

## ТЕРМОСТАТНАЯ КАМЕРА ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ЖИДКИХ ПОДЛОЖКАХ

© 2021 г. А. М. Тихонов<sup>a,b,\*</sup>, В. Е. Асадчиков<sup>c</sup>, Ю. О. Волков<sup>b,c</sup>,  
А. Д. Нуждин<sup>c,\*\*</sup>, Б. С. Рошин<sup>c,\*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН  
Россия, 119334, Москва, ул. Косыгина, 2

<sup>b</sup> Институт физики твердого тела РАН  
Россия, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, 2

<sup>c</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН  
Россия, 119333, Москва, Ленинский просп., 59, стр. 1

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

\*\*e-mail: nuzhdin.a@crys.ras.ru

\*\*\*e-mail: ross@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 26.06.2020 г.

После доработки 06.07.2020 г.

Принята к публикации 16.07.2020 г.

Универсальная термостатная камера предназначена для проведения рентгеноструктурных исследований разного рода адсорбционных слоев на границах воздух – вода и масло – вода. Камера может быть использована как на лабораторном дифрактометре с горизонтальным расположением образца и подвижной системой излучатель – детектор, так и на специализированном спектрометре на синхротронном источнике излучения.

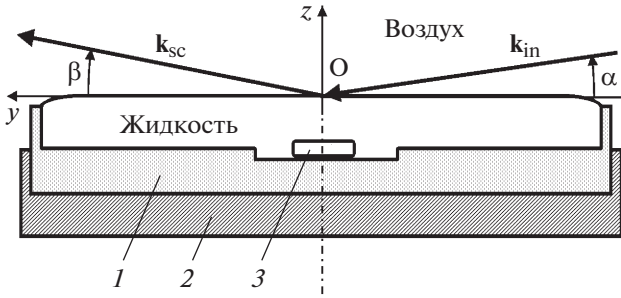
DOI: 10.31857/S0032816221010158

Пленка адсорбированных дифильных молекул на поверхности жидкости является примером двумерной термодинамической системы [1]. Например, нерастворимый монослой Ленгмюра на поверхности воды, состоящий из дифильных молекул, описывается параметрами  $(\Pi, T)$ , где  $\Pi$  – поверхностное давление,  $T$  – температура. При изменении, к примеру,  $\Pi$  в этой системе возможен фазовый переход из двумерной “расширенной жидкости” (LE-фаза) в “конденсированное” состояние (LC-фаза), который важно учитывать при интерпретации экспериментальных данных [2, 3]. Напротив, растворимая гиббсовская пленка описывается параметрами  $(c, p, T)$ , где  $c$  – объемная концентрация дифильного вещества,  $p$  – давление. Достаточно часто в монослоях Гиббса наблюдаются баратропные [4], лиатропные [5] и термотропные фазовые переходы между различными поверхностными мезофазами, причем как в однокомпонентных [6], так и в двухкомпонентных по составу слоях [7].

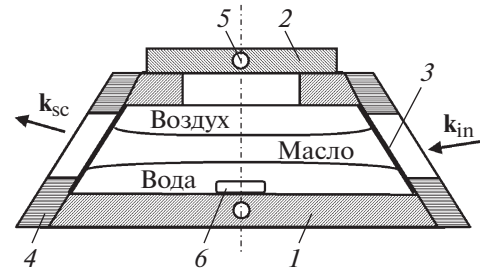
Прямым методом зондирования и регистрации изменений в структуре адсорбционной пленки при фазовом переходе являются эксперимен-

ты по отражению и рассеянию жесткого рентгеновского излучения планарной поверхностью жидкости [8]. Так, данные рентгеновской рефлектометрии в скользящей геометрии позволяют определить распределение электронной плотности изучаемых образцов в направлении, перпендикулярном их поверхности [9], и служат хорошей базой для проверки как теоретических моделей [10], так и результатов вычислений молекулярной динамики с атомным разрешением [11].

Специфика изучения тонких пленок на жидких подложках методом рентгеновского рассеяния требует обеспечения достаточно длительной (более суток) стабильности и однородности поля температуры, а также поддержания оптимального уровня влажности среды, в которую помещен довольно протяженный образец поверхности. В данной работе описана конструкция универсальной термостатной камеры, которая необходима при проведении рентгеноструктурных исследований разного рода адсорбционных слоев на границах воздух – вода [12] и масло – вода [13]. Камера предназначена для использования как на лабораторном дифрактометре с горизонтальным расположением образца и подвижной системой излучатель – де-



**Рис. 1.** Ячейка-тарелка для исследования границ воздух – жидкость.  $k_{in}$ ,  $k_{sc}$  – волновые векторы с амплитудой  $k_0 = 2\pi/\lambda$  соответственно падающего и рассеянного лучей; 1 – фторопластовая ячейка-тарелка; 2 – алюминиевая оправа; 3 – магнит во фторопластовой оболочке.



**Рис. 2.** Ячейка для исследования границ углеводородная жидкость – вода. 1 – ячейка из нержавеющей стали; 2 – крышка люка; 3 – окно из лавсановой пленки; 4 – рамка; 5 – отверстие для термистора; 6 – капсула с магнитом.

тектор [14], так и на специализированном спектрометре на базе синхротронного источника излучения [15, 16].

Физические размеры образца поверхности, пригодные для проведения структурных исследований границ воздух – жидкость, определяются следующими факторами. Во-первых, величиной угла полного внешнего отражения  $\alpha_c$ , минимальным размером зондирующего луча ( $>10$  мкм) и его расходимостью ( $\Delta\alpha \leq 10^{-4}$  рад) в вертикальной плоскости. Значение угла полного внешнего отражения для поверхности воды  $\alpha_c = \lambda\sqrt{r_e\rho_w}/\pi \approx 0.15^\circ$  при  $\lambda \approx 1.54 \text{ \AA}$  (где  $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$  – классический радиус электрона) фиксируется объемной электронной концентрацией в ней  $\rho_w \approx 0.333 e^-/\text{\AA}^3$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ ). При углах скольжения  $\alpha \sim \alpha_c$  линейный размер освещаемой области вдоль направления распространения луча составляет  $>1$  см. Во-вторых, чтобы исключить влияния краевых эффектов на форму поверхности в облучаемой области, линейный размер образца  $L$  вдоль (и поперек) направления распространения света должен значительно превышать капиллярную длину  $L_c = \sqrt{\gamma/g\Delta\rho_g}$  (где  $\gamma$  – межфазное натяжение,  $g$  – ускорение свободного падения,  $\Delta\rho_g$  – изменение плотности на границе фаз). По этой причине только небольшая часть поверхности образца задействуется в эксперименте рассеяния. К примеру, для межфазной границы воздух – вода капиллярная длина  $\sqrt{\gamma/g\Delta\rho_g} \approx 0.3$  см (где  $\gamma \approx 73$  мН/м,  $g \approx 9.8$  м/с<sup>2</sup>,  $\Delta\rho_g \approx 10^3$  кг/м<sup>3</sup>), а оптимальным считается использование ячейки с  $L \geq 10$  см.

На рис. 1 представлен эскиз фторопластовой (политетрафторэтилен) ячейки-тарелки 1 диаметром  $\sim 100$  и глубиной 5 мм в алюминиевой оправе 2 для изучения границы воздух – жидкость

[17]. Ячейка вмещает  $\sim 40$  мл жидкой субфазы, которую при необходимости можно перемешивать с помощью постоянного магнита во фторопластовой оболочке 3, располагающегося в углублении на дне тарелки.

На рис. 2 показана схематично герметичная ячейка 1 из нержавеющей стали с внутренним объемом  $\sim 200$  мл, которая пригодна для изучения границ масло – вода [18]. Жидкости ( $\sim 50$  мл верхней масляной фазы и  $\sim 80$  мл водной субфазы) в ячейку заливаются через люк с крышкой 2. Интерфейс имеет прямоугольную форму:  $\sim 75$  мм вдоль и  $\sim 150$  мм поперек луча (капиллярная длина  $\approx 0.4$  см). Герметичность ячейки обеспечивается фторопластовыми прокладками. Окна 3 ячейки изготавливаются из лавсановой пленки (полиэтилентерефталат) толщиной  $\sim 0.2$  мм, которые прижимаются алюминиевыми рамками 4 к корпусу ячейки. Их наклон к горизонтальной плоскости  $\sim 60^\circ$  обычно обеспечивает необходимую кривизну поверхности масло – вода (мениск выгнут вверх). Для уменьшения влияния краевых эффектов и фиксации контактной линии интерфейса на окнах ячейки их поверхность покрывается неглубокими горизонтальными царапинами.

Температура ячейки, при необходимости, определяется по показаниям термисторов, помещенных в отверстия в крышке люка и в основании 5. На дно ячейки помещается фторопластовая капсула 6 с магнитом. Однако из-за большой толщины масляной фазы ( $\sim 75$  мм) в эксперименте возникают дополнительные требования к энергии фотонов зондирующего луча ( $>15$  кэВ) и его расходимости ( $\Delta\alpha \sim 10^{-5}$  рад). Этот вопрос достаточно подробно рассмотрен в [13].

Эскиз термостатной камеры, которая совместима с описанными выше ячейками, показан на рис. 3. Камера представляет собой цилиндр 1  $\varnothing 170$  и высотой 80 мм с плоским дном и двумя крышками 2 в виде блинов  $\varnothing 170$  мм. Последние крепятся к торцам цилиндрической части корпу-

са при помощи восьми винтов из нержавеющей стали. Герметичность камеры обеспечивается уплотнением из резиновых прокладок вдоль линий примыкания крышек к торцам цилиндра. Эти несущие элементы камеры изготавливаются из дюралюминия толщиной 8 мм, что обеспечивает достаточно равномерное распределение поля температуры внутри нее. Внешняя поверхность камеры покрыта самоклеющейся теплоизоляцией 3 из фольгированной полиуретановой пены толщиной 8 мм.

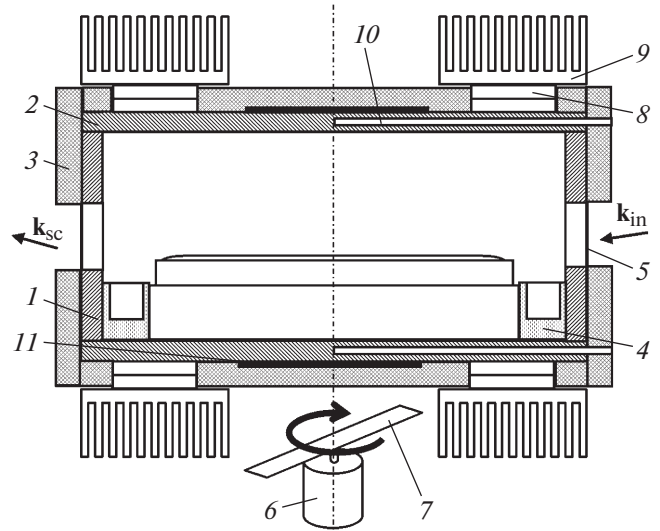
Для обеспечения постоянного уровня влажности в камере, в пространстве между краями тарелки (рис. 2) и стенками камеры размещается съемное кольцо с желобом (4) из фторопласта, в который наливается деионизированная вода. Кольцо также позволяет фиксировать положение тарелки в центре камеры, а его размеры подобраны так, чтобы уровень жидкости в нем всегда был ниже уровня изучаемой поверхности.

Доступ зондирующего луча к исследуемой в камере поверхности осуществляется через рентгенопрозрачные входное и выходное окна 5. Эти окна состоят из двух слоев каптоновой пленки (полиимид) толщиной ~50 мкм, приклеенных по внешней и внутренней сторонам цилиндра и закрывающих две прорези в теле последнего. Таким образом, внутренний объем камеры оказывается отделенным от внешней среды. Пленка при такой толщине достаточно прозрачна для жесткого рентгена и обладает высокой механической прочностью, термической стойкостью и химической инертностью.

Геометрические размеры окон (высота 20 и ширина 60 мм) выбраны таким образом, чтобы обеспечивать возможность измерений угловых зависимостей в горизонтальной и вертикальной плоскостях в диапазонах от  $-10^\circ$  до  $10^\circ$  и  $-1^\circ$  до  $7^\circ$  соответственно ( $0^\circ$  соответствует направлению падающего луча). При этом допускается горизонтальное смещение центра образца (поперек зондирующего луча) в пределах 20 мм относительно центра облучаемой области.

В конструкции термостата также предусмотрена возможность перемешивания жидкости в ячейке, что требуется в процессе установления термодинамического равновесия или для обеспечения равномерного распределения примесей при модификации жидкой субфазы без извлечения тарелки. В этом случае используется низковольтный электродвигатель 6 постоянного тока, расположенный снаружи под термостатом, который вращает с частотой ~1 Гц стальную планку 7 с постоянными магнитами и, таким образом, приводит магнитную капсулу на дне ячейки во вращательное движение.

Крепежная система камеры к юстировочному столику состоит из трех капролоновых стержней

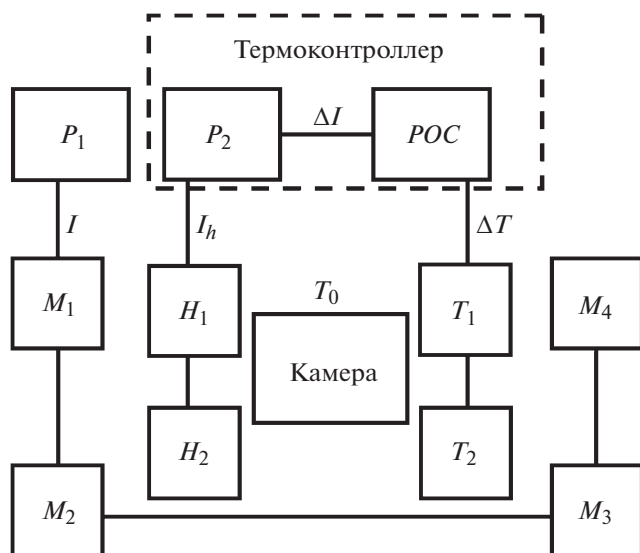


**Рис. 3.** Схема термостатной камеры с ячейкой-тарелкой и магнитного перемешивающего устройства. 1 – цилиндр; 2 – крышка; 3 – теплоизоляция; 4 – кольцо с желобом; 5 – рентгенопрозрачное окно; 6 – электродвигатель; 7 – стальная планка; 8 – модуль Пельтье; 9 – радиатор; 10 – калиброванный термистор; 11 – пленочный резистор-нагреватель.

длиной 50 мм, которые служат также тепловой развязкой, и дюралюминиевого основания в виде диска с внешним диаметром 170 мм. При этом в отверстие в центре диска помещается электромотор перемешивающего устройства. Предусмотрено несколько вариантов крепления диска к столику, учитывая индивидуальные особенности конструкций лабораторной или синхротронной установок.

На верхнюю и нижнюю крышки камеры, с внешней стороны, смонтированы по два двухкаскадных термоэлектрических модуля Пельтье ТВ-2-(127-127)-1,3 производства “Экоген Технолоджи” (8), к которым крепятся алюминиевые радиаторы 9, вынесенные за теплоизоляцию. При этом для уменьшения теплового сопротивления в месте контакта элемента Пельтье и радиатора используется термопаста.

Блок-схема работы термостата представлена на рис. 4. Грубо управление охлаждением (нагревом) камеры осуществляется изменением величины постоянного тока  $I$  в цепи последовательно соединенных модулей Пельтье ( $M_1-M_4$ ), используя биполярный блок питания  $P_1$  в режиме стабилизации постоянного тока (Agilent E3634A). Переход из режима охлаждения камеры в режим ее нагрева осуществляется переключением направления тока  $I$ . Элементы Пельтье позволяют понижать температуру термостата приблизительно на  $5-15^\circ\text{C}$  ниже комнатной при максимальном  $I \sim 2$  А. В режиме нагрева и при  $I \sim 4$  А можно разогреть камеру выше  $100^\circ\text{C}$ . Используя показания калиб-

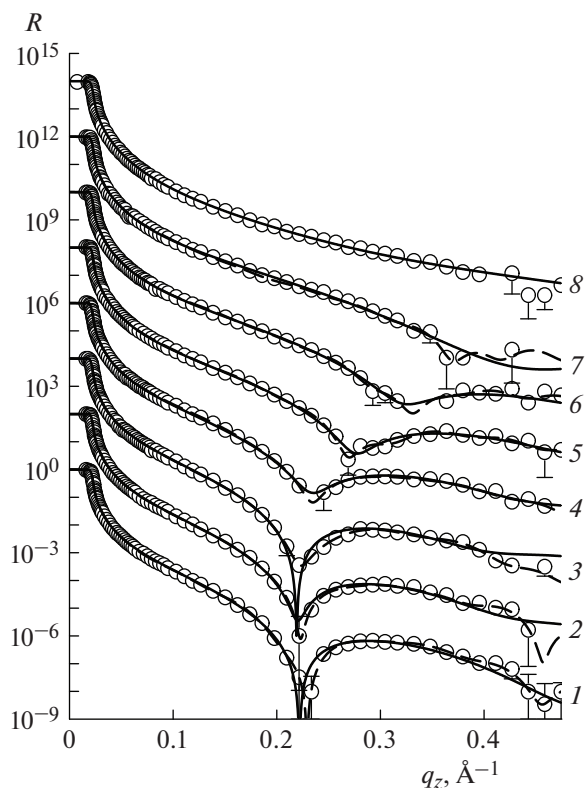


**Рис. 4.** Блок-схема стабилизации температуры камеры. *P* – источник питания, *M* – двухкаскадный модуль Пельтье, *H* – пленочный резистор-нагреватель, *T* – термистор-термометр, *POC* – регулятор обратной связи (п.и.д.-регулятор).

рованных термисторов  $T_1$  и  $T_2$  (OMEGA 44000), заглубленных в отверстиях в дне и крышке камеры (10 на рис. 3), можно при помощи регулировки величины  $I$  грубо контролировать (с погрешностью порядка  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ) температуру камеры  $T_0$  в диапазоне от 10 до  $80^\circ\text{C}$ .

Для ее точной стабилизации используется термоконтроллер с регулятором обратной связи (Lake-Shore 336). К встроенному источнику тока  $P_2$  в цепи обратной связи контроллера последовательно подключаются пленочные резисторы-нагреватели  $H_1$  и  $H_2$  с сопротивлением по  $\sim 25$  Ом (Minco), приклеенные к верхней и нижней крышкам камеры (см. рис. 3). Используя отклонение температуры камеры  $\Delta T$  от  $T_0$  (по показаниям одного из термисторов  $T_1$  или  $T_2$ ), регулятор обратной связи *POC* (пропорционально-интегрально-дифференциальный (п.и.д.-регулятор) выдает поправку  $\Delta I$  к току  $I_h$  в цепи нагрева камеры. В случае необходимости стабилизации температуры вблизи и ниже комнатной задается источник тока  $P_1$  и цепь модулей Пельтье в режиме охлаждения. Достигаемое при этом режиме отклонение температуры  $\Delta T$  от заданной в окрестности комнатной  $T_0$  по показаниям термисторов составляет  $\sim 10^{-3}\text{C}$ .

Термостатная камера с ячейкой-тарелкой использовалась нами при изучении структур фосфолипидных и фосфолипидно-пептидных пленок на поверхности растворов электролита как на лабораторной установке при энергии фотонов в зондирующем луче  $\sim 8$  кэВ, так и на станции ID31 синхротрона ESRF при энергии фотонов  $\sim 71$  кэВ



**Рис. 5.** Зависимость  $R(q_z)$  для монослоя DMPS на поверхности 100 мМ раствора KCl в воде для различных значений номинальной площади на молекулу: 1 –  $\approx 30 \text{ \AA}^2$ ; 2 –  $\approx 36 \text{ \AA}^2$ ; 3 –  $\approx 40 \text{ \AA}^2$ ; 4 –  $\approx 50 \text{ \AA}^2$ ; 5 –  $\approx 60 \text{ \AA}^2$ ; 6 –  $\approx 90 \text{ \AA}^2$ ; 7 –  $\approx 130 \text{ \AA}^2$ ; 8 –  $\approx 180 \text{ \AA}^2$ . Для удобства кривые смещены друг относительно друга вдоль оси ординат. Сплошные линии – двухслойная модель монослоя (“модельный” подход), штриховые линии – результат “безмодельного” подхода при восстановлении профилей электронной концентрации [11]. Их различие становится заметным при больших углах скольжения.

[11, 19]. В этих экспериментах образцы приготавливались внутри камеры непосредственно перед измерениями. Например, в работе [11] покрытие поверхности водной субфазы ленгмюровским монослоем фосфолипида 1,2-димиристоил-sn-глицеро-3-фосфо-L-серина (димиристоил – производная фосфатидилсерина или DMPS) осуществлялось путем нанесения его раствора в хлороформ-метанольной смеси с помощью калиброванного микролитрового гамильтонского шприца. Количество высаженного таким образом липидного вещества задает номинальное значение площади на молекулу  $A_0$ . На рис. 5 показана серия зависимостей коэффициента отражения  $R(q_z)$ , где  $q_z = (4\pi/\lambda)\sin\alpha$ , измеренных при  $T = 25^\circ\text{C}$  для монослоев DMPS на поверхности 100 мМ раствора KCl в воде при различных номинальных значениях  $A_0$ . На измерение одной кривой уходит примерно один день,

а с учетом установления термодинамического равновесия на поверхности — два дня. Эти кривые иллюстрируют переход LE–LC в монослое и в сочетании с данными молекулярно-динамических вычислений позволили прояснить роль поляризованной воды в этом фазовом переходе.

На практике исследование границ воздух — вода в открытой ячейке–тарелке данной конструкции ограничено диапазоном температур от 15 до 50°C из-за конденсации воды в камере на оптических окнах. Согласно нашим измерениям с помощью термопарного щупа в этом температурном интервале неоднородности в поле распределения температуры во внутреннем объеме камеры составляют не менее 0.1°C. Значительно уменьшить температурные градиенты в ней (на один–два порядка) можно путем добавления второй ступени термостата, с независимой стабилизацией температуры с помощью термоконтроллера (LakeShore 336). Термостат такого типа использовался нами ранее при исследовании в герметичной ячейке (рис. 2) узкой окрестности фазовых переходов в растворимых пленках дифильных веществ на границе н-гексан — вода [6, 7].

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Эксперименты на станции ID31 проводились в рамках исследовательского проекта SC-4845 Европейского источника синхротронного излучения (ESRF), Гренобль, Франция и частично поддержаны грантом РФФИ № 19-04-00242-а. Измерения в лабораторных условиях выполнены при поддержке гранта РФФИ № 19-29-12045-мк. Методика обработки экспериментальных данных и соответствующее программное обеспечение создавалось при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках государственных заданий для институтов РАН. Разработка и изготовление термостатной камеры частично произведено при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-12-00108).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adamson A.W.* // Physical Chemistry of Surfaces. New York: John Wiley & Sons, 1976.
2. *Rayleigh L.* // Nature. 1891. V. 43. P. 437. <https://doi.org/10.1038/043437c0>
3. *Kaganer V.M., Möhwald H., Dutta P.* // Rev. Mod. Phys. 1999. V. 71. P. 779. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.779>
4. *Lin M., Ferpo J.L., Mansaura P., Baret J.F.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 2202. <https://doi.org/10.1063/1.438551>
5. *Aratono M., Takiue T., Ikeda N., Nakamura A., Motomura K.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. 5141. <https://doi.org/10.1021/j100121a048>
6. *Тихонов А.М.* // Письма в ЖЭТФ. 2015. V. 102. P. 620. doi *Tikhonov A.M.* // JETP Lett. 2015. V. 102. P. 552. doi <https://doi.org/10.1134/S0021364015200163> <https://doi.org/10.7868/S0370274X1520014X>
7. *Pingali S.V., Takiue T., Guangming G., Tikhonov A.M., Ikeda N., Aratono M., Schlossman M.L.* // J. Dispersion Science and Technology. 2006. V. 27. P. 715. <https://doi.org/10.1080/01932690600660582>
8. *Braslau A., Deutsch M., Pershan P.S., Weiss A.H., Als-Nielsen J., Bohr J.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 114. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.114>
9. *Koo J., Park S., Satija S., Tikhonov A., Sokolov J.C., Raifailovich M.H., Koga T.* // J. Colloid and Interface Science. 2008. V. 318. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.079>
10. *Schwartz D.K., Schlossman M.L., Kawamoto E.H., Kellogg G.J., Pershan P.S., Ocko B.M.* // Phys. Rev. A. 1990. V. 41. P. 5687. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.41.5687>
11. *Ermakov Yu.A., Asadchikov V.E., Roschin B.S., Volkov Yu.O., Khomich D.A., Nesterenko A.M., Tikhonov A.M.* // Langmuir. 2019. V. 35. P. 12326. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01450>
12. *Тихонов А. М.* // Письма в ЖЭТФ. 2010. V. 92. P. 394.
13. *Тихонов А.М., Волков Ю.О.* // ЖЭТФ. 2019. V. 156. P. 440. <https://doi.org/10.1134/S0044451019090062>
14. *Асадчиков В.Е., Бабак В.Г., Бузмаков А.В., Дорохин Ю.П., Глаголев И.П., Заневский Ю.В., Зрюев В.Н., Кривоносов Ю.С., Мамич В.Ф., Мосейко Л.А., Мосейко Н.И., Мчедlishvili Б.В., Савельев С.В., Сенин Р.А., Смыков Л.П. и др.* // ПТЭ. 2005. № 3. P. 99.
15. *Schlossman M.L., Synal D., Guan Y., Meron M., Shear-McCarthy G., Huang Z., Acero A., Williams S.M., Rice S.A., Viccaro P.J.* // Rev. Sci. Instrum. 1997. V. 68. P. 4372. <https://doi.org/10.1063/1.1148399>
16. *Honkimaki V., Reichert H., Okasinski J., Dosch H.* // J. Synchrotron Rad. 2006. V. 13. P. 426. <https://doi.org/10.1107/S0909049506031438>
17. *Tikhonov A.M.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 024512. <https://doi.org/10.1063/1.3056663>
18. *Mitrinovic D.M., Zhang Z., Williams S.M., Huang Z., Schlossman M.L.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 1779. <https://doi.org/10.1021/jp9846460>
19. *Ермаков Ю.А., Асадчиков В.Е., Волков Ю.О., Нуждин А.Д., Роцин Б.С., Хонкимаки В., Тихонов А.М.* // Письма в ЖЭТФ. 2019. V. 109. P. 340. <https://doi.org/10.1134/S0370274X19050126>