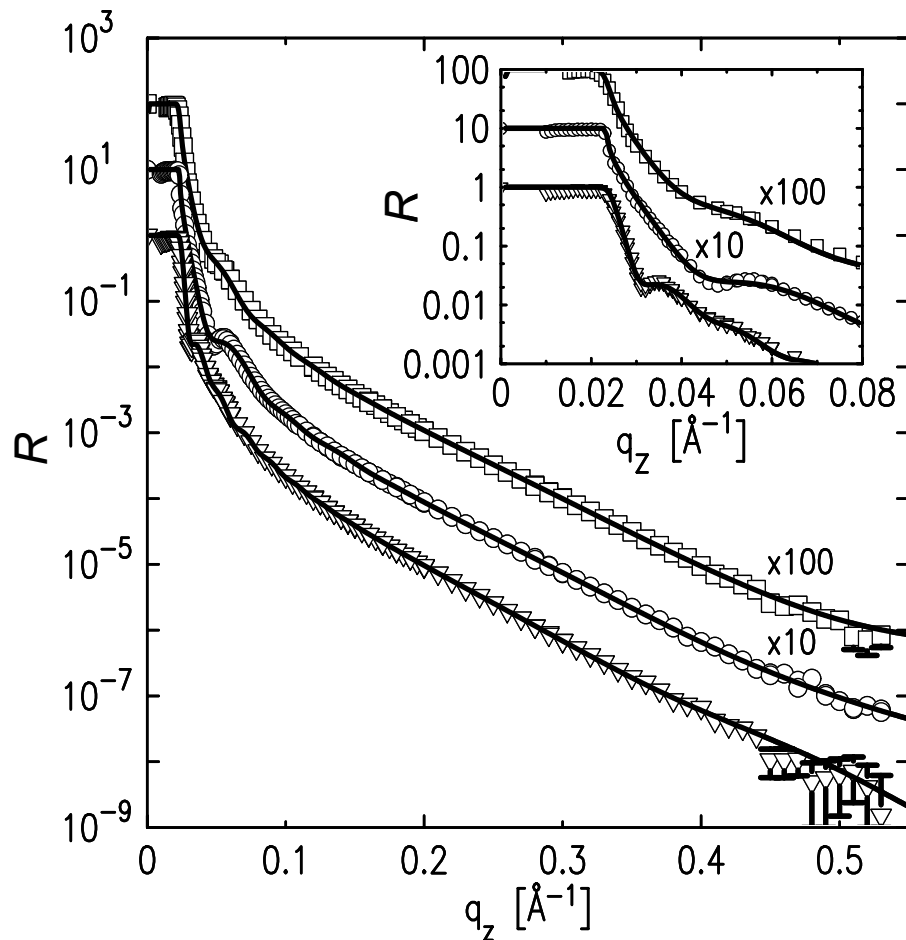
D – диаметр частиц,  $c_b$  – объёмная концентрация частиц,  $f_w$  – содержание воды в растворе,  $\zeta$  – плотность гидрозоля,  $\rho_b/\rho_w$  – объёмная электронная плотность золя, нормированная на плотность воды при нормальных условиях  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ ;  $c_{Na}^+$  и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

### 6.3. Коэффициент отражения границы н-гексан – гидрозоле

Образцы жидкостей с планарной поверхностью изучались во фторопластовой тарелке, помещённой в одноступенчатый термостат. Для увлажнения воздуха в термостате также находилась ванна с водой  $\sim 200$  мм в диаметре (под тарелкой). Обычно образцы приводились в термодинамическое равновесие при  $T = 298$  К в течение 12 ч.

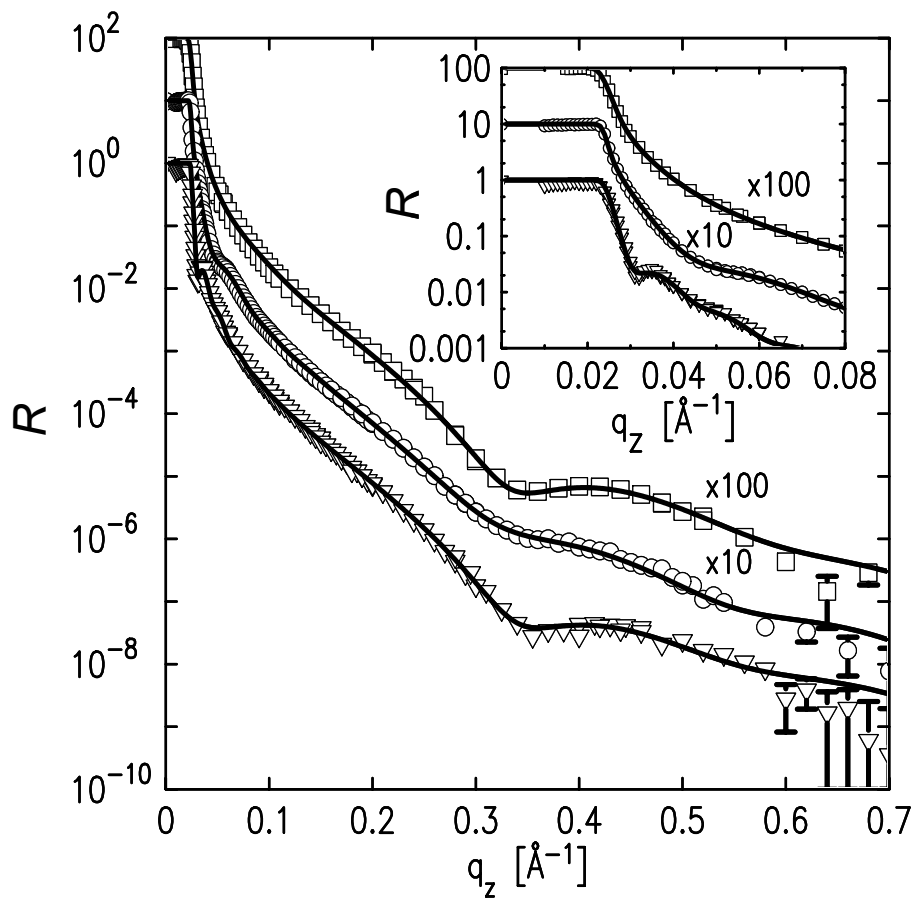
Рис. 6.3 и 6.4 показывают коэффициент отражения  $R(q_z)$  для поверхностей гидрозолей, стабилизированных NaOH, и растворов, обогащённых цезием ( $c_{Cs}^+ \geq c_{Na}^+$  при  $pH > 11$ ), соответственно (см. табл. 6.1). На вставке показаны данные в интервале  $q_z < 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ , где коэффициент отражения зависит от размера частиц в растворе. При больших углах скольжения золи, стабилизированные NaOH и обогащённые цезием, отражают свет совершенно по-разному: для первых  $R(q_z)$  при  $q_z > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  монотонно спадает, а у последних  $R(q_z)$  в этом интервале осциллирует. Эти данные были получены с вертикальным угловым разрешением детектора  $\Delta\beta = 3.4 \times 10^{-2}^\circ$  и разрешением в горизонтальной плоскости  $\Delta\phi = 0.8^\circ$ .

На рис. 6.5 показан  $R(q_z)$ , нормированный на  $R_F(q_z)$ , для поверхностей гидрозолей с частицами 22 нм. Коэффициент отражения измерялся с вертикальным угловым разрешением детектора  $\Delta\beta = 6.8 \times 10^{-2}^\circ$  и горизонтальным угловым разрешением  $\Delta\phi \sim 0.8^\circ$ . Функция  $R(q_z)/R_F(q_z)$  состоит из двух частей: при малых  $q_z$  ( $q_z < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ ) она определяется распределением частиц поперёк поверхности, а при  $q_z > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  она сильно зависит от металлического состава гидрозоля. Осцилляции коэффициента отражения при  $q_z > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  зависят и от истории приготовления образца. Обычно они сильнее, когда перед приведением поверхности гидрозоля в равновесие температура раствора была на  $\sim 30^\circ \text{C}$  ( $pH \sim 13$ ) выше, чем комнатная температура (светлые символы на рис. 6.5). Этот эффект, по-видимому, связан с сужением поверхностного электрического слоя при  $pH \sim 13$  таким образом, что большее число ионов щелочного металла участвует в адсорбции (в равновесии  $pH < 11.5$ ). Как только образец приходил в равновесие, функция  $R(q_z)$  воспроизводилась в пределах ошибки измерения несколько дней подряд.

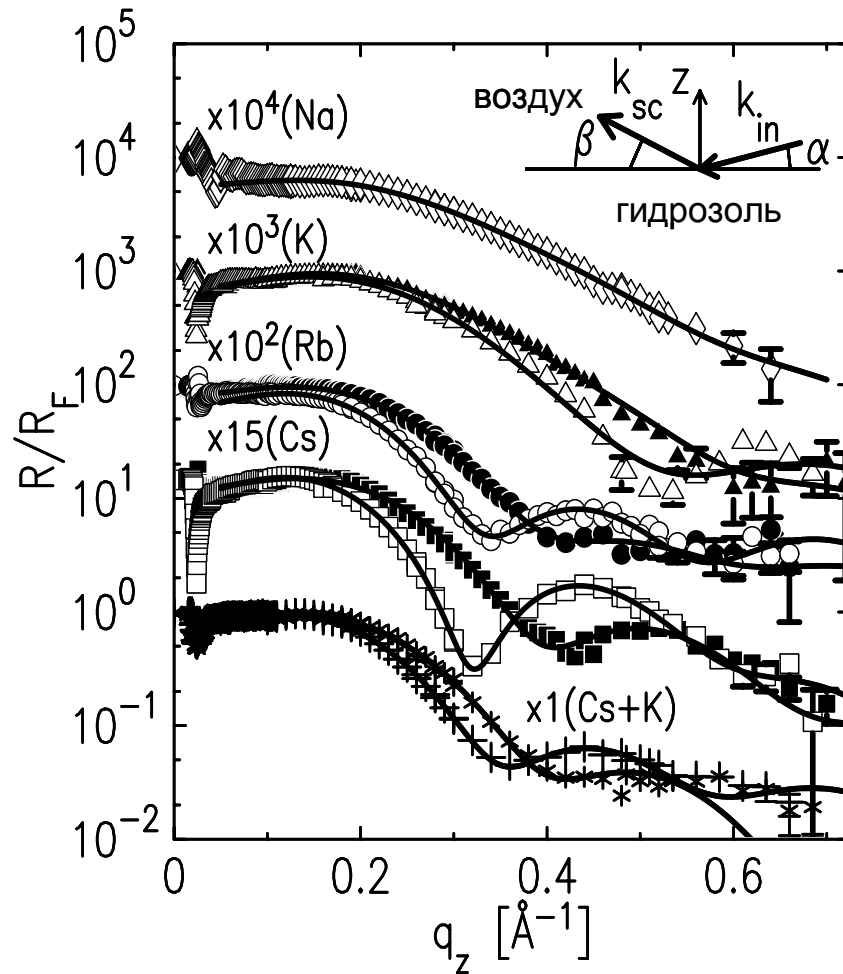


**Рис. 6.3.** Коэффициент отражения как функция переноса волнового вектора перпендикулярно поверхности гидрозоля, стабилизированного NaOH: квадраты – данные для раствора частиц диаметром  $\sim 5$  нм; светлые кружки – данные для раствора частиц диаметром  $\sim 7$  нм; треугольники – данные для раствора частиц диаметром  $\sim 22$  нм. Линии соответствуют четырехслойной модели поперечного строения интерфейса. Вставка: коэффициент отражения при  $q_z < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$





**Рис. 6.4.** 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  $q_z < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$



**Рис. 6.5.** Зависимости  $R(q_z)/R_F(q_z)$  для поверхности гидрозолей с частицами 22 нм: ромбы – золь, стабилизированный NaOH с  $c_{Na}^+ \approx 0.1$  моль/л; треугольники – золь, обогащённый калием с  $c_K^+ \approx 0.8$  моль/л и  $c_{Na}^+ \approx 0.06$  моль/л; светлые и тёмные кружки – золь, обогащенный рубидием с  $c_{Rb}^+ \approx 0.6$  моль/л и  $c_{Na}^+ \approx 0.06$  моль/л; квадраты – золь, обогащенный цезием с  $c_{Cs}^+ \approx 0.7$  моль/л и  $c_{Na}^+ \approx 0.06$  моль/л. Тёмные и светлые символы для каждой кривой соответствуют разной предыстории образца (см. текст). Кресты и звёзды – золь, обогащенный цезием и калием с  $c_K^+ \approx 0.4$  моль/л,  $c_{Cs}^+ \approx 0.3$  моль/л и  $c_{Na}^+ \approx 0.06$  моль/л. Линии соответствуют первому борновскому приближению, которое обсуждается в тексте. Измерения были произведены с угловым разрешением детектора в вертикальной плоскости,  $\Delta\beta = 6.8 \times 10^{-2}^\circ$ , и горизонтальной плоскости,  $\Delta\phi \sim 0.8^\circ$

#### 6.4. Модели мультислоя

Для извлечения информации о поперечном строении поверхности гидрозоля из зависимости  $R(q_z)$  был использован формализм Пэрата для мультислоя с модельным профилем (1.24). Этот метод позволяет получить информацию о распределении, наночастиц у поверхности гидрозоля.

$R(q_z)$  для гидрозолей, стабилизированных NaOH, достаточно хорошо описывается трёхслойной моделью, аналогичной модели строения границы гексан – гидрозоль, описанной в предыдущей главе (см. рис. 5.1). Эта модель имеет до десяти подгоночных параметров мультислоя  $(3N+1)$ . Однако она предсказывает исключительно большие значения для ширин интерфейсов пространственного заряда ( $\sigma_0$  и  $\sigma_1 > 3.5 \text{ \AA}$ ), которые заметно больше  $\sigma_{cap} = 2.7 \pm 0.2 \text{ \AA}$ . Так как при больших углах скольжения коэффициент отражения поверхности жидкости  $\sim \exp(-\sigma_{cap}^2 q_z^2)$ , то эта модель не описывает внутреннего строения слоя пространственного заряда.\* При  $q_z > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  осцилляции коэффициента отражения поверхности гидрозоля, обогащённого цезием, не могут быть объяснены трёхслойной моделью.

Коэффициент отражения хорошо описан десятипараметрической четырёхслойной моделью, в которой слой пространственного заряда делится на две части (слои 1 и 2) и  $\sigma_0 = \sigma_1 = \sigma_3 = \sigma_{cap}$  (см. рис. 6.1). Здесь строение слоя пространственного заряда описывается тем же числом независимых параметров (четыре), как и в трёхслойной модели, но имеет лучшее пространственное разрешение ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ). Модели с большим числом слоёв и большим числом подгоночных параметров незначительно улучшают качество подгонки  $R(q_z)$ . Сплошные линии на рис. 6.3, 6.4 соответствуют четырёхслойной модели с профилями электронной плотности на рис. 6.6 и 6.7; в табл. 6.2 приводятся её параметры.

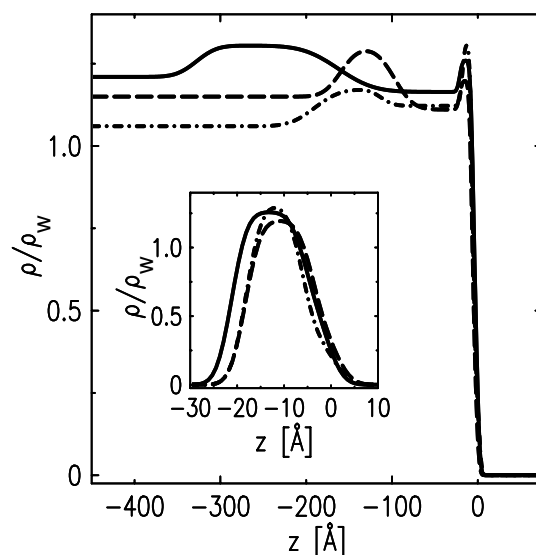
---

\* Капиллярная ширина границы воздух-гидрозоль задаётся вертикальным разрешением детектора  $\Delta\beta$ ,  $q_z^{\max} \approx 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ , и коротковолновым пределом в спектре капиллярных волн:  $\sigma_{cap}^2 \approx k_B T \ln(Q_{\max}/Q_{\min})/2\pi\gamma$ , где  $Q_{\min} = q_z^{\max} \Delta\beta/2$  и  $Q_{\max} = 2\pi/a$  ( $a \approx 3 \text{ \AA}$  – межмолекулярное расстояние). Поверхностное натяжение  $\gamma \approx 69 - 74 \text{ мН/м}$  было измерено методом Вильгельми.

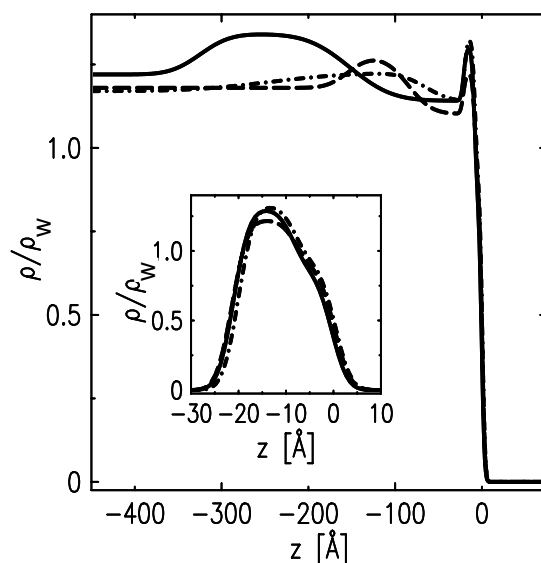
**Таблица 6.2.** Параметры четырёхслойной модели (см. рис 6.1)

D(Å)	$l_1$ (Å)	$l_2$ (Å)	$l_3$ (Å)	$l_4$ (Å)	$\rho_1/\rho_w$	$\rho_2/\rho_w$	$\rho_3/\rho_w$	$\rho_4/\rho_w$	$\sigma_3$ (Å)	$\sigma_4$ (Å)
50	$7^{\pm 2}$	$12^{\pm 3}$	$100^{\pm 10}$	$80^{\pm 20}$	$0.35^{\pm 0.07}$	$1.28^{\pm 0.06}$	$1.08^{\pm 0.01}$	$1.15^{\pm 0.02}$	$19^{\pm 3}$	$19^{\pm 3}$
70	$6.0^{\pm 0.8}$	$12^{\pm 3}$	$60^{\pm 20}$	$75^{\pm 5}$	$0.42^{\pm 0.08}$	$1.24^{\pm 0.05}$	$1.10^{\pm 0.02}$	$1.33^{\pm 0.04}$	$19^{\pm 3}$	$18^{\pm 3}$
220	$5.6^{\pm 0.5}$	$14^{\pm 3}$	$140^{\pm 20}$	$160^{\pm 30}$	$0.7^{\pm 0.2}$	$1.25^{\pm 0.02}$	$1.15^{\pm 0.02}$	$1.31^{\pm 0.02}$	$40^{\pm 10}$	$25^{\pm 8}$
Золи обогащённые цезием										
50	$8.3^{\pm 0.3}$	$12.2^{\pm 0.8}$	$40^{\pm 20}$	$180^{\pm 50}$	$0.9^{\pm 0.04}$	$1.32^{\pm 0.04}$	$1.14^{\pm 0.05}$	$1.25^{\pm 0.03}$	$20^{\pm 10}$	$70^{\pm 30}$
70	$8.1^{\pm 0.3}$	$13.6^{\pm 0.5}$	$60^{\pm 20}$	$60^{\pm 10}$	$0.85^{\pm 0.03}$	$1.26^{\pm 0.01}$	$1.08^{\pm 0.02}$	$1.30^{\pm 0.05}$	$20^{\pm 5}$	$25^{\pm 4}$
220	$8.0^{\pm 0.3}$	$13^{\pm 1}$	$140^{\pm 20}$	$160^{\pm 40}$	$0.84^{\pm 0.03}$	$1.29^{\pm 0.02}$	$1.13^{\pm 0.02}$	$1.36^{\pm 0.04}$	$50^{\pm 10}$	$30^{\pm 10}$

$l_i$  – толщина  $i$ -го слоя с электронной плотностью  $\rho_i/\rho_w$ , нормированной на плотность воды  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ ,  $\sigma_i$  - среднеквадратичное отклонение положения  $i$ -й границы от номинального положения  $z_i$ . Шероховатости  $\sigma_0 = \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_{cap} = 2.7 \pm 0.2 \text{ Å}$ ,  $\sigma_3$  - ширина границы обедненный слой (слой 3) – рыхлый монослой (слой 4),  $\sigma_4$  – ширина границы рыхлый монослой – золь. Ошибки в определении параметров были установлены либо из неопределенности в объёмных свойствах гидрозолей, либо с использованием стандартного критерия -  $\chi^2$  на доверительном уровне 0.95



**Рис. 6.6.** Профили электронной плотности, нормированной к плотности воды при нормальных условиях  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , в четырёхслойной модели для зольей, стабилизированных NaOH: сплошная линия – раствор частиц диаметром  $\sim 22$  нм; штриховая линия - раствор частиц диаметром  $\sim 7$  нм; штрих-пунктирная линия - раствор частиц диаметром  $\sim 5$  нм. Вставка: распределение электронной плотности слоёв 1 и 2



**Рис. 6.7.** Профили электронной плотности, нормированной к плотности воды при нормальных условиях  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , в четырёхслойной модели для зольей, обогащённых цезием: сплошная линия – раствор частиц диаметром  $\sim 22$  нм; штриховая линия - раствор частиц диаметром  $\sim 7$  нм; штрихпунктирная линия - раствор частиц диаметром  $\sim 5$  нм. Вставка: распределение электронной плотности слоёв 1 и 2

### 6.5. Первое борновское приближение.

При  $q_z > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\alpha > 3\alpha_c$ ) для золь с частицами 22 нм, только три интерфейса (два верхних слоя с адсорбированными ионами) дают вклад в коэффициент отражения, так как  $\sigma_3 \sim \sigma_4 > 30 \text{ \AA}$ . Тогда, электронная плотность мультислоя, вносящая вклад в  $R(q_z)$ , имеет вид

$$\rho(z) \approx \frac{1}{2}\rho_3 + \frac{1}{2}\sum_{m=0}^2(\rho_{m+1} - \rho_m)\text{erf}\left(\frac{t_m(z)}{\sigma_m\sqrt{2}}\right), \quad t_m(z) = z + \sum_{i=0}^m z_i, \quad \text{erf}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^t e^{-s^2} ds. \quad (6.3)$$

Квадрат структурного фактора поверхности в первом приближении Борна (1.26) сокращается к следующему простому выражению:

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} \approx F(q_z)\exp(-\sigma^2 q_z^2); \quad F(q_z) = \frac{1}{\rho_b^2} \left| \sum_{m=0}^2 (\rho_m - \rho_{m+1}) \exp(iq_z z_m) \right|^2, \quad (6.4)$$

где  $\sigma = \sigma_0 = \sigma_1 = \sigma_2$ ,  $z_m$  – координаты интерфейсов,  $\rho_0 = 0$ , а другие  $\rho_m$  – электронные плотности первых трёх слоёв,  $\sigma_m$  – стандартное отклонение в положении слоёв с постоянной плотностью (параметры, определяющие ширину границ). Величина  $R_F(q_z) \approx (q_z - [q_z^2 - q_c^2]^{1/2})^2 / (q_z + [q_z^2 - q_c^2]^{1/2})^2$  слабо зависит от состава гидрозоля, так как  $q_c \approx (4\pi/\lambda)\alpha_c$ , где  $\alpha_c = \lambda\sqrt{r_e\rho_b/\pi} \approx 0.09^\circ$ . Объёмную электронную плотность гидрозоля,  $\rho_b$ , легко установить из его плотности и известного химического состава (табл. 6.3).

Суммируя все сказанное выше, подгонка экспериментальных данных при  $q_z > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ , с использованием либо формализма Пэрата, либо первого борновского приближения, позволяет получить кривые одного качества и в пределах погрешности с совпадающими параметрами слоёв 1 и 2 ( $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $\rho_3$ ,  $l_1$ ,  $l_2$  и  $\sigma$ ). На рис. 6.5 сплошные кривые соответствуют подгонке выражением (6.4) с параметрами, приведёнными в табл. 6.3. Они демонстрируют изменения в строении переходного слоя, происходящие с допированием гидрозолей различными щелочными металлами. Плотность первого слоя  $\rho_1$  – единственный параметр, который сильно зависит от металлического состава гидрозоля. Она заметно меньше, чем  $\rho_b$ , и определяется числом электронов  $Z^+$  в ионе допанта. Напротив, толщины  $l_1$ ,  $l_2$  и плотности  $\rho_2$ ,  $\rho_3$  практически не зависят от металлического состава золь. Отмечу, что оценочная плотность обеднённого слоя,  $\rho_3$ , очень близка к плотности воды  $\rho_w$ . Ширина  $\sigma$ , в пределах погрешности, совпадает с

капиллярной шириной  $\sigma_{cap} = 2.7 \pm 0.2$  Å. Эти результаты также согласуются с данными для золь с меньшими частицами.

**Таблица 6.3.** Параметры модели (см. рис. 6.1)

$c_{Na}^+$ (моль/л)	$c_M^+$ (моль/л)	$\rho_b/\rho_w$	$l_1$ (Å)	$l_2$ (Å)	$\rho_1/\rho_w$	$\rho_2/\rho_w$	$\rho_3/\rho_w$	$\sigma$ (Å)
0.1	-	1.33	$8^{\pm 1}$	$11^{\pm 1}$	$0.2^{\pm 0.05}$	$1.20^{+0.08/-0.01}$	$1.00^{\pm 0.01}$	$2.8^{\pm 0.2}$
0.06	0.8 (K <sup>+</sup> )	1.21	$7.0^{\pm 0.5}$	$11^{\pm 1}$	$0.29^{+0.03/-0.04}$	$1.26^{+0.02/-0.04}$	$0.99^{\pm 0.03}$	$2.7^{\pm 0.3}$
			$7.0^{\pm 0.5}$		$0.26^{+0.06/-0.09}$			
0.06	0.6 (Rb <sup>+</sup> )	1.24	$7.7^{\pm 0.5}$	$11.8^{\pm 0.5}$	$0.84^{+0.05/-0.04}$	$1.30^{+0.04/-0.03}$	$1.07^{\pm 0.03}$	$2.7^{\pm 0.2}$
			$7.6^{\pm 0.5}$		$0.51^{+0.05/-0.07}$			
0.06	0.7 (Cs <sup>+</sup> )	1.24	$9.0^{\pm 0.3}$	$11.4^{\pm 0.5}$	$0.93^{\pm 0.04}$	$1.31^{\pm 0.04}$	$1.05^{\pm 0.05}$	$2.8^{\pm 0.3}$
			$6.5^{\pm 0.4}$		$0.90^{\pm 0.04}$			

$c_{Na}^+$  - концентрация натрия в объёме гидрозоль;  $c_M^+$  - концентрация других щелочных металлов в объёме обогащённых гидрозоль  $M^+$  ( $M = K, Rb, Cs$ );  $l_i$  – толщина  $i$ -ого слоя с электронной плотностью  $\rho_i/\rho_w$ , нормированной на плотность воды при нормальных условиях ( $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ );  $\sigma_0 = \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ . Параметры  $l_1$ ,  $\rho_1/\rho_w$  в столбцах для данных, представленных на рис. 6.5 светлыми символами, сдвинуты вверх, а для представленных тёмными символами сдвинуты вниз. Средние электронные плотности объёма гидрозоль,  $\rho_b$ , были установлены по их плотности и известному химическому составу. Ошибки в определении параметров были установлены с использованием стандартного критерия -  $\chi^2$  на доверительном уровне 0.95

## 6.6. Влияние размера иона на адсорбцию в переходном слое

В первом приближении слой пространственного заряда можно рассматривать как смесь воды и ионов щелочных металлов (гидратированные ионы). С одной стороны, для  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Na}^+$ , объём, приходящийся на один электрон, составляет  $v^+ \sim 0.4 \text{ \AA}^3$ .<sup>\*</sup> С другой стороны, в молекуле воды приходится  $v_0^w \approx 3 \text{ \AA}^3$  на один электрон, а в гидроксильном ионе  $> 1 \text{ \AA}^3$  на один электрон. Таким образом, контраст слоя пространственного заряда возникает благодаря большей плотности электронов в ионах металлов, чем плотность электронов в молекулах воды.

Так как  $v^+/v_w \ll 1$ , для дальнейшего анализа удобно разделить вклад металлов  $\rho^+(z)$  и воды  $\rho_w(z)$  в распределение электронной плотности  $\rho_c(z)$  на единицу площади вдоль оси  $z$

$$\rho_c(z) = \rho^+(z) + \rho_w(z), \quad (6.5)$$

где  $\rho_c(z)$  можно определить, используя табл. 6.2 и модельный профиль мультислоя (1.24) при  $\rho_3 = \rho_4 = \rho_b = 0$ , то есть опустив вклад в профиль других слоёв (см. вставки на рис. 6.6, 6.7 и 6.8). Следующее выражение является ограничением на объём слоя пространственного заряда на единицу площади:

$$v^+ \rho^+(z) dz + v_w \rho_w(z) dz = f(z) dz, \quad (6.6)$$

где  $f(z) > 0$  описывает усредненное в плоскости  $x, y$  распределение слоя пространственного заряда таким образом, что его объём на единицу площади или эффективная толщина равны

$$v_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} f(z) dz. \quad (6.7)$$

Тогда полное число электронов, принадлежащих металлическим ионам, на единицу площади может быть найдено из (6.5) и (6.6):

$$\Phi = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho^+(z) dz \approx \left( \Gamma - \frac{v_0}{v_0^w} \right) \left( 1 + \frac{v^+}{v_0^w} \right), \quad \Gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_c(z) dz. \quad (6.8)$$

---

<sup>\*</sup> Объём иона  $\text{Cs}^+$  (содержит 54 электрона) составляет  $\approx 21 \text{ \AA}^3$ , тогда  $v^+ \approx 0.4 \text{ \AA}^3$ . Для  $\text{Na}^+$   $v^+ \approx 0.4 \text{ \AA}^3$ , так как этот ион содержит 10 электронов в объёме  $\approx 4 \text{ \AA}^3$ . Объём  $\text{OH}^-$  (содержит 10 электронов)  $\approx 11 \text{ \AA}^3$ . Значения радиусов ионов можно найти в [127, 128].



В следующем приближении  $v^w$  можно рассматривать как объём, приходящийся на один электрон растворителя, со средней плотностью  $\sim \rho_3$ . Тогда  $v^w$  на 8 - 15 % меньше, чем объём, приходящийся на один электрон в воде при нормальных условиях  $v_0^w \approx 3 \text{ \AA}^3$  ( $dv/v = -d\rho/\rho$ ).

Когда  $\delta v^w/v_0^w = (v^w - v_0^w)/v_0^w \ll 1$  и  $v^+/v_0^w \ll 1$ , то из (6.8) можно получить следующее выражение, которое является обобщением (5.6):

$$\Phi \approx \left( \Gamma - \frac{v_0}{v_0^w} \right) \left( 1 + \frac{v^+}{v_0^w} \right) + \frac{v_0}{(v_0^w)^2} \delta v^w. \quad (6.9)$$

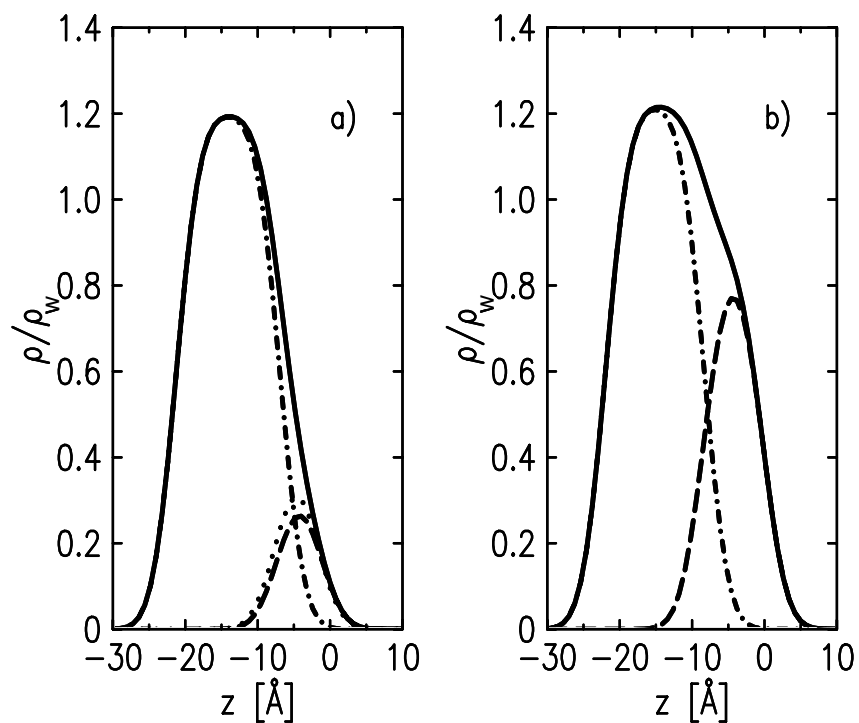
Далее, (6.9) неверно для слоя 1, так как его плотность меньше  $\rho_3$ : концентрация молекул воды в этом слое значительно меньше, чем в объёме. Кроме того, вклад слоя 1 ( $\sim \rho_1 - \rho_3$ ) в выражение (6.9) отрицателен. Таким образом, (6.9) применимо только к слою 2 с эффективной толщиной  $v_0 \approx l_2 \approx 13 \text{ \AA}$  ( $l_2 > 2\sigma_{cap}$ ).

В табл. 6.4 приведены  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  – интегральные плотности слоев 1 и 2 (число электронов на единицу площади), соответственно для профилей на рис. 6.6 и 6.7, а  $\Phi_2$  – интегральная плотность электронов, принадлежащих ионам щелочных металлов, на единицу площади в слое 2. Числа в скобках соответствуют значениям для гидрозоль, стабилизированных NaOH.

**Таблица 6.4.** Интегральные параметры слоев 1 и 2 для профилей на рис. 6.6 и 6.7.

D(Å)	$\Gamma_1 (\text{м}^{-2}) \times 10^{-20}$	$\Gamma_2 (\text{м}^{-2}) \times 10^{-20}$	$\Phi_2 (\text{м}^{-2}) \times 10^{-20}$
50	2.5±0.3 (0.7±0.4)	5.3±0.5 (5±2)	1.0±0.2 (1.0±0.3)
70	2.4±0.2 (1.0±0.3)	5.5±0.3 (6±2)	0.8±0.2 (0.6±0.2)
220	2.3±0.2 (1.0±0.4)	5.5±0.5 (7±1)	0.8±0.2 (0.6±0.2)

$\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  – поверхностная концентрация электронов в слоях 1 и 2, соответственно;  $\Phi_2$  – поверхностная концентрация электронов щелочных ионов в слое 2. Числа в скобках соответствуют поверхности золь, стабилизированного NaOH.



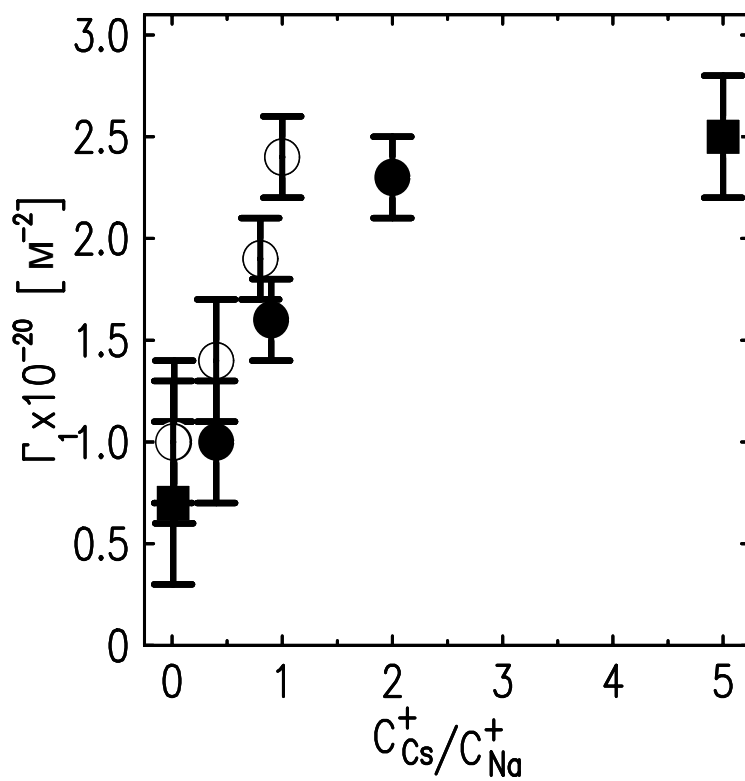
**Рис. 6.8.** а) Гидрозо́ль, стабилизированный NaOH; б) гидрозо́ль, обогащённый цезием. Сплошные линии показывают распределение электронной плотности, нормированной к плотности воды при нормальных условиях  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ , в слое пространственного заряда на поверхности раствора с частицами 7 нм. Штриховая и штрих-пунктирная линии показывают распределение электронных плотностей в слоях 1 и 2, соответственно. Пунктир на рис. (а) показывает плотность слоя 1 при  $c_{\text{Na}^+} \approx 0.4$  моль/л (pH  $\approx 11$ ).

Пунктирная линия на рис. 6.8а показывает плотность слоя 1 для раствора с частицами  $70 \text{ \AA}$  с высокой концентрацией гидроксида натрия  $c_{\text{Na}}^+ \approx 0.4$  моль/л ( $\text{pH} \approx 11$ ). Таким образом, параметр  $\Gamma_1$  слабо зависит от объёмной концентрации натрия и едва отличается от распределения плотности в слое 1 для раствора с  $c_{\text{Na}}^+ \approx 0.2$  моль/л (штриховая линия).

Напротив, интеграл  $\Gamma_1$  для обогащённого цезием гидрозоля ( $\sim l_1 \rho_1$ ) в три раза больше, чем  $\Gamma_1$  для раствора, стабилизированного NaOH (см. табл. 6.4). Следовательно, можно предположить, что такая большая разница связана с высокой концентрацией  $\text{Cs}^+$  в слое 1 с поверхностной плотностью  $\Gamma_{\text{Cs}} \sim \Delta\Gamma_1 / (Z_{\text{Cs}}^+ - Z_{\text{Na}}^+) \approx 3 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ , где  $Z_{\text{Cs}}^+ = 54$  и  $Z_{\text{Na}}^+ = 10$  – число электронов в ионах  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Na}^+$ , соответственно.

Параметры слоя 2 в табл. 6.2, 6.3 и  $\Phi_2$  в табл. 6.4, практически совпадают для всех золей. Это означает, что слой 2 содержит, в основном,  $\text{Na}^+$ . Иначе ионы  $\text{M}^+$ , чтобы создать пространственный заряд слоя 2, образовывали бы слой со значительно большей электронной плотностью. Таким образом, поверхностная плотность  $\text{Na}^+$  в слое 2  $\Phi_{\text{Na}} \approx \Phi_2 / Z_{\text{Na}}^+ \approx 8 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$  заметно превышает оценку плотности ионов на границе н-гексан – гидрозоль.

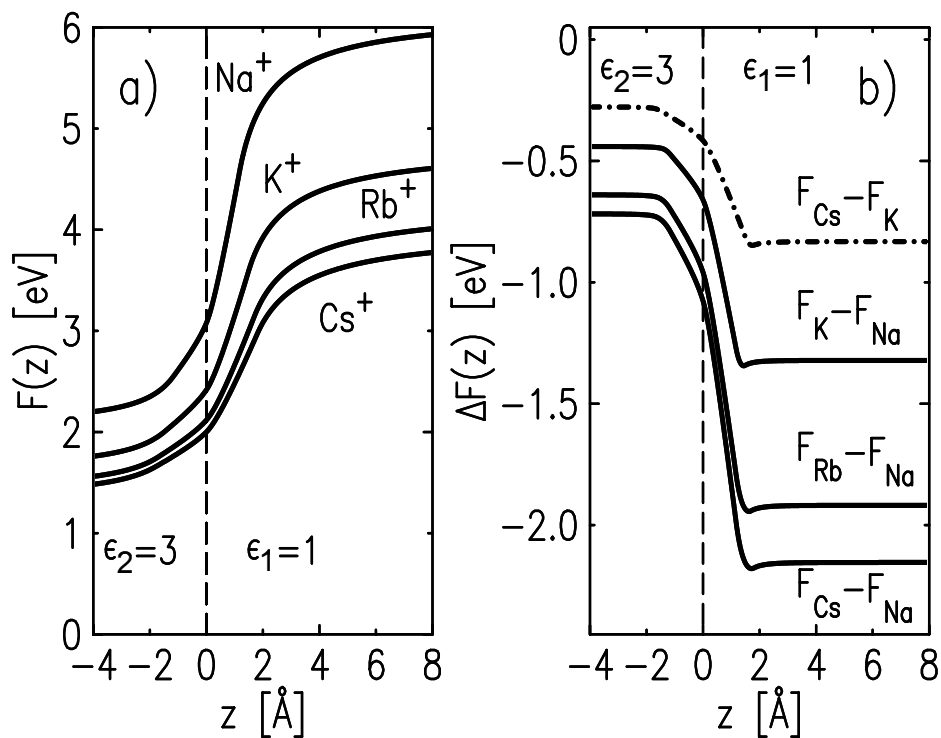
Данные для величины коэффициента отражения обогащённых золей находятся в полном соответствии с результатами, полученными ранее многими авторами. Слабогидратированные ионы цезия адсорбируются на поверхности кремнезёма, замещая сильногидратированные ионы натрия [137, 147-152]. Когда  $c_{\text{Cs}}^+ < c_{\text{Na}}^+$  ( $\text{pH} < 11$ ), коэффициент отражения при больших углах зависит от  $c_{\text{Cs}}^+ / c_{\text{Na}}^+$ , то есть ионы цезия предпочитают адсорбироваться на поверхности кремнезёма (в объёме), нежели на поверхности гидрозоля. При  $c_{\text{Cs}}^+ \geq c_{\text{Na}}^+$  ( $\text{pH} > 11$ ) плотность слоя  $\Gamma_1$  насыщается и адсорбция не зависит от  $c_{\text{Cs}}^+ / c_{\text{Na}}^+$  (см. рис. 6.9).



**Рис. 6.9.** Зависимость  $\Gamma_1$  от  $c_{Cs}^+/c_{Na}^+$  в золях, обогащённых цезием: квадраты соответствуют раствору с частицами 5 нм; светлые кружки соответствуют раствору с частицами 7 нм; тёмные кружки соответствуют раствору с частицами 22 нм.

С возрастанием  $c_{Cs}^+$  плотность слоя 1 также возрастает ( $Cs^+$  замещает  $Na^+$  в этом слое) и затем насыщается ( $c_{Cs}^+ > 0.1-0.2$  моль/л). Для обогащённых Cs золей с частицами 5, 7, и 22 нм частицами поверхностная плотность  $Cs^+$  в слое 1 одна и та же и достигает значения  $\Theta_{Cs} \approx 3 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ . В противоположность этому, плотности слоёв 2, 3 и 4 практически не зависят от  $c_{Cs}^+$ . Здесь рис. 6.2 только качественно верен для поверхности гидрозоля, так как при поверхностной плотности заряда  $\Phi_{Na} e \sim 1 \text{ Кл/м}^2$  диэлектрическая проницаемость «поверхностной воды» должна быть очень мала,  $\epsilon_1 \sim 3$  (см. рис. 1 в [123]). В соответствии с выражениями (6.1) и (6.2), при  $\epsilon_1 \sim 3$  (сильнополяризованная «поверхностная вода») энергетический барьер пересечения катионами границы гидрозоля примерно в два раза меньше, чем для границы чистой воды (см. рис. 6.10). Нормальная к поверхности напряженность электрического поля, создаваемого слоем пространственного заряда и поддерживающего подвешенные ионы в слое 1, составляет  $\sim \Phi_{Na} e / \epsilon_0 \epsilon_1 \sim 10^{10} \text{ В/м}$ . Таким образом, эффект преимущественной адсорбции  $Cs^+$  в слой 1 можно рассматривать как проявление эффекта размера иона для подвешенных ионов в теории Харкаца-Улstrup.

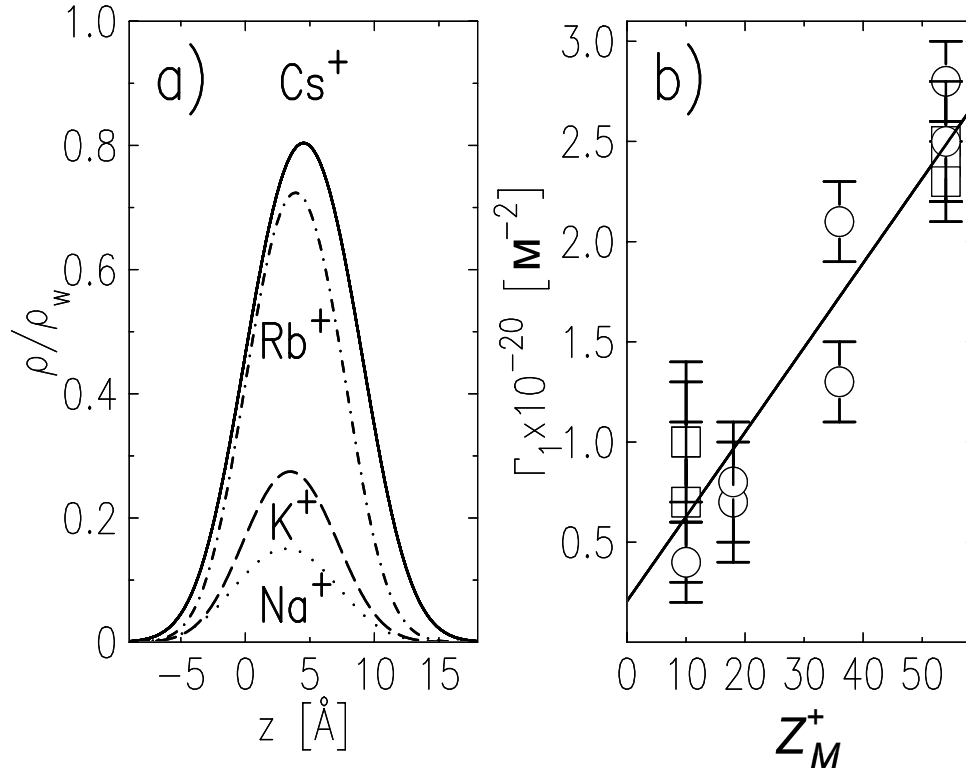
Рис. 6.11а показывает модельное распределение электронной плотности  $\rho_1(z)$  в слое 1. Рис. 6.11б иллюстрирует зависимость интегральной электронной плотности слоя 1,  $\Gamma_1 (\sim \rho_1 l_1)$ , как функцию  $Z^+$ , где кружки и квадраты, соответственно, относятся к экспериментальным данным на рис. 6.4 и 6.5. Сплошная линия на рис. 6.11б – 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 золей, обогащенных Cs и Rb, электронная плотность слоя 1 определяется подвешенными ионами. Однако  $\Gamma_1 \approx 2 \times 10^{19} \text{ м}^{-2}$  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). На самом деле первое утверждение находится в превосходном согласии с данными скользящей дифракции, согласно которым при  $pH = 9$  поверхностная плотность  $Na^+$  составляет  $\sim 6 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ .



**Рис. 6.10.** а) Одноионная электростатическая свободная энергия Харкаца-Улструпа для ионов щелочных металлов на границе воздух-гидрозоль как функция  $z$ . б) Различие в свободной энергии,  $F_M(z)$ , для одновалентных ионов щелочных металлов на границе воздух-гидрозоль. В соответствии с (6.1) и (6.2), при  $\epsilon_2 = 3$  (сильнополяризованная «поверхностная вода») энергетический барьер для катионов на границе гидрозоля примерно в два раза меньше, чем для границы чистой воды

Аналогичный эффект в плотности слоя 1 наблюдается на поверхности гидрозоля, обогащённого  $K^+$  и  $Cs^+$ . Так как  $Cs^+$  заметно больше, чем  $K^+$ , то он должен замещать  $K^+$  в слое 1 по той же причине, что и  $Cs^+$  (или  $K^+$ ) замещает  $Na^+$ . Звёзды и кресты на рис. 6.5 соответствуют поверхности гидрозоля, содержащего  $\sim 0.3$  моль/л  $Cs$  и  $\sim 0.4$  моль/л  $K$ . Оценка интегральной плотности слоя 1 дважды допированного золя даёт  $\Gamma_1 \approx 2 \times 10^{20} \text{ м}^{-2}$  ( $\rho_1 \approx 0.8 \rho_w$  и  $l_1 \approx 8 \text{ \AA}$ ). Тогда содержание  $K^+$  в слое 1,  $x \approx 0.1$ , легко устанавливается решением линейного уравнения  $Z_K^+ x + Z_{Cs}^+ (1-x) = \Gamma_1 / \Theta$ , что качественно согласуется с предсказаниями теории Харкаца-Улструпа.

Таким образом, вариации поперечного строения поверхности гидрозолей, обогащённых различными щелочными металлами, можно связать с размерами ионов в слое 1: крупные ионы (например,  $Cs^+$ ) селективно накапливаются в этом слое, вытесняя мелкие ионы (такие, как  $Na^+$  и  $K^+$ ). Однако, согласно оценке, положение центра слоя 1 лежит на расстоянии  $\sim 4 \text{ \AA}$  над поверхностью золя. Это в два раза дальше, чем положение минимума на рис. 6.10b. Четырёхслойная модель не позволяет получить информацию о распределении ионов с атомарным разрешением, хотя и адекватна пространственному разрешению эксперимента,  $2\pi/q_z^{\text{max}} \sim 10 \text{ \AA}$ . Более того, увеличение числа слоёв и числа подгоночных параметров не улучшает качество подгонки. Модель строения интерфейса, которая учла бы, например, неоднородное пространственное распределение ионов вдоль оси  $z$ , позволила бы сделать количественное сравнение экспериментальных данных с теорией Харкаца-Улструпа.



**Рис. 6.11.** 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



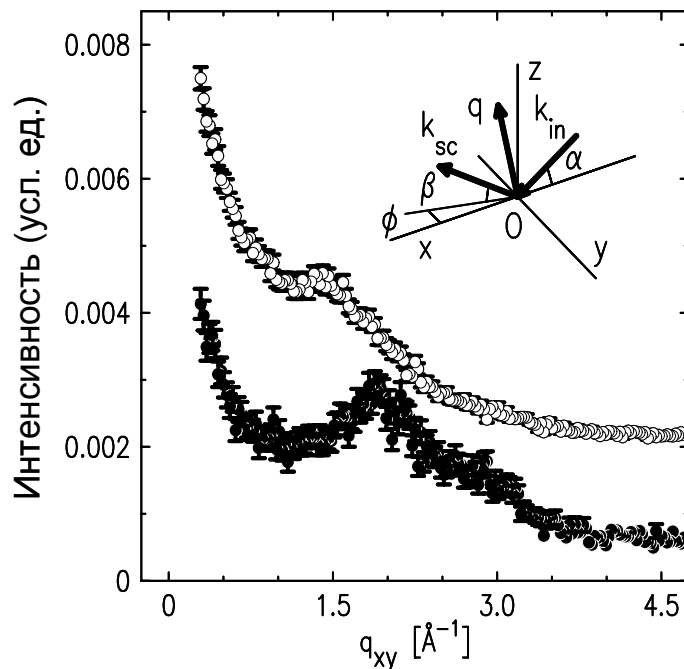
## 6.7. Скользящая дифракция

В интенсивности рассеяния скользящего луча с поверхности золь с частицами 5 и 7 нм частиц, стабилизированных NaOH, наблюдается один дифракционный пик при  $q'_{xy} \approx 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  и  $q_z \sim 0.01 \text{ \AA}^{-1} - 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Ширина этого пика составляет  $\sim 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  и свидетельствует об аморфной структуре поверхности. На рис. 6.12 светлыми кружками представлены данные скользящей дифракции для поверхности гидрозоля с частицами 7 нм. Интенсивность рассеяния была зарегистрирована при угле скольжения  $\alpha \approx 0.07^\circ$  с помощью вертикального позиционно-чувствительного детектора (Ordela), суммирующего десять каналов в диапазоне  $\Delta\beta \sim 0.1^\circ$  ( $\Delta q_z \approx 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ) при  $q_z \approx 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ . Разрешение детектора в горизонтальной плоскости  $\Delta q_{xy} \approx 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\Delta\phi \approx 0.18^\circ$ ) определяется щелями Соллера. Для сравнения показана интенсивность рассеяния поверхностью чистой деионизированной и обезгаженной воды (точки на рис. 6.12). Как и в фоне объёмного рассеяния, для поверхности воды наблюдается широкий дифракционный пик при  $\sim 2 \text{ \AA}^{-1}$ , который в основном связан с корреляциями О-О [153].

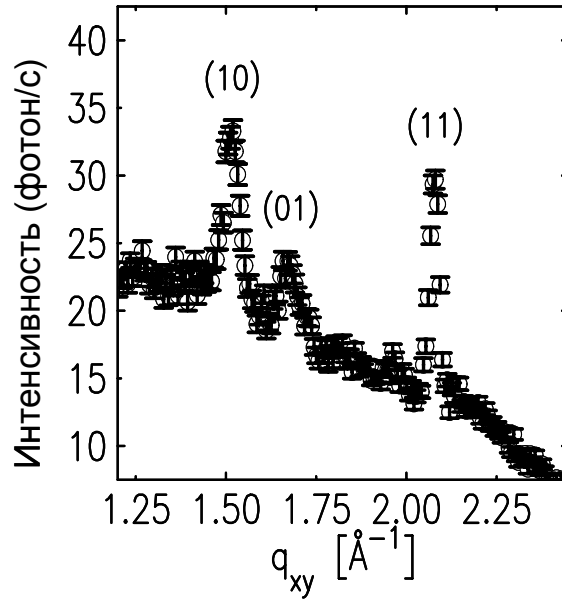
На рис. 6.13 показана интенсивность рассеяния поверхностью гидрозоля с частицами 22 нм, которая содержит дифракционные пики. Скан был записан при угле скольжения  $\alpha \approx 0.07^\circ$  с помощью вертикального позиционно-чувствительного детектора (Ordela), просуммировав 10 каналов, перекрывающих диапазон  $\Delta\beta \sim 0.1^\circ$  ( $\Delta q_z \sim 2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ) при  $q_z \approx 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ . В этом эксперименте вертикальный размер падающего луча, определяемый входными щелями, составляет  $\sim 40$  мкм, и горизонтальное разрешение детектора, определяемое щелями Соллера, составляет  $\Delta q_{xy} \approx 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\Delta\phi \approx 0.18^\circ$ ). Рис. 6.14 показывает распределение интенсивности скользящего рассеяния в плоскости  $(q_z, q_{xy})$ , где дифракционную картину получили, опрашивая  $\sim 400$  каналов, разделенных на  $\sim 30$  групп (число горизонтальных линий в изображении).

Дифракционную картину на рис. 6.14 можно качественно объяснить в рамках четырёхслойной модели (рис. 6.1). Структурный фактор мультислоя при  $q_z^2 \ll q_{xy}^2$  состоит из набора брэгговских плоскостей дифракции, нормальных к поверхности [36]. Широкий дифракционный пик при  $\sim 2 \text{ \AA}^{-1}$  из-за рассеяния на поверхности воды связан, в основном, с корреляциями на расстояниях  $\sim 3 \text{ \AA}$  [154]. С одной стороны, дифракционные пики на рис. 6.13 соответствуют корреляциям в плоскости поверхности на больших расстояниях ( $\sim 4 \text{ \AA}$ ) и не могут быть связаны с рассеянием в слое

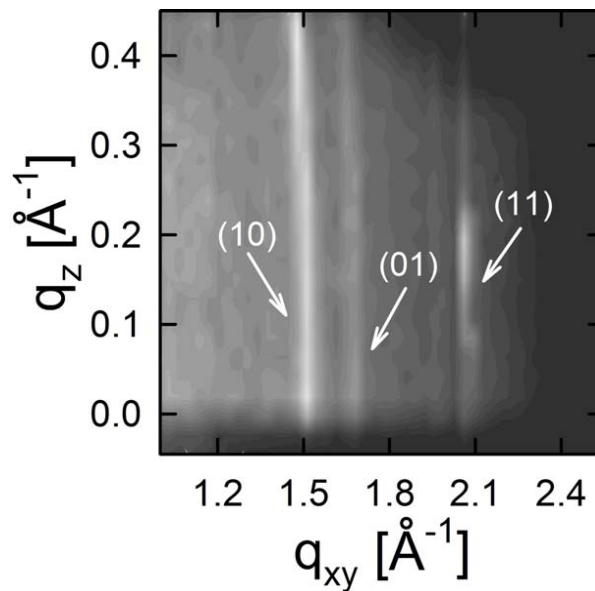
«поверхностной воды». С другой стороны, среднее расстояние между ионами в слоях 1 и 2 составляет  $\xi \sim 5 - 6 \text{ \AA}$ , а узкие дифракционные пики могут отражать двумерную кристаллизацию ионов  $\text{Na}^+$  в них.



**Рис. 6.12.** Интенсивность рассеяния как функция  $q_{xy}$ , поверхностью золя с частицами 7 нм, стабилизированного NaOH (светлые кружки) и поверхностью деионизированной воды (тёмные кружки). Записи произведены при угле скольжения  $\alpha \approx 0.07^\circ$  с помощью вертикального позиционно-чувствительного детектора (Ordela), при суммировании тридцати каналов в диапазоне углов  $\beta$  от  $0.05$  до  $0.2^\circ$  ( $\Delta q_z = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ ). Горизонтальное разрешение детектора в этом эксперименте  $\Delta\phi = 0.2^\circ$  определяется щелями Соллера. Вставка иллюстрирует кинематику рассеяния с поверхности жидкости



**Рис. 6.14.** Интенсивность дифракции скользящего пучка поверхностью водной суспензии кремнезёмных частиц диаметром  $\sim 22$  нм при нормальных условиях. Данные были записаны при угле скольжения пучка  $\alpha \approx 0.07^\circ$  с помощью позиционно-чувствительного детектора (Ordela), суммирующего десять каналов в диапазоне  $\Delta\beta \sim 0.1^\circ$  ( $\Delta q_z \approx 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ) при  $q_z \approx 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ . Разрешение детектора в горизонтальной плоскости  $\Delta q_{xy} \approx 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\Delta\phi \approx 0.18^\circ$ ) определяется щелями Соллера



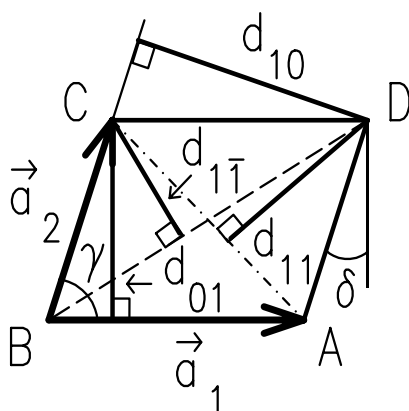
**Рис. 6.14.** Распределение интенсивности рассеяния в плоскости  $(q_z, q_{xy})$ , записанное позиционно-чувствительным детектором при угле скольжения  $\alpha \approx 0.07^\circ$

Дифракционную картину можно описать моноклинной двумерной решеткой Браве (симметрия  $p2$ ), задаваемой двумя планарными векторами  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  трансляций, углом  $\gamma$  между ними и элементарной ячейкой, образованной четырьмя ионами  $\text{Na}^+$  (см. рис. 6.15) [154]. Так как расстояние между двумя первыми пиками при  $q_{xy}^{10} \approx 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  и  $q_{xy}^{01} \approx 1.7 \text{ \AA}^{-1}$  относительно мало, решетка слабо отклоняется от квадратной решетки ( $a_1 = a_2 = a$ ,  $\gamma = \pi/2$ ). Если расщепление отражения от рядов (10)  $\kappa = a(q_{xy}^{01} - q_{xy}^{10})/4\pi \approx 0.05$  для квадратной решетки с периодом  $a = 4\pi/(q_{xy}^{10} + q_{xy}^{01}) \approx 3.9 \text{ \AA}$ , тогда, в соответствии с законом Брэгга-Вульфа, два первых пика задают расстояния между ионными рядами с наименьшими индексами в решетке,  $d_{10} \approx a(1 + \kappa) \approx 4.1 \text{ \AA}$  и  $d_{01} \approx a(1 - \kappa) \approx 3.7 \text{ \AA}$ . Положение третьего пика при  $q_{xy}^{11} \approx 2.07 \text{ \AA}^{-1}$  ( $d_{11} = 2\pi/q_{xy}^{11} \approx 3.0 \text{ \AA}$ ) отличается от положения отражения (11) для квадратной решетки ( $= 2\sqrt{2}\pi/a \approx 2.3 \text{ \AA}^{-1}$ ). Его можно связать с малым отклонением  $\gamma$  от  $\pi/2$ , которое можно установить из соотношений для площади параллелограмма  $ABCD$ ,  $ACd_{11} = a_2d_{10}$  (см. рис. 6.15). Если  $\delta = \pi/2 - \gamma \ll 1$ , то  $AC \approx \sqrt{2}a(1 - \delta/2)$ . Так как  $a_2d_{01} \approx a^2$ , то  $\delta \approx 2 - \sqrt{2}(a/d_{11}) \approx 0.2$ . Итак, получаем  $a_1 \approx d_{10} \approx 4.1 \text{ \AA}$ ,  $a_2 \approx d_{01} \approx 3.7 \text{ \AA}$  и  $\gamma \approx 80^\circ$ . Однако отражение от рядов ( $1\bar{1}$ ) при  $q_{xy}^{1\bar{1}} \sim 2.5 \text{ \AA}^{-1}$  ( $d_{1\bar{1}} \approx a(1 - \delta/2)/\sqrt{2} \approx 2.5 \text{ \AA}$ ) не наблюдается, возможно, из-за флуктуаций решетки, которые обычно подавляют интенсивность дифракционных пиков при больших  $q$  [125, 154].

На рис. 6.12 все дифракционные пики имеют примерно одинаковую ширину  $\Delta Q_{xy} \sim 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  вдоль  $q_{xy}$ , которая заметно больше, чем угловое разрешение эксперимента в горизонтальной плоскости  $\Delta_{xy}$ . Их ширина свидетельствует о том, что трансляционная корреляционная длина  $L$  между ионами натрия составляет  $L \sim a^2/\Delta a \sim \pi(a/\Delta Q)^{1/2} \approx 30 \text{ \AA}$ , где  $\Delta Q = (\Delta Q_{xy}^2 - \Delta_{xy}^2)^{1/2}$ , и  $\Delta a \sim a^{3/2}\Delta Q^{1/2}/\pi \sim 0.5 \text{ \AA}$  – среднее отклонение положения иона от его места в решетке [125]. По-видимому, дальний порядок разрушается пространственными флуктуациями поверхностного электрического поля из-за конечного размера кремнезёмных частиц. Таким образом, картина дифракции на рис. 6.13 и 6.14 усреднена по всем кристаллитам внутри освещённой пучком площади поверхности (“powder averaging”). Заметим, что  $\Delta a$

объясняет большой диапазон  $\Delta q_{xy}$ , где наблюдается, например, отражение - (10): условия дифракции Лауэ для  $\mathbf{q}$  выполняются в диапазоне  $\Delta q_{xy} \approx 2\pi\Delta a/a^2 \sim 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ .

Площадь элементарной ячейки в модельной моноклинной решетке составляет  $d_{10}d_{01} \approx 15 \text{ \AA}^2$ , то есть в ней можно разместить одну молекулу воды. Разумно предположить, что проекция атома кислорода центрирована на пересечении диагоналей  $AC$  и  $BD$ : молекулы воды образуют такую же моноклинную решетку, как и ионы  $\text{Na}^+$ . Возможно, интенсивность отражения - (11) не постоянна вдоль  $q_z$  из-за наклона молекул воды в решетке [23]. Хотя симметрия решетки  $p2$  отражает анизотропию молекул воды (точечная группа  $mm2$ ), их точная ориентация в кристалле не установлена, так как требует количественного анализа дифракционных данных.



**Рис. 6.15.** Элементарная ячейка Браве (симметрия  $p2$ ) двумерной сетки ионов  $\text{Na}^+$  на поверхности гидрозоль:  $a_1 \approx 3.7 \text{ \AA}$ ,  $a_2 \approx 4.1 \text{ \AA}$  и  $\gamma \approx 80^\circ$ . Ионы натрия центрированы в углах параллелограмма  $ABCD$ . Штрих-пунктирная ( $AC$ ) и штриховая ( $BD$ ) линии - ряды  $(\bar{1}\bar{1})$  и  $(11)$ , соответственно. Малое отклонение  $\gamma$  от  $\pi/2$ ,  $\delta$ , можно установить, например, из уравнения для площади параллелограмма  $ABCD$ ,  $ACd_{11} = a_2d_{10}$

## 6.8 Кристаллизация ионов $\text{Na}^+$ на поверхности гидрозоля

Когда плотность адсорбированных на поверхности жидкости ионов достигает так называемой бьерумской плотности, средняя энергия электростатического взаимодействия сравнивается с тепловой энергией. При такой плотности ионы могут перейти в конденсированную двумерную фазу [155]. Ранее несколько авторов предполагали, что ионы, адсорбированные на поверхности сильно заряженных частиц (макроионов) в коллоидном растворе, образуют сильно коррелированную двумерную жидкость, в которой ближний порядок близок к вигнеровскому кристаллу [156-161].

Согласно данным скользящей дифракции, поверхностный слой адсорбированных ионов может находиться в двумерном кристаллическом состоянии с трансляционной длиной корреляции  $\sim 30 \text{ \AA}$  между ионами натрия. Это уникальные данные по кристаллизации двумерных ионов в «классической однокомпонентной плазме», адсорбированной с бьерумской плотностью на свободной поверхности жидкости. Ранее было проведено множество исследований поверхности водных растворов электролитов разнообразными поверхностно-чувствительными методами [162-168]. В некоторых случаях авторы предполагали наличие внутрислойных корреляций из-за специфических взаимодействий ионов электролита либо с поверхностью кристалла, либо с кристаллическим липидным монослоем (мембраной).

Среднее расстояние между ионами  $\text{Na}^+$  в слоях 1 и 2  $\zeta \approx (l_1/\Gamma_{\text{Na}})^{1/3} \approx (l_2/\Phi_{\text{Na}})^{1/3} \sim 5-6 \text{ \AA}$  чуть меньше, чем радиус Бьерума для одновалентных ионов в водной среде  $\sim 7 \text{ \AA}$ . Главное различие между слоями 1 и 2 состоит в содержании воды: в первом слое на ион  $\text{Na}^+$  приходится не более одной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Однако число молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на один  $\text{Na}^+$  в слое 2 значительно больше  $(\Gamma_2/10 - \Phi_{\text{Na}})/\Phi_{\text{Na}} \sim 10$ , где  $\Gamma_2 \sim 7 \times 10^{20} \text{ м}^{-2}$  – полная поверхностная плотность электронов в этом слое. По этой причине диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  в слое 1 должна быть значительно меньше, чем в слое 2, а взаимодействие между ионами в слое 1 сильнее ( $\sim 1/\epsilon$ ), чем в слое 2.

Поверхностная концентрация ионов в кристалле,  $1/d_{10}d_{01} \approx 6 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ , в два раза больше, чем  $\Gamma_{\text{Na}}$  в слое 1 (слой с большим взаимодействием ионов между собой) и сравнима с плотностью ионов в слое пространственного заряда 2,  $\Phi_{\text{Na}}$ , что указывает на кристаллизацию последнего. В то же время, поверхность может быть только частично покрыта кристаллитами в слое 1 ( $\sim 6 \text{ нм}$  в диаметре) так, что поверхностная

концентрация заряда с кристаллами  $\text{Na}^+$  будет ниже, чем  $1/d_{10}d_{01}$ . К сожалению, все слои рассеивают когерентно и разделить вклады слоёв в интенсивность, используя эти данные, очень сложная задача. В будущих экспериментах было бы неплохо изучить зависимость внутрислоистого строения поверхности от размера частиц в гидрозоле, что могло бы помочь в точном определении положения кристаллитов в слоях адсорбированных ионов, например, при изменении мозаичности поверхности.

Наконец, адсорбированные на поверхности кремнезёмного гидрозоля ионы\* можно рассматривать как тяжелый и очень плотный аналог двумерной системы «классических» электронов, подвешенных над поверхностью некоторых криогенных диэлектриков (жидкий  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ , жидкий и твердый водород) силами электрического изображения и внешним электрическим полем [46]. Энергия иона  $W$  в двумерной решетке определяется кулоновским взаимодействием с ионами решетки внутри корреляционного радиуса ( $\sim 10^2$ ). Она составляет примерно  $W \sim 30 e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon a \sim \sim 200k_B T - 400k_B T$  (где  $e$  – элементарный заряд,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума и  $\epsilon \sim 10$ ), что сравнимо с энергией гидратации  $\text{Na}^+$  в водной среде ( $\sim 160k_B T$ ). Ранее наблюдалась твердая фаза «классических» двумерных электронов (кристалл Вигнера) на поверхности жидкого гелия, когда отношение потенциальной энергии к кинетической становилось более  $\sim 140$ , то есть сравнимо с  $W/k_B T$  [47, 48]. В этих экспериментах температура была значительно ниже комнатной ( $\sim 0.5$  К), так как экспериментально достижимая плотность частиц у электронного газа на поверхности гелия в  $\sim 10^4$  раз меньше, чем плотность ионов натрия на поверхности гидрозоля.

---

\* Де-бройлевская длина волны для тепловых движений ионов щелочных металлов при комнатной температуре составляет  $\lambda_B = 2\pi\hbar/p \sim 0.1-1 \text{ \AA}$ , где  $\hbar$  – постоянная Планка,  $p$  – момент импульса теплового движения иона металла,  $p \sim \sqrt{3k_B T m}$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана,  $m$  – масса атома металла). Так как  $l_{1,2} \gg \lambda_B$ , ионы  $\text{Na}^+$  можно рассматривать как «классические» частицы.

## 6.9. Электрический двойной слой на границе воздух-вода

Измеренные ширины переходного слоя  $L$  для границ воздух – гидрозоль и н-гексан – гидрозоль удивительным образом совпадают. Так как  $c^- \ll c_{M,Na}^+$ , то средний заряд на частицу в растворе  $\Sigma_0 \approx eN_A (c_M^+ + c_{Na}^+)/c_b$  ( $N_A$  - число Авогадро) зависит от концентрации щелочи. С одной стороны, поверхностный заряд в рыхлом монослое наночастиц составляет  $e\Gamma^- \sim \Sigma_0 c_4^- l_4 \sim 1 \text{ Кл/м}^2$ , где  $c_4^-$  - концентрация частиц:  $c_4^- \approx c_b (\rho_4 - \rho_0)/(\rho_b - \rho_0) \sim 1.5 c_b$  (см. выражение (5.4)). С другой стороны, плотность заряда на единицу поверхности, обусловленная адсорбцией ионов металлов, составляет  $e\Gamma^+ \sim 2 \text{ Кл/м}^2$  ( $\Gamma^+ = \Gamma_M + \Phi_{Na} \approx 1.2 \times 10^{19} \text{ м}^{-2}$ ). То есть, для модели на рис. 6.1 условие электронейтральности не выполняется (см. разд. 5.6) и ширина переходного слоя  $L$ , установленная из измерений коэффициента отражения, не соответствует ширине диффузного слоя наночастиц.

Разумно предположить, что только ионы на расстоянии  $\Gamma^+/c^+ \sim 30 - 80 \text{ нм} \sim \Lambda_D$  от поверхности вовлечены в формирование переходного слоя. Иначе образование отрицательного заряда из гидроксильных ионов с плотностью  $e\Gamma^+ - e\Gamma^- \sim 1 \text{ Кл/м}^2$  потребовало бы протонирования соответствующего количества ионизированных силанольных групп в макроскопически широкой области у поверхности гидрозоля ( $(\Gamma^+ - \Gamma^-)/c^- \sim 1 - 10^3 \text{ мкм} \gg \Lambda_D$ ) и привело бы к смещению химического равновесия в объёме.

Энергия переноса одной частицы из объёма в рыхлый монослой незначительна  $w \sim k_B T \ln(c_4/c_b) \sim 0.2k_B T - 0.6k_B T$ . Более того, число наночастиц в рыхлом монослое пренебрежимо мало по сравнению с числом металлических ионов в слое пространственного заряда. Таким образом, термодинамические свойства поверхности гидрозоля определяются ионами  $M^+$ , вовлечёнными в формирование переходного слоя.

В равновесии при  $\text{pH} = 11$  ( $c^- = 10^{-3}$  моль/л и  $c^+ = 0.5$  моль/л) выигрыш в энергии  $w^-$  при диссоциации одной силанольной группы на поверхности кремнезёма составляет  $w^- \sim -k_B T \ln(c^+/c^-) \sim -6k_B T$ . Это определяет, приблизительно, энергию связи  $w_b^+$  иона щелочного металла в объёме:  $w_b^+ \sim w^-$ . Адсорбция щелочного иона в слой пространственного заряда связана с выигрышем в энергии  $w^+ \sim -k_B T \ln(c_c^+/c^+) \approx -3k_B T$ , где концентрация металлических ионов в слое



$c_c^+ \approx \Gamma^+ / (l_1 + l_2) \approx 10$  моль/л. Тогда энергетические затраты,  $\Delta w$ , на перенос единичного иона металла из объёма к поверхности  $\Delta w = w^+ - w_b^+ \sim -k_B T \ln(c_c^+ c^- / (c^+)^2) \sim 3k_B T$ . Эта величина сравнима с энергией переноса гидратированного иона  $\text{Na}^+$  из объёма к границе воздуха (см. рис. 6.2).

Если поверхность гидрозоля сформирована гидратированными ионами, тогда полная энергия, необходимая для создания  $1 \text{ м}^2$  поверхности гидрозоля,  $\gamma \approx \Gamma^+ \Delta w^+ \sim 150$  мН/м. Экспериментальное значение поверхностного натяжения составляет  $\gamma \approx 70$  мН/м и согласуется с этой грубой оценкой. Наконец, меньшая в 2 – 4 раза поверхностная плотность  $\text{Na}^+$  на границе н-гексан – гидрозоль  $\Gamma^+ = \Phi_{\text{Na}} \sim 2 \times 10^{18} - 6 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$  соответствует меньшему значению  $\gamma \approx 40$  мН/м.

К сожалению, вклад  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$  в электронную плотность слоя пространственного заряда невозможно надёжно разделить из данных рассеяния. Точный учет ионно-атомных корреляций на поверхности золя (например, для пар  $\text{Na}^+ - \text{O}$ ) из интенсивности скользящей дифракции мог бы дать полезную информацию о перемешивание ионов натрия и  $\text{OH}^-$  в слое пространственного заряда. Количественная модель переходного слоя, которая учитывала бы химическое равновесие между гидроксильными ионами и силанольными группами, была бы полезна для выявления природы отрицательного заряда в переходном слое.

## Заключение

Основными результатами диссертации являются:

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 показывают, что простейшие липиды (алканола 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 ( $p = 1 \text{ атм}$ ) монослой фтор-алканолов претерпевают фазовый переход твердый монослой – газообразный монослой, монослой 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  $\approx 3 \times 10^{-11} \text{ Н}$ . Из температурной зависимости коэффициента отражения границы н-гексан – вода оценены феноменологические параметры критического косовера (модель Марченко).

5. С помощью метода рефлектометрии и скользящего малоуглового рассеяния изучено строение переходного слоя на границах воздух – гидрозоль и н-гексан – коллоидный раствор с частицами 5, 7, 12, 22 нм. Согласно экспериментальным данным,

ширина переходного слоя составляет 15 нм – 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 диоксида кремния. 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. Обнаружено, что большие ионы металлов замещают ионы с меньшим радиусом и аккумулируются в слое над поверхностью гидрозоля с плотностью  $4 \times 10^{18} - 7 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ . 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 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  $\sim 30 \text{ \AA}$ .

### **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 tricontanol 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, A. M. Tikhonov and M. L. Schlossman, *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).

## Апробация диссертации

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), Chicago, (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).
- 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 (2002, 2005, 2008, 2009).

---

В заключение выражаю чувство признательности коллективу синхротрона NSLS, чей повседневный труд и техническая поддержка станции X19C способствовали выполнению данной работы. Особо благодарю профессора Марка Л. Шлоссмана из Университета Иллинойса, который является соавтором всех работ по фазовым переходам на границе алкан - вода. Наше тесное сотрудничество с ним оказалась очень плодотворным. Я благодарен Владимиру Ивановичу Марченко, который проявлял

постоянный интерес к моим исследованиям и помогал преодолевать трудности в интерпретации эксперимента. Его теоретические наработки помогли объяснить данные диффузного рассеяния и температурную зависимость коэффициента отражения в окрестности фазового перехода на границе алкан - вода. Я признателен академику Александру Федоровичу Андрееву за проявленный интерес к моим исследованиям. Я благодарен член-корреспондентам Прозоровой Людмиле Андреевне и Кешишеву Константину Одисеевичу, а также Клееву Андрею Игоревичу за помощь при подготовке рукописи диссертации. И, наконец, мне хотелось бы особо поблагодарить Анну Игоревну Лыгину за постоянную поддержку и терпение.

## 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).
- [12] O. Stern, *Z. Elektrochem.* **30**, 508 (1924).
- [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] J. Als-Nielsen, J. D. Lister, R. J. Birgeneau, M. Kaplan, C. P. Safinya, A. Lindegard Andersen and S. Mathiesen, *Phys. Rev. B* **22**, 312 (1980).
- [16] L. T. Lee, D. Langevin, B. Farnoux, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2678 (1991).
- [17] T. Cosgrove, J.S. Phipps, and R.M. Richardson, *Colloids and Surfaces* **62**, 199 (1992).
- [18] J. P. R. Day, C. D. Bain, *Phys. Rev. E* **76**, 041601 (2007).
- [19] G. L. Richmond, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 357 (2001).
- [20] M. L. Schlossman, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **7**, 235 (2002).
- [21] K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C. Helm, P. Tippman-Krayer, and H. Möhwald, *J. Phys. Chem.* **93**, 3200 (1989).
- [22] M. J. Bedzyk, G. M. Bommarito, M. Caffrey, and T. L. Penner, *Science* **248**, 52 (1990).

- [23] V. M. Kaganer, H. Möhwald, and P. Dutta, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 779 (1999).
- [24] J. Daillant and M. Alba, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 1725 (2000).
- [25] D. Vaknin, P. Krüger, and M. Lösche, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 178102 (2003).
- [26] K. Besteman, M. A. G. Zevenbergen, H. A. Heering, and S. G. Lemay, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 170802 (2004).
- [27] W. Bu, D. Vaknin and A. Travesset, *Phys. Rev. E* **72**, 060501R (2005).
- [28] C. Park, P. A. Fenter, N. C. Sturchio, and J. R. Regalbuto, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 076104 (2005).
- [29] 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).
- [30] 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).
- [31] M. L. Schlossman and A. M. Tikhonov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **59**, 153 (2008).
- [32] M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richer, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. G. Wiesler, D. Yee, L. B. Sorensen, *Nature (London)* **444**, 368 (1994).
- [33] J. Wang, B. M. Ocko, A. J. Davenport, H. S. Isaacs, *Phys. Rev. B* **46**, 10321 (1992).
- [34] S. R. Andrews, R. A. Cowley, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 6427 (1985).
- [35] I. K. Robinson, *Phys. Rev. B* **33**, 3830 (1986).
- [36] R. Feidenhansl, *Surf. Sci. Rep.* **10**, 105 (1989).
- [37] D. Bhatt, J. Newman, C.J. Radke, *J. Phys. Chem. B* **108**, 9077 (2004).
- [38] I. Benjamin, *Chem. Rev.* **96**, 1449 (1996).
- [39] P. Jungwirth, and D. J. Tobias, *Chem. Rev.* **106**, 1259 (2006).
- [40] T. M. Chang, and L. X. Dang, *Chem. Rev.* **106**, 1305 (2006).
- [41] X. Z. Xu, E. B. Sirota, B. M. Ocko, and M. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 958 (1990).
- [42] O. Gang, X. Z. Wu, B. M. Ocko, E. B. Sirota, and M. Deutsch, *Phys. Rev. E* **58**, 6086 (1998).
- [43] B. M. Ocko, X. Z. Wu, E. B. Sirota, S. K. Sinha, O. Gang, and M. Deutsch, *Phys. Rev. E* **55**, 3164 (1997).
- [44] M. A. Vorotyntsev, and S. N. Ivanov, *JETP* **88**, 1729 (1985).
- [45] A. M. Tikhonov, *J. Chem. Phys.* **126**, 171102 (2007).
- [46] V. S. Edel'man, *Sov. Phys. Uspekhi* **23**, 227 (1980).
- [47] R. S. Crandall and R. Williams, *Phys. Lett. A* **34**, 404 (1971).
- [48] C. C. Grimes and G. Adams, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 795 (1979).



- [49] 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).
- [50] V. I. Marchenko, *JETP* **63**, 1315 (1986).
- [51] Yu. I. Kharkats, J. Ulstrup, *J. Electroanal. Chem.* **308**, 17 (1991).
- [52] J. Ulstrup, Yu. I. Kharkats, *Russ. J. Electrochem.* **29**, 299 (1993).
- [53] Р. М. Имамов, Справочник *Физические величины*, под ред. И.С. Григорьева и У. З. Мейлихова, Москва, Энергоатомиздат, 1991; D. C. Creagh, *International Tables for Crystallography*, Vol. C, ch. 4.2, p. 241, Springer, 2006.
- [54] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Курс теоретической физики т. VIII, Электродинамика сплошных сред*, М.: Наука, 1982.
- [55] M. Tolan, *X-ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*, Springer Tracts in Modern Physics **148**, Springer (1999).
- [56] L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).
- [57] L. Nevot and P. Croce, *Revue Phys. Appl.* **15**, 761 (1980).
- [58] F.P. Buff, R.A. Lovett, F.H. Stillinger, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 621 (1965).
- [59] I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, S. R. Wasserman, G. M. Whitesides; J. D. Axe *Phys. Rev. B*, **41**, 1111 (1990).
- [60] J. Als-Nielsen *Topics in Current Physics, Structure and Dynamics of Surfaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1986, Vol. 2.
- [61] P. S. Pershan, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **89**, 231 (1990).
- [62] J. Daillant, L. Bosio, B. Harzallah, and J. J. Benattar, *J. Phys. II* **1**, 149 (1991).
- [63] W. L. Clinton, *Phys. Rev. B* **48**, 1 (1993).
- [64] D. K. Schwartz, M. L. Schlossman, E. H. Kawamoto, G. J. Kellogg, P. S. Pershan, B. M. Ocko, *Phys. Rev. A*, **41**, 5687 (1990).
- [65] S.K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley, *Phys. Rev. B* **38**, 2297 (1988).
- [66] T. R. Welberry, *Rep. Prog. Phys.* **48**, 1543 (1985).
- [67] P. R. Pukite, C. S. Lent and P. I. Cohen, *Surf. Sci.* **161**, 39 (1985).
- [68] J. Wollschlager, J. Falta and M. Henzler, *Appl. Phys. A* **50**, 57 (1990).
- [69] G. Vignaud, A. Gibaud, J. Wang, S. K. Sinha, J. Daillant, G. Grubel, and Y. Gallot, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, L125 (1997).
- [70] B. Lin, S. A. Rice and D. A. Weitz, *J. Chem. Phys.* **99**, 8308 (1993).
- [71] B. K. Vainshtein, *Diffraction of X-rays by Chain Molecules*, Amsterdam, Elsevier, p. 216 (1966).
- [72] A. Goebel and K. Lunkenheimer, *Langmuir* **13**, 369 (1997).

- [73] J. D. Weeks, *J. Chem. Phys.* **67**, 3106 (1977).
- [74] A. Braslau, M. Deutsch, P.S. Pershan, A.H. Weiss, , J. Als-Nielsen, and J. Bohr, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 114 (1985).
- [75] A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko, J. Als-Nielsen, *Phys. Rev. A* **38**, 2457 (1988).
- [76] M. L. Schlossman, p. 311 in *Encyclopedia of Applied Physics*, Ed. G. L. Trigg, VCH Publishers, New York, 1997.
- [77] G. Avitabile and A. Tuzi, *J. Polymer Sci.* **21**, 2379 (1983).
- [78] E. Eisenriegler, *J. Chem. Phys.* **79**, 1052 (1983).
- [79] A. Habenschuss and A. H. Narten, *J. Chem. Phys.* **91**, 4299 (1989).
- [80] I. L. Carpenter and W. J. Hehre, *J. Phys. Chem.* **94**, 531 (1990).
- [81] Y. Zhang, S.E. Feller, B.R. Brooks, and R.W. Pastor, *J. Chem. Phys.* **103**, 10 252 (1995).
- [82] D. Michael and I. Benjamin, *J. Phys. Chem.* **99**, 1530 (1995).
- [83] A. R. v. Buuren, S.-J. Marrink, and H. J. C. Berendsen, *J. Phys. Chem.* **97**, 9206 (1993).
- [84] J.T. Davies, E.K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, New York: Academic, 1963.
- [85] Y. Hayami, A. Uemura, N. Ikeda, M. Aratono, K. Motomura, *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, 142 (1995).
- [86] Z. Zhang, D. M. Mitrinovic, S. M. Williams, Z. Huang, and M. L. Schlossman, *J. Chem. Phys.* **110**, 7421 (1999).
- [87] J. J. Jasper and B. L. Houseman, *J. Phys. Chem.* **67**, 1548 (1963).
- [88] N. Matubayasi, K. Motomura, M. Aratono and R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **51**, 2800 (1978).
- [89] K. Motomura, N. Matubayasi, M. Aratono and R. Matuura, *J. Colloid Interface Sci.* **64** 356 (1978).
- [90] M. Lin, J-L. Firpo, P. Mansoura and J. F. Baret, *J. Chem. Phys.* **71** 2202 (1979).
- [91] T. Ikenaga, N. Matubayasi, M. Aratono, K. Motomura and R. Matuura *Bull. Chem. Soc. Japan* **53**, 653 (1980).
- [92] Z. Huang, M. L. Schlossman, A. A. Acero, Z. Zhang, N. Lei, and S. A. Rice, *Langmuir* **11**, 2742 (1995).
- [93] H. Schwickert, G. Strobl, and M. Kimmig, *J. Chem. Phys.* **95**, 2800 (1991).
- [94] S. W. Barton, A. Goudot, O. Bouloussa, F. Rondelez, B. Lin, F. Novak, A. Acero, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **96**, 1343 (1992).
- [95] A. Habenschuss and A. H. Narten, *J. Chem. Phys.* **92**, 5692 (1990).

- [96] R. G. Snyder, K. Tu, M. L. Klein, R. Mendelsohn, H. L. Strauss, and W. Sun, *J. Phys. Chem. B* **106**, 6273 (2002).
- [97] A. M. Tikhonov, H. Patel, S. Garde, and M. L. Schlossman *J. Phys. Chem. B*, **110**, 19093 (2006).
- [98] M. Li, A.M. Tikhonov, and M. L. Schlossman, *J. Europhys. Lett.* **58**, 80 (2002).
- [99] D. Andelman, F. Brochard, and J.-F. Joanny, *J. Chem. Phys.* **86**, 3673 (1987).
- [100] C. H. Chen and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4042 (1996).
- [101] M. P. Lilly, K. B. Cooper, J. P. Eisenstein, L. N. Pfeiffer, and K. W. West, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 394 (1999).
- [102] V. J. Emery, E. Fradkin, S. A. Kivelson, and T. C. Lubensky, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2160 (2000).
- [103] C. Kittel, *Phys. Rev.* **70**, 965 (1946).
- [104] A. Brazovskii, *Sov. Phys. JETP* **41**, 85 (1975).
- [105] S. Garel and S. Doniach, *Phys. Rev. B* **26**, 325 (1982).
- [106] R. Allenspach and A. Bischof, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3385 (1992).
- [107] M. Seul and R. Wolfe, *Phys. Rev. A* **46**, 7519 (1992).
- [108] D. K. Morr, P. J. Jensen, and K. H. Bennemann, *Surf. Sci.* **307–309**, 1109 (1994).
- [109] H. M. McConnell, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **42**, 171 (1991).
- [110] H. Mohwald, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 441 (1990).
- [111] M. Seul and D. Andelman, *Science* **267**, 476 (1995).
- [112] V. M. Kaganer and E. B. Loginov, *Phys. Rev. E* **51**, 2237 (1995).
- [113] V. I. Marchenko, *JETP* **54**, 605 (1981).
- [114] S. Uredat and G. Findenegg, *Langmuir* **15**, 1108 (1999).
- [115] D. J. Benvegnu and H. M McConnell., *J. Phys. Chem.* **97**, 6686 (1993).
- [116] M. Seul, *J. Phys. Chem.* **97**, 2941 (1993).
- [117] E. K. Mann and S. V. Primak, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5397(1999).
- [118] S. Wurlitzer, P. Steffen, and M. Wurlitzer, *J. Chem. Phys.*, **113**, 3822 (2000).
- [119] S. Dietrich, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Eds C. Domb and J. Lebowitz London: Academic, 1988, p. 2.
- [120] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Курс теоретической физики*, т. V, *Статистическая физика. Часть I*, Москва, Наука, 1995.
- [121] A. M. Tikhonov, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2746 (2006).
- [122] A. M. Tikhonov, *J. Chem. Phys.* **124**, 164704 (2006).
- [123] I. Danielewicz-Ferchmin, A. R. Ferchmin, *J. Phys. Chem.* **100**, 17281 (1996).

- [124] Graham, T. Trans. Roy. Soc. (London) **151**, 183 (1861); J. W. Ryznar, *Colloidal Chemistry: Theoretical and Applied*, Volume VI, Edited by J. B. Alexander, Reinhold Publishing Corporation, New York, USA (1946).
- [125] G. A. Parks, Chem. Rev. **65**, 177 (1965).
- [126] R. H. Yoon, T. Salman, G. Donnay, J. Colloid Interface Sci. **70**, 483 (1979).
- [127] F. Dumont, J. Warlus, A. Watillon, J. Colloid Interface Sci. **138**, 543 (1990).
- [128] A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Dover Publications, Inc, New York (1994).
- [129] D. M. Mitrinovic, A. M. Tikhonov, M. Li, Zh. Huang, and M. L. Schlossman Phys. Rev. Lett., **85**, 582 (2000).
- [130] A. F. Williams, *A Theoretical Approach to Inorganic Chemistry*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1979.
- [131] B. S. Gourary, F. S. Adrian, Solid State Phys. **10**, 127 (1960).
- [132] C. Wagner, Phys. Z. **25**, 474 (1924).
- [133] L. Onsager, N. N. T. Samaras, J. Chem. Phys. **2**, 528 (1934).
- [134] H.H.J. Girault and D.J. Schiffrin, J. Electroanal. Chem., **150**, 41 (1983).
- [135] M. A. Vorotyntsev, Yu. A. Ermakov, V. S. Markin, A. A. Rubashkin, Russ. J. Electrochem. **29**, 730 (1993).
- [136] M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richer, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. G. Wiesler, D. Yee, L. B. Sorensen, Nature (London) **368**, 444 (1994).
- [137] J. Wang, B.M. Ocko, A.J. Davenport, H.S. Isaacs, Phys. Rev. B **46**, 10321 (1992).
- [138] S. Levine, E. Sanford, The Can. J. of Chem. Eng., **62**, 258 (1985).
- [139] S. Levine, B.D. Bowen, S. Partridge, Colloids Surf. **38**, 325 (1989).
- [140] S. Levine, B.D. Bowen, S. Partridge, Colloids Surf. **38**, 345 (1989).
- [141] V.N. Paunov, B.P. Binks, and N.P. Ashby, Langmuir, **18**, 6946 (2002).
- [142] Madsen A.; Konovalov O.; Robert A.; Grubel G.; Phys. Rev. E **64**, 61406 (2001).
- [143] A.M. Tikhonov, J. Phys. Chem. C **111**, 930 (2007).
- [144] V. S. Markin, A. G. Volkov, J. Phys. Chem. B **106**, 11810, (2002).
- [145] K. Wu, M. J. Iedema, G. K. Schenter, J. P. Cowin, J. Phys. Chem. B **105**, 2483 (2001).
- [146] 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).
- [147] J. Depasse, A. Watillon, J. Colloid and Interface Sci., **33**, 430 (1970).
- [148] L. H. Allen, E. Matijevic, J. Colloid Interface Sci. **31**, 287 (1969).
- [149] Th. F. Tadros, J. Lyklema, J. Electroanal. Chem. **17**, 267 (1968).

- [150] S. K. Milonjic, *Colloid Surf.* **63**, 113 (1992).
- [151] J. Sonnefeld, A. Gobel, W. Vogelsberger, *Colloid Polym. Sci.* **273**, 926 (1995).
- [152] M. Colic, M. L. Fisher, G. V. Franks, *Langmuir* **14**, 6107 (1998).
- [153] G. Hura, J. M. Sorenson, R. M. Glaeser, T. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **113**, 9140 (2000).
- [154] Vainshtein B. K. *Modern Crystallography I: Symmetry of Crystals, Methods of Structural Crystallography*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981).
- [155] M. A. Vorotyntsev, and S. N. Ivanov, *JETP*, **88**, 1729 (1985).
- [156] I. Rouzina and V.A. Bloomfield, *J. Phys. Chem.* **100**, 9977 (1996).
- [157] N. Gronbech-Jensen, R.J. Mashl, R.F. Bruinsma, and W.M. Gelbart, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2477 (1997).
- [158] B. I. Shklovskii, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3268 (1999).
- [159] J. J. Arenzon, J.F. Stilek, and Y. Levin, *Eur. Phys. J. B* **12**, 79 (1999).
- [160] B. I. Shklovskii, *Phys. Rev. E* **60**, 5208 (1999).
- [161] Y. Burak, D. Andelman, and H. Orland, *Phys. Rev. E* **70**, 016102 (2004).
- [162] K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C. Helm, P. Tippman-Krayer, and H. Möhwald, *J. Phys. Chem.* **93**, 3200 (1989).
- [163] M. J. Bedzyk, G. M. Bommarito, M. Caffrey, T. L. Penner, *Science* **248**, 52 (1990).
- [164] J. Daillant, M. Alba, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 1725 (2001).
- [165] D. Vaknin, P. Krüger, and M. Lösche, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 178102 (2003).
- [166] K. Besteman, M. A. G. Zevenbergen, H. A. Heering, and S. G. Lemay, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 170802 (2004).
- [167] W. Bu, D. Vaknin and A. Travesset, *Phys. Rev. E* **72**, 060501(R) (2005).
- [168] C. Park, P. A. Fenter, N. C. Sturchio, and J. R. Regalbutto, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 076104 (2005).