

• 研究论文 •

## AOT/异辛烷/水微乳液中结晶紫与 AOT 相互作用的热力学研究

陈志云<sup>a</sup> 赵继华<sup>a</sup> 安学勤<sup>a,b</sup> 沈伟国<sup>\*,a,c</sup>

(<sup>a</sup> 兰州大学化学学院 兰州 730000)

(<sup>b</sup> 南京师范大学化学与环境科学学院 南京 210097)

(<sup>c</sup> 华东理工大学化学学院 上海 200237)

**摘要** 用紫外-可见分光光度法在不同温度下测定了结晶紫(CV)在双-2-乙基己基硫代琥珀酸钠(气溶胶 OT 或 AOT)为表面活性剂的 W/O 微乳液中的吸光度。根据结晶紫和 AOT 在微乳液水滴界面缔合的模型对实验数据进行处理,结果表明,随着微乳液中水与 AOT 的摩尔比 $\omega$ 的减小和温度的升高,结晶紫缔合度增大,根据不同温度下的缔合平衡常数计算了反应的热力学函数,  $\Delta_r G_m$ ,  $\Delta_r H_m$  和  $\Delta_r S_m$ 。

**关键词** 微乳液; 气溶胶 OT; 异辛烷; 结晶紫; 缔合常数; Gibbs 自由能; 焓; 熵

## Thermodynamics of the Interaction between Crystal Violet and Aerosol OT in Aerosol OT/Isooctane/Water Microemulsion

CHEN, Zhi-Yun<sup>a</sup> ZHAO, Ji-Hua<sup>a</sup> AN, Xue-Qin<sup>a,b</sup> SHEN, Wei-Guo<sup>\*,a,c</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(<sup>b</sup> College of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

(<sup>c</sup> Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** The absorbance measurements of CV (4,4',4''-tris(dimethylamino)triphenylmethyl chloride or crystal violet) in W/O microemulsions with surfactant sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (Aerosol OT, AOT) at various temperatures have been carried out by the UV-Vis spectrophotometer. An association model has been used to analyze the experimental data to obtain the association constant of CV and AOT at various temperatures. It was estimated that about up to 73% CV was associated by AOT, which resulted in a significant reduction of the effective concentration of CV and retarded the reaction of alkaline fading of CV in the microemulsion. The values of thermodynamics functions of association  $\Delta_r G_m$ ,  $\Delta_r H_m$  and  $\Delta_r S_m$  have also been calculated from the association constants at various temperatures.

**Keywords** microemulsion; Aerosol OT; isooctane; crystal violet; association constant; Gibbs free energy; enthalpy; entropy

油包水微乳液(W/O)是包裹在两亲分子形成的界面膜内的水分散在非极性溶剂中形成的各向同性热力学稳定体系,广泛应用于三次采油、有机化学反应<sup>[1]</sup>、纳米材料的制备<sup>[2,3]</sup>、生化反应<sup>[4]</sup>等方面。近年来,关于W/O微乳液作为特殊的反应介质影响化学反应速率已

经有多篇文献报道<sup>[5~14]</sup>。双-2-乙基己基硫代琥珀酸钠(商品名气溶胶 OT 或 AOT)是研究中常用的阴离子表面活性剂。AOT 分子有双尾巴特性,是少量不需要助表面活性剂就能形成微乳液的离子型表面活性剂之一。AOT/异辛烷/水体系在很大的浓度和温度范围内能形成

\* E-mail: shenwg@lzu.edu.cn; Tel.: 0931-8912541.

Received June 1, 2005; revised October 10, 2005; accepted January 6, 2006.

国家自然科学基金(Nos. 20173024, 20273032, 20473035)和教育部重点基金(No. 105074)资助项目。

W/O 微乳液<sup>[15]</sup>. 而且该体系的相图研究比较完全, 所以本实验选其为反应介质. 由于结晶紫(CV)碱性褪色反应速率适中, 且结晶紫在可见光区有较强的特征吸收峰, 常用于动力学机理的研究. 已经有多篇文献<sup>[5-10]</sup>报道了在以 AOT 为表面活性剂的 W/O 微乳液体系中 CV 碱性褪色反应的动力学, 发现在含阴离子表面活性剂微乳液中 CV 的碱性褪色反应比在水里慢. Leis<sup>[6]</sup>曾猜测过 CV 和 AOT 之间存在特殊相互作用, 最近我们用实验证实了这种特殊相互作用的存在, 并建立缔合模型, 得到室温下的缔合常数<sup>[11]</sup>. 本文在 298~318 K 的温度范围内测量 AOT 和 CV 的缔合常数, 进而研究这种缔合作用的热力学性质.

## 1 实验部分

### 1.1 化学试剂

AOT 为 BDH 公司产品, 按以前报道过的方法处理试剂<sup>[11]</sup>. 结晶紫和异辛烷(A.R.)分别购自北京化学厂和天津第二化学试剂公司. 去离子水, 导电率 $<1.6 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 兰州大学物理系静电感应器件研究所生产.

### 1.2 样品制备

在 50 mL 的容量瓶中称取一定量的结晶紫, 稀释至刻度, 配得浓度为  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的结晶紫水溶液. 根据对待配溶液中结晶紫的浓度、AOT 的浓度以及水与 AOT 的摩尔比 $\omega$ 的不同要求, 称取适量 AOT 以及移取适量的上述结晶紫水溶液和水于 5 mL 容量瓶中, 用异辛烷稀释到刻度, 配制一系列微乳液, 其中 $\omega$ 分别为 10, 15, 20 和 25.

### 1.3 吸光度测定

用带有控温装置的 Agilent 8453E 二极管阵列 UV-Vis 分光光度计测定吸光度. 通过外接循环水对比色池控温, 比色池的温度用热敏电阻温度计来测量, 控温精度为 $\pm 0.1 \text{ K}$ . 用光径为 1 cm 的比色池, 以同样配比但不加结晶紫的微乳液做空白参照, 在 298, 300, 303, 308, 310, 313 和 318 K 七个温度下 580 nm 处测定吸光度.

## 2 缔合模型

结晶紫属三苯甲烷类碱性染料, 在中性或弱酸性溶液中, 以一价阳离子( $\text{CV}^+$ )形态存在(图 1), 而 AOT 在溶液中则电离成阴离子和钠离子(图 2). 当结晶紫和 AOT 在水溶液中共存时,  $\text{CV}^+$ 与阴离子表面活性剂 AOT 发生缔合反应, 分子中氮原子的电子云受到 AOT 阴离子的作用而变形, 对应于紫外谱图的变化<sup>[11]</sup>. 我们<sup>[11]</sup>报道了

室温下在水溶液和微乳液中结晶紫和 AOT 的缔合平衡常数, 其值分别为  $(1.16 \pm 0.10) \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $(0.24 \pm 0.03) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

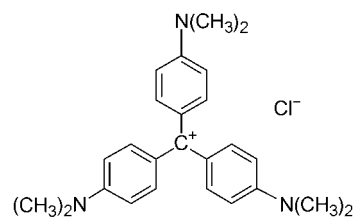


图 1 结晶紫的结构示意图

Figure 1 Molecule structure of CV

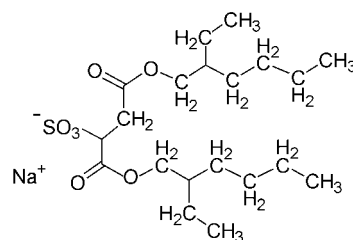


图 2 AOT 的结构示意图

Figure 2 Molecule structure of AOT

在 AOT/异辛烷/水形成的 W/O 微乳液中, 表面活性剂 AOT 包裹水形成水滴, 存在于连续的异辛烷油相中, 水溶性的离子化合物结晶紫存在于水滴中, 因为水滴界面 AOT 的头基与  $\text{CV}^+$  发生缔合, 所以反应发生在表面活性剂与水的界面上.  $a = n_{\text{CVAOT}}/n_{\text{AOT}}$ , 其中,  $n_{\text{CVAOT}}$  为缔合物 CVAOT 的物质的量,  $n_{\text{AOT}}$  为微乳液中界面层总物质的量, 或自由 AOT 物质的量与 CVAOT 物质的量的总和, 缔合平衡常数  $K_C$  表示为:

$$K_C = \frac{a}{c_{\text{CV}}} = \frac{a}{c_{\text{CV}}^0 - x} \quad (1)$$

其中,  $c_{\text{CV}}^0$  为实验配制的结晶紫在水滴中的摩尔浓度,  $c_{\text{CV}}$  是水滴中实际存在的结晶紫的摩尔浓度,  $x$  为因被 AOT 缔合而减少的结晶紫在水滴中的摩尔浓度.  $K_C$  与结晶紫总浓度  $c_{\text{CV,overall}}^0$  及实验测量的吸光度  $A$  之间有如下关系<sup>[11]</sup>:

$$A - \epsilon_{\text{CV}} c_{\text{CV,overall}}^0 = \Delta \epsilon \frac{K_C}{K_C + \omega \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}} c_{\text{CV,overall}}^0 \quad (2)$$

其中,  $\epsilon_{\text{CV}}$  是水溶液中结晶紫的摩尔吸光系数,  $\Delta \epsilon$  是 CVAOT 与结晶紫的摩尔吸光系数之差. 以式(2)左边对  $c_{\text{CV,overall}}^0$  作图应得到一条过原点的直线, 令其斜率为

$$S = \Delta \epsilon \frac{K_C}{K_C + \omega \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ 对 } S \text{ 求倒数得:}$$

$$\frac{1}{S} = \frac{\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}}{K_C \Delta \varepsilon} \omega + \frac{1}{\Delta \varepsilon} \quad (3)$$

以  $1/S$  对  $\omega$  作图, 由图中的斜率和截距可求得缔合平衡常数  $K_C$  和  $\Delta \varepsilon$ .

### 3 结果与讨论

#### 3.1 缔合平衡常数

在 298, 300, 303, 308, 310, 313 和 318 K, 波长为 580 nm 处, 测量了  $\omega$  为 10, 15, 20, 25 一系列不同  $c_{\text{CV, overall}}^0$  的微乳液的吸光度. 以  $A - \varepsilon_{\text{CV}} c_{\text{CV, overall}}^0$  对  $c_{\text{CV, overall}}^0$  作图, 得到 7 个温度和 4 个  $\omega$  下的 28 条直线, 截距在实验误差内为零, 线性相关系数都优于 0.98, 说明式(2)是合理的. 令截距为零, 用最小二乘拟合, 得到不同温度 and 不同  $\omega$  下的式(2)的斜率  $S$ , 列于表 1. 作为一个示例, 图 3 给出温度  $T$  为 313 K 时的 4 个  $\omega$  的  $(A - \varepsilon_{\text{CV}} c_{\text{CV, overall}}^0) \sim c_{\text{CV, overall}}^0$  线性关系, 其中直线代表强制过原点的最小二乘拟合结果.

表 1 不同温度和摩尔比  $\omega$  对应的  $S$  值

Table 1 Values of  $S$  for various temperatures and molar ratios  $\omega$

$T/\text{K}$	$\omega=10$	$\omega=15$	$\omega=20$	$\omega=25$
298	-13616	-11289	-9502.8	-7848.3
300	-13804	-11608	-9931.6	-8142.4
303	-13954	-11725	-10166	-8546.5
308	-14446	-12441	-10727	-9094.6
310	-14646	-12549	-11092	-9485.5
313	-15268	-12894	-11170	-10082
318	-15556	-13526	-12287	-10922

由表 1 所列数据, 根据式(3), 以  $1/S$  对  $\omega$  作图, 得到不同温度下的 7 条直线, 示于图 4. 线性最小二乘拟合  $1/S \sim \omega$  数据, 得到式(3)的斜率  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}/(K_C \Delta \varepsilon)$  和截距  $1/\Delta \varepsilon$ . 由  $1/\Delta \varepsilon$  求出 7 个温度的  $\Delta \varepsilon$ , 平均值为  $(-2.4 \pm 0.2) \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 与前文<sup>[11]</sup>报道的  $(-1.7 \pm 0.2) \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  接近. 由斜率  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}/(K_C \Delta \varepsilon)$ ,  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$  和  $\Delta \varepsilon$  求出 7 个温度下的  $K_C$ , 列于表 2 的第 2 列中, 298 K 时  $K_C$  为  $(0.18 \pm 0.2) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与前文<sup>[11]</sup>报道的  $(0.24 \pm 0.3) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  接近. 两次实验测量的  $\Delta \varepsilon$  和  $K_C$  的差别略超过测量误差, 可能是由于控温、测温的精度不同和使用不同批次的 AOT 引起的. 由表 2 的第 2 列可知,  $K_C$  随着温度的升高而增大, 说明微乳液中结晶紫与表面活性剂 AOT 的缔合是一个吸热反应.

根据式(1)中关于缔合平衡常数的定义可得:

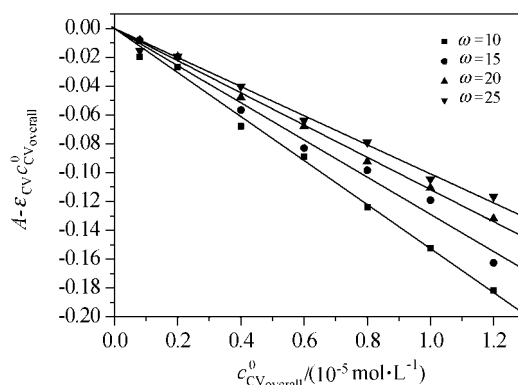


图 3 AOT/异辛烷/水微乳液在 313 K 时的  $(A - \varepsilon_{\text{CV}} c_{\text{CV, overall}}^0)$  和  $c_{\text{CV, overall}}^0$  关系图

Figure 3 Plots of  $(A - \varepsilon_{\text{CV}} c_{\text{CV, overall}}^0)$  versus  $c_{\text{CV, overall}}^0$  at 313 K for AOT/isooctane/water microemulsions

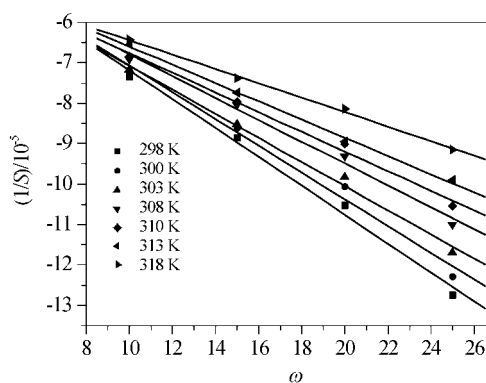


图 4 7 组温度下的  $1/S$  与  $\omega$  的关系

Figure 4 Plots of  $1/S$  versus  $\omega$  for seven temperatures

表 2 AOT/异辛烷/水微乳液中结晶紫和 AOT 的缔合平衡常数 ( $K_C$ ), Gibbs 自由能 ( $\Delta_r G_m$ ), 焓 ( $\Delta_r H_m$ ) 和熵 ( $\Delta_r S_m$ )

Table 2 Values of association constant ( $K_C$ ), Gibbs free energy ( $\Delta_r G_m$ ), enthalpy ( $\Delta_r H_m$ ) and entropy ( $\Delta_r S_m$ ) for association of CV and AOT in AOT/isooctane/water microemulsions

$T/\text{K}$	$K_C/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r G_m/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r H_m/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
298	$0.18 \pm 0.02$	$4.2 \pm 0.3$	$35 \pm 2$	$105 \pm 8$
300	$0.20 \pm 0.03$	$4.0 \pm 0.4$		
303	$0.25 \pm 0.03$	$3.5 \pm 0.3$		
308	$0.27 \pm 0.03$	$3.3 \pm 0.3$		
310	$0.32 \pm 0.03$	$2.9 \pm 0.2$		
313	$0.35 \pm 0.02$	$2.7 \pm 0.1$		
318	$0.47 \pm 0.02$	$2.0 \pm 0.1$		

$$K_C = \frac{a}{c_{\text{CV}}^0 - x} = \frac{\frac{n_{\text{CVAOT}}}{n_{\text{AOT}}}}{\frac{n_{\text{CV}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{n_{\text{CVAOT}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (4)$$

其中,  $V_{H_2O}$  是微乳液中水的总体积,  $n_{CV}$  是微乳液中总的结晶紫的物质的量. 对上式进行整理得到体系中结晶紫的缔合度(即生成的缔合物 CVAOT 的摩尔数与结晶紫总的摩尔数之比)为:

$$\frac{n_{CVAOT}}{n_{CV}} = \frac{n_{AOT} K_C}{V_{H_2O} + n_{AOT} K_C} \quad (5)$$

用上式计算不同  $\omega$  对应的结晶紫被水滴界面的 AOT 缔合的比率  $n_{CVAOT}/n_{CV}$ , 列于表 3 中. 由表 3 可以看出若保持 AOT 的总浓度不变, 随着摩尔比  $\omega$  的减小和温度的升高, 结晶紫的缔合度增大. W/O 微乳液中的水滴的尺寸可通过改变摩尔比  $\omega$  来调节<sup>[16]</sup>,  $\omega$  值越小对应的水滴尺寸越小, 这一结果表明小的水滴尺寸即大的界面有利于结晶紫与 AOT 的缔合, 表明了结晶紫和 AOT 的反应发生在微乳液水滴界面的模型假设是合理的.

表 3 AOT/异辛烷/水微乳液中的结晶紫缔合度( $n_{CVAOT}/n_{CV}$ )

Table 3 Association ratios ( $n_{CVAOT}/n_{CV}$ ) of CV in AOT/iso-octane/water microemulsions

T/K	$\omega=10$	$\omega=15$	$\omega=20$	$\omega=25$
298	0.50	0.40	0.34	0.29
300	0.53	0.43	0.36	0.31
303	0.58	0.48	0.41	0.36
308	0.60	0.50	0.43	0.38
310	0.64	0.54	0.47	0.42
313	0.66	0.56	0.49	0.44
318	0.73	0.64	0.57	0.52

### 3.2 缔合热力学函数

水滴中结晶紫的化学势  $\mu_{CV}$ , 微乳液中界面层上 AOT 的化学势  $\mu_{AOT}$  和缔合物的化学势  $\mu_{CVAOT}$  可表示为以下形式:

$$\mu_{CV} = \mu_{CV}^{\Delta} + RT \ln(\gamma_{CV} c_{CV} / c^0)$$

$$\mu_{AOT} = \mu_{AOT}^0 + RT \ln(\gamma_{AOT} a_{AOT})$$

$$\mu_{CVAOT} = \mu_{CVAOT}^{\Delta} + RT \ln(\gamma_{CVAOT} a_{CVAOT})$$

其中活度  $a_{AOT} = (n_{AOT} - n_{CVAOT}) / n_{AOT}$  和  $a_{CVAOT} = n_{CVAOT} / n_{AOT}$  分别为界面层上实际存在的 AOT 和 CVAOT 物质的量与总物质的量的比;  $\gamma$  是活度系数, 满足  $\lim_{c_{CV} \rightarrow 0} \gamma_{CV} \rightarrow 1$ ,  $\lim_{a_{AOT} \rightarrow 1} \gamma_{AOT} \rightarrow 1$ ,  $\lim_{a_{CVAOT} \rightarrow 1} \gamma_{CVAOT} \rightarrow 1$ ;  $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 根据上述定义, Gibbs 自由能  $\Delta_r G_m$  可表示为:

$$\Delta_r G_m = \mu_{CVAOT}^{\Delta} - \mu_{AOT}^0 - \mu_{CV}^{\Delta} = -RT \ln[K_{\gamma} n_{CVAOT} c^0 / c_{CV} (n_{AOT} - n_{CVAOT})]$$

其中  $K_{\gamma} = \frac{\gamma_{CVAOT}}{\gamma_{AOT} \gamma_{CV}}$ . 因为实验中结晶紫溶液的浓度非常小,  $K_{\gamma}$  趋于 1,  $(n_{AOT} - n_{CVAOT})$  趋于  $n_{AOT}$  则:

$$\Delta_r G_m = -RT \ln(K_C c^0) \quad (6)$$

通过式(6)由  $K_C$  计算  $\Delta_r G_m$ , 列于表 2 中的第 3 列. 由于温度改变不明显, 缔合焓  $\Delta_r H_m$  可近似认为是一个常数, 则:

$$\ln(K_C c^0) = -\frac{\Delta_r H_m}{RT} + I \quad (7)$$

图 5 给出了  $\ln(K_C c^0) \sim 1/T$  图, 有很好的线性关系, 表明  $\Delta_r H_m$  在我们研究的温度范围内确可近似为常数.  $\Delta_r H_m$  由直线的斜率计算得到, 其值为  $(35 \pm 2) \text{ kJ} \cdot$

$\text{mol}^{-1}$ . 缔合熵  $\Delta_r S_m$  由一阶导数  $\left[ \frac{\partial(\Delta_r G_m)}{\partial T} \right]_p = -\Delta_r S_m$

计算得到<sup>[17]</sup>. 图 6 给出了  $\Delta_r G_m \sim T$  关系图, 呈线性关系, 表明在所研究温度范围内  $\Delta_r S_m$  可近似为常数.  $\Delta_r S_m$  可由直线的斜率得到, 其值为  $(105 \pm 8) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . 由  $\Delta_r H_m$  和  $\Delta_r S_m$  都大于零可说明缔合反应是熵驱动.

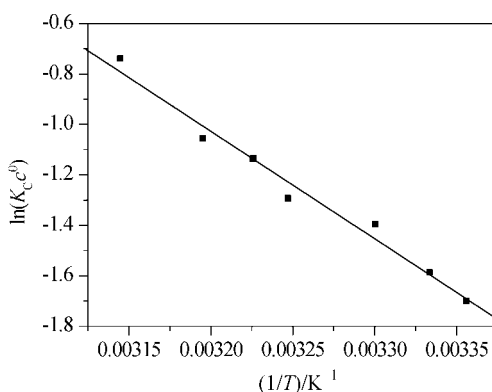


图 5  $\ln K_C c^0$  和温度的倒数(1/T)关系图

Figure 5 Plot of  $\ln K_C c^0$  versus the reciprocal of temperature (1/T)

## 4 结论

分别在不同的水与 AOT 摩尔比  $\omega$  和不同温度下, 测定了一系列含不同结晶紫浓度的 AOT/异辛烷/水微乳液

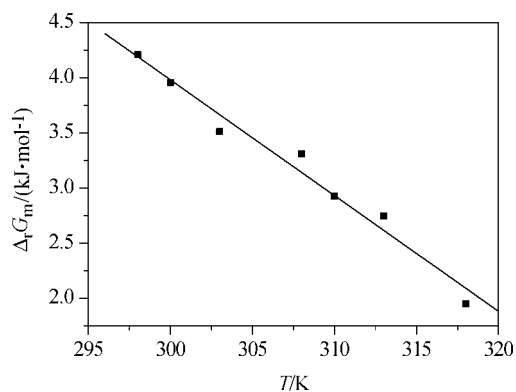


图6  $\Delta_r G_m$ 与温度( $T$ )关系图

Figure 6 Plots of  $\Delta_r G_m$  versus temperature ( $T$ )

中结晶紫的吸光度。结果表明, 结晶紫和 AOT 存在明显的特殊相互作用。估计大到 73% 的 CV 为 AOT 缔合, 引起实际的 CV 浓度显著降低, 这可能是微乳液中 CV 的碱性褪色反应慢于在水溶液中原因。用已经建立的缔合模型处理实验数据, 得到了不同温度下结晶紫和 AOT 相互作用的缔合平衡常数, 发现  $\omega$  值越小, 越有利于结晶紫和 AOT 的缔合。计算得到热力学缔合函数  $\Delta_r G_m$ ,  $\Delta_r H_m$  和  $\Delta_r S_m$ 。结果表明, 在 AOT/异辛烷/水微乳液中 CV 和 AOT 的反应为吸热反应。

## References

- Jones, C. E.; Jones, C. A.; Mackay, R. A. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 805.
- Simmons, B. A.; Li, S.; John, V. T. *Nano Lett.* **2001**, *2*, 263.
- Pavel, F. M.; Mackay, R. A. *Langmuir* **2000**, *16*, 8568.
- Jing, F.; An, X. Q.; Shen, W. G. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2003**, *24*~*25*, 53.
- Izquierodo, C.; Casado, J.; Rodriguez, A.; Moyá, M. L. *Int. J. Chem. Kinet.* **1992**, *24*, 19.
- Leis, J. R.; Mejuto, J. C.; Peña, M. E. *Langmuir* **1993**, *9*, 889.
- Mukherjee, L.; Mitra, N.; Bhattacharya, P. K. *Langmuir* **1995**, *11*, 2866.
- Liu, D.; Ma, J.; Cheng, H.; Zhao, Z. *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *276*, 610.
- Zhang, Y. Q.; Li, X. Y.; Liu, J. *J. Dispersion Sci. Technol.* **2002**, *23*, 473.
- Mukhopadhyay, L.; Mitra, N.; Bhattacharya, P. K.; Moulik, S. P. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *186*, 1.
- Hao, X. J.; An, X. Q.; Chen, Z. Y.; Shen, W. G. *Chin. Sci. Bull.* **2004**, *49*, 317.
- Valiente, M.; Rodenas, E. *Langmuir* **1990**, *6*, 775.
- Valiente, M.; Rodenas, E. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3368.
- Ikushima, Y.; Saito, N.; Hatakeda, K.; Arai, M. *J. Supercrit. Fluids* **1998**, *13*, 217.
- Silber, J. J.; Biasutti, A.; Abuin, E.; Lissi, E. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *82*, 189.
- Jing, F. *Ph.D. Dissertation*, Lanzhou University, Lanzhou, **2001** (in Chinese). (景飞, 博士论文, 兰州大学, 兰州, **2001**.)
- Moulik, S. P.; Digout, L. G.; Aylward, W. M.; Palepu, R. *Langmuir* **2000**, *16*, 3101.

(A0506011 SONG, J. P.)