

РЕЗОНАНСНО-АНОМАЛЬНАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМНОГО ГИДРОЗОЛЯ

А. М. Тихонов^{a, b*}, Ю. О. Волков^{b, c**}

^a Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук
119334, Москва, Россия

^b Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^c Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 сентября 2025 г.,
после переработки 21 октября 2025 г.
Принята к публикации 23 октября 2025 г.

При помощи синхротронного излучения с разной длиной волны в окрестности K -края поглощения атома рубидия (≈ 15.21 кэВ) и с привлечением непараметрического подхода получено распределение ионов Rb^+ в приповерхностном электрическом двойном слое коллоидного раствора 22-нанометровых частиц кремнезема. Согласно расчетам величина поверхностной концентрации катионов рубидия составляет около $4 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ и хорошо согласуется с ранее полученной оценкой в рамках модельного подхода для нерезонансных рентгеновских данных. Продемонстрированная методика позволяет по данным резонансно-аномальной рентгеновской рефлектометрии без существенных априорных предположений восстанавливать профили распределений ионов электролита у границы жидкость–газ.

DOI: 10.7868/S3034641X25120091

1. ВВЕДЕНИЕ

Использование синхротронных источников рентгеновского излучения в жесткой части спектра способствовало появлению и развитию новых дифракционных методов получения информации о приповерхностной структуре границ жидкость–газ [1] и жидкость–жидкость [2] с молекулярным разрешением. Считается, что метод рефлектометрии является наиболее информативным способом зондирования поперечной структуры поверхности [3]. Однако отметим, что и незеркальная компонента рассеяния часто содержит достаточно много структурной информации в дополнении к данным рефлектометрии [4].

Одним из существенных преимуществ синхротронного источника перед рентгеновской трубкой

является возможность непрерывной перестройки в широком диапазоне значений длины волны монохроматических фотонов в коллимированном луче практически без потери интенсивности последнего [5]. Это значительно расширяет возможности зондирования поверхности методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии, которая особенно информативна для характеристики материалов с неупорядоченными структурами или материалов, содержащих несколько видов атомов [6]. Например, пространственное распределение ионов электролита вблизи заряженных поверхностей зачастую имеет основополагающее значение для понимания широкого спектра поверхностных явлений [7]. В работе [8] показано, что в скользящей геометрии резонансно-аномальная рефлектометрия планарной границы вода–твердое тело позволяет получить информацию о приповерхностном распределении ионов Rb^+ и Si^{2-} . В настоящей работе по данным рентгеновской рефлектометрии с использованием синхротронного излучения с разной длиной волны в окрестности K -края поглощения атома ру-

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

** E-mail: volkov.y@crys.ras.ru

бидия (≈ 15.21 кэВ) получены распределения катионов Rb^+ в приповерхностном слое на границе коллоидный раствор–воздух без существенных априорных предположений. Распределение концентрации щелочных ионов Rb с глубиной носит немонотонный характер и находится в согласии с ранее предложенной моделью [9].

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Исходный концентрированный монодисперсный кремнезоль Ludox TM-50, стабилизированный гидроксидом натрия, поставлялся компанией Grace Davison ($\text{pH} = 9$, 50% – SiO_2 и 0.2% – Na по массе) [10–12]. Согласно методам, описанным в [13], раствор готовился путем смешивания в ультразвуковой ванне (Branson 2510) раствора гидрата гидроксида щелочного металла $\text{RbOH} \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ в соотношении 1:1 (по весу) в деионизированной воде (Barnstead, NanoPureUV) с золев 22-нанометровых частиц кремнезема, стабилизированным NaOH ($\approx 30\%$ по весу SiO_2). В эксперименте объемная ионная концентрация Rb^+ в образце золя составляла примерно 0.77 моль/л, а концентрация катионов Na^+ – примерно 0.03 моль/л. При комнатной температуре эти суспензии ($\text{pH} < 11.5$) остаются жидкими в герметичном контейнере в течение как минимум одного месяца [14, 15]. Твердый гидрат $\text{RbOH} \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ (99.9% по содержанию металла и 15–20% H_2O по массе, $x \approx 1$) приобретался у компании Sigma-Aldrich.

На рис. 1 показан эскиз экспериментальной ячейки-тарелки 1 из фторопласта (политетрафторэтилена) диаметром 100 мм и глубиной 5 мм (емкостью около 40 мл) в алюминиевой оправе 2 диаметром 110 мм для изучения границы жидкость–воздух, в которую помещались жидкие образцы кремнезоля. Ячейка располагается выше уровня воды в стеклянной ванне с водой 4 диаметром 150 мм, которая служит увлажнителем, в центре герметичного одноступенчатого термостата [16]. Образец обогащенного рубидием золя уравнивался при нормальных условиях в течение как минимум двенадцати часов и все это время перемешивался с помощью постоянного магнита во фторопластовой оболочке, располагающегося в углублении на дне тарелки 3.

Данные рефлектометрии поверхности гидрозолья получены на станции X19C синхротрона NSLS [17]. Конструкция спектрометра этой станции позво-

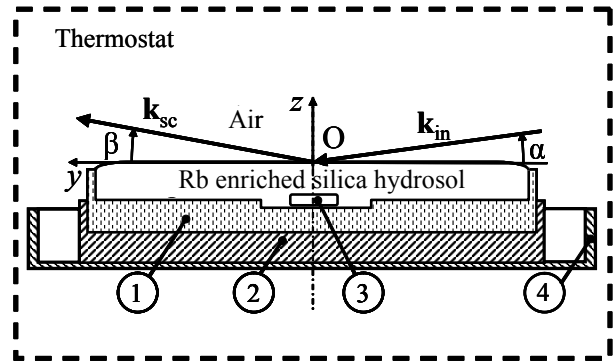


Рис. 1. Эскиз экспериментальной ячейки-тарелки: 1 — ячейка-тарелка, 2 — алюминиевая оправа, 3 — магнит во фторопластовой оболочке, 4 — стеклянная ванна с водой

ляет проводить структурные исследования как поверхности твердых тел [18], так и ориентированной гравитацией поверхности жидкости [13] и границы жидкость–жидкость [19]. В экспериментах использовался сфокусированный монохроматический ($\Delta E/E \approx 2 \cdot 10^{-3}$) луч фотонов с интенсивностью $\approx 10^{11}$ ф/с. Использовались пучки фотонов с энергией 15.0 кэВ (длина волны $\lambda \approx 0.825$ Å) и 15.3 кэВ ($\lambda \approx 0.810$ Å) в окрестности K -края поглощения рубидия (≈ 15.21 кэВ).

В эксперименте в плоскости yz падения луча угол скольжения $\alpha \ll 1$ и угол рассеяния $\beta \ll 1$. Если $\mathbf{k}_{in}$, $\mathbf{k}_{sc}$ — волновые векторы с амплитудой $k_0 = 2\pi/\lambda$ падающего и рассеянного лучей в направлении точки наблюдения соответственно, то при зеркальном отражении $\beta = \alpha$ вектор $\mathbf{q}$ направлен строго по нормали к поверхности $|\mathbf{q}| = q_z \approx 2k_0\alpha$. Коэффициент отражения $R(q_z)$ измерялся с помощью одноканального детектора сцинтилляционного типа (NaI, Bicron Corp.). Значение угла полного внешнего отражения α_c для границы золь–воздух составляет $\alpha_c = \lambda\sqrt{r_e\rho_b/\pi} \approx 1.6 \cdot 10^{-3}$ рад или $\approx 0.09^\circ$ (где $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5}$ Å — классический радиус электрона) и определяется объемной электронной концентрацией $\rho_b \approx 1.2\rho_w$ в коллоидном растворе, где $\rho_w = 0.333 e^- \text{ Å}^{-3}$ — электронная концентрация в воде при нормальных условиях. Экспериментальные зависимости $R(q_z)$ показаны на рис. 2: кружки соответствуют $\lambda = 0.825$ Å, а треугольники — $\lambda = 0.810$ Å.

Зависимость коэффициента отражения R от q_z содержит информацию о распределении электронной концентрации $\rho(z)$ поперек границы гидрозоль–воздух, усредненном по макроскопически большой площади области засветки $\sim 100 \text{ мм}^2$. На изме-

рения R при малых q_z накладываются ограничения, связанные с поперечным размером и естественной расходимостью $\sim 10^{-4}$ рад пучка синхротронного излучения, падающего на образец. Подавление естественной расходимости пучка до величины $\delta\alpha \approx 2 \cdot 10^{-5}$ рад осуществлялось с помощью двух входных щелей с зазором $\delta l \approx 10$ мкм на расстоянии ~ 600 мм между ними. При этом расстояние между центром ячейки и ближайшими щелями, ограничивающими вертикальный размер падающего луча, в эксперименте составляет $L \sim 120$ мм. При наименьших углах скольжения $\alpha' \sim 7 \cdot 10^{-4}$ рад ($q_z \approx 0.01 \text{ \AA}^{-1}$) вертикальный размер луча составляет $l = \delta l + 2L\delta\alpha \approx 15$ мкм, т.е. область засветки $l/\alpha' \approx 20$ мм не превышала диаметра плоского участка поверхности (~ 40 мм).

В области больших углов скольжения ($q_z > 0.2 \text{ \AA}^{-1}$) максимальный вертикальный размер входных щелей, равный 0.4 мм, ограничивается выбранным вертикальным угловым разрешением детектора, $2\Delta\beta \approx 10^{-3}$ рад (щель с вертикальным зазором 0.8 мм на расстоянии ≈ 680 мм от центра образца). В горизонтальной плоскости угловое разрешение детектора $\Delta\phi \approx 10^{-2}$ рад (щель с горизонтальным зазором 10 мм на расстоянии ≈ 680 мм от центра образца).

3. ТЕОРИЯ

Резонансно-аномальная рентгеновская рефлектометрия позволяет получить информацию как о приповерхностной структуре границы, так и об ее элементном составе. Последнее объясняется зависимостью фактора рассеяния резонирующего атома от энергии E :

$$f(q, E) = f_0(q) + f'(q, E) + if''(q, E), \quad (1)$$

где $f'(E)$ и $f''(E)$ – аномальные дисперсионные члены. Нерезонансная часть атомного фактора рассеяния $f_0(q)$ задает профиль $\rho(z)$ электронной концентрации межфазной границы, которая определяет нерезонансную часть структурного фактора $F_0(q)$ поверхности. В свою очередь, зависящие от энергии члены в выражении (1) вносят вклад в резонансную часть структурного фактора $\delta F(q, E)$, а коэффициент отражения межфазной границы имеет вид

$$R(q, E) \propto |F_0(q) + \delta F(q, E)|^2. \quad (2)$$

Таким образом, если $F_0(q)$ известен, то, зная зависимости $f'(q, E)$ и $f''(q, E)$, можно восстановить

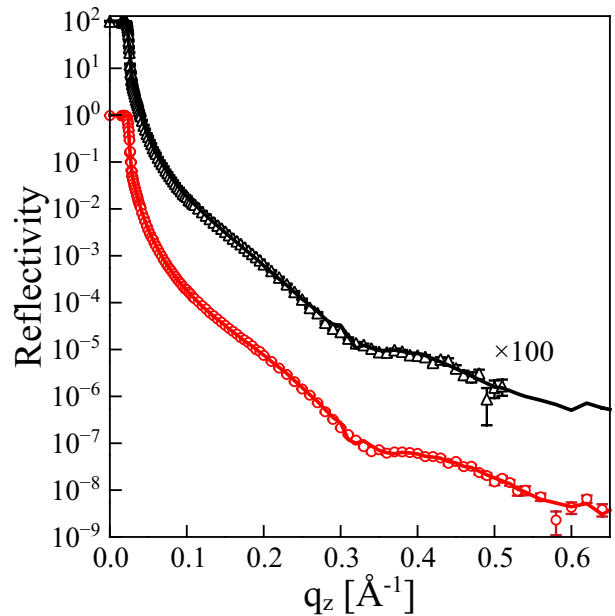


Рис. 2. Зависимости коэффициента отражения R от волнового вектора q_z для поверхности золя 22-нанометровых частиц, обогащенных гидроксидом рубидия: кружки (R_0) — $\lambda = 0.825 \text{ \AA}$, треугольники (R_1) — $\lambda = 0.810 \text{ \AA}$. Сплошные линии — безмодельный расчет. Для ясности кривая R_1 смещена по оси ординат на множитель 100

пространственное распределение резонирующих атомов [8].

Альтернативный способ получения распределения, который рассмотрен ниже, следует из отношения

$$\frac{R(q, E)}{R_0(q)} = 1 + 2 \left| \frac{\delta F}{F_0} \right| \cos[\Delta\Phi(q, E)] + \left| \frac{\delta F}{F_0} \right|^2, \quad (3)$$

где $\Delta\Phi(q, E)$ — зависящая от энергии разница фаз структурных факторов межфазной границы, а $R_0(q) \propto |F_0(q)|^2$. В свою очередь, это отношение можно аппроксимировать полиномом вида

$$1 + 2aq^n \cos(bq + c) + (aq^n)^2, \quad (4)$$

где параметры (a, b, c) являются подгоночными величинами, а степенной параметр n принимает значения 0, 1 и 2. Далее, можно получить пространственное распределение атомов рубидия:

$$\rho_{\text{Rb}}(z) \propto \left| \iint aq^n |F_0(q)| e^{i(bq+c)} e^{-iqz} dq dz \right|. \quad (5)$$

Границы интегрирования по q ограничены областью определения $|F_0(q)|$ между $\approx q_c$ и $q_z^{\text{max}} \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$, а по z — между нулем и величиной порядка длины пространственной когерентности в эксперименте $\lambda^2/\Delta\lambda \sim 400 \text{ \AA}$.

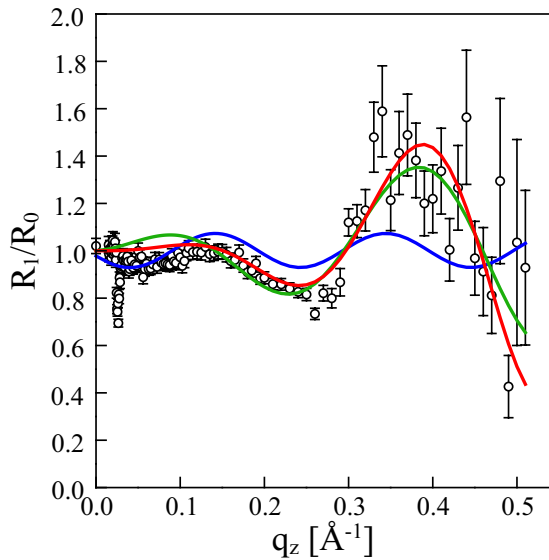


Рис. 3. Отношения коэффициентов отражения $R(q_z)_1/R(q_z)_0$ для золя 22-нанометровых частиц: $R_0 - \lambda = 0.825 \text{ \AA}$, $R_1 - \lambda = 0.810 \text{ \AA}$. Сплошные кривые — подгонка по формуле (4) при значениях $n = 0$ (синяя линия), $n = 1$ (зеленая линия) и $n = 2$ (красная линия)

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 показано отношение кривых отражения $R_1(q_z)$ и $R_0(q_z)$, полученных при $\lambda = 0.810 \text{ \AA}$ и $\lambda = 0.825 \text{ \AA}$ соответственно. Синяя линия соответствует $n = 0$ и строке параметров (0.036, 31, 1.9), зеленая линия — $n = 1$ и (0.43, 19.8, 5.1), а красная линия — $n = 2$ и (1.4, 20.7, 4.7). Согласно стандартному критерию χ^2 , красная линия для $n=2$ наилучшим образом описывает экспериментальные данные. Заметим, что кривая при $n = 1$ имеет выраженный максимум в окрестности $q_z \approx 0.1 \text{ \AA}^{-1}$, который отсутствует у экспериментальной кривой. Более того, расчеты по формуле (4) для этого случая не дают четкой межфазной границы при $z = 0$, ширина которой согласно эксперименту составляет $\sigma \approx 3 \text{ \AA}$ [13].

Отметим, что в жесткой части спектра поляризуемость $\delta = \text{Re}(1 - \epsilon)$ (где ϵ — комплексная диэлектрическая проницаемость) имеет асимптотику $\delta \propto \lambda^2$, а затухание $\nu \propto \lambda$ (где $\nu = \text{Im}(\epsilon)$) [20]. Качественно $|\delta F/F_0|$ определяется отношением фурье-образов градиентов dv/dz и $d\delta/dz$ (первое борновское приближение), т. е. $|\delta F/F_0| \sim \lambda^{-1} \sim q$. Таким образом, значение параметра $n = 2$ указывает на резонансную природу наблюдаемых осцилляций на рис. 3, но вопрос об универсальности случая $n = 2$ для описания других границ жидкость–газ требует отдельного исследования.

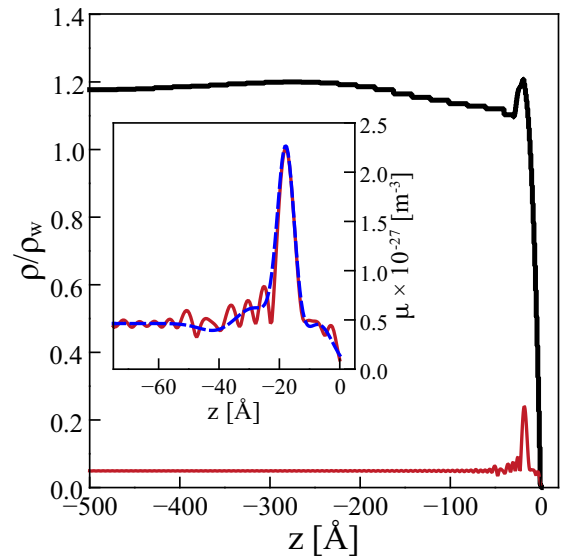


Рис. 4. Профили суммарной электронной концентрации ρ_e (черная линия) и доли рубидия в ней ρ_{Rb} (красная линия), нормированные на электронную концентрацию воды $\rho_w = 0.333 \text{ \AA}^{-3}$ при нормальных условиях. На вставке представлено распределение объемной концентрации μ ионов Rb^+ в приповерхностной области: расчетное (красная линия) и сглаженное (синяя штриховая линия)

Нерезонансная компонента структурного фактора $|F_0(q)|$ рассчитана на основе экспериментальных кривых рефлектометрии $R(q_z, E)$ с применением непараметрического метода решения обратной задачи [21]. В пренебрежении поглощением в образце ($\nu = 0$) данный метод позволяет получить распределение суммарной электронной концентрации $\rho_e(z)$ по глубине, которое допускает одновременное описание нескольких экспериментальных кривых $R(q_z)$, измеренных при различных длинах волн зондирующего пучка. Например, на рис. 4 приведен расчетный профиль $\rho_e(z)$ (черная линия) для золя 22-нанометровых частиц, допированного рубидием, нормированный на электронную концентрацию воды при нормальных условиях $\rho_w = 0.333 \text{ \AA}^{-3}$, который в первом приближении (нулевая экстинкция) описывает обе кривые отражения в пределах экспериментальной ошибки (сплошные линии) на рис. 2.

Корректное описание распределения диэлектрической проницаемости образца, учитывающее резонансные свойства атомов Rb, можно получить, используя фазовую информацию из выражения (3). Далее, расчетный профиль для распределения рубидия по глубине согласно формуле (5), удовлетворяющий степенному параметру $n = 2$, представлен

на рис. 4 красной линией; соответствующая объемная концентрация ионов Rb^+ $\mu = \rho_{\text{Rb}}/n_e$ (где $n_e = 36$) приведена на вставке рис. 4. Отметим, что из-за ограниченного интервала экспериментальных значений q_z на расчетном профиле ρ_{Rb} возникают паразитные осцилляции с характерным периодом $2\pi/q_z^{\text{max}} \approx 10 \text{ \AA}$; кривая $\mu(z)$, сглаженная фильтром Уиттакера – Хендерсона первого порядка [22], приведена на вставке рис. 4 синей линией.

Вблизи поверхности золя в восстановленном распределении рубидия имеется область неоднородности шириной до $\Delta z \sim 40 \text{ \AA}$, которая порядка дебаевской длины экранирования в золе ($\sim 30 \text{ \AA}$). Узкий острый пик соответствует адсорбированным катионам Rb^+ , которые сконцентрированы в слое с полной шириной $d \approx 20 \text{ \AA}$. Положение пика соответствует пику на кривой $\rho_e(z)$ (черная линия на рис. 4). Кроме того, распределение содержит два сателлитных пика по бокам основного (шириной $\sim 10 \text{ \AA}$). Оценка поверхностной плотности $\Theta = \int_{-\Delta z}^0 \mu(z) dz \approx 4 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ ионов Rb^+ в плоскости согласуется со значениями, полученными нами ранее [13]. В то же время распределение рубидия в глубине $z < -\Delta z$ подложки быстро выходит на константу, соответствующую объемной концентрации ионов Rb^+ в растворе $\approx 0.77 \text{ моль/л}$.

Традиционно данные рентгеновского поверхностного рассеяния являются основой для проверки молекулярно-динамических моделей [23]. Ранее в работе [9] было предложено, что поверхность золя заряжена положительно в отличие от границы водного раствора щелочи или соли, которая согласно расчетам заряжена отрицательно [23–25]. В связи с появлением новых экспериментальных данных для пространственного распределения катионов рубидия вопрос о знаке заряда поверхности гидрозоля может быть рассмотрен дополнительно с привлечением молекулярно-динамических вычислений.

Таким образом, в работе продемонстрировано, что по данным резонансно-аномальной рентгеновской рефлектометрии поверхности раствора кремнеземного гидрозоля в окрестности K -края поглощения атома рубидия возможно получить данные о пространственном распределении ионов щелочного металла в приповерхностном электрическом двойном слое, не делая существенных априорных предположений, которые, как правило, необходимы для интерпретации нерезонансных данных [13].

Финансирование. Синхротрон NSLS использовался при поддержке Департамента энергетики США по контракту # DE-AC02-98CH10886. Станция X19C финансировалась из фондов

ChemMatCARS, университета Чикаго, университета Иллинойса в Чикаго и университета Стони Брук. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИФП РАН. Расчетно-методическая часть работы выполнена в рамках соглашения № 075-15-2025-458 с Министерством науки и высшего образования РФ. Теоретическая часть работы выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-12-00200).

ЛИТЕРАТУРА

1. V. M. Kaganer, H. Mohwald, and P. Dutta, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 779 (1999).
2. M. L. Schlossman and A. M. Tikhonov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **59**, 153 (2008).
3. P. S. Pershan and M. L. Schlossman, *Liquid Surfaces and Interfaces: Synchrotron X-ray Methods*; Cambridge Univ. Press, Cambridge, England (2012).
4. А. М. Тихонов, Ю. О. Волков, Б. С. Рощин, В. Е. Асадчиков, *ЖЭТФ* **168**, 266 (2025).
5. G. Margaritondo, *J. Synchrotron Radiat.* **2**, 148 (1995).
6. B. F. Baggio and Y. Grunder, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **14**, 87 (2021).
7. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces: With Applications to Colloidal and Biological Systems*, Acad. Press, London (1985).
8. P. Fenter, C. Park, K. L. Nagy, and N. C. Sturchio, *Thin Solid Films* **515**, 5654 (2007).
9. А. М. Тихонов, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, Б. С. Рощин, В. Хонкимаки, М. Бланко, *ЖЭТФ* **159**, 5 (2021).
10. T. Graham, *Philos. Trans. R. Soc.* **151**, 183 (1861).
11. J. W. Ryznar, *Colloidal Chemistry: Theoretical and Applied*, Vol. VI, ed. by J. B. Alexander, Reinhold Publishing Corp., New York, USA (1946).
12. А. Е. Крюкова, А. С. Козлова, П. В. Конарев, В. В. Волков, В. Е. Асадчиков, *Кристаллография* **63**, 524 (2018).
13. А. М. Tikhonov, *J. Chem. Phys.* **130**, 024512 (2009).

14. L. H. Allen and E. Matijevic, J. Colloid Interface Sci. **31**, 287 (1969).
15. J. Depasse and A. Watillon, J. Colloid Interface Sci. **33**, 430 (1970).
16. А. М. Тихонов, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, А. Д. Нуждин, Б. С. Рощин, ПТЭ № 1, 146 (2021).
17. M. L. Schlossman, D. Synal, Y. Guan, M. Meron, G. Shea-McCarthy, Z. Huang, A. Acero, S. M. Williams, S. A. Rice, and P. J. Viccaro, Rev. Sci. Instrum. **68**, 4372 (1997).
18. L. Hanley, Y. Choi, E. R. Fuoco, F. A. Akin, M. B. J. Wijesundara, M. Li, A. M. Tikhonov, and M. L. Schlossman, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **203**, 116 (2003).
19. A. M. Tikhonov, J. Phys. Chem. B **110**, 2746 (2006).
20. A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko, and J. Als-Nielsen, Phys. Rev. A **38**, 2457 (1988).
21. I. V. Kozhevnikov, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **508**, 519 (2003).
22. G. Biessy, *Revisiting Whittaker-Henderson Smoothing*, arXiv:2306.06932v4 [stat.ME].
23. P. Jungwirth and D. J. Tobias, J. Phys. Chem. B **106**, 6361 (2002).
24. C. D. Wick and L. X. Dang, J. Chem. Phys. **133**, 024705 (2010).
25. M. Manciu and E. Ruckenstein, Colloids Surf. A **404**, 93 (2012).