

Фазовый переход твердое тело–жидкость в гиббсовском монослое триактановой кислоты на межфазной границе н-гексан–вода

А. М. Тихонов¹⁾

Институт физических проблем им. Капицы РАН, 119334 Москва, Россия

Поступила в редакцию 31 августа 2015 г.

Согласно данным рентгеновской рефлектометрии с использованием синхротронного излучения в гиббсовском монослое триактановой кислоты на межфазной границе н-гексан–вода происходит резкий фазовый переход из кристаллического состояния с площадью, приходящейся на молекулу, $A = 17 \pm 1 \text{ \AA}^2$, в жидкое с $A = 23 \pm 1 \text{ \AA}^2$.

DOI: 10.7868/S0370274X1520014X

На поверхности высокомолекулярного предельного углеводорода фазовый переход твердое тело–жидкость наблюдается при температуре выше объемной температуры плавления [1, 2]. Длительное время рядом авторов обсуждается возможность подобного фазового перехода на границе предельный углеводород–вода [3–7]. В настоящем письме сообщается о наблюдении фазового перехода твердое тело–жидкость на межфазной границе н-гексан–вода в монослое Гиббса поверхностно-активного вещества.

Триактановая кислота (кислота- C_{30}) не растворяется в воде и слабо растворяется в предельном углеводороде н-гексане (C_6H_{14} , плотность $\approx 0.65 \text{ г/см}^3$ при 298 К, температура кипения $T_b \approx 342 \text{ К}$), который при нормальных условиях практически не растворяется в воде. При достаточно низких температурах молекулы кислоты $C_{30}H_{60}O_2$ адсорбируются из раствора в углеводородном растворителе на межфазную границу н-гексан–вода в виде твердого монослоя (монослой Гиббса) с термодинамическими параметрами (p , T , c), значительно понижая ее энергию [8]. Согласно нашим новым данным с повышением температуры T (при давлении $p = 1 \text{ атм}$) в монослое происходит фазовый переход, температура T_c которого определяется концентрацией c кислоты- C_{30} в объеме растворителя, служащего для молекул поверхностно-активного вещества резервуаром.

Образец макроскопически плоской межфазной границы н-гексан–вода, ориентируемой силой гравитации, исследовался в ячейке из нержавеющей стали (см. рис. 1). Геометрические размеры поверхности раздела составляли $75 \times 150 \text{ мм}^2$ [9]. Поверхностное натяжение межфазной границы $\gamma(T)$ измеряли методом Вильгельми, помещая ячейку в самодель-

ный одноступенчатый термостат [10]. Для этого в его верхней крышке и крышке люка ячейки проделывались сквозные отверстия диаметром $\sim 1 \text{ мм}$. Рефлектометрия границы н-гексан–вода проводилась в герметично закрытой ячейке, а ее температура T контролировалась в самодельном двухступенчатом термостате. Для возможности входа и выхода рентгеновского луча, а также для удобства визуального наблюдения за межфазной границей окна ячейки были изготовлены из прозрачного полиэстера (Mylar).

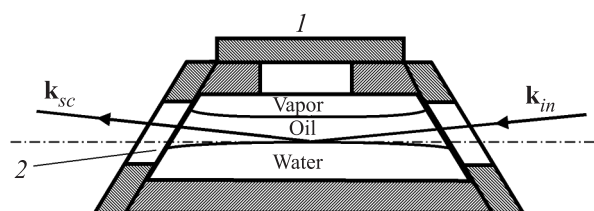


Рис. 1. Герметичная ячейка для исследования плоской межфазной границы жидкость–жидкость: 1 – съемная крышка люка; 2 – окно из прозрачного полиэстера (Mylar)

В качестве нижней объемной фазы использовался раствор серной кислоты ($pH = 2$) в деионизированной воде (Barnstead, NanoPureUV) объемом $\sim 100 \text{ мл}$. Верхней объемной фазой служили $\sim 100 \text{ мл}$ раствора триактановой кислоты в н-гексане с объемной концентрацией $c \approx 0.2 \text{ ммоль/кг}$ ($\approx 2 \cdot 10^{-5}$). Кислота- C_{30} и н-гексан приобретались у Sigma-Aldrich. Предельный углеводород предварительно подвергался очистке путем многократной фильтрации в хроматографической колонке через толстый ($\sim 30 \text{ см}$) слой мелкодисперсного порошка оксида алюминия с диаметром частиц $\sim 0.1 \text{ мм}$. Кислота- C_{30} дважды очищалась путем перекристаллизации при комнат-

¹⁾e-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru

ной температуре из перенасыщенного раствора в н-гексане, который приготавливался путем растворения кислоты в последнем при температуре $T \approx 333$ К [11]. Перед измерениями коэффициента R отражения от межфазной границы образец подвергался “отжигу”: температура жидкостей в ячейке доводилась до $T \cong T_b$, а затем опускалась ниже T_c . Таким образом, предотвращалось образование на границе н-гексан–вода газовых пузырьков при изменении T в дальнейших экспериментах.

При измерениях $\gamma(T)$ использовалась пластинка Вильгельми из хроматографической бумаги (Wattman) длиной $L \approx 10$ мм и шириной ≈ 5 мм. Она крепилась к тонкой (диаметром ~ 0.25 мм) платиновой проволоке, проходящей сквозь отверстия в крышках термостата и люка ячейки (см. рис. 1). Максимальное изменение веса пластинки ΔF фиксировалось электровесами (NIMA PS-2) при ее медленном выдергивании из нижней фазы. На рис. 2 показана зависимость $\gamma(T) \approx \Delta F/2L$, на которой имеется особенность (излом) при температуре фазового перехода $T \approx 291$ К. Изменение наклона $\gamma(T)$ связано с изменением при переходе поверхностной энтальпии $\Delta H = -T_c \Delta(\partial\gamma/\partial T)_{p,c} = 1.1 \pm 0.1$ Дж/м².

На данный момент методики, основанные на рассеянии синхротронного излучения рентгеновского диапазона длин волн, являются основным источником информации о микроскопическом устройстве межфазных границ неполярный органический растворитель–вода, которую невозможно получить из измерений таких характеристик, как поверхностное натяжение, емкость интерфейса или поверхностный потенциал [10, 12]. К сожалению, относительно сильное рассеяние в объеме углеводородного растворителя при $\lambda \sim 1$ Å не позволяет применять метод скользящей дифракции для изучения внутрислоисткового кристаллического порядка на границе жидкость–жидкость. Поперечное строение межфазной границы было исследовано методом рентгеновской рефлектометрии с использованием синхротронного излучения на станции X19C синхротрона NSLS, которая оборудована универсальным спектрометром для изучения поверхности жидкости [13]. Источником излучения для X19C является поворотный магнит с критической энергией ~ 6 кэВ. В экспериментах использовался сфокусированный монохроматический луч с интенсивностью $\approx 10^{11}$ ф/с и энергией фотонов $E = 15$ кэВ ($\lambda = 0.825 \pm 0.002$ Å).

Так как межфазная граница н-гексан–вода ориентируется силой гравитации, кинематику рассеяния удобно описывать в правосторонней прямоугольной системе координат, в которой начало O лежит в цен-

тре области засветки, плоскость (xy) совпадает с границей между монослоем и водой, ось Ox перпендикулярна к направлению луча, а ось Oz направлена по нормали к поверхности противоположно силе тяжести (см. вставку к рис. 2). Пусть \mathbf{k}_{in} , \mathbf{k}_{sc} – вол-

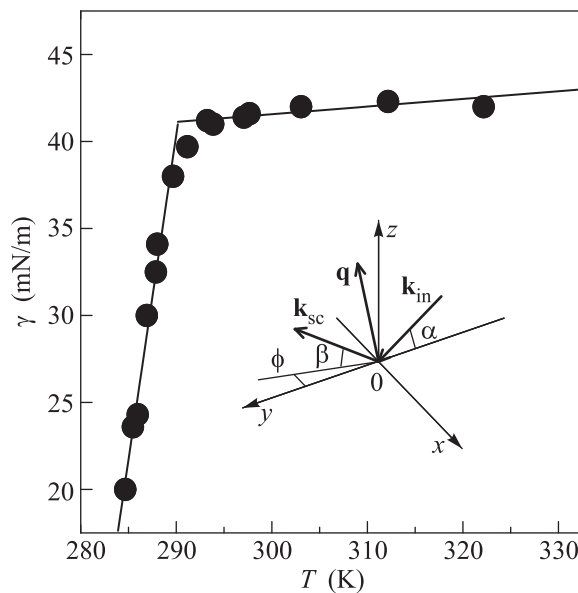


Рис. 2. Температурная зависимость поверхностного натяжения границы н-гексан–вода при концентрации кислоты-С₃₀ в н-гексане $c \approx 0.2$ ммоль/кг. Точка излома соответствует $T_c \approx 291$ К. Вставка – кинематика рассеяния на границе н-гексан–вода. Плоскость (xy) совпадает с границей, ось O перпендикулярна к направлению пучка, ось Oz направлена по нормали к поверхности противоположно силе тяжести, \mathbf{k}_{in} , \mathbf{k}_{sc} – волновые вектора падающего и рассеянного в направлении точки наблюдения лучей соответственно, $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{sc}$ – вектор рассеяния, α и β – углы скольжения и рассеяния в плоскости, нормальной к поверхности

новые вектора падающего и рассеянного луча в направлении точки наблюдения лучей соответственно. При зеркальном отражении $\alpha = \beta$ и $\phi = 0$, где α – угол скольжения в плоскости (yz) , β – угол в вертикальной плоскости между направлением рассеяния и плоскостью границы, а ϕ – угол в плоскости (xy) между направлениями падающего и рассеянного лучей. Вектор рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{sc}$ при зеркальном отражении имеет только одну ненулевую компоненту, $q_z = (4\pi/\lambda) \sin(\alpha)$.

Зависимость коэффициента отражения R от q_z содержит информацию о распределении электронной концентрации $\rho(z)$ поперек границы н-гексан–вода, усредненную по макроскопически большой площади области засветки (~ 100 мм²). На измерения R при малых q_z накладываются ограниче-

ния, связанные с поперечным размером и естественной расходимостью пучка синхротронного излучения ($\sim 10^{-4}$ рад), падающего на образец. Расстояние между центром ячейки и ближайшими щелями, ограничивающими вертикальный размер падающего луча, составляет ~ 120 мм. При наименьших углах скольжения, $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ рад ($q_z \approx 0.01 \text{ \AA}^{-1}$), вертикальный размер луча должен составлять ≈ 15 мкм, чтобы область засветки не превышала плоского участка межфазной границы (~ 20 мм). Этого можно достичь только за счет подавления естественной расходимости пучка до величины $\sim 10^{-5}$ рад, например с помощью двух входных щелей с зазором ~ 10 мкм на расстоянии ~ 600 мм. В области больших углов скольжения ($q_z > 0.2 \text{ \AA}^{-1}$) максимальный вертикальный размер входных щелей, 0.4 мм, ограничивается выбранным вертикальным угловым разрешением детектора, $2\Delta\beta \approx 10^{-3}$ рад (щель с вертикальным зазором 0.8 мм на расстоянии ≈ 680 мм от центра образца). Измерения проводились с разрешением детектора в горизонтальной плоскости $\Delta\phi \approx 10^{-2}$ рад.

На рис. 3 и 4 показаны зависимости $R(q_z)$ для границы н-гексан–вода при различных температу-

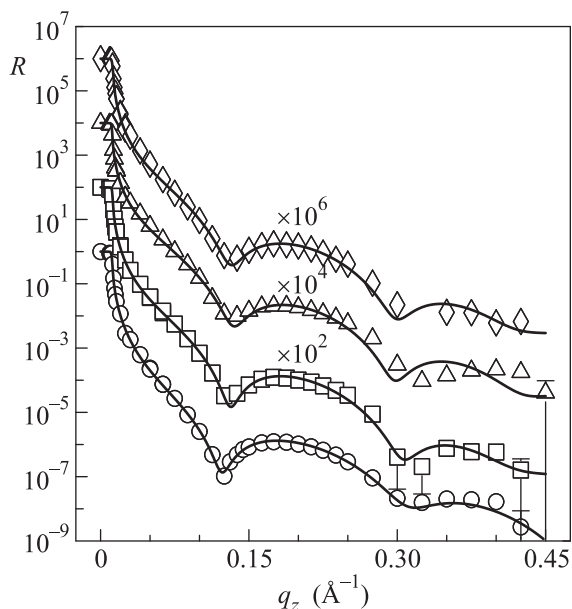


Рис. 3. Коэффициент отражения R как функция q_z и температуры для границы н-гексан–вода: ромбы – 293.4 К; треугольники – 290.1 К; квадраты – 289.2 К; кружки – 288.3 К. Сплошные линии соответствуют двухслойной модели адсорбированного слоя

рах выше и ниже фазового перехода соответственно. При $q_z < (4\pi/\lambda)\alpha_c \approx 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ падающий луч испытывает полное внешнее отражение $R \approx 1$. Значение критического угла α_c определяется разницей $\Delta\rho \approx$

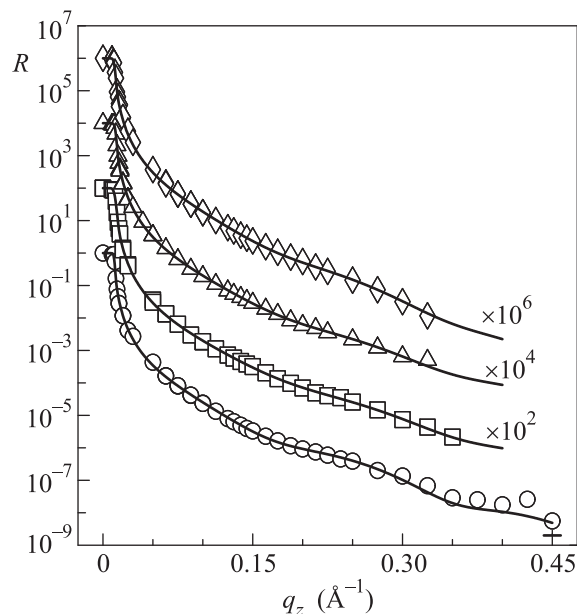


Рис. 4. Коэффициент отражения R как функция q_z и температуры для границы н-гексан–вода: ромбы – 334.2 К; треугольники – 317.9 К; квадраты – 308.1 К; кружки – 298.2 К. Сплошные линии соответствуют двухслойной модели адсорбированного слоя, описанной в тексте

$\approx 0.11 e^-/\text{\AA}^3$ в объемных электронных концентрациях н-гексана и воды: $\alpha_c = \lambda\sqrt{r_e\Delta\rho/\pi} \approx 10^{-3}$ рад, где $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ – классический радиус электрона. Представленные на рис. 3 и 4 данные ясно демонстрируют, что в окрестности T_c кривая отражения резко изменяется. В дополнение к зависимостям $R(q_z)$ мы провели измерения с тем же пространственным разрешением детектора температурной зависимости коэффициента отражения в окрестности T_c при фиксированном $q_z = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ (см. рис. 5).

Анализ рис. 3 и 4 показывает, что молекулы $C_{30}H_{60}O_2$ адсорбируются на поверхность н-гексан–вода в виде монослоя. Для получения из $R(q_z)$ детальной информации о структуре межфазной границы использовалась простейшая качественная двухслойная модель (slab model) адсорбированного слоя с пятью подгоночными параметрами, в которой профиль концентрации $\rho(z)$ строится на основе функции ошибок [14]. Если σ_j – среднеквадратичное отклонение положения j -й границы бислоя ($j = 0, 1, 2$) от номинального значения z_j , то нижний предел параметров σ_j обусловлен капиллярной шириной $\sigma_{cw}^2 = (k_B T / 2\pi\gamma) \ln(Q_{\max}/Q_{\min})$ (k_B – постоянная Больцмана), которая задается коротковолновым пределом в спектре капиллярных волн $Q_{\max} = 2\pi/a$ (где $a \approx 10 \text{ \AA}$ – по порядку величины молекулярный ради-

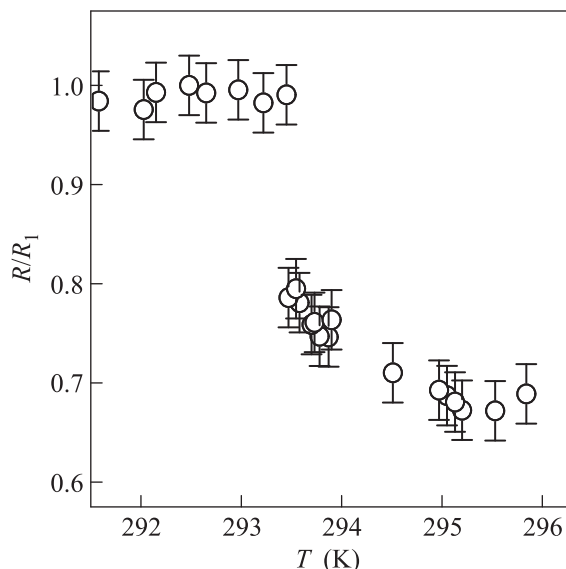


Рис. 5. Температурная зависимость нормированного коэффициента отражения R/R_1 при $q_z = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$; R_1 – коэффициент отражения при $T \approx 292.2 \text{ K}$

ус) и $Q_{\min} = q_z^{\max} \Delta\beta$ (где $q_z^{\max} \approx 0.45 \text{ \AA}^{-1}$) [15–17]. В предположении, что $\sigma_j = \sigma_0$ для всех j , то в первом борновском приближении структурный фактор поверхности имеет вид [18]

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} \approx \left| \frac{1}{\Delta\rho} \sum_{j=0}^2 (\rho_{j+1} - \rho_j) e^{-iq_z z_j} \right|^2 e^{-\sigma_0^2 q_z^2}, \quad (1)$$

где ρ_j – электронная концентрация j -го слоя, а ρ_0 и ρ_3 – концентрации электронов в воде и n -гексане соответственно. Функция Френеля $R_F(q_z) \approx [q_z - (q_z^2 - q_c^2)^{1/2}]^2 / [q_z + (q_z^2 - q_c^2)^{1/2}]^2$. Расчетные кривые отражения показаны на рис. 3 и 4 сплошными линиями. Модельные профили $\rho(z)$ для монослоев низко- и высокотемпературной фаз приведены на рис. 6 сплошной и штриховой линиями соответственно.

Вариация параметров в модели монослоя находится в согласии с молекулярной структурой триаконтановой кислоты, которая имеет гидрофильную головную часть и гидрофобный углеводородный хвост. Для низкотемпературной фазы первый гидрофильный слой монослоя, находящийся в непосредственном контакте с водой, включает полярные группы $-\text{COOH}$ и имеет $\rho_1 = (1.16 \pm 0.05)\rho_w$ и толщину $L_1 = z_1 - z_0 = 15 \pm 2 \text{ \AA}$ ($\rho_w = 0.333 e^-/\text{\AA}^3$ – электронная концентрация в воде при нормальных условиях). Если при подгонке фиксировать ширину этого слоя $L_1 < 10 \text{ \AA}$, то ее качество при высоких значениях q_z сильно ухудшается. Второй слой толщиной

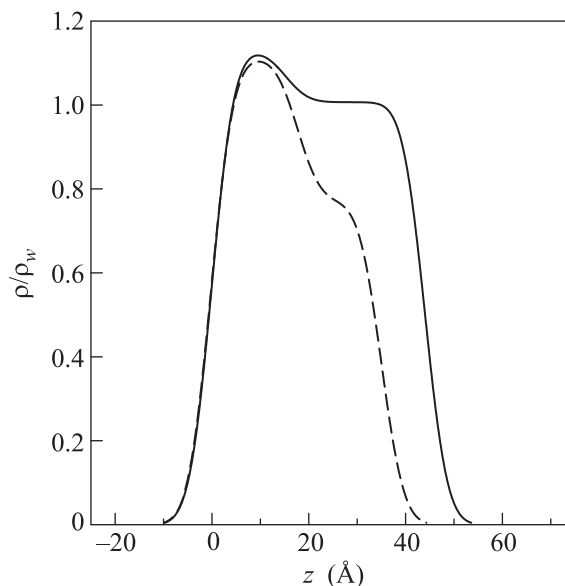


Рис. 6. Модельные профили электронной концентрации для монослоя триаконтановой кислоты, нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях ($\rho_w = 0.333 e^-/\text{\AA}^3$): сплошная линия – двухслойная модель низкотемпературной фазы монослоя ($T = 293.4 \text{ K}$); штриховая линия – двухслойная модель высокотемпературной фазы монослоя ($T = 317.9 \text{ K}$)

$L_2 = z_2 - z_1 = 29 \pm 2 \text{ \AA}$ образован углеводородными цепями с концентрацией $\rho_2 = (1.01 \pm 0.02)\rho_w$. Подгоночное значение параметра σ_0 варьируется от 3.6 до 4.5 \AA , что в пределах ошибок совпадает с расчетным σ_{cw} . Общая толщина монослоя, $42 \pm 3 \text{ \AA}$, также в пределах ошибок совпадает с расчетной полной длиной ($40.8 \text{ \AA} = 29 \cdot 1.27 \text{ \AA}(\text{C-C}) + 1.5 \text{ \AA}(\text{CH}_3) + 2.5 \text{ \AA}(-\text{COOH})$) молекулы $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$ (содержит 256 электронов). Таким образом, в данной фазе монослоя все молекулы вытянуты вдоль нормали к поверхности, а площадь, приходящаяся на одну молекулу кислоты- C_{30} , $A = 256/(\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2) = 17 \pm 1 \text{ \AA}^2$. Эта величина соответствует самой плотной кристаллической фазе предельных углеводов [19].

В высокотемпературной фазе у гидрофильного слоя $\rho_1 = (1.12 \pm 0.02)\rho_w$, а толщина $L_1 = 18 \pm 2 \text{ \AA}$. Электронная концентрация во втором слое толщиной $L_2 = 18 \pm 2 \text{ \AA}$ составляет $\rho_2 = (0.77 \pm 0.02)\rho_w$. Подгоночное значение $\sigma_0 = 4.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$ в пределах ошибок совпадает со значением $\sigma_{cw} \approx 3.6 \text{ \AA}$, рассчитанным с учетом данных для $\gamma(T)$. Для высокотемпературной фазы величина $A = 23 \pm 1 \text{ \AA}^2$ соответствует высокомолекулярной углеводородной жидкости [19].

Монотонная по температуре зависимость $R(T)$ при фиксированном q_z (см. рис. 7) указывает на неко-

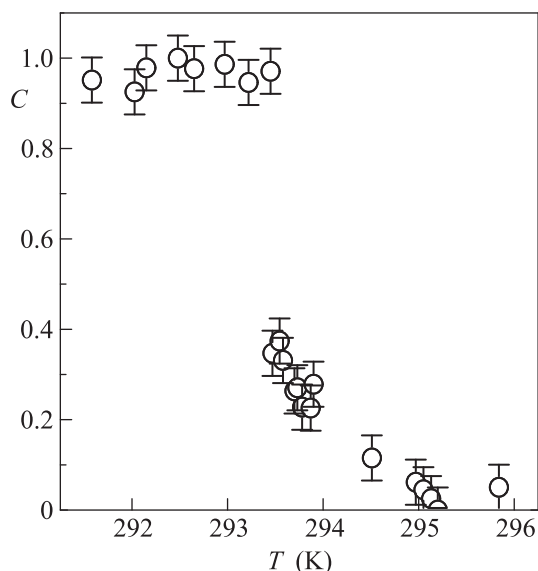


Рис. 7. Температурная зависимость покрытия поверхности доменами низкотемпературной фазы C . Точки получены из данных рис. 5 и (2), где R_1 и R_2 – величины коэффициента отражения при $T \approx 292$ и 295 К соответственно

герентное отражение от внутриплоскостной структуры межфазной границы. Так как согласно нашим данным относительный вклад в отраженную мощность диффузного рассеяния на межфазной границе мал ($\sim 10^{-3}$), в первом приближении R можно представить в виде линейной функции покрытия поверхности $C(T)$ доменами низкотемпературной фазы кислоты- C_{30} [20]:

$$R \approx C(T)R_1 + [1 - C(T)]R_2, \quad (2)$$

где R_1 и R_2 – значения R для низкотемпературной ($C(T) = 1$) и высокотемпературной ($C(T) = 0$) фаз соответственно. Кружками на рис. 7 представлена пересчитанная зависимость для $C(T) \approx (R - R_2)/(R_1 - R_2)$ при $q_z = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$. Из нее следует, что фазовый переход в монослое при $T_c \approx 293.5$ К является резким: поверхность перестраивается в температурном интервале ≤ 0.5 К. Небольшое отличие (~ 2 К) в значении T_c для этого образца от температуры точки излома $\gamma(T)$ на рис. 2 связано как с неопределенностью при ее определении, так и с небольшим отличием в объемной концентрации s у образцов.

Анализ экспериментальных результатов указывает на две важные особенности критического поведения кристаллического монослоя триакоктановой кислоты на межфазной границе. Во-первых, с повышением температуры в нем происходит фазовый

переход, связанный с его плавлением. Такое поведение отличается от критического поведения монослоев высокомолекулярных предельных и фторуглеродных спиртов на этой же границе, в которых с повышением температуры происходят фазовые переходы испарения и сублимации монослоев соответственно [6]. Во-вторых, согласно нашим данным интегральная электронная концентрация монослоя в T_c скачкообразно уменьшается на $\Delta A/A \approx 30\%$. Это кардинально отличается от критического поведения монослоев высокомолекулярных спиртов на границе н-гексан–вода, в которых фазовые переходы происходят в некотором температурном интервале, а также от кристаллизации монослоев катионных поверхностно-активных веществ СТАВ и СТАВ, в которых наблюдаются две критические температуры [7].

Таким образом, представленная совокупность данных иллюстрирует фазовый переход твердое тело–жидкость в гиббсовском монослое на межфазной границе н-гексан–вода. С повышением температуры в узкой окрестности T_c значительная доля адсорбированных молекул кислоты- C_{30} покидает межфазную границу и растворяется в объеме н-гексана. При этом на $\approx 15\%$ уменьшается толщина монослоя $L_1 + L_2$ и на $\approx 30\%$ увеличивается A .

Автор благодарен М.Л. Шлосману и В.И. Марченко за полезные обсуждения результатов экспериментов. Синхротрон NSLS использовался при поддержке Департамента энергетики США по контракту # DE-AC02-98CH10886. Станция X19C финансировалась из фондов ChemMatCARS, Университета Чикаго, Университета Иллинойса в Чикаго и Университета Стони Брук.

1. J. C. Earnshaw and C. J. Hughes, Phys. Rev. A **46**, R4494 (1992).
2. X. Z. Wu, E. B. Sirota, S. K. Sinha, B. M. Ocko, and M. Deutsch, Phys. Rev. Lett. **70**, 958 (1993).
3. J. T. Davies and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, N.Y. (1963).
4. D. M. Mitrinovic, A. M. Tikhonov, M. Li, Z. Huang, and M. L. Schlossman, Phys. Rev. Lett. **85**, 582 (2000).
5. Q. Lei and C. D. Bain, Phys. Rev. Lett. **92**, 176103 (2004).
6. M. L. Schlossman and A. M. Tikhonov, Ann. Rev. Phys. Chem. **59**, 153 (2008).
7. L. Tamam, D. Pontoni, Z. Sapir, Sh. Yefet, E. Sloutskin, B. M. Ocko, H. Reichert, and M. Deutsch, PNAS **108**, 5522 (2011).
8. A. M. Tikhonov, H. Patel, S. Garde, and M. L. Schlossman, J. Phys. Chem. B **110**, 19093 (2006).

9. D. M. Mitrinovic, Z. J. Zhang, S. M. Williams, Z. Q. Huang, and M. L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B* **103**, 1779 (1999).
10. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd ed., John Wiley & Sons, N.Y. (1976).
11. T. Takiue, A. Yanata, N. Ikeda, K. Motomura, and M. Aratono, *J. Phys. Chem.* **100**, 13743 (1996).
12. M. L. Schlossman, M. Li, D. M. Mitrinovic, and A. M. Tikhonov, *High Performance Polymers* **12**, 551 (2000).
13. M. L. Schlossman, D. Synal, Y. Guan, M. Meron, G. Shea-McCarthy, Z. Huang, A. Acero, S. M. Williams, S. A. Rice, and P. J. Viccaro, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 4372 (1997).
14. F. P. Buff, R. A. Lovett, and F. H. Stillinger, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 621 (1965).
15. A. M. Tikhonov, *J. Phys. Chem. C* **111**, 930 (2007).
16. M. P. Gelfand and M. E. Fisher, *Physica (Amsterdam)* **166A**, 1 (1990).
17. P. S. Pershan and M. L. Schlossman, *Liquid Surfaces and Interfaces: Synchrotron X-ray Methods*, Cambridge University Press (2012).
18. J. Daillant, L. Bosio, B. Harzallah, and J. J. Benattar, *J. Phys. II* **1**, 149 (1991).
19. D. M. Small, *The Physical Chemistry of Lipids*, Plenum Press, N.Y. (1986).
20. A. M. Tikhonov, S. V. Pingali, and M. L. Schlossman, *J. Chem. Phys.* **120**, 11822 (2004).