Письма в ЖЭТФ, том 108, вып. 2, с. 93 – 96

О диффузной структуре межфазной границы толуол–вода

А. М. Тихонов[1)]

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

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 4 июня 2018 г.

Методом рентгеновской рефлектометрии с использованием синхротронного излучения исследован профиль электронной концентрации вдоль нормали к межфазной границе ароматический углеводород толуол–вода. Согласно экспериментальным данным при нормальных условиях ширина границы составляет 5.7 ± 0.2 Å и существенно превышает расчетное значение 3.9 ± 0.1 Å, которое предсказывает теория капиллярных волн исходя из величины межфазного натяжения 36.0 ± 0.1 мН/м. Наблюдаемое уширение межфазной границы, по нашему мнению, вызвано ее собственной диффузной приповерхностной структурой шириной не менее 4 Å, которая того же порядка величины, что ранее обсуждалась для границ высокомолекулярный предельный углеводород–вода и 1,2-дихлорэтан–вода.

DOI: 10.1134/S0370274X18140047

В литературе широко обсуждаются два случая поперечного строения межфазной границы (интерфейса) масло–вода, которые подразумевают принципиально разное ее молекулярное устройство, влияющее, например, на скорости межфазного ионного обмена или протекания химических реакций [1–4]. Это либо интерфейс с молекулярно-четкой структурой, ширина которого определяется только шероховатостью, обусловленной капиллярными волнами, либо граница с диффузной структурой, на которой происходит перемешивание фаз на молекулярном уровне в слое толщиной до нескольких молекулярных размеров.

В этой работе мы впервые представляем данные измерения коэффициента отражения от границы между водой и ароматическим углеводородом толуол (C_7H_8), которая рассматривается в качестве модельной при изучении, например, адсорбции асфальтенов [5]. Установленное нами значение межфазной ширины при нормальных условиях существенно отличается от предсказания теории капиллярных волн, которое однозначно определено величиной межфазного натяжения γ и температурой T. По нашему мнению, наблюдаемое размытие интерфейса объясняется наличием у него некоторой собственной приповерхностной структуры, например, области перемешивания фаз шириной ≥ 4 Å.

Образец плоской границы толуол–вода, которая ориентируется силой гравитации, изучался в термостатированной ячейке ($T \approx 298$ K) из нержавеющей стали с рентгенопрозрачными окнами из полиэтиленгликольтерефталата по методике, описанной в [6]. Ароматический углеводород толуол (C_7H_8, плотность ≈ 0.86 г/см^3 при 298 K, температура кипения $T_b \approx 384$ K) приобретался у Sigma-Aldrich и подвергался очистке путем многократной фильтрации в хроматографической колонке [7]. При нормальных условиях толуол и вода практически не смешиваются.

Поверхностное натяжение чистой межфазной границы γ измерялось методом Вильгельми непосредственно в экспериментальной ячейке и составляло $\gamma = 36.0 \pm 0.1$ мН/м, что хорошо согласуется с литературными данными [8–10]. В качестве нижней объемной фазы использовалась деионизированная вода с pH ≈ 7 (Barnstead, NanoPureUV) объемом ~ 100 мл. Верхней объемной фазой служили ~ 50 мл толуола. Перед измерениями коэффициента отражения R образец подвергался “отжигу” и приводился в равновесие в течении нескольких часов [11].

Поперечное строение межфазной границы толуол–вода было исследовано методом рентгеновской рефлектометрии на станции X19C синхротрона NSLS, конструкция которой позволяет изучать как поверхности твердых тел и жидкостей, так и скрытых границ жидкость–жидкость [12–16]. 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). Ранее, используя возможности станции, нами были изучены фазовые переходы в адсорбционных слоях жирных спиртов и кислот на меж-

[1)]e-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru

фазной границе предельный углеводород–вода [11, 17].

Рисунок 1 иллюстрирует кинематику поверхностного рассеяния на межфазной границе, где α – угол

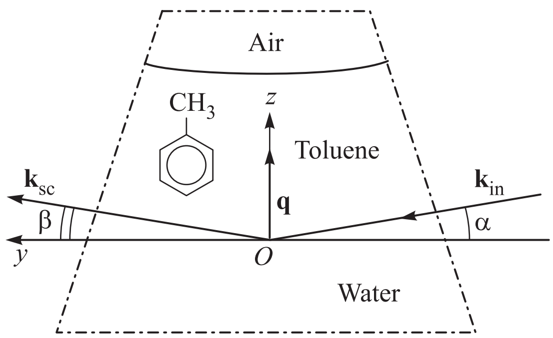

Рис. 1. Кинематика рентгеновского поверхностного рассеяния на границе толуол–вода. В эксперименте рефлектометрии $\alpha = \beta$

скольжения, а β – угол между плоскостью межфазной границы и направлением на детектор в плоскости падения yz. В эксперименте рефлектометрии ($\alpha = \beta$) рентгеновские лучи проходят сквозь масляную фазу и отражаются от приповерхностной структуры на межфазной границе. Если $\mathbf{k}_{\mathrm{in}}$, $\mathbf{k}_{\mathrm{sc}}$ – волновые вектора падающего и рассеянного луча в направлении точки наблюдения, соответственно, то вектор рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\mathrm{in}} - \mathbf{k}_{\mathrm{sc}}$ в этом случае направлен строго по нормали к поверхности вдоль оси Oz, т.е. в направлении, противоположном силе гравитации. Измерение коэффициента отражения R, как функции $q_z = (4\pi/\lambda)\sin\alpha$, позволяет зондировать поперечную структуру межфазной границы. При геометрических размерах падающего луча (>5 мкм в вертикальной плоскости и ~ 2 мм в горизонтальной) в эксперименте происходит усреднение значений $R(q_z)$ по макроскопически большой площади $\sim 0.5\,\text{см}^2$.

При нормальных условиях электронная концентрация в воде $\rho_w \approx 0.333\ e^-/\text{Å}^3$ (e^- – заряд электрона), а в толуоле $\rho_t \approx 0.86\rho_w$. При углах скольжения меньше $\alpha_c \approx \lambda\sqrt{r_e(\rho_w - \rho_t)/\pi} \approx 6\cdot 10^{-4}$ рад (где $r_e = 2.814\cdot 10^{-5}$ Å – классический радиус электрона) падающий луч испытывает полное внешнее отражение $R \approx 1$. Отметим, что $\alpha_c \approx 0.03$ град примерно в 1.5 раза меньше, чем для изученных нами ранее границ н-гексан–вода [18, 19].

Экспериментальная зависимость коэффициента отражения R от q_z для границы толуол–вода представлена кружками на рис. 2. По этим данным нами восстановлено распределение электронной концентрации $\rho(z)$ вдоль нормали к поверхности, используя стандартную однопараметрическую модель на основе функции ошибок [20–22].

$$\langle\rho(z)\rangle = \frac{1}{2}(\rho_w + \rho_t) + \frac{1}{2}(\rho_w - \rho_t)\operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sigma\sqrt{2}}\right),$$
$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \exp(-y^2)dy, \tag{1}$$

где σ – среднеквадратичное отклонение положения границы от номинального значения $z = 0$.

В рамках гибридной модели

$$\sigma^2 = \sigma_0^2 + \sigma_{cw}^2, \tag{2}$$

где σ_0 – собственная ширина некапиллярноволновой природы. Оценка значения величины интегральной характеристики спектра капиллярных волн для изотропной поверхности жидкости или "капиллярной ширины" σ_{cw}^2 определяется диапазоном поверхностных пространственных частот, перекрываемом в эксперименте [23–25]

$$\sigma_{cw}^2 = \frac{k_B T}{2\pi\gamma}\ln\left(\frac{Q_{\max}}{Q_{\min}}\right), \tag{3}$$

где $Q_{\max} = 2\pi/a$ – коротковолновый предел спектра ($a \approx 10$ Å – по порядку величины межмолекулярное расстояние), а $Q_{\min} = q_z^{\max}\Delta\beta/2$ – длинноволновый предел. $\Delta\beta \approx 4\cdot 10^{-4}$ рад – угловое разрешение детектора в эксперименте, а $q_z^{\max} \approx 0.25\ \text{Å}^{-1}$. Следовательно, для границы толуол–вода, в условиях данного эксперимента, оценка (3) дает $\sigma_{cw} = 3.9 \pm 0.1$ Å.

В первом борновском приближении искаженных волн коэффициент отражения имеет следующий вид [26, 27]:

$$R(q_z) = R_F(q_z)\exp\left(-\sigma^2 q_z\sqrt{q_z^2 - q_c^2}\right), \tag{4}$$

где функция Френеля

$$R_F(q_z) = \left(\frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2}}\right)^2, \tag{5}$$

а $q_c = (4\pi/\lambda)\sin\alpha_c$.

На рисунке 2 сплошная линия – однопараметрическая модель (1) с подгоночным параметром $\sigma = 5.7 \pm 0.2$ Å в (4), штриховая линия – функция Френеля (5), а пунктир – расчет по (4) при $\sigma = \sigma_{cw}$.

Таким образом, согласно экспериментальным данным профиль электронной плотности (1) для границы толуол–вода имеет ширину $\sigma = 5.7 \pm 0.2$ Å и существенно превышает величину $\sigma_{cw} = 3.9 \pm 0.1$ Å, рассчитанную в рамках теории капиллярных волн

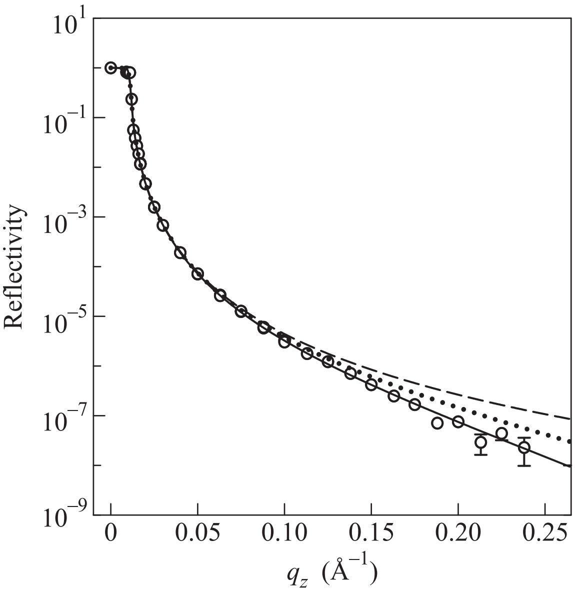

Рис. 2. Рентгеновский коэффициент отражения R как функция q_z для границы толуол–вода. Штриховая линия–функция Френеля (5); пунктир – расчет по (4) при $\sigma = \sigma_{cw}$, а сплошная линия – однопараметрическая модель (1) с подгоночным параметром $\sigma = 5.7 \pm 0.2$ Å

для измеренного значения межфазного натяжения 36.0 ± 0.1 мН/м. Этот новый и достаточно неожиданный результат эксперимента свидетельствует о наличии у границы собственной структуры шириной не менее $\sigma_0 = \sqrt{\sigma^2 - \sigma_{cw}^2} \approx 4.2$ Å, т.е. не менее радиуса бензольного кольца молекулы толуола (~ 4 Å).

Ранее, данные рефлектометрии границ н-гексан–вода, нитробензол–вода, 2-гептанон–вода показали отсутствие диффузного слоя в приповерхностной структуре [28–30]. Однако исследование ряда границ раздела предельный углеводород н-алкан–вода и кремнеземный гидрозоль–воздух продемонстрировало, что их межфазная ширина может быть описана только с учетом совместного вклада как от капиллярных волн, так и от собственной структуры [3, 31]. В первом случае ширина собственной структуры σ_0 определяется двумя физически значимыми параметрами системы, а именно, радиус инерции молекулы углеводорода и объемной корреляционной длиной [32, 33]. Последняя, например, задает ширину границы н-докозан–вода [6]. В рассматриваем нами случае наблюдаемая ширина диффузной области перемешивания фаз (≥ 4 Å) того же порядка величины, которая ранее обсуждалась для границ н-гексадекан–вода и 1,2-дихлорэтан–вода [3, 4].

В заключении, данное исследование интерфейса между ароматическим углеводородом и водой, а также предыдущие наши сообщения о фазовых превращениях на границах насыщенный углеводород–вода, демонстрируют новые экспериментальные возможности, предоставляемые методами рентгеновского рассеяния с использованием синхротронного излучения для выяснения сущности процессов, происходящих на межфазных границах в водонефтяных эмульсиях в присутствии примесных поверхностно-активных веществ (асфальтенов, нафтеновых кислот и пр.), которые влияют на эффективность нефтетехнологических процессов [34–36].

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. Теоретическая часть работы выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект # 18-12-00108).

1. I. Benjamin, Science **261**, 1558 (1993).
2. D. J. Henderson and W. Schmickler, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **92**, 3839 (1996).
3. D. M. Mitrinovic, A. M. Tikhonov, M. Li, Z. Huang, and M. L. Schlossman, Phys. Rev. Lett. **85**, 582 (2000).
4. D. S. Walker, M. G. Brown, C. L. McFeari, and G. L. Richmond, J. Phys. Chem. B **108**, 2111 (2004).
5. S. Zarkar, V. Pauchard, U. Farooq, A. Couzis, and S. Banerjee, Langmuir **31**, 4878 (2015).
6. A. M. Tikhonov, D. M. Mitrinovic, M. Li, Z. Huang, and M. L. Schlossman, J. Phys. Chem. B **104**, 6336 (2000).
7. A. Goebel and K. Lunkenheimer, Langmuir **13**, 369 (1997).
8. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 3-rd ed., John Wiley & Sons, N.Y. (1976).
9. L. L. Schramm and L. G. Hepler, Can. J. Chem. **72**, 1915 (1994).
10. J. Saien and S. Akbari, J. Chem. Eng. Data **51**, 1832 (2006).
11. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **104**, 318 (2016).
12. 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).
13. F. A. Akin, I. Jang, M. L. Schlossman, S. B. Sinnott, G. Zajac, E. R. Fuoco, M. B. J. Wijesundara, M. Li, A. M. Tikhonov, S. V. Pingali, A. T. Wroble, and L. Hanley, J. Phys. Chem. B **108**, 9656 (2004).
14. A. M. Tikhonov, J. Phys. Chem. B **110**, 2746 (2006).
15. J. Koo, S. Park, S. Satija, A. M. Tikhonov, J. C. Sokolov, M. H. Rafailovich, and T. Koga, J. Colloid Interface Science **318**, 103 (2008).
16. A. M. Tikhonov, J. Chem. Phys. **130**, 024512 (2009).

17. A.M. Tikhonov and M.L. Schlossman, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 375101 (2007).
18. M.L. Schlossman, M. Li, D.M. Mitrinovic, and A.M. Tikhonov, High Perform. Polymers **12**, 551 (2000).
19. S.V. Pingali, T. Takiue, G. Guangming, A.M. Tikhonov, N. Ikeda, M. Aratono, and M.L. Schlossman, J. Disper. Sci. Technol. **27**, 715 (2006).
20. F. P. Buff, R. A. Lovett, and F. H. Stillinger, Phys. Rev. Lett. **15**, 621 (1965).
21. E. S. Wu and W. W. Webb, Phys. Rev. A **8,** 2065 (1973).
22. J. D. Weeks, J. Chem. Phys. **67**, 3106 (1977).
23. A. Braslau, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, J. Als-Nielsen, and J. Bohr, Phys. Rev. Lett. **54**, 114 (1985).
24. A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko, and J. Als-Nielsen, Phys. Rev. A **38**, 2457 (1988).
25. D. K. Schwartz, M. L. Schlossman, E. H. Kawamoto, G. J. Kellogg, P. S. Pershan, and B. M. Ocko, Phys. Rev. A **41**, 5687 (1990).
26. L. Nevot and P. Croce, Rev. Phys. Appl. **15**, 761 (1980).
27. S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988).
28. D. M. Mitrinovic, Z. Zhang, S. M. Williams, Z. Huang, and M. L. Schlossman, J. Phys. Chem. B **103**, 1779 (1999).
29. G. Luo, S. Malkova, S. V. Pingali, D. G. Schultz, B. Lin, M. Meron, T. J. Graber, J. Gebhardt, P. Vanysek, and M. L. Schlossman, Electrochem. Commun. **7**, 627 (2005).
30. G. Luo, S. Malkova, S.V. Pingali, D.G. Schultz, M. L. Schlossman, P. Vanysek, B. Lin, M. Meron, T. Graber, and J. Gebhardt, Faraday Discuss. **129**, 23 (2005).
31. А.М. Тихонов, В.Е. Асадчиков, Ю.О. Волков, Б. С. Рощин, В. Хонкимаки, М. В. Бланко, Письма в ЖЭТФ **107**, 394 (2018).
32. G. Avitabile and A. Tuzi, J. Polymer Sci. **21**, 2379 (1983).
33. E. Eisenriegler, J. Chem. Phys. **79**, 1052 (1983).
34. M. L. Schlossman and A. M. Tikhonov, Ann. Rev. Phys. Chem. **59**, 153 (2008).
35. K. Akbarzadeh, A. Hammami, A. Kharrat, D. Zhan, S. Allenson, J. Creek, S. Kabir, A. J. Jamaluddin, A. G. Marshall, R. P. Rodgers, O. C. Mullins, and T. Solbakken, Oilfield Rev. **19**(2), 22 (2007).
36. O. C. Mullins, Annu. Rev. Anal. Chem. **4**, 393 (2011).