

# РЕНТГЕНОВСКАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ АДсорбЦИОННОЙ ПЛЕНКИ ОктаДЕКАНАМИДА НА ГРАНИЦЕ ТОЛУОЛ–ВОДА

*А. М. Тихонов<sup>a,b\*</sup>, Ю. О. Волков<sup>b,c\*\*</sup>*

<sup>a</sup> *Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук  
119334, Москва, Россия*

<sup>b</sup> *Институт физики твердого тела Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

<sup>c</sup> *Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук  
119333, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 30 мая 2019 г.,  
после переработки 30 мая 2019 г.  
Принята к публикации 31 мая 2019 г.

Методом рентгеновской рефлектометрии с использованием синхротронного излучения с энергией фотонов 15 кэВ изучена структура адсорбционной пленки октадеканамида на планарной межфазной границе толуол–вода. С помощью модельно-независимого подхода по экспериментальным данным восстановлены профили электронной концентрации (поляризуемости), согласно которым структура интерфейса определяется уровнем  $pH$  в водной субфазе. При высоком  $pH \approx 11$  адсорбционная пленка представляет собой кристаллический монослой октадеканамида толщиной около  $26 \text{ \AA}$ , в котором алифатические хвосты сурфактанта вытянуты вдоль нормали к поверхности. При низких  $pH \approx 2$  толщина приповерхностной структуры, которая состоит из кристаллического монослоя непосредственно на границе толуол–вода и толстого слоя осажденных мицелл октадеканамида, достигает около  $500 \text{ \AA}$ . Конденсация мицелл неионогенного поверхностно-активного вещества, при которой происходит значительное увеличение его поверхностной концентрации, вызвана, по нашему мнению, изменением направления поляризации при понижении уровня  $pH$  в электрическом двойном слое на границе между водной субфазой и монослоем октадеканамида. Форма восстановленных профилей электронной концентрации также указывает на существование плоскости наименьшего сближения мицелл сурфактанта с межфазной границей на расстоянии около  $70 \text{ \AA}$  от нее.

DOI: 10.1134/S0044451019090062

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное определение структуры переходного слоя на границе раздела двух конденсированных фаз, в частности, неполярного органического растворителя (масла) и воды, является одной из важнейших проблем в области поверхностных явлений. Растворимую адсорбционную пленку дифильного вещества (сурфактанта) на этой поверхности можно рассматривать, как двумерную термодинамическую систему, в которой могут наблюдаться, например, разнообразные баротропные, лиатропные

и термотропные фазовые переходы между поверхностными мезофазами [1–3]. Свойства схожих по структуре эпитропных жидкокристаллических слоев на практике определяют вязкостные параметры моторных масел в триаде трения [4, 5]. Использование синхротронного излучения в жесткой части рентгеновского диапазона длин волн для исследования структуры скрытых границ методами рефлектометрии и диффузного рассеяния дает принципиально новые экспериментальные возможности для выяснения сущности этих и многих других явлений в приповерхностных слоях [6–13].

Ранее сообщалось о наблюдении переходов к многослойной адсорбции в двухкомпонентных адсорбционных пленках фтор-алканолов и в однокомпонентных пленках триаконтанола и триакон-

\* E-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru

\*\* E-mail: neko.crys@gmail.com



Рис. 1. Структура адсорбционной пленки на межфазной границе масло–вода,  $z_1$  — толщина монослоя Гиббса,  $z'$  — положение плоскости наименьшего сближения мицелл с межфазной границей и  $z_2$  — диффузная граница слоя конденсированных мицелл с объемом неполярного растворителя

тановой кислоты на границе *n*-гексан–вода [13–15]. Недавно мы показали, что с понижением температуры  $T$  за двумерным переходом конденсации, например, триакоктанола из газовой фазы в жидкий монослой Гиббса толщиной  $z_1 \approx 27 \text{ \AA}$  на межфазной границе *n*-гексадекан–вода следует переход к его многослойной адсорбции, которую мы связываем с возрастанием концентрации мицелл в приповерхностном слое толщиной  $z_2 \sim 200 \text{ \AA}$  [16] (см. рис. 1). Получение структурной информации по данным этих и других экспериментов основано на расчетах коэффициента отражения для модельных поверхностных структур с привлечением известной информации, например, о геометрических размерах и структуре молекул, величине межфазного натяжения и пр.

В данной работе проведен анализ экспериментальных данных для межфазной границы с привлечением модельно-независимого подхода, который не требует каких-либо априорных предположений о поперечной структуре поверхности [17]. По экспериментальным данным рентгеновской рефлектометрии изучена структура адсорбционной пленки октадеканамида на планарной межфазной границе толуол–вода в зависимости от состава водной субфазы (уровня  $pH$  в ней). Обнаружено, что при низком уровне  $pH$  (не более 7) происходит значительное (в несколько раз) увеличение приповерхностной концентрации и толщины адсорбционной пленки амфифильного вещества, которое мы связываем с конденсацией его мицелл, вызванной электростатическим взаимодействием последних с межфазной границей. Применение нового подхода позволило нам, например, установить существование и определить положение плоскости наименьшего сближения мицелл сурфактанта с межфазной границей (см. рис. 1).

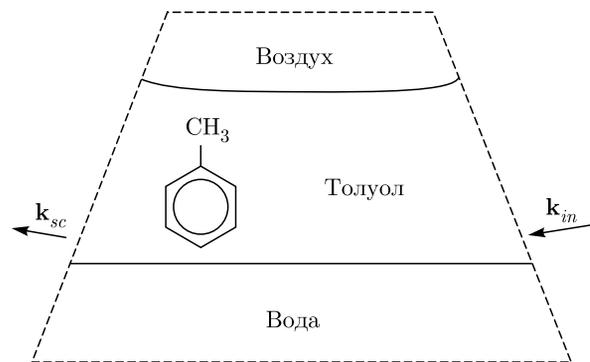


Рис. 2. Схема экспериментальной ячейки

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Ранее нами экспериментальным путем установлено, что минимально-приемлемая толщина углеводородной фазы в экспериментальной ячейке при исследовании интерфейса масло–вода составляет около 75 мм [18] (см. рис. 2). Для нормально падающих фотонов, например, с энергией 8 кэВ коэффициент пропускания через такой слой углеводорода составляет около  $10^{-11}$ . В прямом пучке с входной интенсивностью порядка  $10^7$  фотон/с (рентгеновская широкофокусная трубка с медным анодом) на выходе из образца получаем  $10^{-3}$  фотон/с, что на 2–3 порядка ниже уровня собственного шума хорошего рентгеновского детектора. Для более жестких, например, 15 кэВ-ых фотонов коэффициент пропускания возрастает примерно до  $10^{-2}$ . Однако на практике для корректного измерения коэффициента отражения от межфазной границы используется зондирующий луч с вертикальной шириной менее 10 мкм и угловой расходимостью менее  $10^{-5}$  рад. Подготовка луча с такими параметрами неизбежно приводит к значительному падению его интенсивности. По этим причинам лабораторные источники для целей рентгеноструктурных исследований скрытых планарных межфазных границ, ввиду своей малой яркости, малопривлекательны по сравнению с синхротронными источниками жесткого излучения [19].

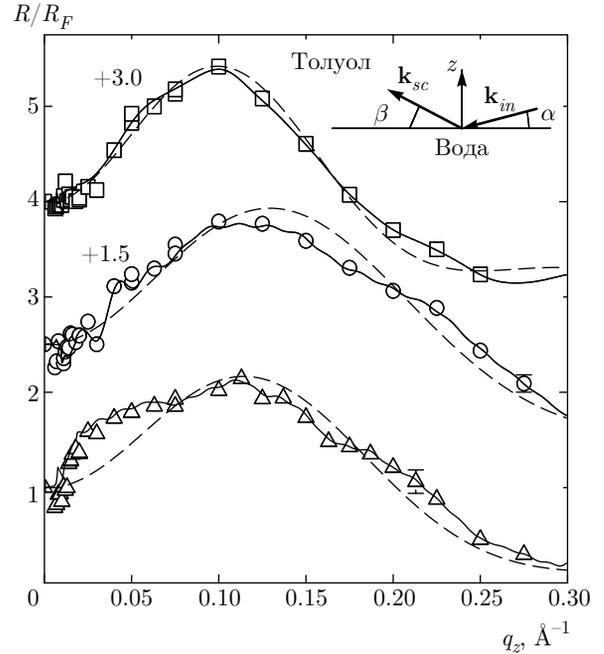
Образцы плоской межфазной границы толуол–вода, которая ориентируется силой гравитации, изучались при нормальных условиях в термостатированной ячейке из нержавеющей стали по методике, описанной в работе [20]. Рентгенопрозрачные окна ячейки изготавливаются из полиэстера, а геометрические размеры поверхности раздела объемных фаз в ней составляют 75 мм × 150 мм соответственно вдоль и поперек луча.

Все химические компоненты для эксперимента приобретались в компании Sigma-Aldrich. В качестве неионогенного сурфактанта использовался октадеканамид  $C_{18}H_{37}NO$ , который хорошо растворяется в ароматическом углеводороде и не растворяется в воде. Расчетная длина этой линейной цепной молекулы  $L \approx 26 \text{ \AA} (= 17 \times 1.27 \text{ \AA} (C-C) + 1.5 \text{ \AA} (-CH_3) + 2.5 \text{ \AA} (-CONH_2))$  [21].

Толуол ( $C_7H_8$ , плотность  $\approx 0.86 \text{ г/см}^3$  при  $T = 298 \text{ К}$ , температура кипения  $T_b \approx 384 \text{ К}$ ) подвергался очистке в хроматографической колонке [22]. Верхней масляной фазой служили около 75 мл раствора октадеканамида в толуоле с объемной концентрацией примерно 5 ммоль/л. В качестве нижней водной объемной фазы использовались деионизированная вода  $pH \approx 7$  (Barnstead, NanoPureUV), раствор серной кислоты ( $pH \approx 2$ ) и раствор NaOH ( $pH \approx 11$ ) в ней объемом около 100 мл. Перед использованием жидкости подвергались дегазации в ультразвуковой ванне. Затем при измерениях коэффициента отражения  $R$  образец подвергался «отжигу»: температура жидкостей в ячейке повышалась примерно на 30 К выше комнатной и далее, при аккуратном механическом перемешивании нижней фазы образец приводился в равновесие при  $T = 298 \text{ К}$  в течение нескольких часов [13].

Величина межфазного натяжения  $\gamma$  измерялась методом Вильгельми непосредственно в экспериментальной ячейке [23]. Для этого использовалась пластинка из хроматографической бумаги (Whatman) размерами около  $10 \times 5 \text{ мм}^2$ , которая крепилась к платиновой проволоке (около 0.25 мм в диаметре), проходящей сквозь отверстия в верхней крышке термостата и крышке люка ячейки диаметром около 2 мм. При этом последние заменялись на составные из двух частей крышки, что, естественно, приводило к нарушению герметичности ячейки при измерениях натяжения. Изменение веса  $\Delta F$  пластинки при ее отрыве от границы толуол–вода, которое фиксировалось электровесами NIMA PS-2, определяет величину межфазного натяжения  $\gamma \approx \Delta F/2L$ . После отрыва от границы пластинка остается полностью погруженной в углеводородной фазе. При  $T = 298 \text{ К}$  для всех изученных образцов значение  $\gamma$  лежит в интервале 23–24 мН/м, что примерно на треть ниже величины натяжения  $36.0 \pm 0.1 \text{ мН/м}$  у интерфейса толуол–вода между чистыми жидкостями [24, 25].

Поперечное строение межфазной границы толуол–вода было исследовано методом рефлектометрии на станции X19C синхротрона NSLS [26]. В экспериментах использовался сфокусированный монохроматический луч фотонов с интенсивностью порядка



**Рис. 3.** Нормированный коэффициент отражения  $R/R_F$  как функция  $q_z$  для межфазных границ с адсорбционной пленкой октадеканамида: треугольники соответствуют границе при  $pH \approx 2$ , а кружки —  $pH \approx 7$ , и квадраты —  $pH \approx 11$ . Сплошными линиями показан модельно-независимый расчет, а штриховыми — модельный. Числа у кривых указывают их смещение вдоль оси ординат для лучшей наглядности представления результатов. Вставка: кинематика рентгеновского поверхностного рассеяния на планарной межфазной границе толуол–вода. В эксперименте рефлектометрии  $\alpha = \beta$

$10^{11} \text{ ф/с}$  и энергией  $E = 15 \text{ кэВ}$  ( $\lambda = 0.825 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ). Конструкция станции позволяет изучать как поверхности твердых тел, так и жидкостей [27–29]. Например, с помощью этой установки нами ранее был изучен переход плавления на границе толуол–вода в адсорбированном монослое октадекановой кислоты [30].

При зеркальном отражении вектор рассеяния  $\mathbf{q}$  имеет только одну ненулевую компоненту  $q_z = (4\pi/\lambda) \sin \alpha$  вдоль нормали к поверхности (см. вставку на рис. 3). При углах скольжения  $\alpha$  меньше критической величины  $\alpha_c \approx \lambda \sqrt{r_e \Delta \rho / \pi}$  (где  $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$  — классический радиус электрона, а  $\Delta \rho = \rho_w - \rho_t$ ) падающий луч испытывает полное внешнее отражение и  $R \approx 1$ . При нормальных условиях электронная концентрация в воде  $\rho_w \approx 0.333 e^- / \text{ \AA}^3$  ( $e^-$  — заряд электрона), а в толуоле  $\rho_t \approx 0.85 \rho_w$  ( $\Delta \rho \approx 0.15 \rho_w$ ). Таким образом, для границы толуол–вода  $\alpha_c \approx 0.03^\circ$ .

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости коэффициента отражения  $R$  от  $q_z$ , которые для наглядности нормированы на функцию Френеля

$$R_F(q_z) \approx (q_z - [q_z^2 - q_c^2]^{1/2})^2 / (q_z + [q_z^2 - q_c^2]^{1/2})^2,$$

где  $q_c = (4\pi/\lambda) \sin \alpha_c \approx 0.0085 \text{ \AA}^{-1}$ . Треугольники соответствуют значениям  $R(q_z)/R_F(q_z)$  при уровне  $pH \approx 2$ , кружки —  $pH \approx 7$ , а квадраты —  $pH \approx 11$ . Эти данные демонстрируют достаточно сильную зависимость структуры интерфейса от уровня  $pH$  в водной субфазе.

### 3. ТЕОРИЯ

По экспериментальным данным  $R(q_z)$  в интервале примерно от 1 до  $10^{-9}$  нами восстановлены распределения электронной концентрации  $\rho(z)$  вдоль нормали к поверхности с применением двух принципиально различных подходов: один — в предположении о монослойной структуре адсорбционной пленки, второй — без каких-либо предположений о поперечной структуре поверхности. В первом случае использовалась качественная однослойная модель на основе функции ошибок, описывающей температурно-активированные флуктуации межфазной границы — капиллярные волны [31–34]. В первом борновском приближении искаженных волн (Distorted wave Born approximation DWBA) коэффициент отражения  $R(q_z)$  для границы толуол–вода с монослоем Гиббса имеет следующий вид [35, 36]:

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} \approx \frac{\exp(-\sigma^2 q_z q_z^t)}{\Delta \rho^2} \times \left| \rho_1 - \rho_w + (\rho_t - \rho_1) \exp\left(i z_1 \sqrt{q_z q_z^t}\right) \right|^2, \quad (1)$$

где  $q_z^t = \sqrt{q_z^2 - q_c^2}$ , а  $\rho_1$  — электронная концентрация в монослое октадеканамида. Положение границы монослой–вода при  $z_0 = 0$ , а  $z_1$  — толщина монослоя Гиббса (см. рис. 1),  $\sigma$  — среднеквадратичное отклонение положения границ от их номинальных значений  $z_0$  и  $z_1$ . При расчетах мы фиксировали значение параметра  $\sigma^2$  для границ монослоя равным значению квадрата «капиллярной ширины»

$$\sigma^2 = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \frac{Q_{max}}{Q_{min}},$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана, коротковолновый предел в спектре капиллярных волн  $Q_{max} = 2\pi/a$  ( $a \approx 10 \text{ \AA}$  — по порядку величины межмолекулярное расстояние), а длинноволновый предел флуктуаций поверхности задействованных в эксперименте

$Q_{min} = q_z^{max} \Delta\beta$  (где  $q_z^{max} \approx 0.275 \text{ \AA}^{-1}$ , а угловое разрешение детектора  $\Delta\beta \approx 4 \cdot 10^{-4}$  рад) [37]. В условиях данного эксперимента для границы толуол–вода расчетное значение ширины  $\sigma = 4.75 \pm 0.05 \text{ \AA}$ . Такой подход к анализу данных рефлектометрии мы успешно использовали ранее, например, для изучения структур и фазовых переходов в адсорбционных пленках амфифильных веществ на плоской границе предельный углеводород *n*-гексан–вода [38].

Расчеты для модельного монослоя с помощью (1) представлены штриховыми линиями на рис. 2. При  $pH \approx 11$  электронная концентрация в монослое Гиббса на границе толуол–вода составляет  $\rho_1 = 0.350 \pm 0.005 e^- / \text{ \AA}^3$ , а  $z_1 = 26 \pm 1 \text{ \AA}$ . Плотность монослоя  $\rho_1$  соответствует наиболее плотной упаковке углеводородных цепей в кристаллической  $\gamma$ -фазе, а толщина монослоя совпадает в пределах погрешности с длиной молекулы октадеканамида  $L$  [39]. Эти значения подгоночных параметров соответствуют площади на молекулу в монослое  $A = \Gamma / (z_1 \rho_1) = 18 \pm 1 \text{ \AA}^2$ , где  $\Gamma = 160$  — число электронов в молекуле  $C_{18}H_{37}NO$ . Таким образом, монослой можно условно назвать кристаллическим, в котором алифатические хвосты сурфактанта вытянуты вдоль нормали к поверхности.

Для других уровней  $pH$  значение подгоночного параметра  $\rho_1$  примерно такое же, как и при  $pH \approx 11$ , но  $z_1$  заметно меньше  $L$  ( $z_1 = 17\text{--}20 \text{ \AA}$ ). С одной стороны, это могло бы соответствовать твердой гексатической фазе монослоя с большим углом скоса алифатических хвостов (угол их отклонения от нормали  $\theta = \arccos(z_1/L) \approx 40^\circ$ ), по аналогии с фазами лэнгмюровского монослоя октадекановой кислоты на поверхности воды [40, 41]. С другой стороны, интегральная характеристика монослоя — это площадь на молекулу, величина которой  $A = \Gamma / (z_1 \rho_1) \approx 26 \text{ \AA}^2$  соответствует жидкому *n*-октадекану ( $C_{18}H_{38}$ ). Это явное противоречие, очевидно, связано с более сложной, чем монослойная, структурой адсорбционной пленки.

Превышение значений квадрата структурного фактора  $R/R_F$  единицы при малых углах скольжения (см. данные для  $pH \approx 2$ ) в интервале значений  $q_z$  примерно от  $1.5q_c$  до  $5q_c$  указывает на наличие области избыточной электронной плотности адсорбированного вещества вблизи границы раздела по сравнению с плотностью модельного монослоя, которую мы связываем с конденсацией мицелл октадеканамида на границе раздела. Для связи этой особенности в кривых  $R(q_z)$  со структурой интерфейса толуол–вода мы применили модельно-независимый подход, основанный на экстраполяции асимптотиче-

ского поведения коэффициента отражения  $R(q_z)$  в область больших значений  $q_z$  [42]. Ранее мы успешно использовали данный подход к описанию структур фосфолипидных мультислоев на поверхности коллоидного кремнезоля [43, 44] и липидных монослоев на водной подложке [45].

Ключевое преимущество подхода состоит в том, что он не требует никаких априорных предположений о структуре исследуемого объекта, представляя при этом абсолютное распределение поляризуемости среды по глубине  $\delta(z)$  (действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости) и, соответственно, электронной плотности  $\rho(z) \approx \pi\delta(z)/(r_e\lambda)$ . В общем случае распределение  $\delta(z)$  представляется как кусочно-непрерывная функция, содержащая особые точки  $\Delta^{(n)}(z_j)$ , в которых ее  $n$ -я производная меняется скачкообразно; при этом асимптотика спада кривой отражения  $R(q_z \rightarrow \infty) \propto 1/q_z^{(2n+4)}$ .

Процедура дальнейшего анализа детально изложена в работах [17, 42]. Отметим только, что в нашем случае все экспериментальные кривые убывают по закону пропорционально  $1/q_z^6$ , что указывает на присутствие особых точек первого порядка ( $n = 1$ ). Их взаимное расположение может быть определено посредством следующей процедуры модифицированного фурье-анализа:

$$F^1(x) = \frac{64}{k^4(q'' - q')} \times \int_{q'}^{q''} [q^6 R(q) - C] \cos(2qx) dq, \quad (2)$$

$$C = \frac{1}{q'' - q'} \int_{q'}^{q''} q^6 R(q) dq,$$

где интегрирование по  $q = q_z/2$  проводится при различных значениях  $q'$  и  $q''$ . Стабильные экстремумы функции  $F^1(x)$  соответствуют парным расстояниям между особыми точками  $x_{ij}$ , в которых  $F^1(x_{ij}) \sim \Delta_i^1 \Delta_j^1$ .

В качестве примера на рис. 4 показано семейство  $F^1(x)$ , рассчитанное по кривой отражения при  $pH \approx 11$ . Единственный стабильный минимум указывает на единственную пару противоположных по знаку особых точек с расстоянием  $x = 15.6 \text{ \AA}$  между ними, соответствующих границе раздела толуол-монослой Гиббса ( $z_1$  на рис. 1) и максимуму электронной концентрации в окрестности полярных групп  $-\text{CONH}_2$  монослоя октадеканамида. Далее профиль  $\delta(z)$ , заданный численно совокупностью  $M \sim 100$

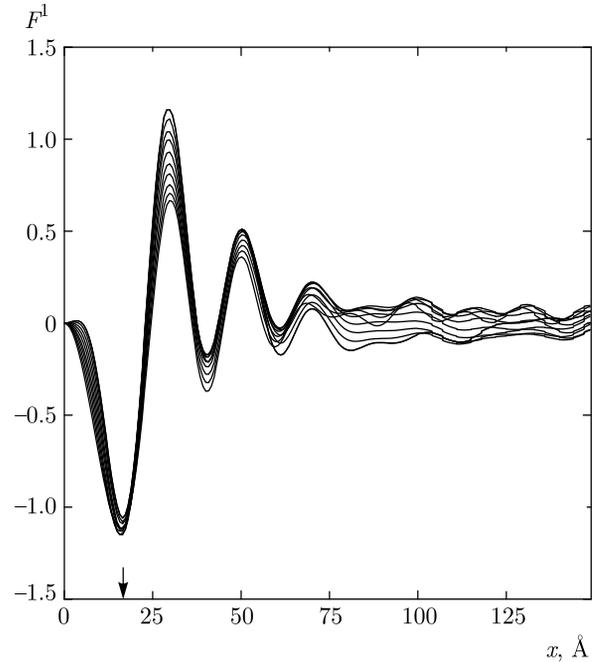


Рис. 4. Расчетные функции  $F^1(x)$  при различных значениях  $q'$ ,  $q''$  для кривой отражения от монослойной адсорбционной пленки октадеканамида на границе толуол-вода при  $pH \approx 11$ . Стрелкой отмечено положение стабильного минимума при  $x = 15.6 \text{ \AA}$ , соответствующего паре особых точек

тонких однородных слоев с фиксированными положениями особых точек  $z_j$ , был реконструирован путем подгонки расчетной угловой зависимости коэффициента отражения  $R_{calc}(q_z, \delta(z))$  к экспериментальным данным  $R(q_z)$  с применением стандартного метода наименьших квадратов. Для обеспечения устойчивости решения в целевую функцию дополнительно был введен регуляризационный член вида

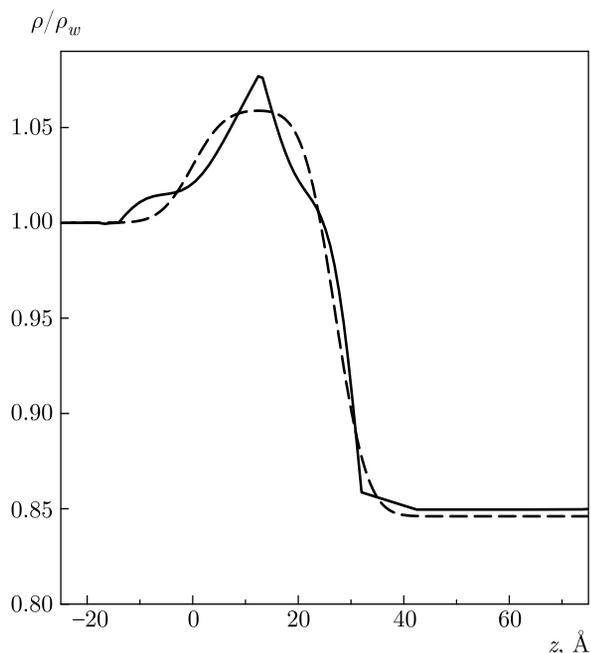
$$\sum_{m \neq j}^M (\delta_{m-1} - \delta_m) \rightarrow \min,$$

определяющий гладкость профиля  $\delta(z_1 \dots z_M)$  в интервалах между особыми точками.

Пренебрежение поглощением в среде при данном подходе накладывает ограничение на толщину реконструируемой структуры  $L^{max} \ll \lambda^2 q_z^{max} / 4\pi\delta(z)$  [17]. Так как для воды на длине волны  $\lambda = 0.825 \text{ \AA}$  значение поляризуемости  $\delta \approx 2 \cdot 10^{-6}$ , в нашем случае допустимая толщина области восстановления  $L^{max} \gg 1000 \text{ \AA}$  вполне достаточна для корректного определения структуры адсорбционного слоя [46].

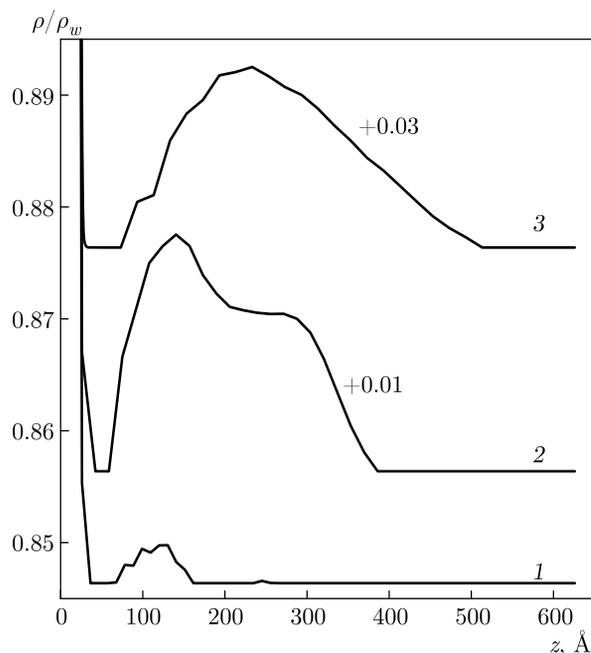
#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 5 непрерывной и штриховой линиями приведены восстановленные с помощью соответст-



**Рис. 5.** Восстановленные профили электронной концентрации  $\rho(z)$  для монослойной адсорбционной пленки октадеканамида на границе толуол–вода при  $pH \approx 11$ , нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях  $\rho_w = 0.333e^-/\text{Å}^3$ : сплошная линия — модельно-независимый расчет, а штриховая линия — модельный расчет по (1). Положение границы между полярной областью молекул в монослое Гиббса и водой выбрано при  $z = 0$

венно модельно-независимого и модельного подходов, профили электронной концентрации  $\rho(z)$  вдоль нормали к межфазной границе толуол–вода при  $pH \approx 11$ . Они соответствуют кристаллической монослойной адсорбционной пленке с  $A = 18 \pm 1 \text{Å}^2$ . На рис. 6 показаны восстановленные в рамках модельно-независимого подхода профили электронной концентрации  $\rho(z)$  для всех систем в более широком диапазоне  $z$ , чем на рис. 5. Он демонстрирует качественное изменение структуры интерфейса с понижением уровня  $pH$  от 11 до 2, которое связано с образованием широкого слоя в интервале  $z$  от  $z' \sim 70 \text{Å}$  до  $z_2 \sim 500 \text{Å}$  (см. рис. 1). При этом с понижением  $pH$  толщина  $z_1$  и площадь на молекулу  $A$  в монослое Гиббса (при  $0 < z < z_1$ ) практически не меняются. Отметим также, что имеется четкая граница между монослоем и широким слоем в виде области при  $z_1 < z' < 70 \text{Å}$  с электронной плотностью около  $\rho_t$ . В то же время, при  $z \sim z_2$  граница слоя конденсированных мицелл с объемом ароматического растворителя носит скорее диффузный характер, чем резкий.



**Рис. 6.** Восстановленные профили электронной концентрации  $\rho(z)$  адсорбционной пленки октадеканамида на границе толуол–вода, нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях  $\rho_w = 0.333e^-/\text{Å}^3$ : 1 —  $pH \approx 11$ , 2 —  $pH \approx 7$ , 3 —  $pH \approx 2$ . Для удобства сравнения профиль 2 сдвинут вдоль оси ординат на +0.01, а профиль 3 на +0.03. Положение границы между полярной областью молекул в монослое Гиббса и водой выбрано при  $z = 0$

Интерпретация экспериментов с растворимыми адсорбционными слоями, как правило, проводится в терминах гиббсовской адсорбции [47–50]. Применимость этого подхода ограничена системами с достаточно низкой концентрацией дифильного вещества в неполярном органическом растворителе (истинный раствор). При превышении некоторой критической концентрации амфифила в растворе образуются мицеллы, которые находятся в термодинамическом равновесии как с мономерами, так и с поверхностью [51, 52]. Отметим также, что в гиббсовской триаде «неполярный углеводородный растворитель–сурфактант–водный раствор электролита» возможно образование микроэмульсии — трехкомпонентной фазы вещества [53, 54]. В нашем эксперименте объемная концентрация октадеканамида в толуоле  $c \approx 5$  ммоль/л существенно превышает типичную величину критической концентрации мицеллообразования для неионогенных сурфактантов в ароматическом углеводороде менее 1 ммоль/л, но она недостаточно высока, чтобы до-

стичь эмульсификации системы [55]. Образование широкого слоя при понижении  $pH$  водной субфазы мы связываем с осаждением мицелл октадеканамида в поле электрического двойного слоя на границе толуол–вода (раствор электролита).

В неполярном органическом растворителе толуоле ядро мицеллы формируется гидрофильными полярными группами  $-\text{CONH}_2$ , а гидрофобные хвосты октадеканамида  $-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$  образуют внешнюю оболочку (инвертированная или обращенная мицелла). Минимальный радиус сферической мицеллы составляет около  $L \approx 26 \text{ \AA}$ . Если предположить, что плотность упаковки молекул октадеканамида в мицеллах и в монослое Гиббса примерно одинакова, то содержание сурфактанта в мицеллярном слое при  $pH = 2$  в  $(\rho_1 - \rho_t)/(\rho_2 - \rho_t) \approx 4\text{--}5$  раз меньше, чем в модельном монослое Гиббса. В то же время, широкий слой в  $(z_2 - z_1)/z_1 \approx 15\text{--}20$  раз толще монослоя. Таким образом, в мицеллярном слое количество октадеканамида в 3-4 раза превышает его количество в монослое. Следовательно, поверхностная концентрация неионогенного сурфактанта на границе масло–вода определяется уровнем  $pH$  водной субфазы, т. е. направлением поляризации в электрическом двойном слое на границе водной фазы или знаком электрического потенциала на границе монослой–раствор электролита.

Форма восстановленных профилей электронной концентрации  $\rho(z)$  также указывает на существование плоскости наименьшего сближения мицелл с межфазной границей на расстоянии  $z' \sim 70 \text{ \AA}$  от нее, а возникновение области разрежения в интервале  $z_1 < z' < 70 \text{ \AA}$  является достаточно неожиданной особенностью профиля. Возможно, такая картина поляризации интерфейса является проявлением специфических электростатических и стерических эффектов во взаимодействии мицелл с поверхностью и требует детального рассмотрения, выходящего за рамки данной работы. Отметим только, что ранее в работах по многослойной адсорбции наличие плоскости наименьшего сближения для мицелл не обсуждалось, так как надежно установить ее наличие с модельным подходом к восстановлению профиля  $\rho(z)$  весьма затруднительно [9, 14, 16]. Это связано, в первую очередь, с тем, что при таком подходе с увеличением числа параметров модельной структуры, как правило, быстро возрастает неоднозначность в определении последних.

Итак, структура растворимой адсорбционной пленки октадеканамида на межфазной границе толуол–вода сильно зависит от уровня  $pH$  водной субфазы. При высоком  $pH$  пленка представля-

ет собой твердый монослой толщиной примерно  $26 \text{ \AA}$ , в котором алифатические хвосты октадеканамида вытянуты вдоль нормали к поверхности. При низких  $pH$  за счет конденсации мицелл сурфактанта толщина приповерхностной структуры увеличивается примерно до  $500 \text{ \AA}$ , благодаря чему количество адсорбированного вещества возрастает в 3–4 раза, т. е. значительно. При этом, по нашим данным, структура монослоя Гиббса не зависит от  $pH$  субфазы. Применение модельно-независимого подхода позволило нам установить существование плоскости наименьшего сближения мицелл сурфактанта с межфазной границей, которая в интервале уровней  $pH$  от 2 до 11 располагается на расстоянии около  $70 \text{ \AA}$  от нее. Продemonстрированное явление конденсации мицелл на межфазной границе при понижении  $pH$  водной субфазы вызывается, по нашему мнению, изменением направления поляризации в электрическом двойном слое на границе водной фазы.

**Финансирование.** 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).

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Lin, J. L. Ferpo, P. Mansoura, and J. F. Baret, *J. Chem. Phys.* **71**, 2202 (1979).
2. T. Takiue, T. Fukuda, D. Murakami, H. Sakamoto, H. Matsubara, and M. Aratono, *J. Phys. Chem. B* **113**, 14667 (2009).
3. T. Takiue, F. Nakamura, D. Murakami, T. Fukuda, A. Shuto, H. Matsubara, and M. Aratono, *J. Phys. Chem. B* **113**, 6305 (2009).
4. С. В. Кириян, Б. А. Алтоиз, *Труды МФТИ* **2**(2), 101 (2010).
5. Б. А. Алтоиз, А. Ф. Бутенко, С. В. Кириян, *ЖТФ* **88**(1), 5 (2018).
6. D. M. Mitrinovic, A. M. Tikhonov, M. Li, Z. Huang, and M. L. Schlossman, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 582 (2000).
7. S. Engemann, H. Reichert, H. Dosch, J. Bilgram, V. Honkimaki, and A. Snigirev, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 205701 (2004).

8. 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).
9. A. M. Tikhonov and M. L. Schlossman, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 375101 (2007).
10. L. Tamam, D. Pontoni, Z. Sapir, Sh. Yefet, E. Sloutskin, B. M. Ocko, H. Reichert, and M. Deutsch, *Proceeding of National Academy of Sciences USA* **108**, 5522 (2011).
11. Yu. Tokiwa, H. Sakamoto, T. Takiue, M. Aratono, and H. Matsubara, *J. Phys. Chem. B* **119**, 6235 (2015).
12. M. K. Sanyal, V. V. Agrawal, M. K. Bera, K. P. Kalyanikutty, J. Daillant, Ch. Blot, S. Kubowicz, O. Konovalov, and C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem. C* **112**, 1739 (2008).
13. А. М. ТИХОНОВ, Письма в ЖЭТФ **104**, 318 (2016).
14. T. Takiue, T. Tottori, K. Tatsuta, H. Matsubara, H. Tanida, K. Nitta, T. Uruga, and M. Aratono, *J. Phys. Chem. B* **116**, 13739 (2012).
15. А. М. ТИХОНОВ, Письма в ЖЭТФ **106**, 561 (2017).
16. А. М. ТИХОНОВ, Письма в ЖЭТФ **106**, 706 (2017).
17. И. В. Кожевников, Дисс. ... док. физ.-мат. наук, ИК РАН (2013).
18. A. M. Tikhonov, D. M. Mitrinovic, M. Li, Z. Huang, and M. L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6336 (2000).
19. V. Honkimaki, H. Reichert, J. Okasinski, and H. Dosch, *J. Synchrotron Rad.* **13**, 426 (2006).
20. А. М. ТИХОНОВ, Письма в ЖЭТФ **108**, 93 (2018).
21. *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules & Ions (Supplement 1956–1959)*, ed. by L. E. Sutton, Special Publication No. 18, The Chemical Society, London (1965).
22. A. Goebel and K. Lunkenheimer, *Langmuir* **13**, 369 (1997).
23. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd ed. John Wiley & Sons, New York (1976).
24. L. L. Schramm and L. G. Hepler, *Can. J. Chem.* **72**, 1915 (1994).
25. J. Saien and S. Akbari, *J. Chem. Eng. Data* **51**, 1832 (2006).
26. 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).
27. L. Hanley, Y. Choi, E. R. Fuoco, F. A. Akin, M. B. J. Wijesundara, M. Li, A. M. Tikhonov, and M. L. Schlossman, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **203**, 116 (2003).
28. J. Koo, S. Park, S. Satija, A. M. Tikhonov, J. C. Sokolov, M. H. Rafailovich, and T. Koga, *J. Coll. Interf. Sci.* **318**, 103 (2008).
29. А. М. ТИХОНОВ, *J. Chem. Phys.* **130**, 024512 (2009).
30. А. М. ТИХОНОВ, ЖЭТФ **154**, 933 (2018).
31. M. V. Smoluchovsky, *Ann. Phys.* **25**, 205 (1908).
32. L. Mandelstamm, *Ann. Phys.* **41**, 609 (1913).
33. И. Л. Фабелинский, УФН **170**, 93 (2000).
34. F. P. Buff, R. A. Lovett, and F. H. Stillinger, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 621 (1965).
35. L. Nevot and P. Croce, *Rev. Phys. Appl.* **15**, 761 (1980).
36. S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, *Phys. Rev. B* **38**, 2297 (1988).
37. A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko, and J. Als-Nielsen, *Phys. Rev. A* **38**, 2457 (1988).
38. P. S. Venkatesh, T. Takiue, G. Guangming, A. M. Tikhonov, N. Ikeda, M. Aratono, and M. L. Schlossman, *J. Disper. Sci. Techn.* **27**, 715 (2006).
39. D. M. Small, *The Physical Chemistry of Lipids*, Plenum Press, New York (1986).
40. D. R. Nelson and B. I. Halperin, *Phys. Rev. B* **19**, 2457 (1979).
41. I. R. Peterson, G. Brezesinski, B. Struth, and E. Scalas, *J. Phys. Chem. B* **102**, 9437 (1998).
42. I. V. Kozhevnikov, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **508**, 519 (2003).
43. А. М. ТИХОНОВ, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, Письма в ЖЭТФ **102**, 536 (2015).
44. А. М. ТИХОНОВ, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, Б. С. Рощин, И. С. Монахов, И. С. Смирнов, Письма в ЖЭТФ **104**, 880 (2015).
45. А. М. ТИХОНОВ, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, Б. С. Рощин, Ю. А. Ермаков, ЖЭТФ **152**, 1233 (2017).

46. B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **54**, 181 (1993).
47. J. W. Gibbs, *Collected Works, Vol. 1*, p. 219, Dover, New York (1961).
48. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Курс теоретической физики т. V, Статистическая физика, Ч. 1*, Наука, Физматлит, Москва (1995).
49. N. Matubayasi, K. Motomura, M. Aratono, and R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2800 (1978).
50. C. J. Radke, *Adv. Coll. Interf. Sci.* **222**, 600 (2015).
51. J. W. McBain, *Trans. Faraday Soc.* **9**, 99 (1913).
52. P. Becher, *Emulsions: Theory and Practice*, 3rd ed., American Chemical Society and Oxford University Press: Washington, D.C. (2001).
53. J. H. Schulman, W. Stoeckenius, and L. M. Prince, *J. Phys. Chem.* **63**, 1677 (1959).
54. M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, D. Haase, J. Jen, and R. Schomacker, *Langmuir* **4**, 499 (1988).
55. M. V. Flores, E. C. Voutsas, N. Spiliotis, G. M. Eccleston, G. Bell, D. P. Tassios, and P. J. Halling, *J. Coll. Interf. Sci.* **240**, 277 (2001).