Софийски Университет „Св Климент Охридски“
Факултет по Химия и фармация
Катедра Инженерна химия и фармацевтично инженерство

Пламен Весков Петков

Взаимодействия и двумерно налягане при монослоеве от заредени колоидни частици върху течна повърхност

Автореферат

на дисертация
представена за присъждане на образователната и научна степен
“Доктор”
Специалност 01.05.01. Теоретична химия (Макрокинетика)

Научни ръководители: акад. проф. дфзн Петър А. Кралчевски
чл.-кор. проф. дмн Красимир Д. Данов

София, 2015

Дисертационният труд съдържа 114 страници, 40 фигури, 63 уравнения, 11 таблици както и 114 цитирани източника.

Номерацията на частите, фигурите, уравненията и таблиците в автореферата съответства на тези в дисертацията.

1 Увод

1.1 Монослоеве от колоидни частици и тяхното приложение

Свойствата на двумерните колоидни кристали са намерили приложения в оптоелектрониката при разработването на устройства, които генерират, детектират и управляват светлината. Предложени са разнообразни техники за получаване на масиви от микролещи, основаващи се на създаването на монослой от частици върху течна повърхност и неговото пренасяне върху подходяща твърда подложка (Ray & Jia, 2007; Lu, Yin & Xia, 2001; Wu & Whitesides, 2001; Wu & Whitesides, 2002; Sakurai et al., 2001; Sakurai et al., 2003; Wu et al., 2001; Cayre & Paunov, 2004; Sun & Forrest, 2006).

Свойствата на монослоеве от частици, адсорбирани върху повърхностите на емулсионни капки, са от ключова важност за стабилността на пикеринговите емулсии (Horozov et al., 2003; Stancik et al., 2004; Horozov & Binks, 2005; Horozov et al., 2005; Xu et al., 2010; Garbin et al., 2012). Поради високата им енергия на адсорбция, колоидните частици необратимо се прикрепват към границата вода/масло (B. Binks, 2002). Такива емулсии могат да бъдат стабилни за период от няколко месеца до няколко години. Получени са пикерингови емулсии, стабилизирани от частици с различна химическа природа: SiO_2 (Binks & Lumsdon, 2000); полистиренов латекс (Binks & Lumsdon, 2002); магнитни частици (Zhang et al., 2008); графени (Song et al., 2011); глини и полиметилметакрилати (Yu, Lin & Li, 2013).

Подредени повърхностни слоеве от частици намират приложения при каталитични процеси (Crossley et al., 2010, Garbin et al., 2012). Синтезирани са композитни SiO_2 частици с микронни размери, повърхностите на които са декорирани с наночастици от метален оксид. Подредените монослоеве от такива частици проявяват висока каталитична активност, която нараства с намаляване размера на частиците (Wi et al., 2011).

Подредени слоеве от частици намират приложения също и при разработването на суперхидрофобни покрития (Zhao et al., 2005; Min et al., 2008; Yang et al., 2013). В случая на силикатни частици се използва (i) модификация на повърхността с химически методи (хидрофобизация чрез силанизиране) и (ii) допълнително увеличение на грапавостта с физически методи. При химическата модификация се използват хлор- и флуор-съдържащи съединения (Hare et al., 1954; Shang et al., 2005), като дихлородиметилсилан, използван в настоящата дисертация.

Подредените повърхностни слоеве от колоидни частици са намерили приложения още в биоинженерството и при получаването на биосензори (Isa et al., 2010), (Bettinger et al., 2009). Сферични частици (порьозни и плътни) от SiO_2 са намерили също така приложения като биомиметрични устройства (Chemburu et al., 2010).

1.2 Изследвания върху взаимодействията в монослой от заредени частици върху течна повърхност

В първите работи по монослоеве от заредени частици тяхното електрично поле се свързва с повърхностни заряди на границата частица/вода, които биха могли да бъдат йонизирани сулфатни групи при латексните частици. В по-нови изследвания бе установено, че електричното поле би могло да се дължи и на заряди, разположени върху границата частица/въздух (или частица/масло) (Horozov et al., 2003). Едно обяснение на произхода на зарядите на границата частица/въздух е свързано с възможността за преференциална адсорбция на H^+ или OH^- йони от дисоциирани водни молекули в атмосферния въздух (Boneva et al., 2009; Gouveia et al., 2008), (Gouveia & Galembeck, 2009; Gouveia et al. 2012).

Повърхностното (двумерното) налягане на монослоеве от заредени частици е било изследвано както експериментално, така и теоретично за колоидни сфери, разположени на границата вода/масло (Aveyard et al., 2000; Reynaert et al., 2006; Monteux et al., 2007) и на границата вода/въздух (Sheppard & Tcheurekdjian, 1968; Petkov et al., 2014). (В настоящата дисертация, термините „повърхностно“ и „двумерно“ налягане се използват като синоними.) Тъй като разстоянията между частиците в такива монослоеве са от порядъка на няколко микрометра, т.е. много по-големи от дебаевата дължина във водната фаза, електростатичното взаимодействие между частиците се осъществява през неполярната фаза (въздух, масло). Тези взаимодействия могат да се пораждат както от заряди, разположени на границата вода/частица (Pieranski, 1980; Hurd, 1985; Paunov, 2003; Würger & Foret, 2005; Oettel & Dietrich, 2008; Park et al., 2008), така и от заряди върху границата неполярен флуид/частица (Horozov et al., 2003; Horozov & Binks, 2005; Boneva et al., 2009; Boneva et al., 2007; Aveyard et al., 2000; Aveyard et al., 2002; Horozov et al., 2005; Danov et al., 2004; Danov & Kralchevsky, 2006; Danov et al., 2006; Leunissen et al., 2007; Leunissen et al., 2007).

Силата на електростатично отблъскване между две заредени частици с микронен размер върху плоска граница вода/неполярен флуид (въздух, масло) има вида (Hurd, 1985; Aveyard et al., 2000; Paunov, 2003):

$$F_{\mathrm{ER}} = \frac{3p_{\mathrm{d}}^2}{2\varepsilon_{\mathrm{n}} L^4} \quad (L \gg r_{\mathrm{c}}) \tag{1.1}$$

където L е разстоянието между центровете на двете частици; r_{c} е радиуса на техните контактни линии; ε_{n} е диелектричната константа на неполярния флуид (въздух, масло), а p_{d} е ефективния диполен момент на частицата. Наличието на фактор “2“ в знаменателя на уравнението отчита факта, че диполното поле заема само горното полупространство (неполярната фаза), докато електричното поле на частицата във водната фаза е потиснато от наличните там йони. Уравнение (1.1) е приложимо в два случая, както следва:

Ако зарядите са разположени на границата частица/неполярен флуид (Фигура 1.1-а), тогава ефективният диполен момент p_{d} може да се изчисли по формулата (Danov & Kralchevsky, 2006):

$$p_{\mathrm{d}} = 4\pi\sigma D\left(\alpha_{\mathrm{c}}, \varepsilon_{\mathrm{pn}}\right) R_{\mathrm{p}}^{3} (\sin\alpha_{\mathrm{c}})^{3} \tag{1.2}$$

където α_{c} е централния ъгъл на частицата $\left(\sin\alpha_{\mathrm{c}} = r_{\mathrm{c}}/R_{\mathrm{p}}\right)$; R_{p} е радиуса на частицата; за малки деформации в течната граница, създадена от плаващата частица, е валидно съотношението $\alpha_{\mathrm{c}} \approx \theta$, където θ е контактния ъгъл; σ е плътността на електрическия заряд на границата частица/неполярен флуид; $D = D\left(\alpha_{\mathrm{c}}, \varepsilon_{\mathrm{pn}}\right)$ е известна безразмерна функция, която може да бъде пресметната с използването на Таблица 1 и уравнение (D.1) в (Danov и Kralchevsky, 2006); параметърът $\varepsilon_{\mathrm{pn}} = \varepsilon_{\mathrm{p}}/\varepsilon_{\mathrm{n}}$ представлява отношение на диелектричните константи на частицата и неполярния флуид.

Ако зарядите са разположени на границата частица/вода, (Фигура 1.1-б) то тогава ефективният диполен момент p_{d} може да бъде оценен от уравнението (Hurd, 1985, Paunov, 2003):

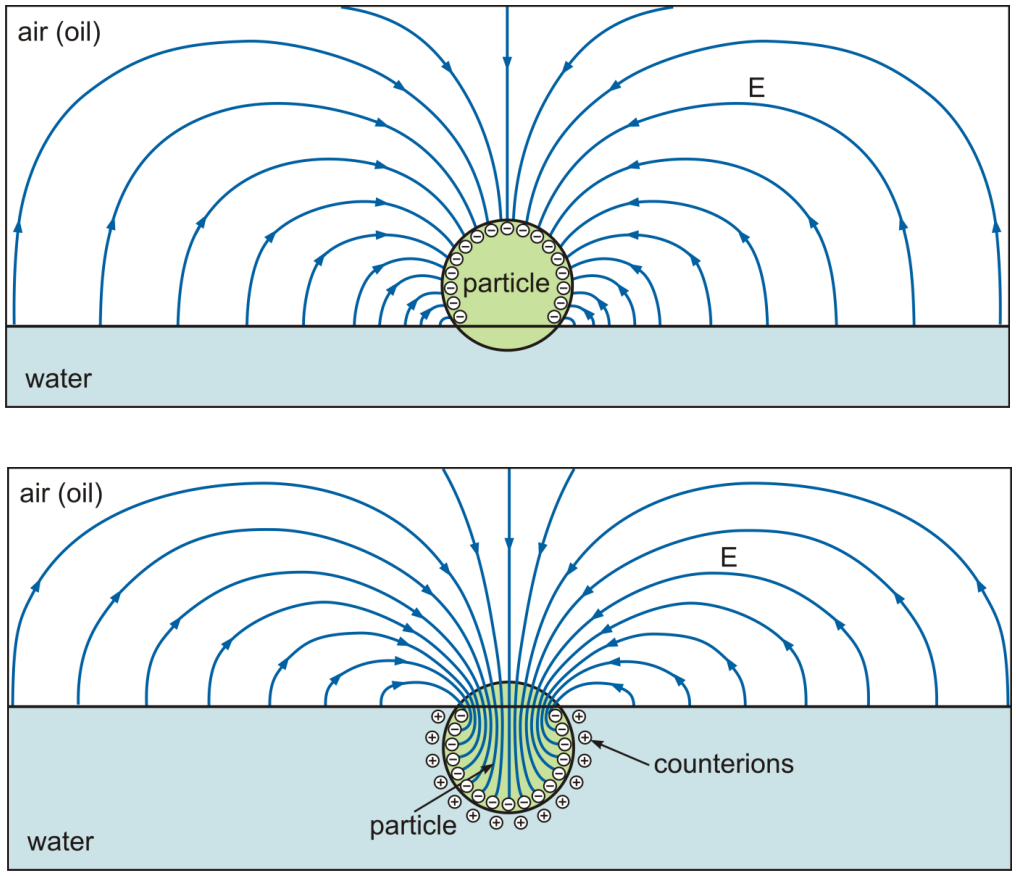
$$p_{\mathrm{d}} = \frac{4\pi\varepsilon_{\mathrm{n}}\sigma_{\mathrm{pw}}R_{\mathrm{p}}^{2}(1+\cos\alpha_{\mathrm{c}})}{\varepsilon_{\mathrm{w}}\kappa}, \tag{1.3}$$

където ε_{w} е диелектричната константа на водата; ε_{n} диелектричната константа на неполярния флуид; σ_{pw} е плътността на електрическия заряд на границата частица/вода. Ефективният диполен момент в последното ур. (1.3) намалява с добавянето на електролит във водната фаза, докато p_d, зададен от ур. (1.2), не се очаква да зависи от концентрацията на електролит във водата. Експериментално е установено, че междучастичковите разстояния в монослой от хидрофобизирани силикатни частици с микронни размери върху границата октан/вода не се променят при добавяне на 1 mM NaCl във водната фаза (Horozov et al., 2003).

В експерименти с лазерни пинсети е установено, че ефектът от различни хидратирани противойони Na^{+}, Rb^{+} и Mg^{2+} върху взаимодействието между две частици на границата вода/масло е относително слаб (Park et al., 2008; Wirth et al., 2014). В общия случай p_{d} би могло да бъде суперпозиция от приносите на двата ефективни диполни момента, зададени с ур. (1.2) и (1.3). Суперпозицията може да бъде разлика или сума в зависимост от взаимната ориентация на двата диполни момента. Подреждане на частиците в монослоеве с правилна хексагонална решетка на границата вода/въздух е докладвано в няколко статии (Horozov & Binks, 2005; Hórvölgyi et al., 1996; Hansen et al., 2001). Монослоеве от частици на границата вода/масло са изследвани доста повече (Horozov et al., 2003; Stancik et al., 2004; Aveyard et al., 2000a; Aveyard et al., 2000b). Изследванията на Horozov & Binks (2005) са извършени с вертикални пенни и емулсионни филми. Установено е, че освен електростатична сила на отблъскване, частиците в монослоя изпитват и сила на привличане.

a)

b)



Фигура 1.1 Схематично представяне на възможните източници на електрическо поле в неполярния флуид (въздух, масло): а) Зарядите са разположени на границата частица/неполярен флуид; б) Зарядите се намират на границата частица/вода и тяхното поле може да бъде отслабено при наличие на електролит във водната фаза.

Основание за това предположение дава способността на частиците да се самоорганизират в монослой, дори когато не са ограничени от външни стени/бариери. Капилярната флотационна сила, която се дължи на теглото на частиците, е пренебрежима при толкова малки частици (Nikolaides et al., 2002; Paunov et al., 1993; Kralchevsky & Nagayama, 1994). Освен това, електро-капилярното привличане се оказва пренебрежимо в сравнение с прякото електростатично отблъскване (Danov & Kralchevsky, 2010). Horozov & Binks (2005) са показали, че силата на привличане може да се дължи на взаимодействието между капилярни квадруполи, което е изследвано в серия от статии (Stamou et al., 2000; Kralchevsky et al., 2001; Danov & Kralchevsky, 2010).

1.3 Модел на електростатичното повърхностно налягане на монослой от частици

Преди настоящото изследване в литературата бе известен само един теоретичен модел за пресмятане на двумерното налягане на монослой от заредени колоидни частици, този на Aveyard et al. (2000). В този модел частиците се моделират като

крайни диполи, състоящи се от заряд и отразен заряд (спрямо течната повърхност), разположени на разстояние 2ζ един от друг. Силата на взимодействие е сума от кулоновото взаимодействие на даден заряд с другия заряд и неговия отразен образ. Двумерното налягане се намира като се сумират силите, с които всички останали частици действат на дадена частица. Асимптотичното развитие на полученото уравнение при големи разстояния между частиците има вида:

$$\Pi_{\mathrm{el}} = \frac{q^2 \beta \sqrt{3}}{2\varepsilon_{\mathrm{n}} R_{\mathrm{p}}^3 x^{5/2}} \left(1 - \frac{5\beta}{2x} + \ldots\right) \tag{1.6}$$

Тук R_{p} е радиуса на частицата, $x = (L/2R_{\mathrm{p}})^2$ и $\beta = \zeta^2/R_{\mathrm{p}}^2$. Както се вижда, моделът на Aveyard et al. предсказва асимптотично поведение $\Pi \propto L^{-5}$ (където L е разстоянието между центровете на частиците). В дисертацията това предсказание е сравнено с експерименталното поведение на Π_{el} при големи L.

1.4 Цел, задачи и структура на дисертацията

Цели на дисертацията

Целите на дисертацията са както следва:

(i) Да се сравнят $\Pi(A)$ изотермите (Π – повърхностно налягане, A – площ между бариерите в лангмюрова вана) за монослоеве от заредени *монодисперсни* и *полидисперсни* частици.

(ii) Експерименталните изотерми да се сравнят с теоретичния модел и ако е необходимо да се разработи *нов модел*.

(iii) Да се изследва *отлагането на повърхностния монослой* от частици върху твърда подложка и да се провери дали електростатичното отблъскване може да противодейства на капилярното привличане в течен слой и да запази структурата на монослоя от частици.

(iv) Да се изследва ефектът от *агрегиране* на частиците върху повърхностното налягане.

(v) Да се изследва ефектът на *добавен електролит* във водната фаза върху повърхностното налягане.

(vi) Да се формулира и приложи *количествен критерий*, който да позволи да се определи дали електростатичното отблъскване между частиците в монослоя се дължи на заряди върху границата частица/*въздух* или частица/*вода*.

Структура на дисертацията

В Глава 2 са описани основните материали и установки, използвани в експерименталната работа. Също така са представени техниките, използвани за експериментите, както стандартни, така и разработени в процеса на изследването.

Глава 3 представя получените експериментални резултати, които показват, че асимптотичното поведение на повърхностното налягане е $\Pi_{el} \propto L^{-3}$ (а не $\Pi_{el} \propto L^{-5}$). Разработен е нов теоретичен модел, който не използва допускането за адитивност на взаимодействието по двойките частици, а отчита и приноса от колективните ефекти (многочастичковите взаимодействия). Този модел предсказва правилното асимптотично поведение $\Pi_{el} \propto L^{-3}$. Моделът отлично се съгласува както с нашите опитни данни, така и с резултати на други автори за двумерно налягане на монослоеве от заредени колоидни частици на границите вода/въздух и вода/масло.

В Глава 4 са представени данни за монослоеве от заредени частици, в които се наблюдава образуване на агрегати от частици поради техния по-нисък заряд или поради добавяне на електролит във водната фаза. Теоретичният модел е приложен към случая на монослой от агрегати и е получена формула за зависимостта на двумерното налягане от средното агрегационно число. Обсъдени са въпросите за силата на привличане, която предизвиква агрегирането, и за произхода на повърхностния заряд, който поражда отблъскването между частиците. Формулиран и приложен е критерий, който позволява да се определи дали този заряд е разположен върху границата на частицата с въздуха или водата.

2 Материали, методи и процедури

2.1 Частици използвани в нашите експерименти

В нашите експерименти използвахме SiO_2 частици, произведени от фирмата Tokuyama Corp. Монодисперсни частици от същата фирма с размери 1 μm и 3 μm бяха използвани от Хорозов и съавтори при изследването на подредени монослоеве на границата вода/масло (Horozov et al., 2003; Horozov & Binks, 2005; Horozov et al., 2005a; Horozov et al., 2005b).

Частиците (с търговска марка EXCELICA) са получени в резултат на топенето на синтетичен SiO_2. Те са намерили приложение в различни области. Използват се за решаване на различни технически задачи: (i) елиминиране на термични разширения; (ii) отнемане на влага от скъпоструващо хигроскопично оборудване; (iii) като изолационен материал; (iv) в производството на чипове за компютри и др.

Фирмата Tokuyama Corp. предостави на нашата лаборатория за тестване няколко типа силикатни частици, които са предназначени за индустриално ползване, от които ние избрахме марката UF-305.

2.2 Експериментална установка

Експерименталната установка включва KSV Langmuir MiniMicro вана, термостат Krüss Optronic, PT 31, високо-волтов източник, електроди, инвертиран микроскоп Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss) и антивибрационна маса TS-150. Подробно описание на елементите на установката е представено в дисертацията. Цялото оборудване беше разположено върху антивибрационна масичка TS-150, за да бъдат елиминирани както външни вибрационни въздействия върху ваната, така и вибрациите, причинени от движението на бариерите на самата вана.

Установката беше поставена в изолирана среда (затворен контейнер), за да се елиминират замърсявания, които биха могли да попаднат върху течната повърхност и да променят повърхностните свойства на монослоя.

2.3 Процедура за хидрофобизиране на частиците

2.3.1 Предварителна подготовка за хидрофобизиране

В нашите експерименти приложихме процедурата за подготовка на частиците, предложена от Marinova et al. (2005), като продължителността и реда на отделните етапи следваха процедурата, описана в статията на Boneva et al. (2007). Първоначално частиците се поставят в бихромна смес за около два часа и се третират с ултразвук в ултразвукова вана като се следи температурата във ваната да не превишава 30–35 °C. (При достигане на температура от 35 °C водата във ваната се подменя със студена вода, 20 ºC). След соникирането частиците се промиват обилно с дейонизирана вода и се разделят от водната фаза чрез центрофугиране за около 3 min при 5000 об/мин.

Промиването с вода се прилага поне три пъти като оставащия серум над слоя с частици се премахва внимателно с пипета и на негово място се долива същото количество дейонизирана вода и се извършва редиспергиране.

Промитите частици се поставят в 0.01 M разтвор на NaOH (Sigma-Aldrich) за около 6 часа в ултразвукова вана като отново не се допуска превишаване на температурата във ваната над 30–35 °C. При тази фаза на процедурата чрез отстраняване на серума се осъществява отделянето на фракцията на много малките частици от големите. Накрая частиците се сушат при 80 °C за 16 часа.

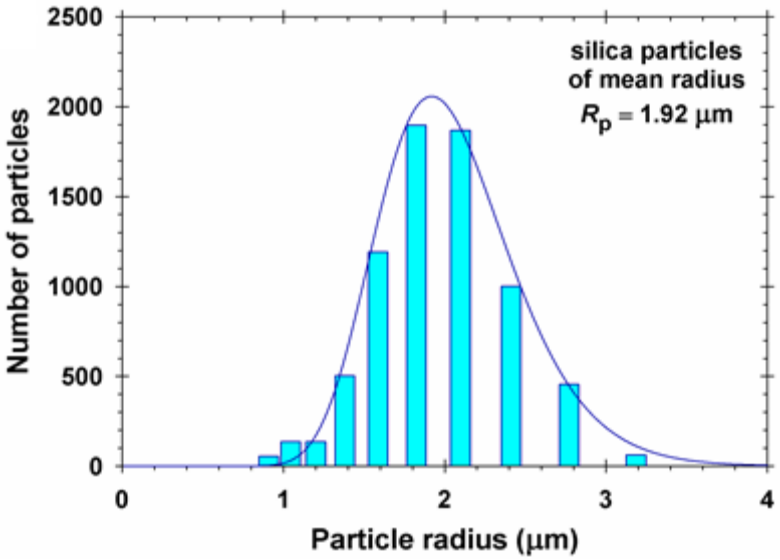
2.3.2 Силанизация и разпределение на частиците по размери

Процедурата за хидрофобизиране следва метода, разработен от Hansen & Bergstrom (1999), доразвит от Horozov et al. (2003). Почистените и изсушени частици се

поставят в разтвор на дихлородиметилсилан (DHDMS) в циклохексан, където се хидрофобизират.

По отношение на количествата на реагентите следвахме процедурата, разработена от Horozov et al. (2003), при която около 1.0 g изходни частици се разтварят в 30 g cyclohexane при добавен 1×10^{-4} M и повече DHDMS. Веществата, използвани в процеса на хидрофобизация, са описани в Таблица 2.2 в дисертацията.

Получените по тази процедура хидрофобни частици се поставят за съхранение в около 20 mL чист изопропилов алкохол (изопропанол). Преди началото на всеки експеримент, частиците се редиспергират с ултразвук във водна баня за около 90 min. След приключване на соникирането частиците се седиментират под действие на земното притегляне за около 10 min. За да се образува монослой, порция от така приготвената суспензия беше вземана от средата на обема на кюветата. Няколко капки от суспензията (от 6 до 12 капки в различни експерименти) бяха накапвани върху водната повърхност в лангмюровата вана, след което изопропанолът спонтанно се изпарява.



Фигура 2.2. Разпределение по размери на частиците, използвани в експериментите с лангмюрова вана, и неговата интерполация с логнормално разпределение (плътната крива).

За определяне на разпределението на частиците по размери бяха използвани данните от оптичните наблюдения на 7300 частици, разположени в монослой и фотографирани в рамките на експериментите. Данните са интерполирани с логнормално разпределение:

$$P(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\ln\sigma_R}\exp\left[-\frac{\left(\ln R/R_p\right)^2}{2(\ln\sigma_R)^2}\right] \qquad (2.1)$$

където R е радиуса на частиците; R_p съответства на максимума в разпределението; $\sigma_R > 1$ е безразмерната дисперсия. Пикът на функцията $P(R)$ е несиметричен. Радиусите на

50% от частиците принадлежат на интервала $R_p/\sigma_R \le R \le R_p\sigma_R$, което характеризира полидисперсността на частиците. Интерполирана бе кумулативната функция, т.е. интегралът от ур. (2.1). Този метод за интерполация е статистически правилен (Christov et al., 2008), понеже не зависи от избора на броя и ширината на стълбчетата при построяване на $P(R)$-хистограма като тази на Фиг. 2.2. От кривата, съответстваща на най-добрата интерполация, представена на Фиг. 2.2, се получават стойностите за средния радиус, $R_p = 1.92 \pm 0.01$ μm и средната дисперсия $\sigma_R = 1.234 \pm 0.004$. Съответно 50 % от частиците имат радиуси в интервала $1.56 \le R \le 2.37$ μm.

2.4 Образуване и изследване на монослоеве

Преди началото на всеки експеримент, лангмюровата вана (KSV NIMA) беше поставяна на масичката на микроскопа след предварително измиване с етанол и дейонизирана вода по процедура, подробно описана в дисертацияонния труд. Бариерите се отварят до около 40 mm от външния ръб и между тях се накапват с пипета частиците от суспензия в изопропанол. В работните условия е възможно разтваряне на CO_2 във водната фаза, така че при експериментите на границата вода/въздух водната фаза може да съдържа фонова йонна сила от 3.2×10^{-6} M.

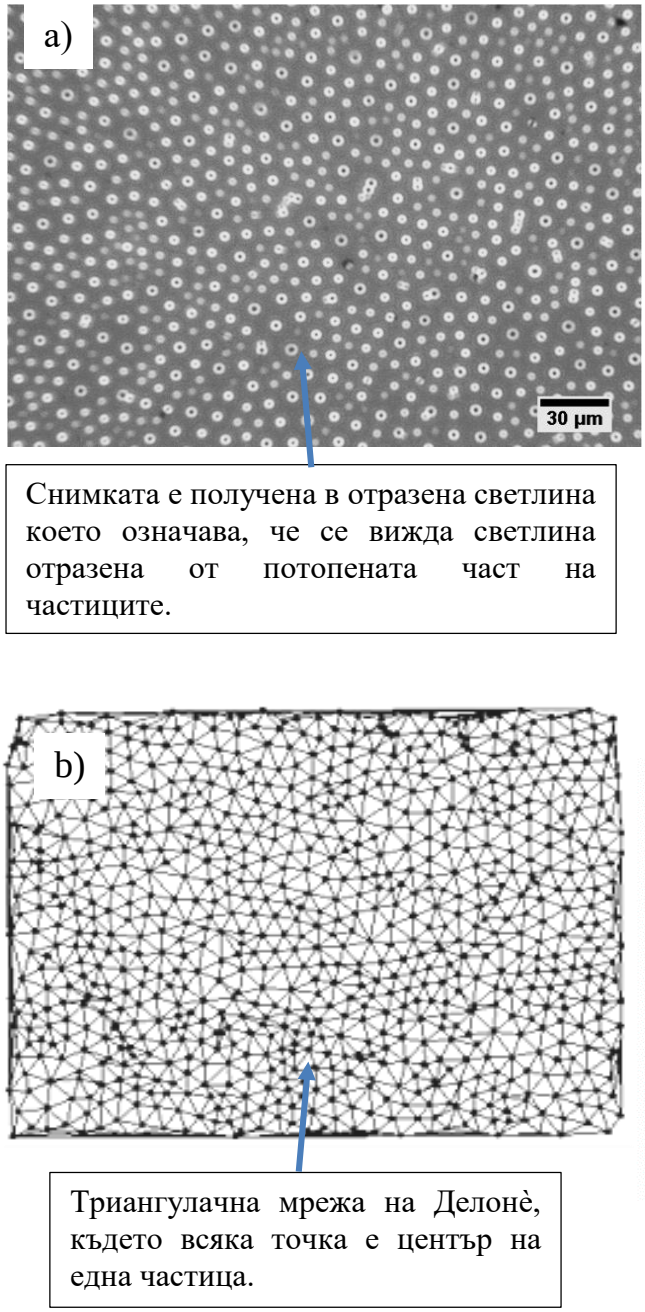
Ако експериментите с частици се провеждат върху повърхността на воден разтвор на електролит (а не на чиста вода), то след началното измиване с вода лангмюрова вана се изсушава напълно с вакуум-помпата и се запълва отново, вече с желания разтвор.

Броят на капките суспензия, които поставяхме върху водната повърхност, зависи от периода на съхранение на частите в изопропанол. Преди началото и след края на всеки цикъл от автоматични компримиране/разтягане на монослоя, се осъществява и компримиране на стъпки (в ръчен режим) и наблюдаваният монослой се записва с видео-камерата в статичното състояние между две стъпки на компресия. Целта е от получените снимки да се определи средната площ от течната повърхност, α, която се пада на една частица, както и разпределението на частичките по брой за изследване на полидисперсността и разпределението, виж раздел 2.5.

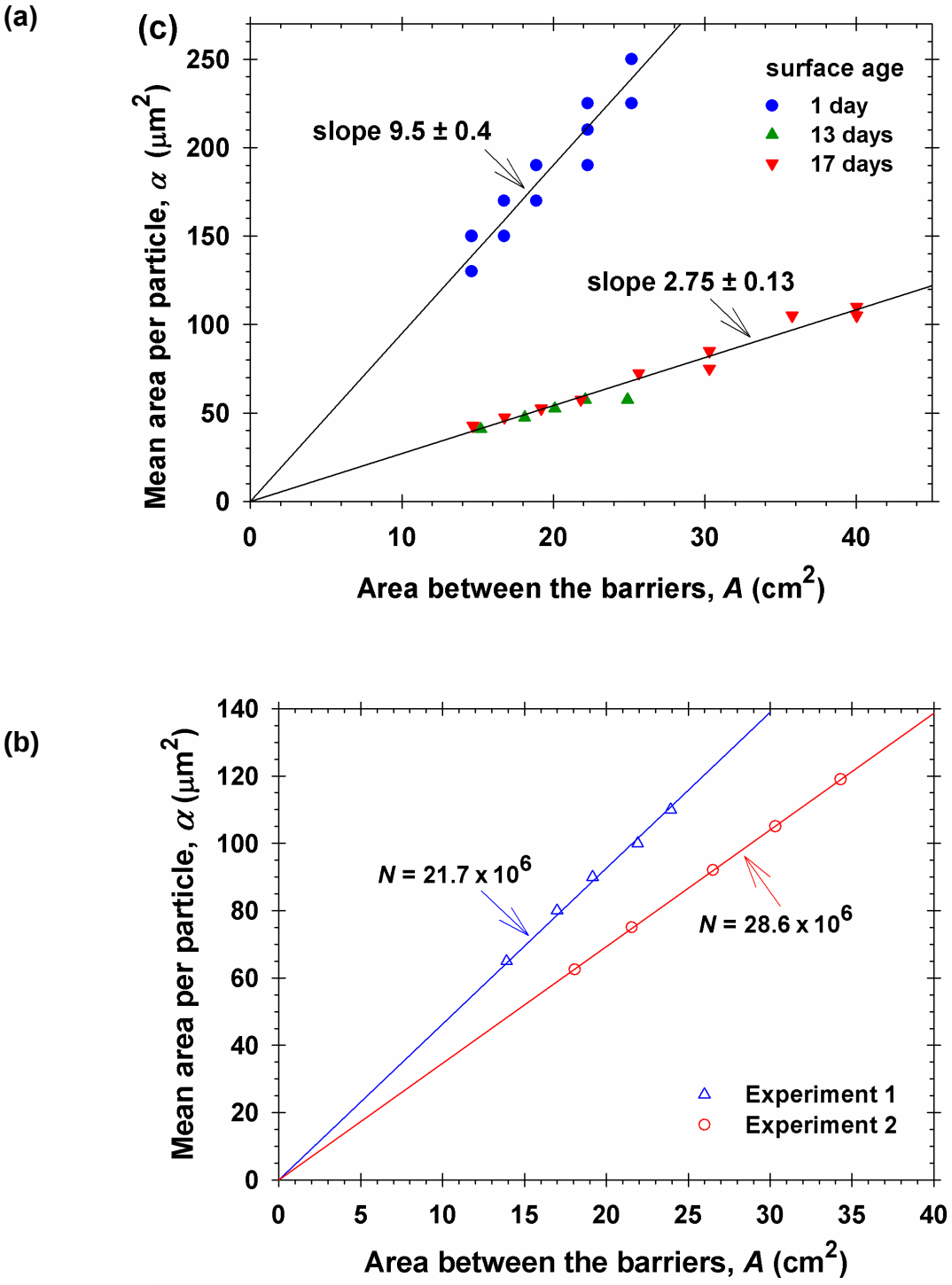
Преди началото на всяка изотерма при компресия или разтягане изчаквахме 100 s, след което автоматично се стартираше следващото разтягане или компримиране на монослоя. За нашите експерименти избрахме скорост от 5.1 cm^2/min след като направихме тестове за определянне на оптималната скорост и не открихме зависимост от нея. В литературата е докладвано, че П не зависи от скоростта на разтягане/свиване и при доста по-високи скорости от 10 до 814 cm^2/min (Ma et al., 2010). Повърхностната площ между бариерите варира между 85.6 и 14.4 cm^2. С отчитане на изчакванията от 100 s в краините положения на бариерите, едно свиване или разтягане отнема 838 s.

2.5 Определяне на средната площ на частица от снимки на монослоя

Снимки, съответстващи на различна площ между бариерите A, бяха обработени и графично бяха определени както локалните координати на центъра на всяка частица, така и нейния диаметър.



Фигура 2.3. Илюстрация на процедурата за компютърно обработване на видео-кадрите, получени след заснемане на монослой при площ между бариерите A = 25.6 cm^2, получен от разтичане на суспензия, която е съхранявана 17 дни в изопропанол: a) Фотография на част от монослоя, получена в отразена светлина. b) Центровете на съседните частици се свързват (триангулация на Делонѐ); c) Диаграма на Вороной: площта на многоъгълника, ограждащ всяка частица, се идентифицира със съответната площ на една частица, α; d) Разпределението по размери на площите α за частиците от анализираната снимка.



Фигура 2.4 Експериментална зависимост на средната площ на частица α от площта между бариерите на лангмюровата вана A, за слой от частици, разположен на границата вода/въздух (без добавен електролит във водата): (a) Зависимости на α от A за монослоеве от една и съща партида частици, които са съхранявани за различно време в изопропанол: 1, 13 и 17 дни. (b) Сравнение на зависимостите на α от две различни партиди частици (Експеримент 1 и Експеримент 2), които имат различен повърхностен заряд. Понеже $A = N\alpha$, наклоните на правите дават броя частици N между бариерите в дадения експеримент.

Пример за такъв анализ е даден на Фигура 2.3 за площ между бариерите A = 25.6 cm^2. След определяне на тези данни се построява диаграмата на Делонѐ (Hansen et al., 2001). Съединяват се центровете на всички съседни частици. Така равнината се покрива от множество триъгълници (триангулация на Делонѐ), Фигура 2.3-b. После около всеки от тези триъгълници се описва окръжност и центровете на съседните описани окръжности се съединяват с отсечки. Така всяка отделна частица е оградена от многоъгълник (клетка на Вороной), т.е. получава се диаграма на Вороной, Фигура 2.3-c. Площта на многоъгълника (на клетката на Вороной) дава стойността на α за съответната частица. Така получените стойности на α за всяка обработена снимка се нанасят на хистограма, Фигура 2.3-d, от която се определя средната стойност на α за съответната снимка, например, α = 72.5 μm^2 за снимката на Фигура 2.3-a.

Процедурата за този анализ беше автоматизирана с използването на изчислителния геометричен пакет на програмата Математика, по специално неговите функции: Delaunay triangulation, convex hull, Voronoi diagram (Computational Geometry Package, Wolfram Research Inc., Mathematica, Version 8.0, Champaign, IL, 2010).

За отбелязване е, че средната стойност на α може да се определи по-просто, а именно като площта на една снимка (като тази на Фигура 2.3-a) се раздели на броя частици на снимката. Обаче процедурата на Делонѐ–Вороной дава много повече възможности, като получаване на цялото разпределение по площи (Фигура 2.3-d) и определяне разпределението на броя най-близки съседи на всяка частица (вж. Фигура 3.4-b по-долу).

На Фигура 2.4 всяка експериментална точка представлява стойността на средната площ на една частица α, определена чрез анализ на съответен видео-кадър, като е използвана процедурата, описана по-горе. Както се вижда от графиката, зависимостите са прави линии, които минават през координатното начало. Данните за експериментите, проведени със същите частици, но след съхранение, съответно до 13 и 17 дни, могат да бъдат също интерполирани с прави линии. Връзката между площта между бариерите A и средната площ на една частица α, е проста, $A = N\alpha$, където N е общия брой частици в монослоя между бариерите в лангмюровата вана. Наклоните на правите линии на Фигура 2.4-a дават N = 10.6 и 36.4 милиона частици. Аналогично, наклоните на правите линии на Фигура 2.4-b дават 27. 1 и 28.6 милиона частици, съответно за Експеримент № 1 и 2. Както вече стана дума, когато частиците имат по-малък заряд, накапвахме повече капки от суспензията върху водната повърхност в лангмюровата вана, за да получим достатъчно високо П. По тази причина, по-големите стойности на N съответстват на монослоеве от частици с по-нисък заряд, в които разстоянията между частиците са по-малки поради по-слабото електростатично отблъскване.

Флуктуацията на данните около правата линия е по-голяма за частиците, разтечени в монослой един ден след хидрофобизацията (Фигура 2.4-а). Това би могло да се дължи на по-високата степен на полидисперсност на електрическия заряд на частиците. Процесът на зареждане на частиците вероятно е стохастичен.

Фактът, че зависимостите на α от A са прави линии през координатното начало за всички експерименти, означава, че общият брой частици N, не се променя в хода на компримирането на монослоя, т.е. частиците не се изтласкват от повърхността във водната фаза. С други думи, при всички цикли компримиране/разтягане в рамките на един експеримент броят на частиците остава непроменен и се определя от наклона на съответната права (като тези на Фигура 2.4-а).

На Фигура 2.4-а характерното разстояние между две частици $L = \sqrt{\alpha}$ варира в интервала $6.5 \leq L \leq 10.5$ μm за слоя с най-слабо заредени частици. Очевидно е, че всички разстояния между частиците са по-големи от дебаевата екраниращa дължина във водна фаза, която е $\kappa^{-1} = 0.961$ μm за чиста дейонизирана вода и $\kappa^{-1} = 0.203$ μm за вода, наситена с CO_2. Тези факти недвусмислено показват, че взаимодействието на частиците се осъществява през въздушната фаза (през неполярния флуид), както това бе установено от редица автори (Hurd, 1985; Aveyard et al., 2000; Aveyard et al., 2002) и впоследствие потвърдено от други изследвания (Horozov et al., 2003; Horozov & Binks, 2005; Reynaert et al., 2006; Park et al., 2008).

2.6 Определяне на знака на заряда на частиците в монослоя

За да определим заряда на хидрофобизираните SiO_2 частици в монослоя, проверихме дали частиците се привличат или отблъскват от електрод с определен знак на заряда. Проведеният експеримент показа, че ако на електрода е подаден отрицателен потенциал, той отблъсква частиците. Обратно, ако на електрода е подаден положителен потенциал, това предизвиква известно сближаване на частиците под електрода, което най-добре се вижда от по-малките стойности на α, определени по метода на Делонѐ-Вороной; вж. Таблица 2.4. Следователно, *изследваните частици имат отрицателен заряд*.

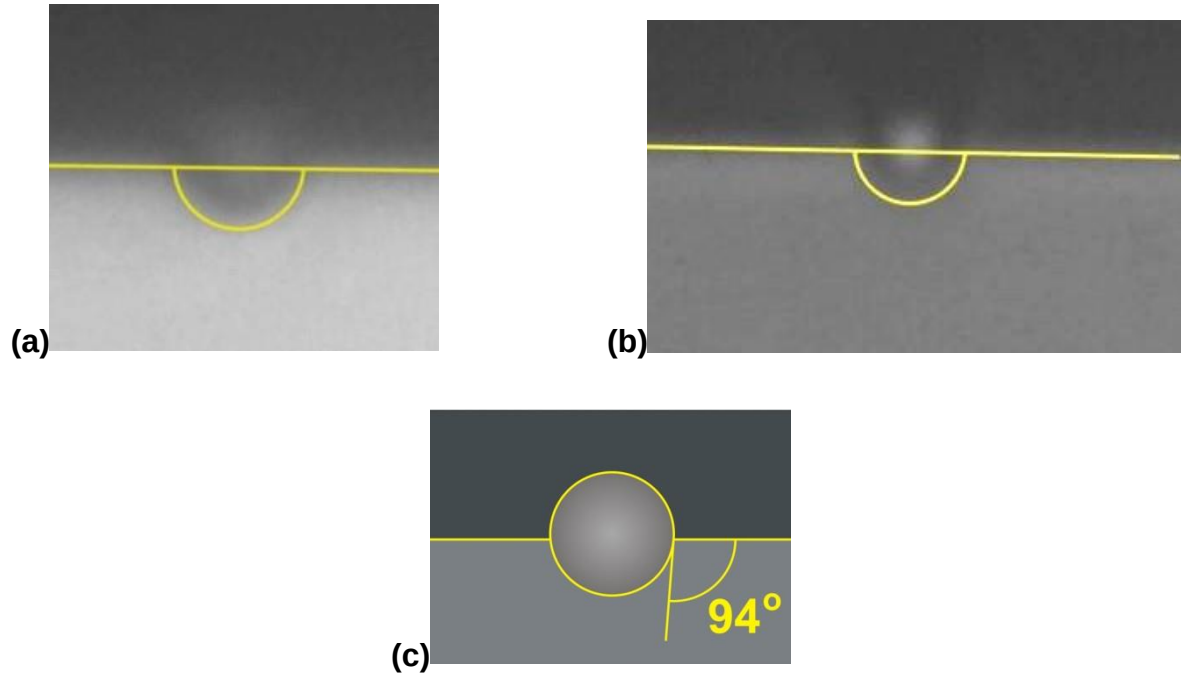
Таблица 2.4. Пресметнати площи на една частица в нехомогенно електрично поле

№	Потенциална разлика, V	Площ на една частица, α, μm^2	Стандартно отклонение, μm^2	Радиус на частиците, μm
1	+2400	75.0	±5.0	2.09
2	+500	105.0	±5.0	2.11
3	0	110	±10.0	1.87

2.7 Измерване на контактни ъгли

Трифазните контактни ъгли SiO_2/вода/въздух бяха измерени по два начина: (1) пряко с плаващи хидрофобизирани SiO_2частици и (2) с водни капки, поставени върху плоска хидрофобизирана пластинка от SiO_2.

В първия случай използвахме методиката предложена от Aveyard et al. (2000). В правоъгълна стъклена кювета се разполага водната фаза и се поставя частица. От положението на контактната линия върху повърхността на частицата се определя контактният ъгъл. Понеже частиците са доста малки (с диаметър около 4 μm), образите не са много ясни (Фигура 2.9-a,b). Средната стойност на контактния ъгъл, получена от няколко снимки, е $\theta = 94^o \pm 2^o$. Фигура 2.9-c показва реконструиран образ на частица с такъв контактен ъгъл. В някои от проведените експерименти водната фаза съдържаше 100 mM NaCl. Експериментите с плаващи частици не показаха наличие на забележим ефект от добавената сол върху големината на контактния ъгъл, в съгласие с резултатите на Vermant et al. (2006).



Фигура 2.9. (a) и (b) Снимки на частици върху границата вода/въздух с цел определяне на контактния ъгъл θ. (c) Реконструиран образ на частицата, на който е показан определеният от снимките среден контактен ъгъл $\theta = 94^o$.

Във втория случай измерването на контактни ъгли беше извършено по метода на захващаща игла (Captive needle) с апарат DSA30 (Krüss, GmbH). Фино шлифовани пластинки от топен кварц бяха обработени по начин, който в максимална степен съответства на експерименталната процедура за хидрофобизиране на силикатни частици от фирмата TOKYUAMA. Определянето на стойностите на контактните ъгли

беше осъществено по гониометричен метод от заснетите фотографии. Окончателно, контактният ъгъл беше определен 85.4 °±1.5 °.

Разликата между контактния ъгъл, определен за хидрофобизирани SiO_2 частици и пластинки, не е изненадваща. Тя най-вероятно се дължи на разлика в повърхностните свойства на двете твърди повърхности. Подобни разлики се срещат често при повърхности на твърди тела с еднакъв химичен състав и се дължат на някои различия в предисторията на подготовката на въпросните повърхности, в нашия случай включително и в процедурата за получаване на топен кварц. За количествени оценки в дисертацията сме използвали стойността θ = 94º, която се отнася за самите хидрофобизирани SiO_2 частици, образуващи монослоевете в лангмюровата вана, а не за плоски SiO_2 пластинки.

2.8 Измерване на ζ-потенциали

Измервания на ζ-потенциал на водни суспензии на хидрофобизирани SiO_2 частици бяха извършени при различни концентрации на електролит. За тази цел беше използван апарат Zetasizer Nano ZS (Malvern Instrument, UK). В тези експерименти използвахме фракцията на по-малките частици от суспензията (R_p = 0.8 – 0.9 μm) на оригиналната марка частици Excelica UF305, които не седиментират. (При суспензиите, използвани за образуване на монослоеве в лангмюровата вана тази фракция беше премахната, виж раздел 2.3.1). При измерванията на ζ-потенциали йонната сила беше $I > 10^{-5}$ M, което съответства на дебаева дължина $\kappa^{-1} < 96$ nm, която е около 20 пъти по-малка от средния радиус на частиците, т.е. условието за коректно измерване на ζ-потенциала (Cohen-Stuart & Mulder, 1985) е изпълнено. Процедурата за подготовка и измерване е описана подробно в дисертационния труд.

3 Повърхностно налягане на монослой от заредени колоидни частици на границата вода/въздух: Експеримент и теоретичен модел

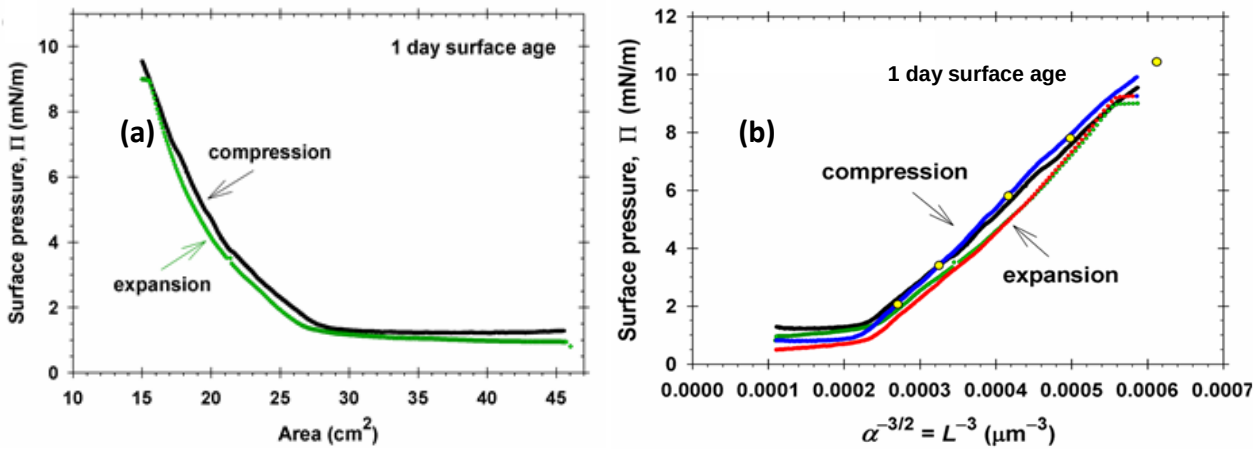
3.1 Резултати от измервания с KSV NIMA ваната за граница вода/въздух

Фигура 3.1-а представлява една типична П(A) изотерма за един цикъл от компресия и разтягане на монослой от заредени хидрофобизирани SiO_2 частици върху границата вода/въздух. С помощта на съответната калибрационна крива от Фигура 2.4-а, от стойностите на площта между бариерите A, е изчислена площта, падаща се на една частица в монослоя $\alpha = A/N$. Данните показват, че при големи разстояния между бариерите във ваната, П(A) изотермата е почти хоризонтална. При по-малки стойности на A, при които е налице компактен монослой, П започва стръмно да нараства с

намаляването на A. На Фигура 3.1-b данните за Π от два цикъла компресия/ разтягане са нанесени като функция на $\alpha^{-3/2}$. Както се вижда от фигурата, в този мащаб стръмният участък от изотермата се линеаризира и зависимостта на Π от α може да се опише от уравнението

$$\Pi = C\alpha^{-3/2} - \Pi_0 \tag{3.1}$$

където коефициентът C характеризира наклона на експерименталната линия, а Π_0 е фоново повърхностно налягане, което се дължи на „газовата фаза“ от частици, съответстваща на полегатия участък от изотермата (при големи A). Уравнение (3.1) описва асимптотичното поведение на двумерното налягане на компактен монослой от заредени частици при не много високи стойности на Π.

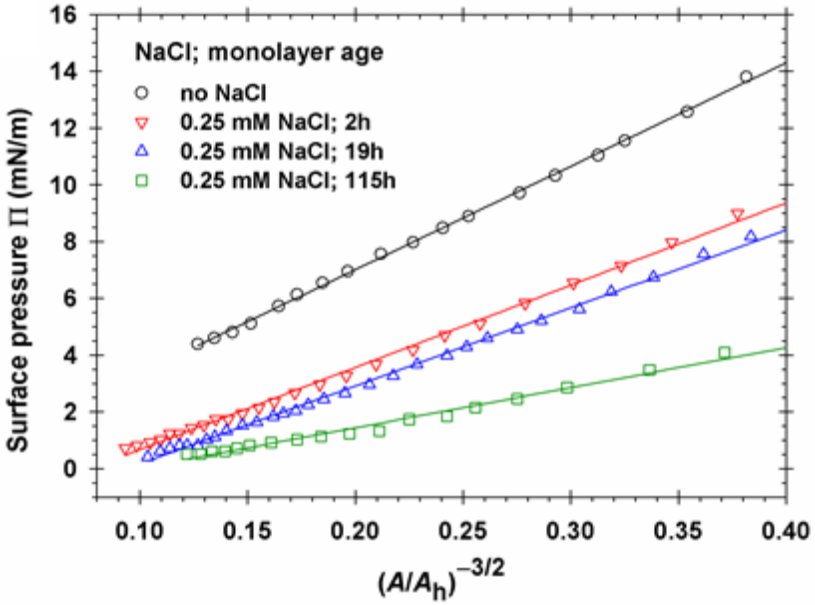


Фигура 3.1. (a) Експериментални Π(A) криви, получени от нас при един цикъл компримиране/разтягане на монослой от заредени частици в лангмюрова вана. (b) Данните за Π от два цикъла, нанесени като функция на $\alpha^{-3/2}$, където връзката между α и A е определена от съответната калибрационна линия на Фигура 2.4-a. Точките съответстват на фотографии, които са използвани за построяване на калибрационната линия за частици съхранявани 1 ден в изопропанол.

Фигура 3.2 показва, че в същия мащаб се линеаризират и експерименталните изотерми получени от Vermant et al. (Reynaert et al., 2006) и на Aveyard et al. (2000), вж. Фигура 3.3. Данните в двата цитирани литературни източника са получени със слоеве от монодисперсни латексни частици с радиус R_p = 1.3 μm за граница октан/вода (Reynaert et al., 2006) и R_p = 1.55 μm за граница декан/вода (Aveyard et al., 2000). На Фигури 3.2 и 3.3 площта A е обезразмерена със стойността на A при плътна опаковка, $A_\mathrm{h} = 2\sqrt{3}R_\mathrm{p}^2 N$ (хексагонална решетка от допрени една до друга частици). Като се има предвид, че $N = A/\alpha$, то може да се получи връзка между скалите, използвани на Фигура 3.1b и Фигура 3.2 и Фигура 3.3:

$$\frac{A}{A_h} = \frac{\alpha}{2\sqrt{3}R_\mathrm{p}^2} \tag{3.2}$$

Данните показват, че линеаризираните експериментални криви за полидисперсни частици, Фигура 3.1-b, и монодисперсни частици, Фигура 3.2 и Фигура 3.3, се подчиняват на един и същ асимптотичен закон, а именно, ур. (3.1).



Фигура 3.2. Данни за Π от (Reynaert et al., 2006) нанесени като функция на $(A/A_h)^{-3/2}$. Стойността на A_h се определя от стойността на A при плътна опаковка на частиците в монослоя точно преди настъпване на колапс.

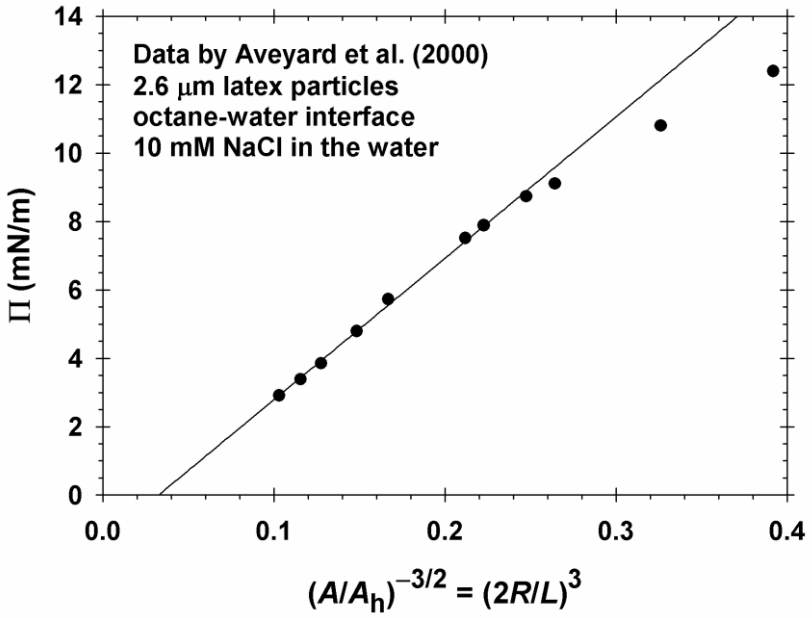
3.2 Отлагане на монослой върху SiO_2 подложка

Прозрачна SiO_2 плочка с кръгла форма беше почистена и поставена на 1 mm под междуфазовата граница вода/въздух. След престояване на слоя около 15 часа при температура на водната фаза около 25 °C: (i) Слоят беше компримиран от 40 cm^2 до 23.5 cm^2 със средна начална площ на една частица $\alpha = 57.5\ \mu m^2$. (ii) Температурата на водната фаза беше увеличена от 25 °C до 26 °C. По време на процеса на изпарение монослоят бе наблюдаван с оптичен микроскоп, за да се проследят настъпващите морфологични промени, ако има такива (Hansen et al., 2001).

След около 2 часа и 15 мин. от началото на експеримента за около 3 мин. до пълното изпарение на водата се наблюдаваше леко реструктуриране на слоя. По време на изсушаването (Фигура 3.4-a) α намалява от 57.5 μm^2 до 47.5 μm^2 (свиване с 17%). Това свиване на монослоя може да бъде обяснено с действието на капилярните имерсионни сили на привличане (Kralchevsky & Nagayama, 1994).

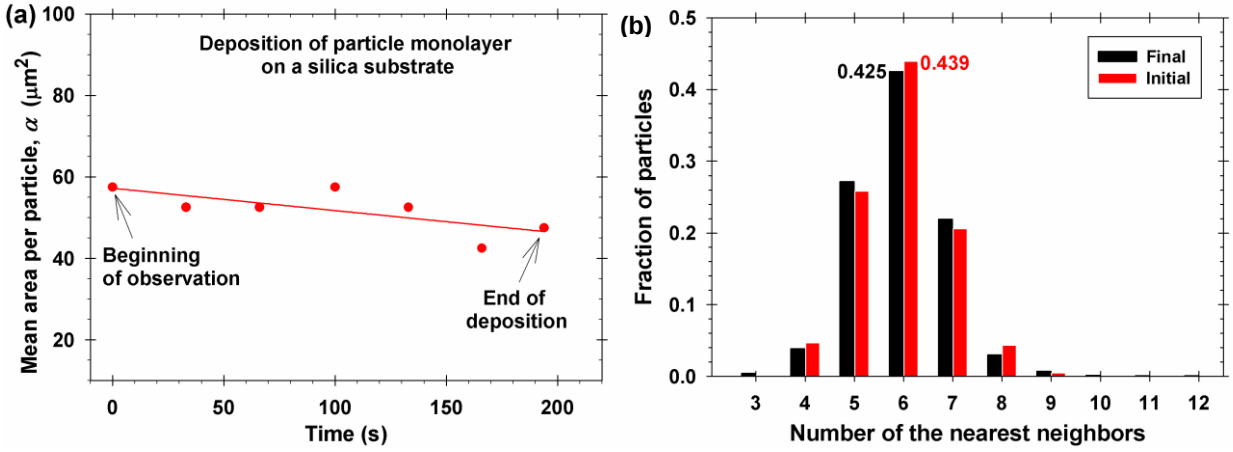
Общата морфология на поставения слой е запазена с малки изключения на поява на нови клъстери. Данните на Фигура 3.4 са получени чрез обработка на снимки на монослоя по метода на Делонѐ–Вороной. Използвайки същия софтуер, определихме броя на съседите на всяка частица в заснетите изображения преди и след отлагането, Фигура 3.4-b. Първоначалният брой на съседите на частиците 5, 6 и 7 след депозирането върху пластинката са се променили незначително, в рамките на

статистическата грешка. В резултат се получава не-плътно опакован монослой от частици върху подложката.



Фигура 3.3. Експерименталните данни на Aveyard et al. (2000), нанесени като функция на $(A/A_h)^{-3/2}$, също лягат на права линия в асимптотичната област на малки Π.

Ако електростатичните взаимодействия в този експеримент отсъстваха, то капилярните сили биха довели до формирането на плътен клъстер от частици, както това е наблюдавано в процеса на конвективно подреждане на колоидни частици (Denkov et al., 1992).



Фигура 3.4. Характеризиране на отлагането на частиците върху подложката. (a) Изменение на средната площ на една частица с времето в процеса на депозиране на монослоя върху подложка; (b) Разпределение на частиците с еднакъв брой съседни преди и след отлагането на монослоя върху пластинката.

3.3 Теоретичен модел на повърхностното налягане

3.3.1 Предварително обсъждане

Да разгледаме заредена колоидна частица върху границата неполярен флуид/вода (неполярният флуид може да бъде въздух или масло). Поради граничните условия електричното поле създадено от частицата в неполярния флуид има асимптотично поведение като поле на дипол. Ефективният диполен момент на частиците би могъл да се дължи на зарядите разположени както на границата частица/неполярен флуид, така и на границата частица/вода (Hurd, 1985; Aveyard et al., 2000; Aveyard et al., 2002; Oettel & Dietrich, 2008; Danov & Kralchevsky, 2010); виж ур. (1.2) и (1.3).

Диполната асимптотика на полето прави възможно да се моделира частицата като краен дипол, състоящ се от заряда на частицата и неговия огледален образ по отношение на течната повърхност, което води до $\Pi \propto L^{-5}$. Обаче, анализът на експерименталните криви показа, че истинската асимптотична зависимост е $\Pi \propto \alpha^{-3/2} \propto L^{-3}$, вж. Фигура 3.1, 3.2 и 3.3. По тази причина ние разработихме друг теоретичен модел, които отчита многочастичковите взаимодействия (колективните ефекти) в монослоя и предсказва правилната асимптотична зависимост $\Pi \propto L^{-3}$, в съгласие с експеримента.

3.3.2 Модел с периодична плътност на повърхностния заряд

Монослоят от заредени частици може да се моделира като граница (между водната фаза и неполярния флуид) с периодична плътност на повърхностния заряд, а не с дискретни крайни диполи. Равнината *xy* на декартовата координатна система е избрана така, че да съвпада с течната повърхност, а оста *z* е перпендикулярна към нея. Приносът на електрическото поле към повърхностното налягане Π_{el}, може да се изчисли като се използва формулата на Bakker, 1928:

$$\Pi_{\mathrm{el}} = \int_0^\infty (P_T - P_N) dz \tag{3.3}$$

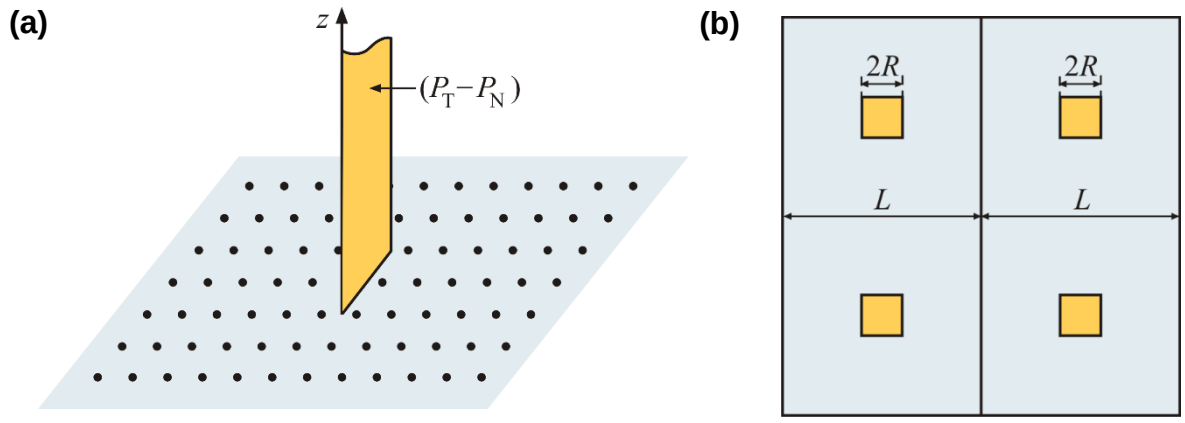
където P_T и P_N са тангенциалната и нормалната (спрямо течната повърхност) компоненти на максуеловия тензор на налягането. Уравнение (3.3) съответства на интегриране на тангенциалното налягане по безкрайно дълга площадка с единична ширина, която е разположена перпендикулярно на течната повърхност; вж. Фигура 3.7а. В общия случай, максуеловият тензор, който изразява налягането, дължащо се на електричното поле, има вида (Landau et al., 1984):

$$P_{ij} = \left(p_o + \frac{\varepsilon_{\mathrm{n}}}{8\pi} E^2\right) \delta_{ij} - \frac{\varepsilon_{\mathrm{n}}}{4\pi} E_i E_j \,, \qquad \boldsymbol{E} \equiv \nabla\psi \tag{3.4}$$

където δ_{ij} $(\mathrm{i},\mathrm{j} = 1, 2, 3)$ е символът на Кронекер; ε_{n} е диелектричната константа на неполярния флуид; $\boldsymbol{E}$ и E_i представляват вектора на електричното поле и неговата

проекция по оста x_i; ψ е електростатичният потенциал, а p_o е фонова стойност на налягането.

Пресмятането на макроскопичното двумерно налягане Π_{el}, включва усредняване по един период на двумерната решетка (вж. по-долу). По тази причина не се очаква крайният резултат да бъде чувствителен към формата на елементарната клетка, квадратна или хексагонална, с едни и същи площи.



Фигура 3.7. (a) Повърхностното налягане, дължащо се на периодично разпределени повърхностни заряди върху границата вода/неполярен флуид, може да бъде пресметнато чрез интегриране на разликата между диагоналните компоненти на максуеловия тензор $P_T - P_N$, съгласно формулата на Бакер и осредняване по един период; (b) Клетките от периодично разпределение могат да се моделират като квадрати с площ L^2, която е идентична със средната площ на една частица α; самата частица се моделира като квадрат със страна $2R$, където $R = 0.9036\ R_p$, виж ур. (3.38).

Ако вертикалната площадка на Фигура 3.7-а е ориентирана перпендикулярно на оста x, то от ур. (3.4) получаваме:

$$P_T - P_N = P_{xx} - P_{zz} = \frac{\varepsilon_n}{4\pi}\left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2 - \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2\right] \tag{3.5}$$

(Поради симетрията на системата, резултатът за Π би бил същия, ако площадката е ориентирана перпендикулярно на оста y.) Уравнение (3.3) за повърхностното налягане добива вида:

$$\Pi_{el} = \frac{1}{L^2}\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dy \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dz \frac{\varepsilon_n}{4\pi}\left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2 - \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2\right] \tag{3.6}$$

Потенциалът на електричното поле $\psi(x, y, z)$ удовлетворява уравнението на Лаплас в неполярния флуид (където обемната плътност на заряда е нула):

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}=0 \tag{3.7}$$

Предвид Фигура 3.7, периодичното разпределение на повърхностния заряд σ може да бъде представено като развитие в ред на Фурие:

$$\begin{aligned}\frac{\sigma}{\sigma_{\mathrm{pn}}}=&\sum_{n=1}^{\infty}a_{n,0}\cos\left(n\pi\frac{2x}{L}\right)+\sum_{m=1}^{\infty}a_{0,m}\cos\left(m\pi\frac{2y}{L}\right)\\&+\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}a_{m,n}\cos\left(n\pi\frac{2x}{L}\right)\cos\left(m\pi\frac{2y}{L}\right)\end{aligned} \tag{3.8}$$

където $a_{n,m}$ (m,n = 0, 1, 2,..) са безразмерни коефициенти; стойността на σ е обезразмерена с плътността на повърхностния заряд на границата частица/неполярен флуид, σ_{pn}. Граничното условие на заредената повърхност е:

$$\frac{\partial\psi}{\partial z}=-\frac{4\pi}{\varepsilon_{\mathrm{n}}}\sigma,\qquad \text{при } z=0 \tag{3.9}$$

Решението на ур. (3.7) с гранично условие, зададено от ур. (3.8)–(3.9) има вида:

$$\begin{aligned}\psi=&\sum_{m=1}^{\infty}\mathrm{A}_{m,0}\cos\left(m\pi\frac{2y}{L}\right)\exp\left(-b_{m,0}z\right)+\sum_{n=1}^{\infty}\mathrm{A}_{0,n}\cos\left(n\pi\frac{2x}{L}\right)\exp\left(-b_{0,n}z\right)\\&+\sum_{n,m=1}^{\infty}\mathrm{A}_{m,n}\cos\left(n\pi\frac{2x}{L}\right)\cos\left(m\pi\frac{2y}{L}\right)\exp\left(-b_{m,n}z\right)\end{aligned} \tag{3.10}$$

където коефициентите са както следва:

$$b_{m,n}=\frac{2\pi}{L}(m^2+n^2)^{1/2},\qquad m,n=0,1,2,\ldots \tag{3.11}$$

$$A_{m,n}=\frac{4\pi\sigma_{\mathrm{pn}}}{\varepsilon_{\mathrm{n}}}\frac{a_{m,n}}{b_{m,n}},\qquad m,n=0,1,2,\ldots \tag{3.12}$$

Уравнение (3.6) може да се представи във вида:

$$\Pi_{\mathrm{el}}=\frac{1}{L^2}\int_{-L/2}^{L/2}dx\int_{-L/2}^{L/2}dy\int_{-L/2}^{L/2}dz\,\Delta P \tag{3.13}$$

където

$$\Delta P = \frac{\varepsilon_{\mathrm{n}}}{4\pi}\left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2 - \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2\right] \tag{3.14}$$

Замествйки ур. (3.10) в ур. (3.14), както и отчитайки ур. (3.11), можем да преобразуваме и интегрираме по z, то се получава следния израз:

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \Delta P\, dz = \frac{\varepsilon_{\mathrm{n}}}{8\pi}\sum_{m=1}^{\infty}\frac{1}{b_{0,m}}\mathrm{A}_{m,0}^2\left[b_{m,0}^2 - \left(m\frac{2\pi}{L}\right)^2\right]\exp\left(-2b_{m,0}z\right)\cos^2\left(m\pi\frac{2x}{L}\right) \\ + \frac{\varepsilon_{\mathrm{n}}}{8\pi}\sum_{m,n=1}^{\infty}\frac{1}{b_{n,m}}\mathrm{A}_{m,n}^2\left(m\frac{2\pi}{L}\right)^2\cos^2\left(m\pi\frac{2x}{L}\right)\cos^2\left(n\pi\frac{2y}{L}\right) + \ldots\end{aligned} \tag{3.17}$$

След като осредним по един период по протежение на оста y и по един период по протежение на оста x, както и след заместване на коефициентите $A_{m,n}$ от ур. (3.12) и ур. (3.11) в ур. (3.19), получаваме:

$$\Pi_{\mathrm{el}} = \frac{\sigma_{\mathrm{pn}}^2 L}{2\varepsilon_{\mathrm{n}}}\sum_{m=1}^{\infty}\frac{a_{0,m}^2}{m} + \frac{1}{2}\sum_{m,n=1}^{\infty}\frac{m^2 a_{n,m}^2}{(m^2+n^2)^{3/2}} \tag{3.21}$$

Уравнение (3.21) изразява електростатичното повърхностно налягане за всяко периодично разпределение на повърхностните заряди $\sigma(x,y)$. Следващата стъпка е да конкретизираме вида на функцията $\sigma(x,y)$ и да определим коефициентите $a_{m,n}$.

3.3.3 Клетъчен модел на разпределението на повърхностните заряди

При пресмятане на електростатичните взаимодействия между частиците през неполярния флуид, много добра апроксимация е да се допусне, че електричното поле не прониква във водната фаза (Danov & Kralchevsky, 2006). Причината за това е голямата диелектрична константа на водата, както и фактът, че водната фаза винаги съдържа йони. Следователно, в съответствие с граничното условие $\varepsilon_{\mathrm{n}}E_{\mathrm{n}}|_{z=0} = 4\pi\sigma$, всяка силова линия на електричното поле, генерирана от заряд, разположен на границата частица/неполярен флуид, завършва в противойон разположен на течната повърхност, както това е показано схематично на Фигура 3.8-а. Ще предполагаме, че зарядите на границата частица/неполярен флуид имат равномерна плътност σ_{pn}. Обшият заряд в една клетка трябва да бъде нула (Фигура 3.7-a,b):

$$\int_{-L/2}^{L/2} dx \int_{-L/2}^{L/2} dy\, \sigma(x,y) = 0 \tag{3.22}$$

Трябва да отбележим, че $\sigma(x,y)$ в ур. (3.8) удовлетворява ур. (3.22). Уравнение (3.22) описва едно основно свойство на клетъчния модел, а именно, че всички противойони на дадена частица се съдържат в нейната елементарна клетка с площ L^2.

За да конкретизираме модела на разпределението на повърхностните заряди, нека да разгледаме две моделни функции, означени съответно с *f*(*x*) и *g*(*x*).

Стъпаловидната функция *f*(*x*) е дефинирана както следва, вж. Фигура 3.8-c:

$$f(x) = \begin{cases} 1 \text{ за } |x| \le R \\ 0 \text{ за } R < |x| < L/2 \end{cases} \tag{3.23}$$

Функцията $f(x)$ може да бъде развита в ред на Фурие като коефициентитеf_0 и f_n могат да бъдат представени кратко:

$$f_0 = \xi, \quad f_n = \frac{2}{n\pi}\sin\left(n\pi\frac{2R}{L}\right) \tag{3.26}$$

Втората моделна функция $g(x)$ удовлетворява следните изисквания (Фигура 3.8-d):

$$g(x) = 1 \text{ за } |x| \le R \quad \text{и} \quad \frac{dg(x)}{dx} = 0 \text{ при } |x| = \frac{L}{2} \tag{3.27}$$

където $g(x)$ е четна функция и също може да се развие в ред на Фурие с коефициенти g_0 , g_n . Комбинирайки двете моделни функции $g(x)$ и $f(x)$, дефинираме разпределението на повърхностните заряди във вида:

$$\frac{\sigma(x,y)}{\sigma_{\text{pn}}} = \frac{g_0^2}{g_0^2 - \xi^2} f(x)f(y) - \frac{\xi^2}{g_0^2 - \xi^2} g(x)g(y) \tag{3.29}$$

където $\xi = 2R/L$ и $f(x)$ е стъпаловидната функция в ур. (3.23). Съгласно уравнения (3.23) и (3.27), плътността на повърхностния заряд, зададена с ур. (3.29), е равномерна в областта $|x| < R$, $|y| < R$, вж. Фигура 3.8-e, и стойността ѝ е равна на σ_{pn}. Освен това, функцията $\sigma(x,y)$, дефинирана с ур. (3.29), удовлетворява условието за електронеутралност (напомняме, че $f_0 = \xi$). Замествайки развитията на функциите *f*(*x*) и *g*(*x*) в ред на Фурие, ур. (3.24) и (3.28), в ур. (3.29), определяме неизвестните коефициенти:

$$\begin{aligned} a_{m,0} = a_{0,m} &= \frac{f_0 g_0}{g_0^2 - f_0^2}(g_0 f_m - f_0 g_m) \\ a_{m,n} &= \frac{g_0^2 f_m f_n - f_0^2 g_m g_n}{g_0^2 - f_0^2} \ (m,n = 1,2,3,\dots) \end{aligned} \tag{3.32}$$

където $f_n (n = 0, 1, 2, \dots)$ са коефициентите в реда на Фурие за функцията $f(x)$:

$$f_0 = \xi, f_n = \frac{2}{n\pi}\sin(n\pi\xi) \tag{3.33}$$

Най-накрая трябва да конкретизираме вида на функцията $g(x)$ в интервала $R < x \leq L/2$ (вж. Фигура 3.8-а). Един подходящ израз за $g(x)$, който е в съответствие с ур. (3.27), е следният:

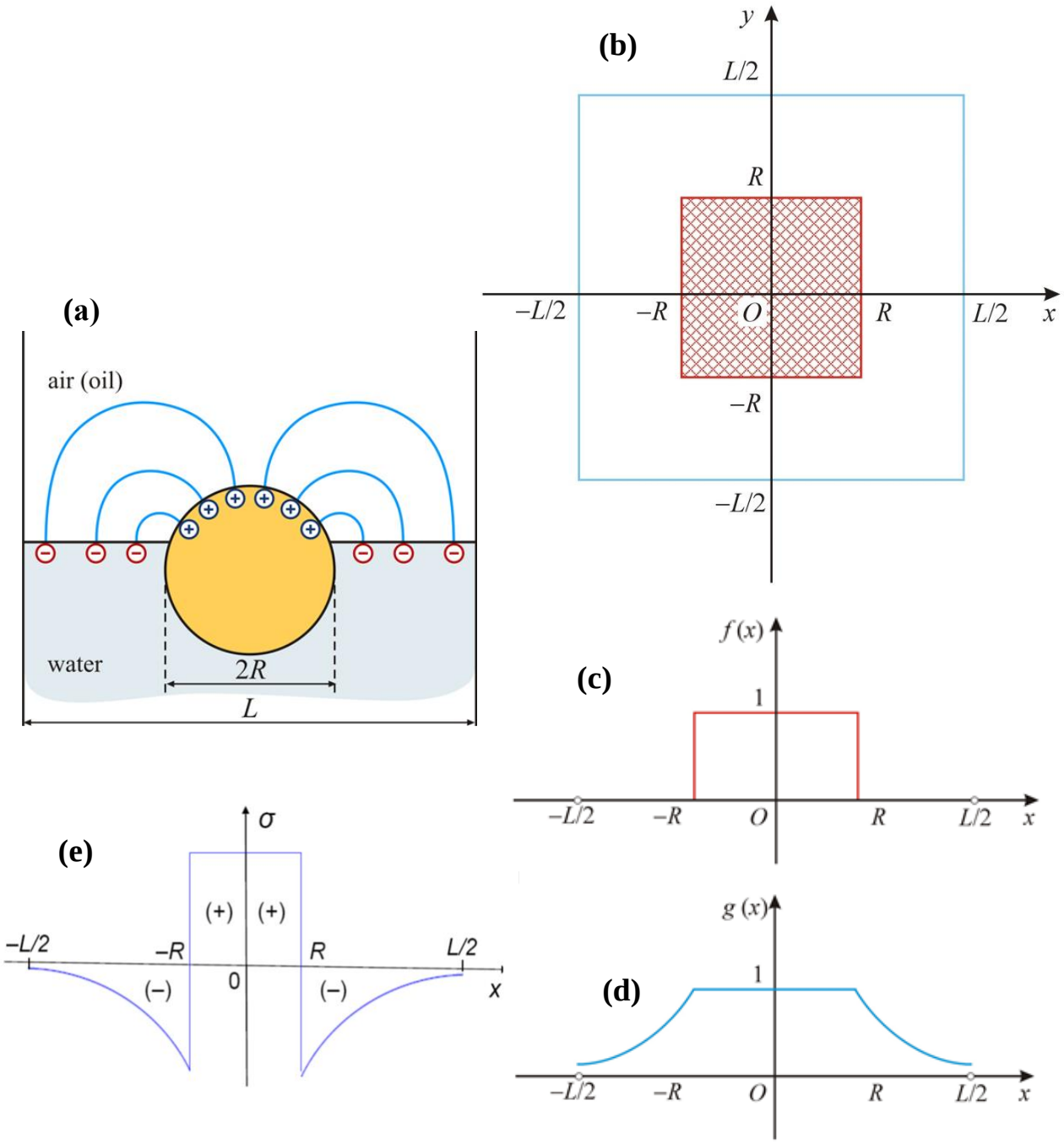
$$g(x) = \frac{\cosh[\kappa_s(L - 2|x|)]}{\cosh[\kappa_s(L - 2R)]}\ R < |x| \leq \frac{L}{2} \tag{3.34}$$

Този модел дава израз за $g(x)$, който (1) съответства на намаляване на повърхностната концентрация на противойоните с увеличение на разстоянието от заредената частица (Фигура 3.8-е); (2) функцията $g(x)$ има минимум в средата между две съседни частици, така както би трябвало да бъде; вж. ур. (3.27).

Характерната дължина на затихване за разпределението на противойоните κ_s^{-1}, ще бъде определена като емпиричен параметър при сравнение на предсказанията на модела с експерименталните П(A) изотерми. С помощта на ур. (3.28) и (3.34) определяме неизвестните коефициенти, които могат да се представят по-компактно като въведем безразмерен екраниращ параметър $\kappa_\mathrm{d} = 2\kappa_\mathrm{s}R$:

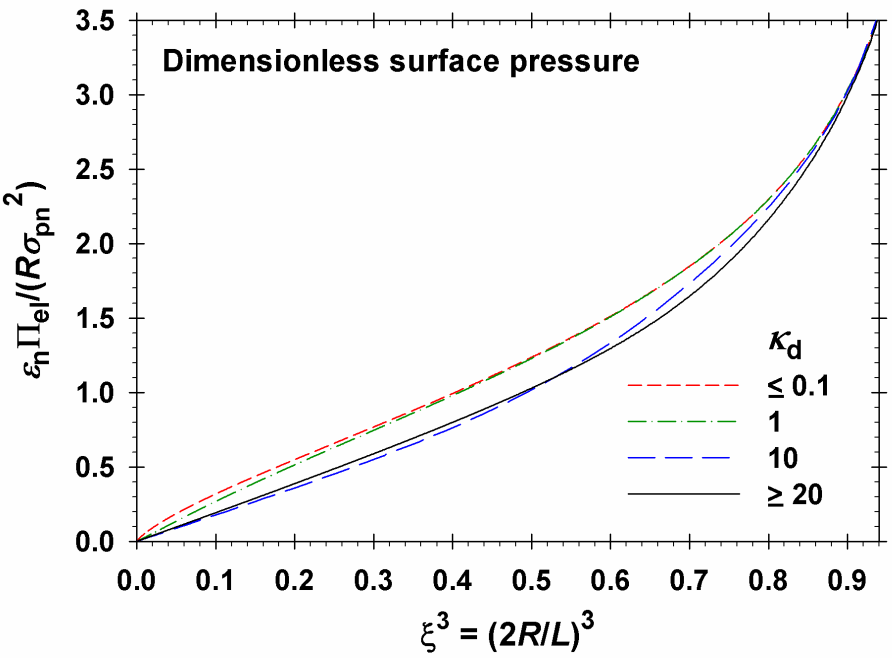
$$\begin{aligned} g_0 &= \xi + \frac{\xi}{\kappa_\mathrm{d}}\tanh\left(\frac{1-\xi}{\xi}\kappa_\mathrm{d}\right) \\ g_n &= \frac{2\kappa_\mathrm{d}^2[\sin(n\pi\xi) + n\pi(g_0 - \xi)\cos(n\pi\xi)]}{n\pi\left(n^2\pi^2\xi^2 + \kappa_\mathrm{d}^2\right)} \end{aligned} \tag{3.36}$$

Сега моделът на електростатичната компонента на повърхностното налягане е напълно дефиниран: Π_el е определено като функция от безразмерното разстояние между две частици, $\xi^{-1} = L/2R$. Зависимостта на безразмерното повърхностно налягане $\varepsilon_\mathrm{n}\Pi_\mathrm{el}/R\sigma_\mathrm{pn}^2$ от ξ е универсална функция, която зависи от един единствен параметър κ_d.



Фигура 3.8. Илюстрация на елементите на клетъчния модел. (a) Силовите линии на електричното поле в неполярния флуид започват от заряди върху повърхността на частицата и завършват в техните противойони, разположени на границата вода/въздух. (b) Една клетка от модела на заредената повърхност представлява квадрат с площ $L \times L$, а частицата в нея е моделирана също като квадрат с площ $2R \times 2R$, където $R = 0.9306R_{\mathrm{p}}$, и с повърхностна плътност на заряда σ_{pn}. (c) Графика на стъпаловидната функция $f(x)$. (d) Графика на моделната функция $g(x)$. (e) Комбинация от двете функции – зарядите на частицата и върху течната повърхност имат различни знаци, така че да се компенсират в рамките на клетката; вж. ур. (3.22).

Резултатите показват, че безразмерното повърхностно налягане не е толкова чувствително към стойността на κ_d. При $\kappa_\mathrm{d} \leq 0.1$ изотермите съвпадат с горната крива на Фигура 3.9, докато при $\kappa_\mathrm{d} > 20$, изотермите съвпадат с кривата $\kappa_\mathrm{d} = 20$, показана на същата графика. Кривите при $\kappa_d \geq 20$, на Фигура 3.9 имат дълга линейна част за ниските стойности на повърхностното налягане, в съгласие с експерименталните данни на Фигура 3.1-b, 3.2 и 3.3.



Фигура 3.9. Графика на безразмерното електростатично повърхностно налягане $\varepsilon_\mathrm{n}\Pi_\mathrm{el}/R\sigma_\mathrm{n}^2$, като функция на ξ^3 за четири стойности на κ_d, дадени на фигурата. При $\kappa_\mathrm{d} \leq 0.1$, пресметнатите криви съвпадат с най-горната (червена) прекъсната линия, докато при $\kappa_\mathrm{d} \geq 20$, пресметнатите криви съвпадат с плътната черна линия.

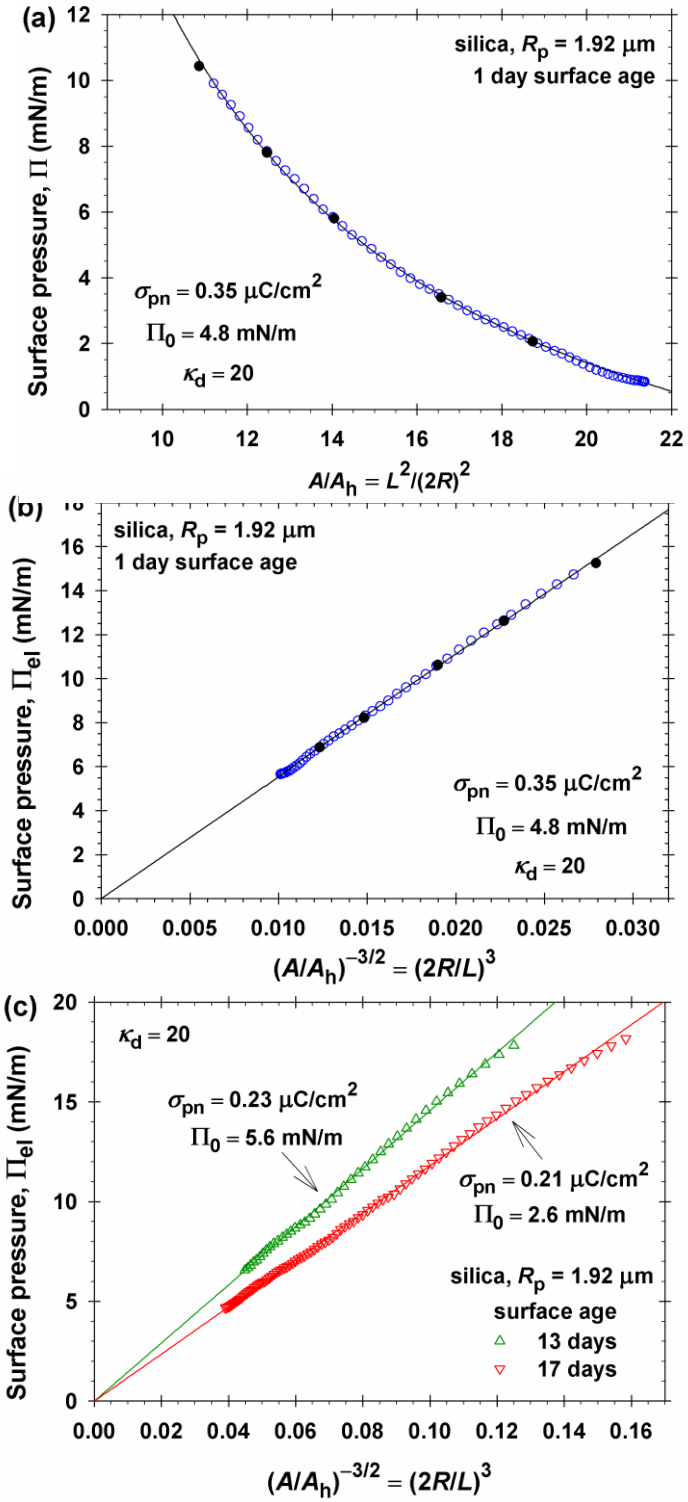
3.3.4 Сравнение на теоретичния модел с експерименталните данни

Страната L на квадратна клетка е дефинирана както следва:

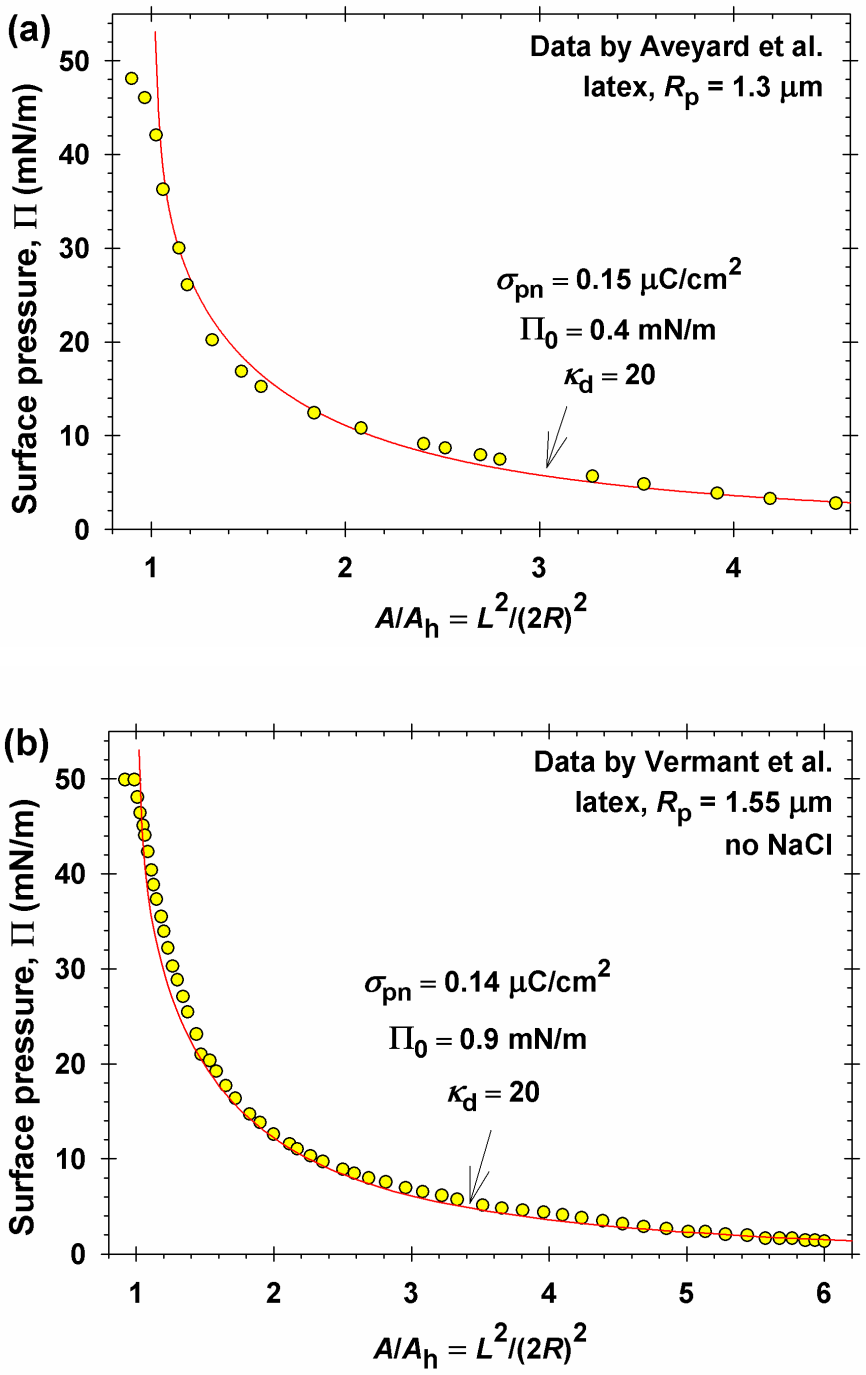
$$L = 2R\left(\frac{A}{A_\mathrm{h}}\right)^{1/2} \tag{3.37}$$

При максимално компримиране на монослоя от частици $A = A_\mathrm{h}$, от ур. (3.37) получаваме, че $L = 2R$, както би трябвало да бъде; вж. Фигура 3.7-b. Предвид това, че $\alpha = L^2$, заместването на A_h от ур. (3.2) в ур. (3.37) дава връзката между параметъра на модела R и радиуса на една частица R_p:

$$R = \left(0.5\sqrt{3}\right)^{1/2} R_\mathrm{p} \approx 0.9306 R_\mathrm{p} \tag{3.38}$$



Фигура 3.10. Наши данни за повърхностното налягане (експерименталните точки) и съответната най-добра интерполация с теоретичния модел (непрекъснатите линии): (a) Графика на Π като функция на A/A_h за монослой от частици, съхранявани за 1 ден в изопропанол; (b) Същите данни, нанесени като $(A/A_h)^{-3/2}$; (c) Графики на Π_{el} като функция на $(A/A_h)^{-3/2}$ за частици, съхранявани съответно за 13 и 17 дни в изопропанол. Стойностите на σ_{pn} и Π_0, определени от интерполацията, са представени на фигурата.



Фигура 3.11. Опитни данни за Π като функция на A/A_h (експерименталните точки) и съответните най-добри интерполации с нашия теоретичен модел (непрекъснатите линии): (a) Данни от Aveyard et al. (2000) за латексни частици на границата октан/вода; (b) Данни от (Reynaert, et al., 2006) за латексни частици на границата декан/вода. Стойностите на σ_{pn} и Π_0, определени от интерполацията, са дадени на фигурата.

Приемайки, че електричното поле в неполярната фаза се дължи на заряди върху границата частица/неполярен флуид с плътност σ, можем да получим връзка между плътностите на зарядите на частиците в реалната и моделната системи:

$$2\pi R_{\mathrm{p}}^2(1-\cos\theta)\sigma = (2R)^2\sigma_{\mathrm{pn}} \tag{3.39}$$

Уравнение (3.39) може да бъде използвано да се изчисли плътността на реалния повърхностен заряд σ от стойността на σ_{pn}, получена от интерполацията на експерименталните данни при известен контактен ъгъл θ. Предвид ур. (3.1), експерименталното повърхностно налягане Π и електростатичната компонента са свързани със следното съотношение:

$$\Pi = \Pi_{\mathrm{el}} - \Pi_0 \tag{3.40}$$

където величината Π_0 е адитивна константа, определена от интерполацията на данните.

Фигура 3.10-abc показва данни за повърхностното налягане, получени за монослоеве от частици с различна степен на остаряване. Фигура 3.11 показва сравнение на модела с литературни данни за повърхностно налягане на монослоеве от латексни частици, разположени на границата масло/вода (Aveyard et al., 2000; Reynaert et al., 2006). В този случай експерименталните данни включват целия интервал от разстояния между частиците, както асимптотичната област с $\Pi \propto L^{-3}$, така и зоната близо до пълна опаковка на монослоя $A/A_{\mathrm{h}} \rightarrow 1$. Съгласието на модела с експерименталните данни е много добро при всички степени на компресиране на монослоя.

Стойности на параметъра σ_{pn} от Фигура 3.10 и Фигура 3.11 са сравнени в Таблица 3.1. Четвъртата колона показва стойностите на истинската плътност на повърхностния заряд, оценена от ур. (3.39) заедно с ур. (3.38). При тази оценка бяха използвани стойности на контактния ъгъл, получени в рамките на съответните изследвания $\theta = 85.4°,\ 80°$ и $130°$ за данните съответно на Фигура 3.10, Фигура 3.11-a и Фигура 3.11-b съответно. За латексните частици е известна повърхностната плътност на йонизираните групи: 7.7 и 9.1 $\mu C/cm^2$ за Фигура 3.11-a и Фигура 3.11-b, съответно (Aveyard et al., 2000; Reynaert et al, 2006). Стойностите на σ в Таблица 3.1 за тези два експеримента съответстват на степен на йонизация α = 1.3% и 0.52%, които не са особено различни от стойностите, получени в (Aveyard et al. 2000) и (Reynaert et al., 2006), въпреки че е използван различен модел.

Разработеният теоретичен модел се отнася за заряди с плътност σ, разположени на границата частица/неполярен флуид. Моделът е приложим също ако електричното поле в неполярния флуид е създадено от електрични заради, разположени на границата частица/вода.

Таблица 3.1. Плътност на повърхностните заряди, определена чрез интерполация на изотермите на повърхностното налягане с теоретичния модел.

Данни от	Материал	σ_{pn} ($\mu C/cm^2$)	σ ($\mu C/cm^2$)	Специфична площ (nm^2/charge)
Фигура 3.10-a, 1 ден съхр.	SiO_2	0.35	0.21	76.2
Фигура 3.10-c, 13 дни съхр.	SiO_2	0.23	0.14	116
Фигура 3.10-c, 17 дни съхр.	SiO_2	0.21	0.12	129
Фигура 3.11-a	Латекс	0.15	0.10	160
Фигура 4.4-b	Латекс	0.1	0.047	342

В неполярния флуид такива заряди ще създадат същото електрично поле, както заряди с плътност:

$$\sigma = \frac{\varepsilon_{\mathrm{n}}(1+\cos\theta)}{\varepsilon_{\mathrm{w}}\kappa R_{\mathrm{p}} D \sin^3\theta}\sigma_{\mathrm{pw}} \tag{3.41}$$

разположени на границата частица/неполярен флуид. Тук $D = D\left(\theta, \varepsilon_{\mathrm{pn}}\right)$ е известна безразмерна функция, която може да бъде пресметната от Таблица 1 и ур. (D.1) в (Danov & Kralchevsky, 2006); $\varepsilon_{\mathrm{pn}} = \varepsilon_{\mathrm{p}}/\varepsilon_{\mathrm{n}}$ е отношението на диелектричните константи на частицата и неполярния флуид. Уравнение (3.41) е получено чрез приравняване на електричните диполни моменти на частицата p_{d}, зададени от ур. (1.2) и (1.3) по-горе; виж също (Danov & Kralchevsky, 2010). Уравнение (3.41) показва, че ефектът от σ_{pw} намалява с увеличаването на радиуса на частицата R_{p} и на концентрацията на сол във водната фаза (чрез κ).

3.4 Заключение към Глава 3

В настоящата глава изследвахме не-плътно опаковани монослоеве от електрически заредени частици на границата вода/въздух. Електростатичното отблъскване между частиците се осъществява през въздушната фаза. Бяха измерени изотерми на повърхностното налягане П като функция на площта на монослоя *A*, с помощта на лангмюрова вана, а морфологията на монослоевете беше наблюдавана с микроскоп.

Средната площ, която се пада на една частица в монослоя, беше определена чрез триангулация на Делоне и диаграми на Вороной. П(*A*) изотермите на монослоеве от *полидисперсни* частици (наши данни) се подчиняват на същия закон, както тези от *монодисперсни* частици (данни на Aveyard et al., 2000) и (Vermant et al., 2006).

Есперименталните резултати показват, че на големи разстояния между частиците този закон се свежда до $\Pi \propto A^{-3/2} \propto L^{-3}$. Разработихме теоретичен клетъчен модел, който отчита както двучастичковите, така и многочастичковите взаимодействия (колективните ефекти) в монослоя, и предсказва експериментално получения асимптотичен закон. В модела, монослоят от заредени частици се описва с периодично разпределение на плътността на повърхностните заряди върху границата вода/въздух, което поражда електрично поле във въздушната фаза. След това пресметнахме тензора на Максуел за налягането на електричното поле и получихме Π чрез интегриране на разликата между неговите диагонални компоненти $P_N - P_T$, в съответствие с формулата на Bakker. В резултат получихме аналитичен израз за Π под формата на ред на Фурие. Моделът разглежда частици с краен размер, така че ефектите, свързани с изключените площи, също са взети предвид. Той е в много добро съгласие с експерименталните данни, получени от нас и от други автори (Aveyard et al., 2000) и (Reynaert et al., 2006) в цялата област на стойности на A, не само в асимптотичната област на големи L, но и при малки L. Във всички изследвани случаи изменението на Π при свиване и разтягане на монослоя от частици са напълно доминирани от електростатичните взаимодействия, като ентропийният принос в Π е пренебрежим.

Чрез изпарение на водата в лангмюровата вана, монослой от частици беше отложен върху твърда подложка, поставена на дъното на ваната. Електростатичното отблъскване между частиците се запазва по време на отлагането на монослоя. Отблъскването се оказва достатъчно силно, за да противодейства на латералните имерсионни сили, които действат в крайната степен на изсушаване на монослоя върху подложката (Kralchevsky & Nagayama, 1994; Denkov et al., 1992). Капилярните сили на привличане предизвикват само леко свиване на монослоя от около 17%.

Получените експериментални данни и разработеният теоретичен модел могат да бъдат полезни в предсказването и контрола на поведението и свойствата на не-плътно опаковани повърхностни монослоеве от заредени частици, които се използват за създаването на микроструктурирани повърхности, чието приложение има голям потенциал (Ray & Jia, 2007; Cayre & Paunov, 2004; Sun & Forrest, 2006; Horozov et al., 2003; Zhao et al., 2005; Min et al., 2008; Isa et al., 2010; Bettinger et al., 2009).

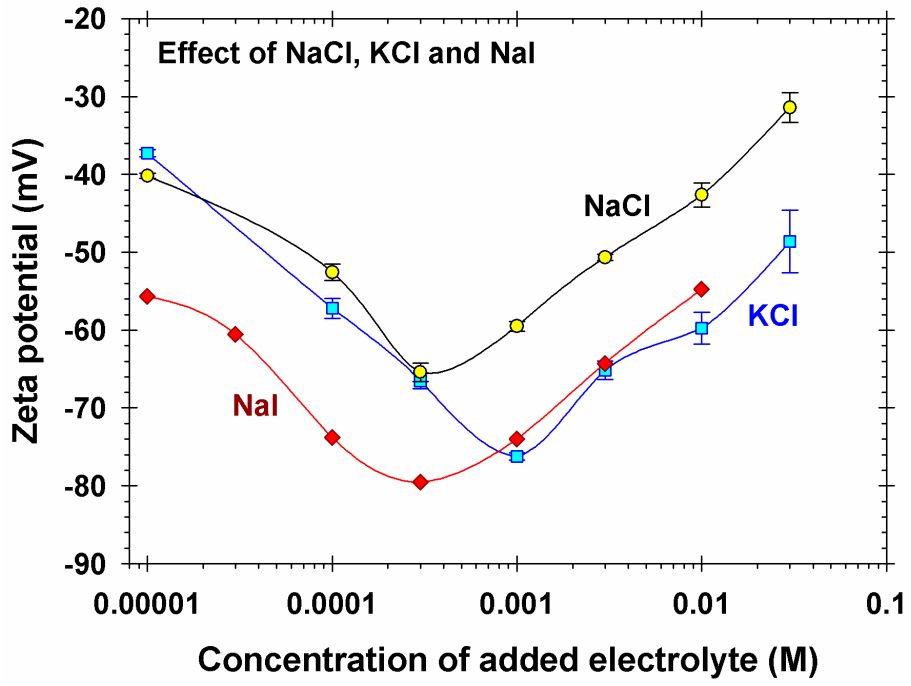
4 Ефекти от агрегиране и добавен електролит върху повърхностното налягане

С цел изследване на ефектите от агрегиране и добавен електролит върху двумерното налягане на монослой от заредени частици, в настоящата глава представяме нови експериментални данни, които са интерпретирани с теоретичния модел, развит в Глава 3.

4.1 ζ- потенциали: резултати и обсъждане

Резултатите, показани на Фигура 4.1, не са тривиални: ζ-потенциалът на хидрофобизираните SiO_2 частици е отрицателен и минава през минимум с нарастване на концентрацията на добавения електролит NaCl, KCl или NaI. Отляво на минимума, стойностите на ζ-потенциалите са близки за KCl и NaCl (с един и същ Cl^- котон), но по-ниски за NaI (с I^- котон). От дясната страна на минимума, стойностите на ζ-потенциалите са по-малки за частиците в разтвори на NaCl в сравнение с частиците в разтвори на KCl. Последните имат ζ-потенциал, близък до този за разтвори на NaI.

Експерименталните резултати на Фигура 4.1 могат да се интерпретират, както следва. Известно е, че хлоридните и йодидните аниони (Lund et al., 2008a; Lund et al., 2010), така както други халогенидни аниони (Lund et al., 2008b), проявяват свойството да се адсорбират върху неполярните (хидрофобните) повърхностни зони на протеините. Следователно, възможно е халогенидните аниони да се адсорбират също върху хидрофобните повърхностни зони на използваните от нас хидрофобизирани SiO_2 частици. Адсорбцията на Cl^- и I^- йони към повърхностите на частиците може да обясни първоначалното понижаване на ζ-потенциала с увеличението на концентрацията на електролит (Фигура 4.1).



Фигура 4.1. Експериментални данни за ζ-потенциала на хидрофобизирани SiO_2 частици като функция на концентрацията на добавения електролит: NaCl, KCl и NaI. Линиите онагледяват тенденцията на опитните данни.

Формата на кривите на Фигура 4.1 показва, че I^- йони притежават по-висока адсорбционна енергия от Cl^-, защото техният ефект е по-силен и се проявява при по-ниски концентрации на електролит, което е в съгласие с цитираните по горе публикации (Lund et al., 2008a; Lund et al., 2010) и (Lund et al., 2008b). От тази гледна точка, съвпадението на експерименталните криви за NaCl и KCl при по-ниските концентрации се обяснява с факта, че те имат един и същ койон Cl^-. Катионите Na^+ и K^+ могат също да се свързват към повърхностите на частиците, като за адсорбционни центрове при тях най-вероятно служат отрицателните заряди върху повърхностите на частиците (Kralchevsky et al., 1999), които пораждат отрицателния ζ-потенциал.

Най-важният резултат от тези изследвания на ζ-потенциалите на частиците е, че хлоридните и йодидните аниони могат да се свързват към повърхностите на частиците и да увеличават отрицателния повърхностен потенциал на границата частица/вода. Този резултат ще бъде използван по-долу при обяснението на ефекта от електролит върху изотермите на двумерното налягане П(A).

4.2 Експерименти с лангмюрова вана

Експерименталната процедура е описана в раздел 2.4. Фигура 4.3-a представя фотография на монослой от заредени частици на повърхността на чиста вода, където се наблюдава появата на агрегати след цикъл на компримиране и разтягане. Агрегиране на заредени частици на течна повърхност е наблюдавано и от Vermant et al. (2006) при латексни частици на границата декан/воден разтвор на 0.25 M NaCl.

Ние също проведохме експерименти с частици (от SiO_2) на повърхността на водни разтвори на електролит. Предвид Фигура 4.1, където големината на отрицателния ζ-потенциал на границата частица/вода нараства в концентрационния интервал 0.01 – 1 mM KCl, се вижда на Фигура 4.3 засилване на агрегирането с увеличението на концентрацията на електролит.

Фигура 4.4-a показва серия от изотерми на повърхностното налягане П като функция на площта между бариерите A, за четири последователни компресии на един и същ монослой от заредени частици на границата вода/въздух без добавен електролит. (Това е експеримент № 1, вж. Фигура 2.4). Всяка компресия е част от цикъл с последователно компресиране/разтягане на монослоя. На Фигура 4.4-a се вижда забележимо нарастване на двумерното налягане П с всеки следващ цикъл. Фигура 4.4-b показва, че същите П(A) изотерми се линеаризират, когато П се нанесе като функция на $A^{-3/2}$, в съответствие с ур. (3.1) и теоретичния модел от Глава 3.

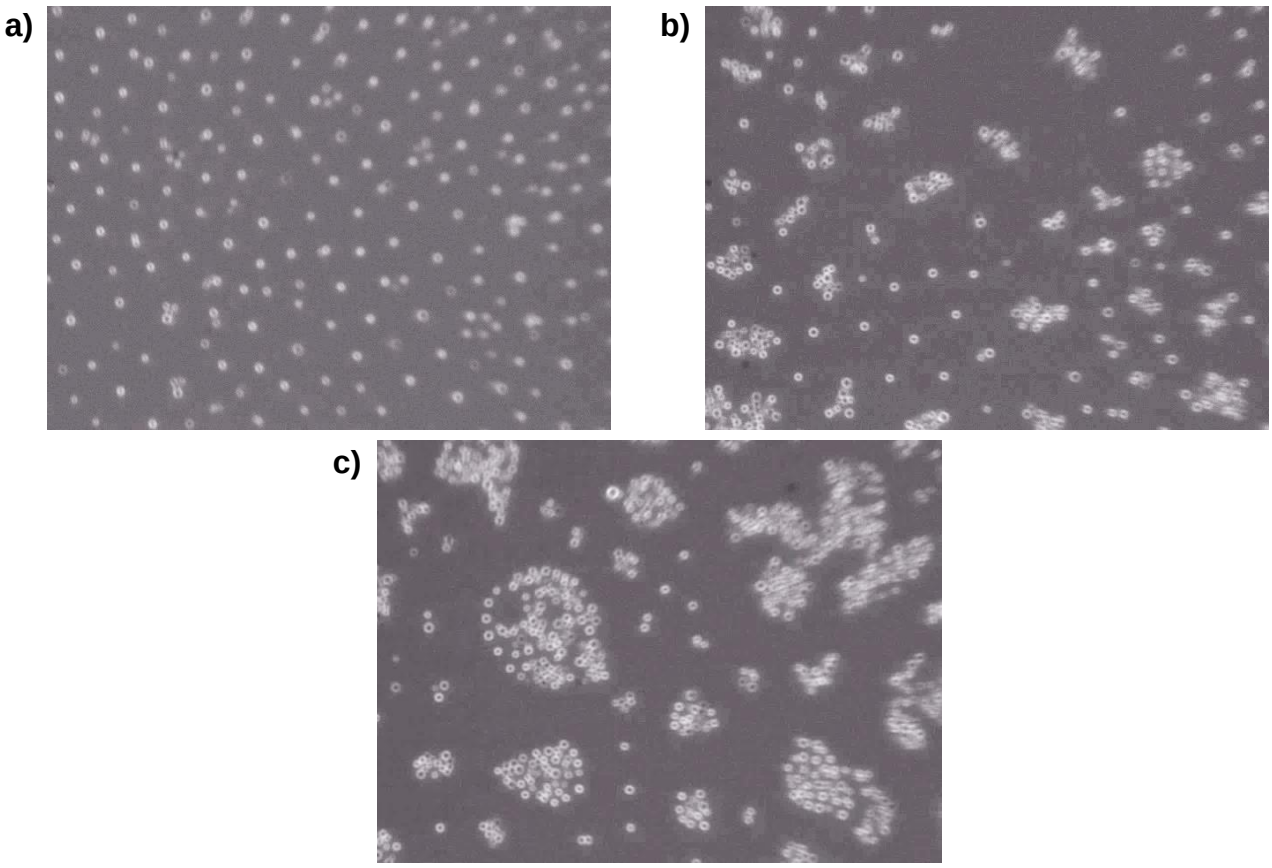
4.3 Ефект на електролит върху П(*A*) изотермите

В тази серия от експерименти същото количество капки (осем броя) от суспензията на хидрофобизирани SiO_2 частици в изопропанол бяха поставени върху повърхността на водна фаза, съдържаща съответно 0, 0.1 и 1 mM KCl (за краткост по-нататък този експеримент ще наричаме „Експеримент № 2“ с лангмюрова вана). В случая без добавен KCl във водната фаза, бяха извършени три последователни цикъла от компресия и разтягане на монослоя, като резултатите качествено са близки до тези, получени при Експеримент № 1. Стойностите на коефициентите C и $П_0$, определени от интерполации с линейна регресия, като тези на Фигура 4.4-b, са дадени в Таблица 4.1 за Експерименти № 1 и 2. По ниските стойности на наклона C за Експеримент № 2, цикли 1-3, показват, че при този експеримент частиците имат по-нисък заряд от тези, използвани в Експеримент № 1.

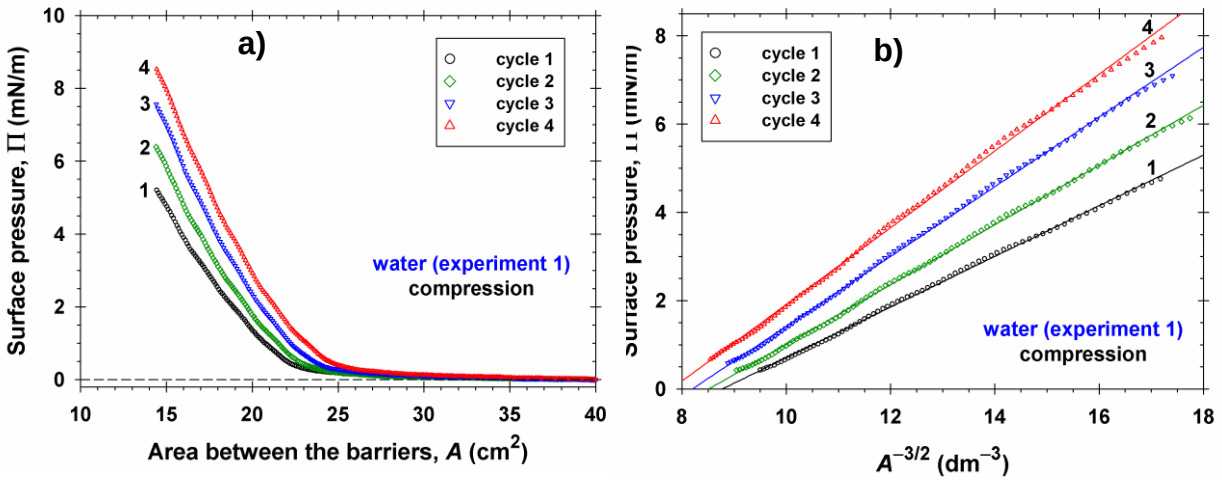
Фигура 4.5 показва нарастването на двумерното налягане П с увеличението на концентрацията на KCl, въпреки повишената степен на агрегиране (вж. Фигура 4.3). Както се вижда на Фигура 4.5-a, при $A < 26\ cm^2$ експерименталното двумерно налягане е значително по-голямо в присъствие на 1 mM KCl в сравнение със случая без добавен електролит във водната фаза.

Когато П се нанесе като функция на $A^{-3/2}$, в съответствие с ур. (3.1), трите изотерми притежават значителна линейна зона, вж. Фигура 4.5-b, където наклонът на линиите нараства с увеличението на концентрацията на KCl. Също така отсъства забележим ефект от концентрацията на KCl във водната фаза върху стойността на θ, в съгласие с резултатите на други автори (Reynaert et al., 2006; Park et al., 2008; Wirth et al., 2014).

Друга особеност на П(A)-изотермите за монослоеве от заредени частици на повърхността на изследваните KCl разтвори, е че експерименталните криви са много възпроизводими, въпреки частичното агрегиране на частиците. Това е илюстрирано на Фигура 4.6-a (0.1 mM KCl) и на Фигура 4.6-b (1.0 mM KCl). Същевременно се наблюдава значителен хистерезис: стойностите на двумерното налягане при компресия системно превишават тези, получени при разтягане (Фигура 4.6-c,d).



Фигура 4.3. Снимки на монослоеве от хидрофобизирани силикатни частици върху повърхността на воден разтвор, който съдържа (a) 0 mM; (b) 0.1 mM, и (c) 1 mM KCl (Експеримент № 2). Снимката съответства на реален размер от 289 × 217 μm.



Фигура 4.4. (a) Повърхностно налягане Π като функция на A при четири последователни цикъла компресия/разтягане на монослой от частици (Експеримент № 1); (b) Данни от нехоризонталните части на същите Π(A) изотерми, нанесени в мащаб Π като функция на $A^{-3/2}$.

4.4 Теоретична част

4.4.1 Аналитичен израз за повърхностното налягане

Теоретичният модел, разработен в Глава 3, дава следната формула за пресмятане на електростатичната компонента на повърхностното налягане Π_{el}, за монослой от заредени колоидни частици на границата вода/неполярен флуид (въздух, масло):

$$\Pi_{\mathrm{el}} = \frac{\sigma_{\mathrm{pn}}^2 R}{\varepsilon_{\mathrm{n}}} F(\xi), \qquad \xi \frac{2R}{L} = \left(\frac{\alpha}{\alpha_{\mathrm{h}}}\right)^{-1/2} \tag{4.1}$$

Както преди: ε_{n} е диелектричната константа на неполярния флуид; σ_{pn} е плътността на повърхностния заряд на границата частица/неполярен флуид в рамките на модела с правоъгълна клетка; L е разстоянието между центровете на две частици; α означава площ на една частица в монослоя, а α_{h} е минимално възможната стойност на α при непосредствен контакт между частиците; ξ е безразмерен параметър; $F(\xi) = F(\xi, 20)$ е универсална безразмерна функция, която бе получена аналитично във вид на двоен ред на Фурие.

При $\xi^3 < 0.4$ тези данни се описват отлично от права линия с наклон 1.972 (корелационен коефициент 0.9999). Следователно, за достатъчно малки ξ, функцията $F(\xi)$ може да бъде пресметната от асимптотичната формула:

$$F \approx 1.972 \left(\frac{\alpha}{\alpha_h}\right)^{-\frac{3}{2}} \text{ за } \left(\frac{\alpha}{\alpha_h}\right)^{-3/2} < 0.4 \tag{4.2}$$

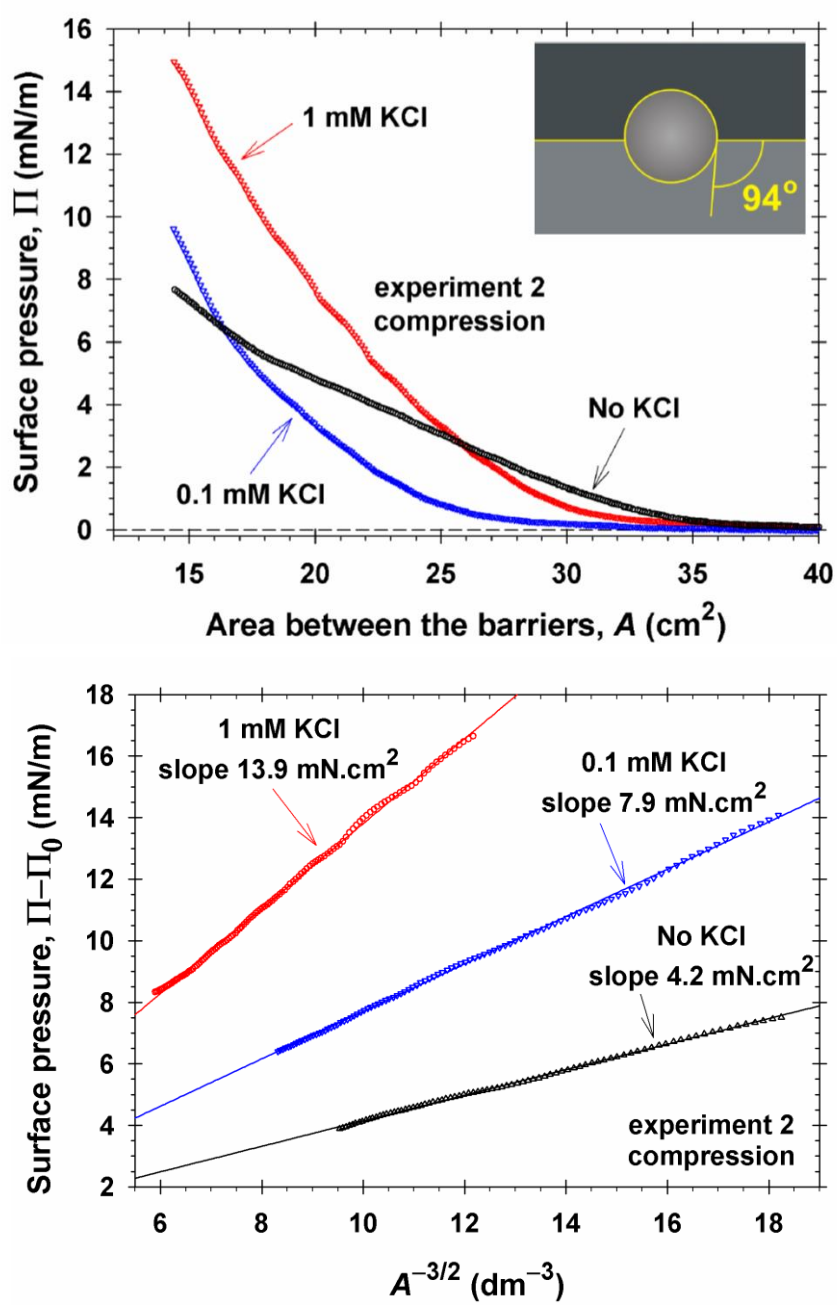
За отбелязване е, че условието $\xi^3 < 0.4$ се удовлетворява от интервала на стойности на A на всички данни на Фигура 4.4, 4.5 и 4.6. Простата форма на ур. (4.2) улеснява значително количествената интерпретация на изотермите на повърхностно налягане. Съгласно ур. (3.1), (4.1) и (4.2), повърхностното налягане може да бъде представено във вида:

$$\Pi = 1.972 \frac{\sigma_{\mathrm{pn}}^2 R}{\varepsilon_{\mathrm{n}}} \left(\frac{\alpha}{\alpha_{\mathrm{h}}}\right)^{-3/2} + \Pi_0 \tag{4.3}$$

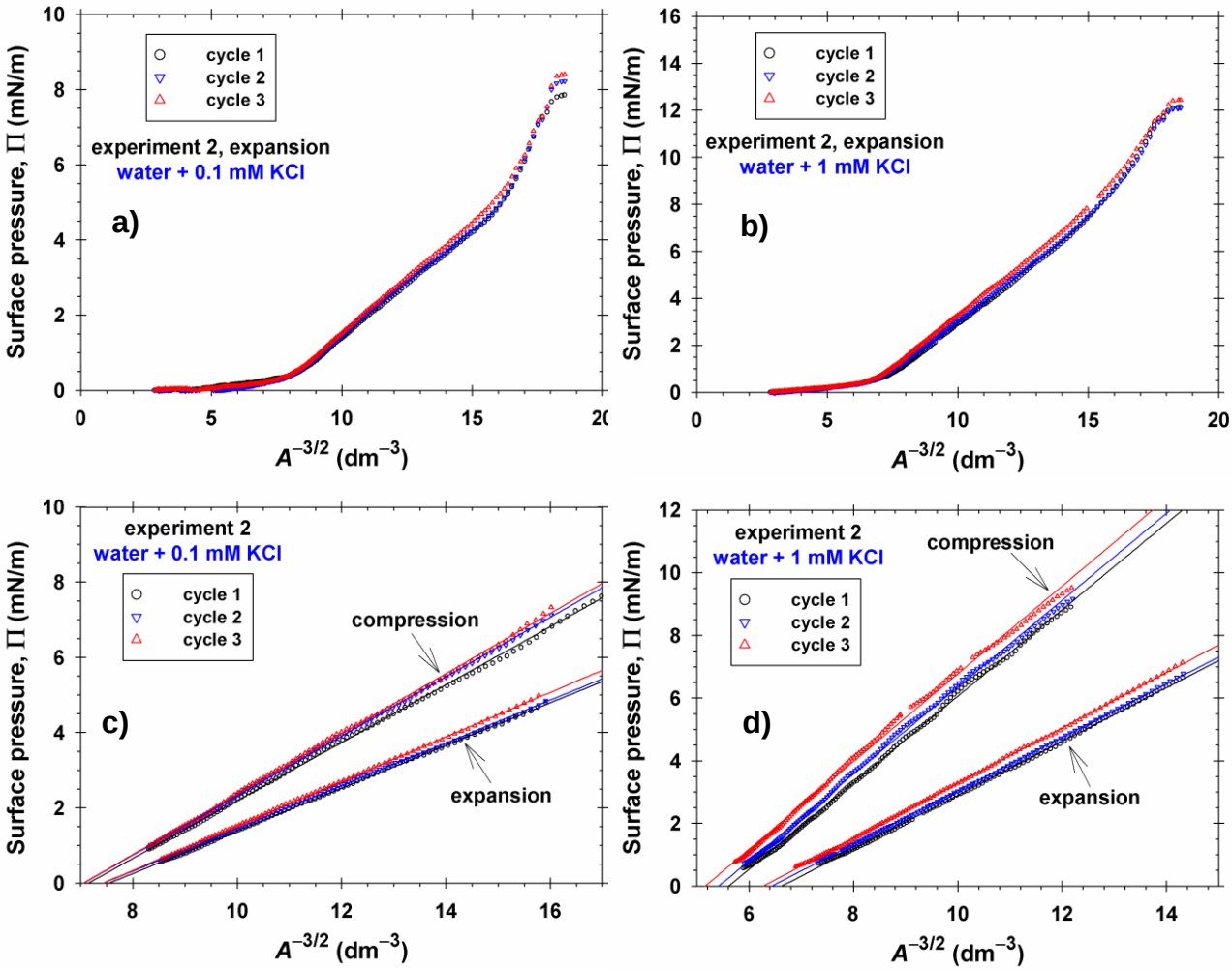
където Π_0 е адитивна константа, която се определя от отреза при интерполация на данните с линейна регресия.

a)

b)



Фигура 4.5. (a) Повърхностно налягане Π като функция на *A* за монослоеве, съдържащи едно и също количество частици, поставени върху повърхността на воден разтвор, съдържащ 0, 0.1 и 1 mM KCl (експеримент № 2, цикъл 1, компресиране); снимката илюстрира контактния ъгъл на използваните частици; (b) Електростатичната компонента на повърхностното налягане $\Pi_{el} = \Pi - \Pi_0$, представена като функция на $A^{-3/2}$ за (части от) същите експерименталните криви.



Фигура 4.6. Илюстрация на възпроизводимостта на П(A)-изотермите при наличие на KCl във водната фаза: Графики на П като функция на $A^{-3/2}$ (a) за 0.1 mM KCl и (b) за 1.0 mM KCl; експеримент № 2, разтягане. Сравнение на линейните части от графиките на П като функция на $A^{-3/2}$ (c) за 0.1 mM KCl и (d) за 1.0 mM KCl; Експеримент № 2, компресия и разтягане.

В модела, представен в раздел 3.3, бе разгледана квадратна решетка, а частиците бяха моделирани като квадрати със страна $2R$. В такъв случай, площта на частица при максимална компресия и зарядът на частицата могат да бъдат изразени, както следва:

$$\alpha_{\mathrm{h}} = (2R)^2 \tag{4.4}$$

$$Ze = (2R)^2 \left|\sigma_{\mathrm{pn}}\right| \tag{4.5}$$

където e е елементарният електричен заряд, а Z е средният брой елементарните заряди за една частица. Заместването на α_{h} и σ_{pn} от ур. (4.4) и (4.5) в ур. (4.3) дава:

$$\Pi = 0.986\frac{(Ze)^2}{\varepsilon_{\mathrm{n}}\alpha^{-3/2}} + \Pi_0 \qquad (4.6)$$

Уравнение (4.6) служи за основа на анализа на опитните данни. За отбелязване е, че α и Z са физическите средна площ и брой заряди за една частица. Важно да се отбележи, че параметрите σ_{pn} и R на спомагателния модел с квадратна решетка от Глава 3, които присъстват в ур. (4.1), не се появяват в ур. (4.6). И наистина, крайният теоретичен резултат за Π не се очаква да бъде чувствителен към вида на използваната микроскопична решетка (хексагонална или квадратна с едни и същи e, Z и α), защото Π е макроскопична величина, която се получава чрез осредняване. Валидността на получената от нас зависимост $\Pi \propto \alpha^{-3/2}$ неотдавна бе потвърдена експериментално от Bykov et al. (2015).

4.4.2 Ефект от агрегирането върху повърхностното налягане

Повърхностното налягане на монослой от единични заредени частици може да се сравни, Фигура 4.8-a, с повърхностното налягане на монослой, който се състои от същите частици, но под формата на агрегати от n частици, Фигура 4.8-b. В последния случай броят на агрегатите е $N_{\mathrm{a}} = N/n$, където N е общият брой частици. Ако разгледаме тези агрегати (Фигура 4.8-b) като по-големи частици, техният заряд и площ на една частица ще бъдат както следва:

$$Z = nZ_1, \qquad \alpha = \frac{A}{N_{\mathrm{a}}} = \frac{nA}{N} \qquad (4.7)$$

където Z_1 е средният брой повърхностни заряди за единична частица. Заместваики Z и α от ур. (4.7) в ур. (4.6), получаваме:

$$\Pi = 0.986\frac{(Z_1 e)^2 N^{3/2}}{\varepsilon_{\mathrm{n}}}\frac{n^{1/2}}{A^{3/2}} + \Pi_0 \qquad (4.8)$$

Уравнение (4.8) предсказва, че електростатичната компонента на повърхностното налягане $\Pi_{\mathrm{el}} = \Pi - \Pi_0$ на монослой от заредени частици ще нараства при агрегирането на частиците. Този резултат може да обясни нарастването на наклона на експерименталните криви на Фигура 4.4-b и 4.5-b с увеличение на n при агрегиране на частиците върху течната повърхност.

4.4.3 Анализ на експерименталните данни и числени резултати

Общият брой частици между бариерите в лангмюровата вана N, който присъства в ур. (4.8), е известен за Експерименти № 1 и № 2 от данните за α като функция на A (Фигура 2.4-b); вж. също Таблица 4.2. По-големите стойности на N за Експеримент № 2 означават, че зарядът на частиците е по-малък и по тази причина трябваше да поставим повече капки от суспензия на частици в изопропанол, за да получим стойности на двумерното налягане, съизмерими с тези измерени в Експеримент № 1. Приемаме, че стойностите на N са постоянни за всички цикли на компримиране/разтягане в рамките на един експеримент, защото не бе констатирана десорбция на частици от течната повърхност. И наистина, всички графики на α като функция на A са прави линии, минаващи през координатното начало (Фигура 2.4-b), в съответствие със зависимостта $A = N\alpha$ при постоянно N.

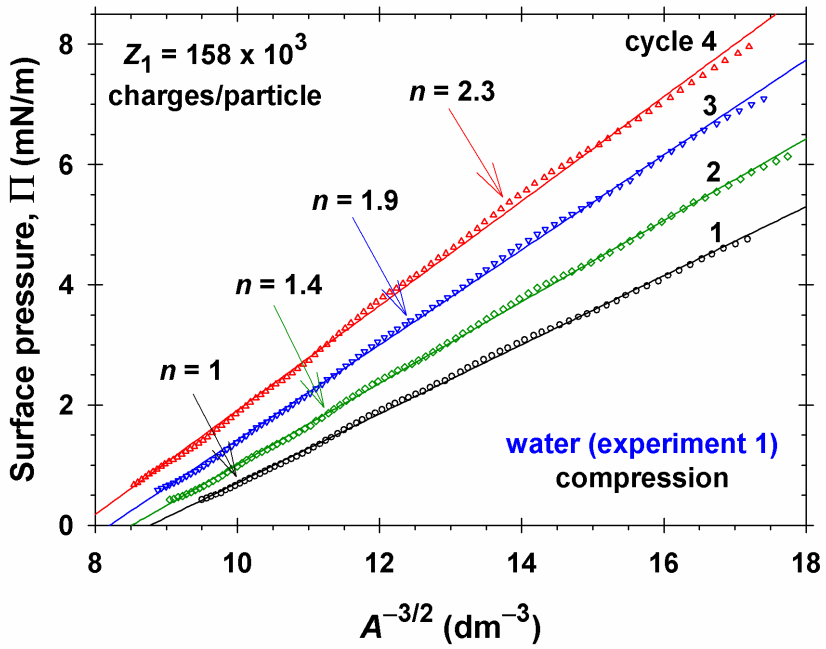
Таблица 4.2. Брой на частици в монослоя N; плътност на повърхностния заряд σ и площ падаща, се на един повърхностен заряд A_1, за Експерименти № 1 и № 2.

Експеримент	N	σ (μC/cm^2)	A_1 (nm^2)
№ 1, вода	21.7×10^6	0.102	157
№ 2, вода	28.6×10^6	0.071	227

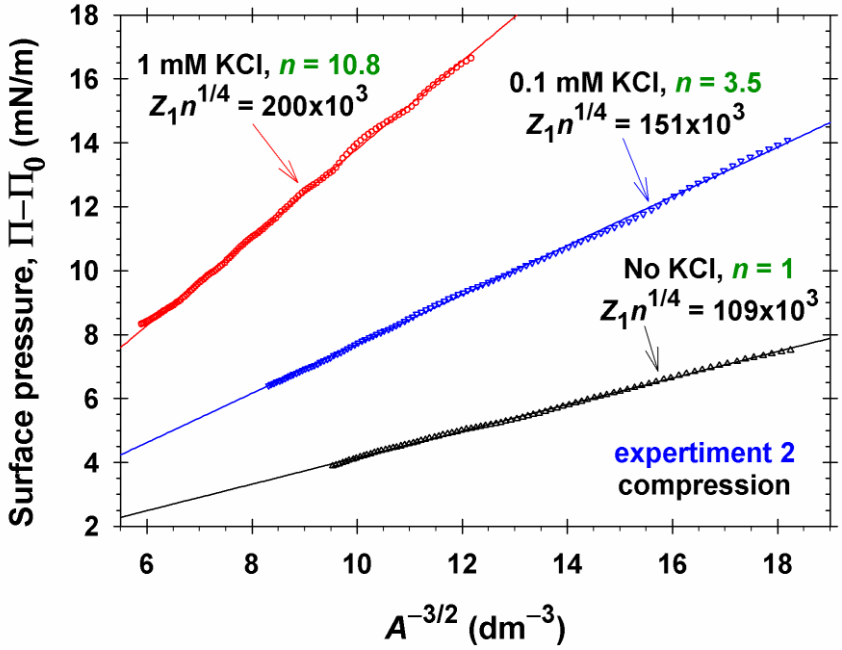
От наклона C на линейната зависимост на П от $A^{-3/2}$ като използваме ур. (4.8) можем да пресметнем произведението $Z_1 n^{1/4}$. За да се оценят по отделно стойностите на Z_1 и n, трябва да се направят някои допускания. Реалистични допускания са: (i) $n = 1$ (няма агрегиране) за цикъл № 1, и (ii) Z_1 = const. за всички следващи цикли, за които стойността на n може да бъде пресметната от $Z_1 n^{1/4}$ като се знае Z_1. Тъй като $n = 1$ за частици върху чиста вода, цикъл № 1 (Експеримент № 1), съответната стойност $Z_1 n^{1/4} = 1.58\times10^5$ е равна на постоянния заряд Z_1, който се използва за пресмятане на n за следващите цикли в Експеримент № 1. В случая на Експеримент № 1, агрегационното число нараства от $n = 1$ (цикъл 1) до $n \approx 2.3$ (цикъл 4), което е в качествено съгласие с оптичните наблюдения, вж. Фигура 4.9.

В случая на Експеримент № 2, за монослоеве, поставени на границата вода/въздух (без добавен електролит), данните показват, че частиците са предимно в мономерна форма с няколко агрегати (Фигура 4.3-a). Ние положихме $n \approx 1$ за цикъл 1 на повърхността на вода и определихме $Z_1 = 1.09\times10^5$ за този цикъл. По нататък, предполагайки, че Z_1 има същата стойност за всички следващи цикли, изчислихме съответните стойности на n. В присъствие на KCl във водната фаза средният размер на образуваните агрегати е по-голям, вж. Фигура 4.3-b,c.

a)



b)



Фигура 4.9. Графики на Π като функция на $A^{-3/2}$; дадени са стойностите на параметрите, определени от наклоните на линейните регресии в съответствие с ур. (4.8). (a) Данни от Фигура 4.4-b заедно с определените стойности на средното агрегационно число n. (b) Данни от Фигура 4.5-b заедно с определените стойности на $Z_1n^{1/4}$; за данните без KCl, сме допуснали, че n = 1, което дава $Z_1 = 109 \times 10^3$; за данните с 0.1 и 1 mM KCl долната граница на стойността на n сме оценили като сме използвали $Z_1 = 109 \times 10^3$, както в случая без KCl.

От наклоните на линейните зависимости на Π от $A^{-3/2}$ можем да определим само произведението $Z_1n^{1/4}$, виж ур. (4.8), но не можем да намерим по отделно Z_1 и n. Въпреки това, можем да оценим долната граница на стойността на n, допускайки че Z_1

= 1.09 × 10^5, както за частици върху повърхността на вода. Така, за експериментите с 0.1 и 1.0 mM KCl получаваме, че долните граници на агрегационното число са съответно n = 3.47 и 10.8, виж също Фигура 4.9-b. Последните две стойности със сигурност са по-малки от истинските. Най-вероятно, агрегирането се дължи на по-ниски стойности на Z_1 в присъствие на KCl, което би довело до по-големи стойности на n, за да се получи същата стойност на произведението $Z_1 n^{1/4}$.

От определените стойности на Z_1 за Експерименти № 1 и № 2, вода, цикъл 1, оценихме плътността на повърхностния заряд σ, при положение, че зарядите, които създават електричното поле, са разположени на границата частица/въздух (аргументите в полза на това допускане са дискутирани в раздел 4.5.3). Използвахме следната формула:

$$2\pi R_{\mathrm{p}}^2(1-\cos\theta)\sigma = Z_1 e \qquad (4.9)$$

В нашия случай средният радиус на една частица е $R_{\mathrm{p}} = 1.92$ μm и контактният ъгъл е $\theta = 94°$. Стойностите на σ, определени от ур. (4.9) и стойностите на площ за единица повърхностен заряд A_1 са дадени в Таблица 4.2 за Експерименти № 1 и № 2. За експеримент № 2 σ е с около 30% по-ниско от полученото в експеримент № 1. И двете стойности на σ в Таблица 4.2 са малко по-ниски, отколкото тези в Глава 3.

4.5 Обсъждане на резултатите

4.5.1 Движеща сила на агрегирането на частиците

Резултатите, докладвани по-горе в Глава 4, както и тяхната интерпретация въз основа на ур. (4.8) показва, че агрегирането на заредените частици в монослоя на границата вода/въздух води до нарастване на неговото повърхностно налягане, П. За да се преодолее силата на електростатично отблъскване, е необходима достатъчно мощна сила на привличане. Гравитационно индуцираното капилярно взаимодействие между плаващите частици (Paunov et al., 1993; Chan et al., 1981), не може да бъде причина за агрегирането, защото теглото на използваните от нас частици е много малко, за да създаде значителна повърхностна деформация. Като възможна причина за агрегирането, Horozov & Binks (2005) предложиха силата на привличане между капилярни квадруполи F_{q}, която се дължи на вълнообразна форма на контактната линия върху повърхността на частицата (Stamou et al., 2000; Kralchevsky et al., 2001; Danov & Kralchevsky 2010; Danov et al., 2005; Loudet et al., 2006; Botto et al., 2012). Вълнообразната форма е свързана с хистерезиса на трифазния контактен ъгъл, който по правило съществува на твърда повърхност (дори при молекулярно гладка повърхност), като отсъствието на хистерезис е по-скоро изключение (Bartell & Shepard 1953; Starov, 1992; Marmur, 1994; Drelich et al., 1996; Iliev, 1997). Тъй като $F_{\mathrm{q}} \propto L^{-5}$, силата на

привличане между капилярни квадруполи може да преодолее силата на електростатично отблъскване ($F_{\mathrm{ER}} \propto L^{-4}$) при по-малките разстояния между частиците. Разстоянието, за което $F_{\mathrm{q}} + F_{\mathrm{ER}} = 0$, съответства на положението на енергетичната бариера срещу агрегиране на частиците. За да проверим дали такова разстояние съществува за нашите заредени частици, в последното уравнение заместваме изразите за F_{ER} от ур. (1.1) и F_{q} от (Stamou et al., 2000; Kralchevsky et al., 2001):

$$\frac{3\left(2DZ_1eR_{\mathrm{p}}\sin^3\theta\right)^2}{2\varepsilon_{\mathrm{n}}L^4(1-\cos\theta)^2} - 48\pi\gamma H^2\frac{r_{\mathrm{c}}^4}{L^5} = 0 \qquad (4.10)$$

В израза за F_{ER} от ур. (1.1) сме заместили p_{d} от ур. (1.2) и σ от ур. (4.9). В израза за F_{q} [втория член в ур. (4.10)] γ е повърхностното напрежение на течната граница, а H е амплитудата на вълнообразните отклонения на контактната линия от плоска окръжност. Заместваики типични стойности за параметрите, пресмятаме H = 0.433 μm, което е една разумна стойност за амплитудата на вълнообразните отклонения на контактната линия за частици със среден диаметър 4 μm. Следователно, причината за агрегиране на заредените частици може да бъде действително привличането между капилярни мултиполи.

4.5.2 Ограничено агрегиране на заредени частици върху течна повърхност

Втора важна тема, която заслужава обсъждане, е съществуването на големи линейни участъци в графиките на П като функция на $A^{-3/2}$, които предвид ур. (4.8) показват, че средното агрегационно число n остава постоянно по време на съответното свиване или разтягане на монослоя от частици. Този резултат води до концепцията за *ограничено агрегиране* на частици, която е логически аналогична на *ограничената коалесценция* в пикерингвите емулсии. Действително, агрегирането на частиците усилва електростатичното отблъскване между агрегатите и това води до нарастване на електростатичната бариера срещу агрегиране и в крайна сметка – до блокиране на агрегирането. С други думи, налице е отрицателна обратна връзка.

В случай на частици с по-малък заряд бариерата за агрегиране е по-ниска и ограничената коалесценция се очаква да протича по-бързо. Това вероятно се е случило в Експеримент № 2, където изотермите, получени при компресия и разтягане, са много възпроизводими. Това показва завършена ограничена коалесценция. Хистерезисът, т.е. разликата между компресия и разтягане (Фигура 4.6-c,d), може да бъде обяснен с присъствието на слабо свързани агрегати, които коалесцират при компресия и се разпадат при разтягане.

Покачването на П с броя на циклите на компримиране/разтягане в случай на Експеримент № 1 (Фигура 4.4-а) може да бъде обяснено по следния начин. В този експеримент зарядът на частиците е по-голям и бариерата на агрегиране е по-висока. При тези обстоятелства, частиците биха могли да преодолеят бариерата само в случая на най-компримираното състояние на монослоя, т.е. по време на интервала от 100 s след края на компресията и преди началото на разтягането. В такъв случай процесът на ограниченото агрегиране би протекъл по стъпаловиден начин, както се наблюдава експериментално, вж. Фигура 4.9-а.

4.5.3 Произход на повърхностните заряди и ефект от електролита

Третият важен въпрос, който трябва да обсъдим, е свързан с произхода на повърхностните заряди на хидрофобизираните SiO_2 частици и ефекта на електролита върху повърхностното налягане. Първо нека да проверим дали е възможно наблюдаваните електростатични ефекти да се дължат на повърхностни заряди, разположени върху границата частица/вода. За $\kappa R_\mathrm{p} \gg 1$ (тънък двоен електричен слой), може да използваме уравнението на Гуи, което свързва плътността на повърхностните заряди и повърхностния потенциал за плоска повърхност:

$$\frac{\sigma_\mathrm{pw}}{e} = \frac{4I}{\kappa}\sinh\left(\frac{\Phi_s}{2}\right), \qquad \Phi_s \equiv \frac{e|\varphi_s|}{k_\mathrm{B}T} \tag{4.11}$$

където I е йонната сила на водния разтвор; T е абсолютната температура; φ_s и Φ_s са размерния и безразмерния електрични потенциали на границата частица/вода. Приравнявайки p_d в ур. (1.2) и (1.3) и заместваики σ_pw от ур. (4.11), получаваме:

$$\sigma = \frac{\varepsilon_\mathrm{n}(1+\cos\theta)e}{2\pi\varepsilon_\mathrm{w}L_\mathrm{B}R_\mathrm{p}D\sin^3\theta}\sinh\left(\frac{\Phi_\mathrm{s}}{2}\right) \tag{4.12}$$

Използвали сме формулата $\kappa^2 = 8\pi L_\mathrm{B} I$, където: $L_\mathrm{B} = e^2/(\varepsilon_\mathrm{w}kT)$ е дължината на Bjerrum; L_B = 0.72 nm за вода при 25 °C; както преди, използваме апроксимацията $\alpha_\mathrm{c} = \theta$ за малки частици. За отбелязване е, че коефициентът пред хиперболичния синус в ур. (4.12) не съдържа йонната сила на разтвора I. Ур. (4.12) означава, че повърхностен потенциал Φ_s на границата частица/вода създава същото електростатично отблъскване между частиците, както повърхностни заряди с плътност σ на границата частица/въздух. Заместваики типични стойности на параметрите, получаваме, че последната стойност на Φ_s на границата частица/вода е еквивалентна на плътност на повърхностния заряд σ = 0.118 × 10^{-3} μC/cm^2 на границата частица/въздух. Тя е около хиляда пъти по-малка от стойностите на σ, получени от наклоните на нашите експериментални П(A) изотерми. За да получим σ от порядъка на 10^{-1} μC/cm^2, в ур. (4.12) би следвало да положим $|\varphi_\mathrm{s}| \approx$

415 mV, което не е реалистично предвид измерените стойности на ζ-потенциала, вж. Фигура 4.1. Следователно, налага се изводът, че зарядите на границата частица/вода (Фигура 1.1-b) не биха могли да бъдат причина за наблюдаваното електростатично отблъскване между частиците в монослоя. То се дължи на заряди, разположени върху границата частица/въздух, вж. Фигура 1.1-a.

Както току-що демонстрирахме, ур. (4.12) може да се използва като количествен *критерий* за установяване дали електростатичното отблъскване между частиците на течната повърхност се дължи на заряди, разположени върху границата частица/вода или частица/въздух. За целта е нужно (i) да се определи σ от наклона на П(A) изотерма на монослоя от частици (в мащаб П като функция от $A^{-3/2}$); (ii) да се оцени стойността на Φ_s от измерения ζ-потенциал на частиците, (iii) да се сравни експерименталната стойност на σ с изчислената от ур. (4.12), където е заместено Φ_s. Поради присъствието на R_p в знаменателя на ур. (4.12), приносът на границата частица/вода се очаква да бъде по-голям при по-малки частици.

Произходът на повърхностните заряди на границата частица/въздух (масло/въздух) вече е бил обект на обсъждане в литературата (Horozov & Binks, 2005; Boneva et al., 2009). В зависимост от това дали твърдите тела проявяват киселинни или основни свойства, преференциалната адсорбция на, съответно, OH^- или H^+ йони на границата на твърдо тяло/въздух водят до отрицателни или положителни повърхностни потенциали. За границата SiO_2/въздух е измерен повърхностен потенциал $\Delta V = -172 \pm 15$ mV с помощта на келвинова силова микроскопия при относителна влажност на въздуха от 30 до 70 % (Gouveia et al., 2012). Водни молекули от атмосферните водни пари се хемисорбират върху SiO_2 и образуват слой от силанол (Si–OH), покрит с бислой от адсорбирани водни молекули, които са свързани с водородни връзки (Zhuravlev, 2000; Hair & Hertl, 1969). В този слой, могат да се свържат и OH^- йони, които образуват по-силни водородни връзки от H_2O молекули.

Нашите експерименти показват, че хидрофобизацията с DCDMS не премахва способността на SiO_2 да адсорбира OH^- йони от въздуха. Хидрофобизацията чрез DCDMS се състои в замяна на Si–OH групи със $(SiO)_2$–Si–$(CH_3)_2$ групи (Voorthuyzen et al., 1987; Hair & Hertl, 1969). Нещо повече, било е установено, че не всички силанолни групи взаимодействат с хидрофобизиращия агент; например само малка част от силанолните групи, които са взаимно свързани с водородни връзки, реагират със силаниращия агент (Hair & Hertl, 1971). В нашия случай стойността на контактния ъгъл $\theta = 94^o$ показва относително ниска степен на хидрофобизация. Следователно, можем да очакваме, че голяма част от хидрофобизираната граница частица/въздух е покрита със силанолни групи, покрити с адсорбиран бислой от H_2O молекули и OH^- йони, докато силанираните повърхностни групи образуват отделни хидрофобни „острови“.

Свързването на OH^- йони към повърхността на частицата се оказва достатъчно силно, за да запази отрицателните повърхностни заряди при съхранение на частиците в изопропанол.

Възможна причина за засилване на агрегирането с увеличение на концентрацията на KCl може да бъде миграцията на K^+ йони от водния разтвор към границата частица/въздух, което би довело до намаляване на общия заряд на частицата *Z*. И наистина, подповърхностният слой на границата частица/вода е обогатен с K^+ противойони (виж Фигура 1.2-b), откъдето те биха могли да мигрират към повърхността частица/въздух, привлечени от отрицателния ѝ заряд. Средата, която би могла да благоприятства подобна миграция, би могла да бъде частта от повърхността частица/въздух, която е покрита със силанолни групи с прилежащ адсорбционен бислой от водни молекули и OH^- йони (вж. по-горе). Подобна миграция на OH^- йони по границата SiO_2/въздух под действието на тангенциална електрическа потенциална разлика вече е било наблюдавано (Gouveia et al., 2008).

4.6 Заключение към Глава 4

В Глава 4 изследвахме ефекта на агрегирането и добавянето на електролит (KCl) върху повърхностното налягане, П, на монослоеве от заредени частици с микронни размери, разположени върху границата вода/въздух. В изследваните монослоеве, П се дължи изцяло на далекодействащите електростатични сили на отблъскване между частиците. Агрегирането на частиците най-вероятно се поражда от привличането между капилярни квадруполи, дължащи се на вълнообразна контактна линия върху повърхността на частиците. Тази капилярна сила е в състояние да преодолее мощното електростатично отблъскване между частиците при достатъчно малки разстояния между тях (Horozov & Binks, 2005), виж ур. (4.10).

Агрегирането предизвиква два ефекта, които действат в противоположни посоки. (i) Агрегатите имат по-голям електричен заряд и се отблъскват по-силно, отколкото единичните частици. (ii) Разстоянията между агрегатите са по-големи от тези между единичните частици (в началото на агрегирането), което води до намаляване на електростатичното отблъскване. Нашият теоретичен модел води до извода, че първият ефект е винаги по-силен и затова П нараства линейно с $n^{1/2}$ (с квадратен корен от агрегационното число), вж. ур. (4.8). Този извод е в съгласие с получените снимки и експериментални П(*A*) изотерми, които показват че повърхностното налягане нараства със засилването на агрегирането на частици в монослоя. От експерименталните П(*A*) криви може да се определи средното агрегационно число *n*, виж Таблица 4.3. Данните показват, че по-силното електростатично отблъскване между по-големите агрегати води до *ограничено агрегиране* в монослоевете от заредени частици: повишаването на

електростатичната бариера срещу агрегиране предотвратява по-нататъшната коалесценция на агрегатите, които са достигнали достатъчно големи размери.

Наличието на електролит (сол) във водната фаза също създава два ефекта, действащи в противоположни посоки: (i) солта стимулира агрегирането (n се увеличава), което води до нарастване на П и (ii) солта намалява повърхностния заряд Z (виж раздел 4.5.3), което действа в посока към намаляване на П. В зависимост от конкретната система, може да доминира първата или втората тенденция. В нашия конкретен случай доминира ефектът от нарастването на n. Електролитът намалява повърхностния заряд и увеличава агрегирането, което на свой ред води до нарастване на двумерното повърхностно налягане. Като резултат, наблюдаваме един привидно парадоксален ефект: добавянето на електролит във водната фаза повишава Π_{el}.

Резултатите от настоящето изследване допринасят за по-добро разбиране на факторите, които влияят върху взаимодействията в монослоеве от заредени частици на течни повърхности. Последните са намерили различни приложения за получаване на микростуктурирани повърхности и контрол на тяхната отражателна способност. Тези резултати също така биха могли да бъдат полезни за количествената оценка на взаимодействията между заредени макромолекули, например глобуларни протеини в адсорбционни слоеве.

5 Основни приноси в дисертацията

1. Експериментално е установено, че при достатъчно големи разстояния L, между заредените частици, двумерното налягане на монослой от такива частици върху течна повърхност се подчинява на закона $\Pi \propto L^{-3}$, който е в сила както за монодисперсни, така и за полидисперсни частици.
2. Разработен е теоретичен модел, който отчита многочастичковите взаимодействия в монослоя и дава аналитична формула за зависимостта $\Pi(L)$ във вид на ред на Фурие. Предсказанията на модела много добре се съгласуват с експерименталните $\Pi(L)$ криви, като при по-големите L се получава експериментално установената асимптотична зависимост $\Pi \propto L^{-3}$.
3. Експериментално е доказано, че е възможно неплътно опакованият монослой от хидрофобизирани SiO_2 частици да се отложи върху твърда подложка без съществени изменения в неговата структура. При това, електростатичното отблъскване между частиците се оказва по-силно от латералните капилярни сили на привличане, които възникват при изсъхването на монослоя върху подложката, като така се предотвратява агрегиране под действие на капилярните сили.

4. Експериментално е установено, че появата на агрегати в монослоя от заредени частици води до нарастване на двумерното налягане Π и теоретично е показано, че двумерното налягане нараства линейно с квадратния корен от агрегационното число, $\Pi_{el} \propto n^{1/2}$.

5. Предложен е критерий за установяване дали източник на електростатичното отблъскване между частиците са заряди, разположени на границата частица/въздух или частица/вода. Критерият се основава на сравняване на данни от Π(*A*) изотерми и измервания на ζ-потенциал. За изследваните частици се оказва, че доминира ефектът от заряди, разположени на границата частица/въздух.

6. Установено е, че добавянето на електролит във водната фаза поражда два ефекта, които действат на Π в противоположни посоки: (1) Електролитът води до агрегиране, което води до нарастване на двумерното налягане $\Pi_{el} \propto n^{1/2}$. (2) Електролитът намалява заряда *Z* на частиците, което действа в посока на намаляване на Π. В определен интервал от концентрации, преобладава първият ефект, което води до нарастване на електростатичното двумерно налягане с увеличение на концентрацията на електролит – един привидно парадоксален ефект.

Публикации по дисертацията

1. P.V. Petkov, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky. Surface Pressure Isotherm for a Monolayer of Charged Colloidal Particles at a Water/Nonpolar-Fluid Interface: Experiment and Theoretical Model, *Langmuir* **30** (2014) 2768–2778.

2. P.V. Petkov, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky. Monolayers from Charged Particles in a Langmuir Trough: Could Particle Aggregation Increase the Surface Pressure? *J. Colloid Interface Sci*. **462** (2016) 223–234.

3. P.A. Kralchevsky, K.D. Danov, P.V. Petkov, Soft Electroststic Repulsion in Particle Monolayers at Liquid Interfaces: Surface Pressure and Effect of Aggregation. *Phil. Trans. R. Soc. A* (2015) – submitted.

Цитати на публикациите по дисертацията

(1) P.V. Petkov, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, Surface Pressure Isotherm for a Monolayer of Charged Colloidal Particles at a Water/Nonpolar-Fluid Interface: Experiment and Theoretical Model". *Langmuir* **30** (2014) 2768-2778.

1. Bykov, A.G.; Noskov, B.A.; Loglio, G.; Lyadinskaya, V.V.; Miller, R., *Soft Matter* **10** (2014) 6499-6505.
2. Deshmukh, O.S.; van den Ende, D.; Cohen-Stuart, M.; Mugele, F.; Duits, M.H.G, *Adv. Colloid Interface Sci*. **222** (2015) 215–227.
3. Razavi, S.; Cao, K.D.; Lin, B.; Lee, K.Y.C.; Tu, R.S.; Kretzschmar, I., *Langmuir* **31** (2015) 7764-7775.

4. Bykov, A.G.; Loglio, G.; Miller, R.; Noskov, B.A., *Colloids. Surf. A*, **485** (2015) 42-48.
5. Gu, C.; Botto, L., *Soft Matter* (2015) DOI: 10.1039/C5SM02374B

(2) P.V. Petkov, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky. **"**Monolayers from Charged Particles in a Langmuir Trough: Could Particle Aggregation Increase the Surface Pressure?" *J. Colloid Interface Sci.* **462** (2016) 223-234. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.09.075

1. Gu, C.; Botto, L., *Soft Matter* (2015) DOI: 10.1039/C5SM02374B

Общо: 6 цитата

Списък на научните доклади по темата на дисертацията

Д.1. P.V. Petkov, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, Controlling of the interactions between particles at a liquid interface by applied external electrical field, X-th National conference for graduate students in chemistry, Sofia, 17–19.05. 2011 – Устен доклад

Д.2. P.V. Petkov, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, Controlling of the interactions between particles at a liquid interface by applied external electrical field, Annual Workshop of the Dept. of Chem. Eng., Gyolechica, 28.04–01.05. 2011 – Устен доклад.

Д.3. P.V. Petkov, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, Interactions of charged particles at a liquid interface, Annual Workshop of the Dept. of Chem. Eng., Gyolechica, 2012 – Устен доклад.

Д.4. P.V. Petkov, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, Charged colloidal particles at the air-water interface: two-particle interactions, surface-pressure isotherm and effect of external electric field. *Meeting „The balance of interactions in soft matter systems: Thermodynamics, structure and kinetics"* of COST Action CM1101 Colloidal Aspects of Nanoscience for Innovative Processes and Materials, Nicosia, Cyprus, 3–5 April 2013. – Устен доклад.

Д.5. P.V. Petkov, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky. Interactions between Charged Particles at the Air-Water Interface: Effect of External Electric Field and Surface-Pressure Isotherm. 27th ECIS Conference & COST CM1101 Annual Workshop, Sofia, Bulgaria, 1–6 September 2013 – Постер.

Д.6. P.V. Petkov, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, Surface pressure of charged particles at a liquid interface in relation to micropatterning by non-densely packed interfacial colloid crystals. 2nd International Conference "Advanced Functional Materials", Nessebar, Bulgaria, 3 – 6 September 2014 – Постер.

Д.7. K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, P.V. Petkov, Interactions of Charged Particles at a Liquid Interface and Effects of Applied External Electric Field. International Conference "New Horizons of Colloidal Science: Fundamentals and Applications", Sete, Languedoc-Rousillon, France, 17–20 October 2012. – Устен доклад.

Д.8. П.А. Кралчевски, П.В. Петков, К.Д. Данов. Изотерма на повърхностното налягане на заредени колоидни частици върху границата вода/неполярен флуид:

Експеримент и теоретичен модел. Колоквиум на секция „Повърхности и колоиди", Институт по Физикохимия при БАН, София, 21 март 2014 г. – Устен доклад.

Д.9. P.A. Kralchevsky, P.V. Petkov, K.D. Danov, Surface Pressure Isotherm for a Monolayer of Charged Colloidal Particles at a Water/Nonpolar-Fluid Interface: Experiment and Theoretical Model. Workshop "Particles at Liquid and Solid Interfaces: Fundamentals and Applications", COST Action CM1101, CNR-Istituto per l'Energetica e le Interfasi, Genoa, Italy, 31 March – 2 April, 2014 – Устен доклад.

Д.10. P.V. Petkov, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, Surface pressure isotherm for a monolayer of charged colloidal particles at a liquid interface: experiment vs theory. 20th SIS – Surfactants in Solution Symposium, Coimbra, Portugal, 22 – 27 June 2014 – Постер.

Д.11. P.A. Kralchevsky, P.V. Petkov, K.D. Danov, Monolayers of charged particles at a liquid interface; Surface pressure vs. area isotherms and effect of electrolyte. 15th Conference of the International Association of Colloid and interface Scientists (IACIS). Mainz, Germany, 24-29 May 2015. – Keynote Lecture.

Д.12. P.A. Kralchevsky, PK.D. Danov, P.V. Petkov, Soft electrostatic repulsion in particle monolayers at liquid interfaces: Surface pressure and effect of aggregation. "Soft Interfacial Materials: From Fundamentals to Formulation" – Discussion Meeting of the Royal Society of Chemistry, London, UK, 12-13 October 2015 – Invited Lecture.