

Диффузное рентгеновское рассеяние в окрестности двумерного перехода твердое тело–жидкость на границе н-гексан–вода

А. М. Тихонов¹⁾

Институт физических проблем им. Капицы РАН, 119334 Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 июля 2016 г.

После переработки 19 июля 2016 г.

Согласно экспериментальным данным рентгеновского рассеяния и рефлектометрии с использованием синхротронного излучения с понижением температуры двумерному переходу кристаллизации монослоя триакоктановой кислоты на межфазной границе н-гексан–вода предшествует переход смачивания.

DOI: 10.7868/S0370274X16170057

Ранее сообщалось о наблюдении двумерного фазового перехода твердое тело–жидкость на межфазной границе масло–вода [1–3]. В данной работе изучена температурная зависимость интенсивности диффузного (незеркального) рассеяния фотонов с энергией 15 кэВ на границе н-гексан–вода, на которой происходит подобный переход в адсорбированном слое триакоктановой кислоты (кислота–C₃₀) [3]. Ниже показано, что интенсивность диффузного рассеяния в низкотемпературной кристаллической фазе поверхности границы в десятки раз выше, чем в высокотемпературной фазе, что указывает на наличие у первой протяженной поперечной структуры толщиной ~ 200 Å. Анализ экспериментальных данных в рамках теории капиллярных волн показывает, что с понижением температуры двумерному переходу кристаллизации границы предшествует переход смачивания.

Образцы макроскопически плоской межфазной границы н-гексан–вода приготавливались и изучались в соответствии с методикой, изложенной ранее [4, 5]. Ячейка из нержавеющей стали с геометрическими размерами поверхности раздела 75×150 мм, температура которой контролировалась с помощью двухступенчатого термостата. Изучались системы с объемной концентрацией кислоты–C₃₀ в н-гексане $c \approx 0.2$ ммоль/кг ($\approx 2 \cdot 10^{-5}$) и количеством вещества, достаточным для покрытия межфазной границы слоем из $\sim 10^2$ монослоев кислоты. Предельный углеводород C₆H₁₄ с температурой кипения $T_b \approx 342$ К и плотностью при 298 К ≈ 0.65 г/см³ предварительно подвергался очистке путем многократной фильтрации в хроматографической колонке. В качестве нижней объемной фазы, в которой C₃₀H₆₀O₂

практически не растворяется, использовался раствор серной кислоты (pH = 2) в деионизированной воде (Barnstead, NanoPureUV). Интенсивность диффузного рассеяния измерялась у образца, который приводился в равновесие не менее 12 часов после изменения температуры ячейки. Для предотвращения образования газовых пузырьков на межфазной границе образец подвергался “отжигу”: температура жидкостей в ячейке доводилась до $T \cong T_b$, а затем опускалась ниже T_c .

Опубликованные ранее для этой системы данные рефлектометрии с использованием синхротронного излучения показывают, что молекулы кислоты–C₃₀ адсорбируются на границу н-гексан–вода в виде монослоя Гиббса с термодинамическими параметрами (p, T, c) [3]. При давлении $p = 1$ атм и температуре $T_c \approx 293.5$ К в монослое происходит резкий фазовый переход из кристаллического состояния с площадью, приходящуюся на молекулу $A = 17 \pm 1$ Å², в жидкое с $A = 23 \pm 1$ Å². Плотность твердой низкотемпературной фазы гиббсовского монослоя соответствует упаковке в кристаллической фазе ленгмюровского монослоя кислоты–C₃₀ на поверхности воды и близка к объемной плотности соответствующего кристалла [6, 7]. Плотность высокотемпературной фазы близка к плотности высокомолекулярной углеводородной жидкости и соответствует, например, плотности жидкой фазы гиббсовского монослоя триакоктанола на границе н-гексан–вода [7, 8].

С повышением температуры в узкой окрестности T_c ($\Delta T < 0.2$ К) значительная доля адсорбированных в твердом монослое молекул кислоты–C₃₀ покидает межфазную границу и растворяется в объеме н-гексана: плотность монослоя уменьшается на $\approx 30\%$ и одновременно уменьшается толщина монослоя на $\approx 15\%$. Для обеих фаз предложена каче-

¹⁾e-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru

ственная двухслойная модель, которая удовлетворительно описывает данные рефлектометрии и находится в согласии со строением линейной цепной молекулы триактановой кислоты $C_{30}H_{60}O_2$ длиной $\approx 41 \text{ \AA}$. Образование слоя 1 происходит с участием полярных головных частей $-COOH$, а слой 2 формируется гидрофобными углеводородными хвостами $-C_{29}H_{59}$.

Измерения интенсивности рассеяния I на межфазной границе н-гексан-вода проведены на станции X19C синхротрона NSLS при помощи универсального спектрометра для изучения поверхности жидкости [9]. В экспериментах использовался сфокусированный и монохроматический луч фотонов с $\lambda = 0.825 \pm 0.002 \text{ \AA}$ и интенсивностью $\sim 10^{10} \text{ ф/с}$. Большая глубина проникновения излучения в углеводородный растворитель ($\approx 19 \text{ мм}$) и достаточно высокая яркость источника синхротронного излучения (поворотный магнит) позволяют получить из данных рассеяния информацию о микроскопической структуре приповерхностного слоя, дополняющую ранее опубликованные данные рефлектометрии.

В скользящей геометрии кинематику рассеяния на макроскопически плоской межфазной границе, ориентированной силой гравитации, удобно описывать в системе координат, в которой начало O лежит в центре области засветки. Плоскость xy совпадает с границей между монослоем и водой, ось Ox перпендикулярна к направлению луча, а ось Oz направлена по нормали к поверхности противоположно силе тяжести (см. рис. 1). Пусть \mathbf{k}_{in} , \mathbf{k}_{sc} – волновые вектора с амплитудой $k_0 = 2\pi/\lambda$ падающего и рассеянного луча в направлении точки наблюдения, соответственно. В эксперименте в плоскости yz угол скольжения $\alpha \ll 1$ и угол рассеяния $\beta \ll 1$, а угол в плоскости xy между направлением падающего луча и направлением рассеяния $\phi \approx 0$. При зеркальном отражении ($\alpha = \beta$, $\phi = 0$) вектор рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{sc}$ направлен вдоль Oz $q_z = k_0(\sin \alpha + \sin \beta) \approx 2k_0\alpha$. При $\alpha \neq \beta$ компоненты \mathbf{q} в плоскости межфазной границы $q_x = k_0 \cos \beta \sin \phi \approx k_0\phi$ и $q_y = k_0(\cos \beta \cos \phi - \cos \alpha) \approx k_0(\alpha^2 - \beta^2)/2$.

При измерении интенсивности рассеяния $I(\beta)$ вертикальный размер падающего луча с угловой расходимостью $\Delta\alpha = d/l \approx 10^{-4}$ рад составлял у поверхности образца $\approx 0.05 \text{ мм}$ и контролировался парой коллимирующих щелей с вертикальным зазором $d = 0.05 \text{ мм}$ на расстоянии $l \approx 60 \text{ см}$ друг от друга. Расстояние от входной щели перед образцом до детектора $L_1 \approx 90 \text{ см}$. В горизонтальной плоскости зазор у всех щелей $D \approx 10 \text{ мм}$ значительно превышал горизонтальный размер падающего луча $\sim 2 \text{ мм}$.

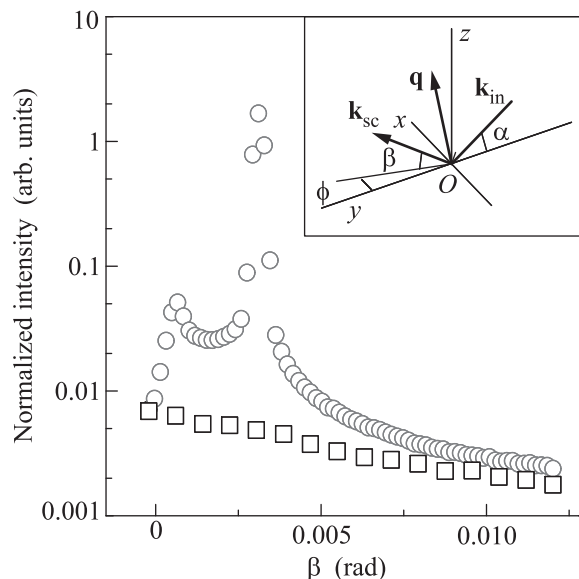


Рис. 1. Угловые зависимости интенсивности рассеяния при угле скольжения $\alpha \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$ рад ($\approx 0.19^\circ$) и $T = 293.2 \text{ К}$: окружности – полная интенсивность рассеяния $I(\beta)/I_0$; квадраты – фон из-за рассеяния падающего луча в объеме н-гексана I_b/I_0 . Вставка: кинематика рассеяния описана в системе координат, в которой плоскость xy совпадает с границей между монослоем и водой, ось Ox перпендикулярна к направлению луча, а ось Oz направлена по нормали к поверхности противоположно силе тяжести

Измерения $I(\beta)$ были выполнены с угловым разрешением точечного детектора в горизонтальной плоскости $\Delta\phi = D/L_1 \approx 10^{-2}$ рад. Угловое разрешение детектора в плоскости падения $\Delta\beta = 2H_d/L_2 \approx 3 \cdot 10^{-4}$ рад задается щелью перед детектором с зазором $2H_d = 0.2 \text{ мм}$ и на расстоянии $L_2 \approx 70 \text{ см}$ от центра образца.

Далее I_0 – величина, пропорциональная интенсивности падающего луча, которая контролировалась в эксперименте непосредственно перед вхождением луча в ячейку. На рис. 1 окружностями представлены данные для нормированной интенсивности рассеяния $I(\beta)/I_0$, измеренные при фиксированном угле скольжения $\alpha \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$ рад ($\approx 0.19^\circ$) и $T = 293.2 \text{ К}$. Каждая точка на этой кривой получена суммированием фотонов зеркально отраженных и диффузно рассеянных поверхностью в области засветки площадью $A_0 \approx 30 \text{ мм}^2$ в центре межфазной границы образца в направлении β , а также I_b фотонов рассеянных в объеме н-гексана по пути к границе. Для независимого определения вклада I_b в $I(\beta)$ экспериментальная ячейка с образцом опускалась вдоль Oz на $\sim 0.2 \text{ мм}$ так, чтобы луч проходил заведомо чуть выше поверхности раздела фаз. При

этом величина регистрируемого фона возрастает до $\approx 2I_b$, т.к. длина пути пучка фотонов в углеводородном растворителе возрастает примерно в два раза. Измеренный таким образом фон I_b/I_0 показан на рис. 1 квадратами.

На рис. 2 и 3 представлены данные для нормированной интенсивности поверхностного рассеяния $I_n(\beta) \equiv (I(\beta) - I_b)/I_0$ (условие нормировки

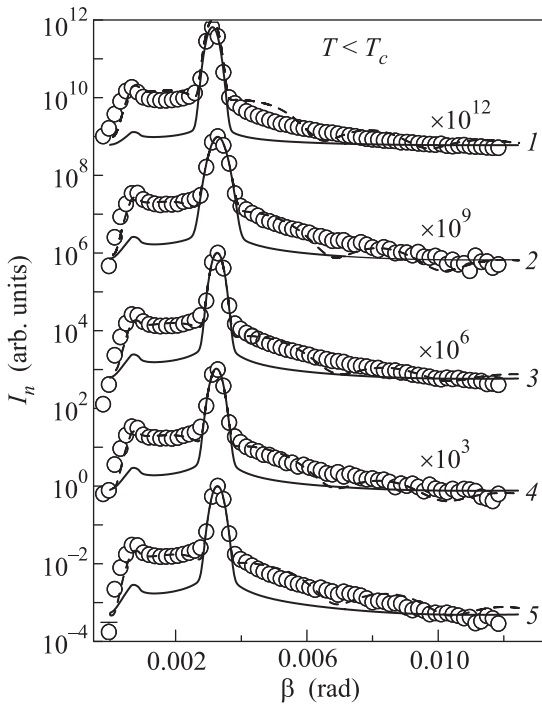


Рис. 2. Угловые зависимости интенсивности поверхностного рассеяния I_n при угле скольжения $\alpha \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$ рад от температуры $T < T_c$ для границы н-гексан-вода: 1 – 294 К; 2 – 290 К; 3 – 289 К; 4 – 287 К; 5 – 285 К. Непрерывные линии – монослойная модель (13); штриховые линии – модель с протяженным слоем (14)

$I_n(\alpha) \equiv 1$), полученные в температурном интервале от 285 до 335 К. На кривых самый интенсивный пик соответствует зеркальному отражению $\beta = \alpha$, а пик в диффузном фоне при $\beta \rightarrow 0$ соответствует углу полного внешнего отражения $\alpha_c \approx 10^{-3}$ рад ($\approx 0.05^\circ$) [10]. Интервал характерных внутриплоскостных длин, который задействован в рассеянии, $2\pi/q_y \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ м. Длинноволновый предел задан вертикальным разрешением детектора $\Delta\beta$, а коротковолновый – максимальным значением $\beta \sim 1.2 \cdot 10^{-2}$ рад ($\approx 0.7^\circ$), при котором еще возможно разделить вклад поверхностной от объемной составляющих в интенсивности рассеяния.

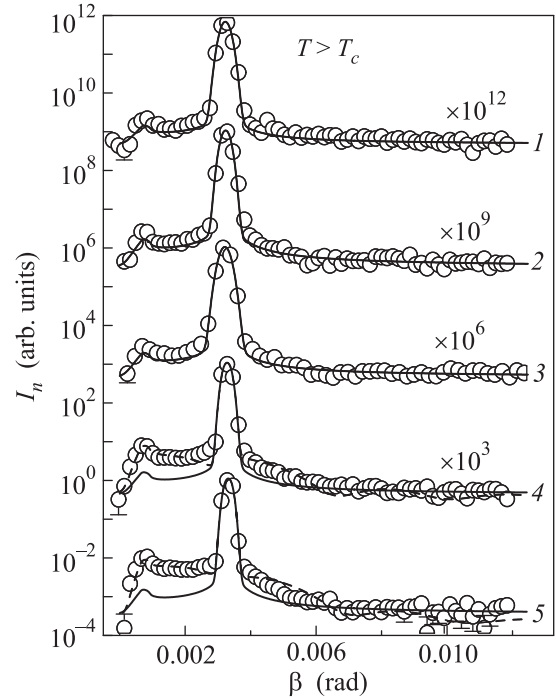


Рис. 3. Угловые зависимости интенсивности поверхностного рассеяния I_n при угле скольжения $\alpha \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$ рад от температуры $T > T_c$ для границы н-гексан-вода: 1 – 335 К; 2 – 323 К; 3 – 318 К; 4 – 308 К; 5 – 298 К. Непрерывные линии – монослойная модель (13); штриховые линии – модель с протяженным слоем (14)

В борновском приближении искаженных волн (“Distorted wave Born approximation” – DWBA) интенсивность поверхностного рассеяния I_n монохроматического фотонного луча I_0 представляет собой сумму диффузного рассеяния I_{diff} и зеркального отражения I_{spec} [11, 12].

$$I_n = I_{\text{diff}} + I_{\text{spec}}. \quad (1)$$

Далее рассмотрим только незеркальное рассеяние фотонов на тепловых флуктуациях поверхности жидкости (капиллярных волнах), которые описываются корреляционной функцией следующего вида [13–17]:

$$\langle z(0)z(r) \rangle = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} K_0 \left[\left(\frac{g\Delta\rho_m}{\gamma} (r^2 + r_0^2) \right)^{1/2} \right], \quad (2)$$

где $r^2 = x^2 + y^2$ – расстояние между двумя точками на поверхности, g – ускорение свободного падения, γ – поверхностное натяжение, k_B – постоянная Больцмана, $\Delta\rho_m \approx 0.34 \text{ г/см}^3$ – разница в плотности воды и н-гексана, а $K_0(t)$ – модифицированная

функция Бесселя второго рода. Величина r_0 определяется среднеквадратичной шириной межфазной границы $\sigma_{cw}^2 = (k_B T)/(2\pi\gamma)K_0(r_0\sqrt{g\Delta\rho_m/\gamma})$.

Усредняя I_{diff} по углам скольжения α , получаем

$$I_{\text{diff}} = \frac{1}{\Delta\alpha} \int_{\alpha-\Delta\alpha/2}^{\alpha+\Delta\alpha/2} \frac{1}{\sin\alpha} \int_{\Delta\Omega} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{diff}} d\Omega d\alpha, \quad (3)$$

где $d\Omega = \sin(\pi/2 - \beta)d\beta d\phi \approx d\beta d\phi$, а $\Delta\Omega$ – телесный угол сбора фотонов детектором. Дифференциальное сечение диффузного рассеяния имеет следующий вид [11]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{diff}} = \frac{q_c^4}{(16\pi)^2} |T(\alpha)|^2 |T(\beta)|^2 |\Phi(\sqrt{q_z q_z^t})|^2 S(\mathbf{q}_t), \quad (4)$$

где z -компонента вектора рассеяния в нижней фазе:

$$q_z^t = \frac{2\pi}{\lambda} [(\alpha^2 - \alpha_c^2)^{1/2} + (\beta^2 - \alpha_c^2)^{1/2}]. \quad (5)$$

Значение угла полного внешнего отражения α_c ($q_c = 2k_0 \sin \alpha_c$) фиксируется разницей в объемных электронных концентрациях н-гексана ($\rho_h \approx 0.22 e^-/\text{\AA}^3$) и воды ($\rho_w \approx 0.33 e^-/\text{\AA}^3$) $\Delta\rho \approx 0.11 e^-/\text{\AA}^3$, $\alpha_c = \lambda\sqrt{r_e\Delta\rho/\pi} \approx 10^{-3}$ рад, где $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5} \text{\AA}$ – классический радиус электрона. $T(\theta)$ – трансмиссионный коэффициент Френеля для амплитуды волны с поляризацией синхротронного излучения в плоскости межфазной границы

$$T(\theta) = \frac{2\theta}{\theta + (\theta^2 - \alpha_c^2)^{1/2}}, \quad (6)$$

а структурный фактор межфазной границы

$$\Phi(q) = \frac{1}{\Delta\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{d\rho(z)}{dz} \right\rangle e^{iqz} dz \quad (7)$$

определяется фурье-образом усредненной по площади засветки A_0 производной распределения электронной концентрации $\rho(z)$ вдоль Oz . Последний множитель в (4)

$$S(\mathbf{q}^t) \approx \iint_{A_0} \langle z(0)z(r) \rangle e^{iq_x x + iq_y y} dx dy \quad (8)$$

при $q_z^2 \langle z(0)z(r) \rangle \ll 1$.

Подстановка (4) в (3) и последующее интегрирование по переменным ϕ и x упрощает двумерное преобразование Фурье $\langle z(0)z(x, y) \rangle$ до одномерного по переменной y . Далее, используя соотношение для преобразования Фурье $F_t[K_0(|t|)](\omega) = \sqrt{\pi/(2\omega^2 + 2)}$, получаем:

$$I_{\text{diff}} \approx \frac{\lambda q_c^4 k_B T}{512\pi^2 \Delta\alpha\gamma} \times \int_{\alpha-\Delta\alpha/2}^{\alpha+\Delta\alpha/2} \int_{\beta-\Delta\beta/2}^{\beta+\Delta\beta/2} \frac{|T(\alpha)|^2 |T(\beta)|^2 |\Phi(\sqrt{q_z q_z^t})|^2}{\alpha \sqrt{q_y^2 + g\Delta\rho_m/\gamma}} d\beta d\alpha. \quad (9)$$

Дальнейшее интегрирование выражения (9) проводится численно.

Интенсивность зеркального отражения в (1)

$$I_{\text{spec}} = f(\alpha, \beta)R(\alpha), \quad (10)$$

где коэффициент отражения

$$R(\alpha) = \left| \frac{q_z - q_z^t}{q_z + q_z^t} \right|^2 \left| \Phi(\sqrt{q_z q_z^t}) \right|^2 \quad (11)$$

вычисляется при условии $\alpha \equiv \beta$, используя выражения (5), (7).

Аппаратная функция углового разрешения $f(\alpha, \beta)$, учитывающая гауссово распределение интенсивности луча в плоскости падения, имеет вид [17]:

$$f(\alpha, \beta) = \frac{1}{2} \left[\text{erf} \left(\frac{H + H_d}{\sqrt{2}L_1\Delta\alpha} \right) - \text{erf} \left(\frac{H - H_d}{\sqrt{2}L_1\Delta\alpha} \right) \right] \quad (12)$$

(где $H = (\beta - \alpha)L_2$, а функция ошибок $\text{erf}(t) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^t e^{-s^2} ds$) дает при подгонке лучшее согласие с экспериментом, чем простейшая трапецевидная функция разрешения [14].

С одной стороны, из экспериментальных данных на рис. 2 следует, что при малых β в твердой фазе диффузный фон достигает $\approx 5 \cdot 10^{-2}$ относительно величины пика зеркального отражения и практически не зависит от температуры вплоть до T_c , в которой R испытывает скачкообразное изменение. С другой стороны, данные на рис. 3. демонстрируют постепенное снижение интенсивности рассеяния I_{diff} с повышением температуры в интервале от T_c до $T^* \approx 320$ К до уровня $\approx 2 \cdot 10^{-3}$ в жидкой фазе.

В работах [3, 5] для описания фаз монослой триактановой кислоты использована качественная двухслойная модель со структурным фактором (7) следующего вида:

$$\Phi(q)_m = \frac{e^{-\sigma_R^2 q^2/2}}{\Delta\rho} \sum_{j=0}^2 (\rho_{j+1} - \rho_j) e^{-iqz_j}, \quad (13)$$

где $z_0 = 0$, $\rho_0 = \rho_w$, а $\rho_3 = \rho_h$. Для твердой фазы электронные концентрации $\rho_1 \approx 1.16\rho_w$ и $\rho_2 \approx 1.02\rho_w$ с координатами границ слоев $z_1 \approx 15 \text{\AA}$ и $z_2 \approx 41 \text{\AA}$ (длина молекулы кислоты- C_{30}). В жидкой

фазе монослоя $\rho_1 \approx 1.1\rho_w$, $\rho_2 \approx 0.77\rho_w$, $z_1 \approx 18 \text{ \AA}$ и $z_2 \approx 36 \text{ \AA}$.

Показатель степени σ_R в экспоненциальном множителе в (13) учитывает вклад капиллярных волн в структуру границы. Его величина $\sigma_R^2 \approx (k_B T / 2\pi\gamma) \ln(Q_{\max}/Q_{\min})$ задана коротковолновым пределом в спектре тепловых флуктуаций границы $Q_{\max} = 2\pi/a$ ($a \approx 10 \text{ \AA}$ – по порядку величины молекулярный радиус) и угловым разрешением детектора $Q_{\min} = q_z \Delta\beta/2$ ($q_z = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$) [15, 18–22]. В эксперименте значения параметра σ_R лежат в интервале от 4 \AA до 6 \AA .

Вычисления интенсивности I_n с $\Phi(q)_m$ представлены на рис. 2, 3 непрерывными линиями. В твердой фазе $T < T_c$ наблюдаемая интенсивность более чем на один порядок величины превышает расчетную. В то же время, в жидкой фазе монослоя при $T > T^*$ экспериментальные данные хорошо описываются (13) без подгонки параметров слоя. Таким образом, при $T < T^*$ рассеяние происходит на структуре более сложной, чем однородный монослой, а переход от твердой фазы поверхности к жидкому монослою происходит в два этапа с температурами T_c и T^* .

Простейшая трехслойная модель, которая качественно объясняет одновременно и данные рассеяния на рис. 2, и 3 (штриховые линии), и данные рефлектометрии, опубликованных ранее в [3, 5], параметризуется структурным фактором следующего вида (см. рис. 4а):

$$\Phi(q)_m^* + \frac{\delta\rho e^{-\sigma^2 q^2/2}}{\Delta\rho} e^{-iqz_3}. \quad (14)$$

Второй член описывает адсорбированный однородный третий слой толщиной $z_3 - z_2$ и плотностью $\rho_h + \delta\rho$. Параметр σ – ширина границы между этим слоем и объемом н-гексана. $\Phi(q)_m^*$ задается выражением (13) при замене $\rho_3 \rightarrow \rho_h + \delta\rho$. При $T > T^*$ избыточная поверхностная концентрация $\delta\rho(z_3 - z_2) = 0$.

Совместный анализ данных для I_n и $R(q_z)$ с помощью (14) показывает, что при $T < T_c$ все параметры слоя практически не зависят от T . При следующих величинах третьего слоя, а именно его толщины $z_3 - z_2 \sim 200 \text{ \AA}$, параметра $\delta\rho \approx 0.1\rho_w \div 0.25\rho_w$ и ширины $\sigma \approx 10 \div 20 \text{ \AA}$, удается добиться удовлетворительного описания, как незеркального рассеяния при малых β ($\sigma^2 q_z^2 \ll 1$), так и данных рефлектометрии. Поскольку вклад в $R(q_z)$ второго члена в (14) быстро убывает с возрастанием q_z и становится пренебрежимо мал при $q_z > 0.075 \text{ \AA}^{-1}$, то коррекция параметров твердого монослоя в $\Phi(q)_m^*$ незначительна (в пределах погрешности). Наконец, имеющиеся данные и используемый подход не позволяют надежно опреде-

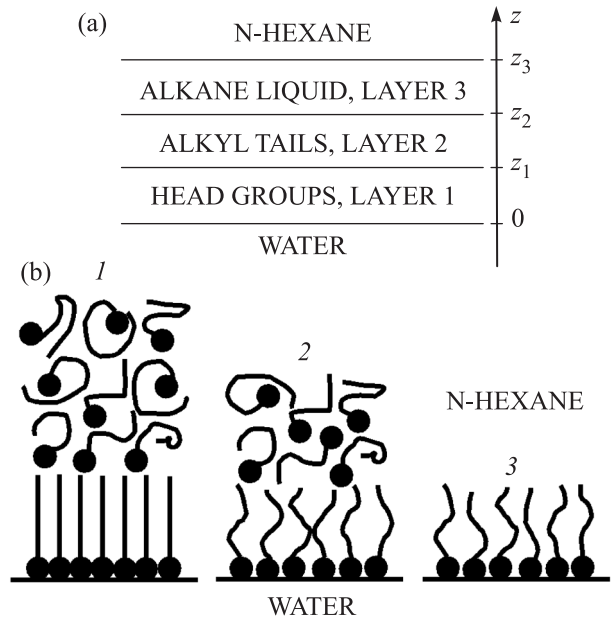


Рис. 4. (а) – Трехслойная модель адсорбированного слоя триакоктановой кислоты $C_{30}H_{60}O_2$ на границе н-гексан–вода. (б) – Поперечная структура границы н-гексан–вода: 1 – толстый слой с кристаллическим монослоем при $T < T_c$; 2 – слой с жидким монослоем в промежуточной области $T_c < T < T^*$; 3 – однородный жидкий монослой при $T > T^*$

лить параметры возможной внутренней структуры третьего слоя.

Электронная концентрация третьего слоя $\rho_h + \delta\rho$ при $T < T_c$ соответствует высокомолекулярной алкановой жидкости [7]. Оценка для доли триакоктановой кислоты в этом слое c составляет $c = \delta\rho/(\rho_m - \rho_h) \approx 0.8$, где $\rho_m \approx 0.9\rho_w$ – плотность жидкого монослоя кислоты- C_{30} . Из рис. 3 следует, что в промежуточной области $T_c < T < T^*$ при $T \rightarrow T^*$ $\delta\rho(z_3 - z_2) \rightarrow 0$. К сожалению, имеющихся данных недостаточно, чтобы получить детальную информацию об этой асимптотике.

Ранее формирование мультислойной структуры на границе алкан–вода было обнаружено в адсорбированных слоях некоторых одноатомных спиртов, а позднее в слоях из смеси фторуглеродных спиртов [23, 24]. Например, низкотемпературная фаза додеканола адсорбированного на границе н-гексан–вода представляет собой высокомолекулярную алкановую жидкость с плотностью равной плотности слоя триакоктановой кислоты в переходной области $T_c < T < T^*$. Тем не менее, двумерный переход испарения додеканола принципиально отличается от перехода плавления слоя кислоты- C_{30} , т.к. описывается только одной критической температурой.

Двумерные переходы в два этапа характерны для систем, например, с поверхностно активными смесями фторуглеродных и углеводородных спиртов [25]. Также наличие двух критических температур упоминалось ранее в работе по кристаллизации монослоев катионных поверхностно-активных веществ СТАВ и STAB [2]. Однако в обоих случаях авторы обсуждали структуры монослоев, а не протяженных мультислойных структур.

В заключение на рис. 5 приведены примеры профилей электронной концентрации для приповерхностных структур (см. рис. 4b). При $T < T_c$ структура 1 (рис. 5) состоит из твердого монослоя толщиной $\approx 41 \text{ \AA}$ и слоя высокомолекулярной алкановой

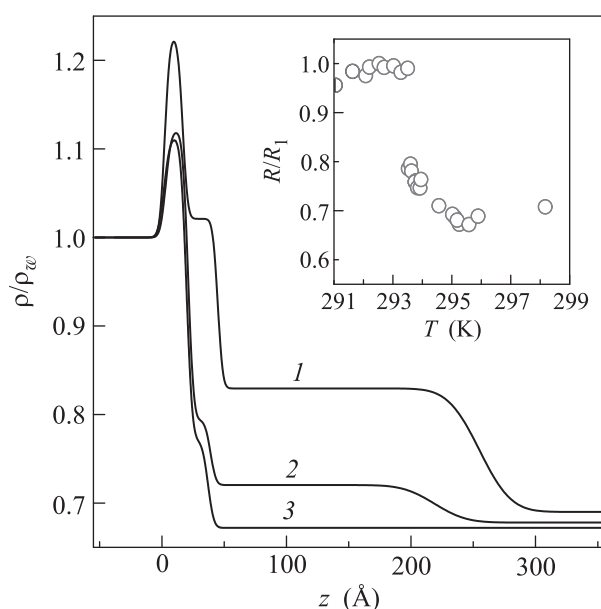


Рис. 5. Модельные профили электронной концентрации: 1 – трехслойная модель с твердым монослоем ($T < T_c$); 2 – трехслойная модель в промежуточной области ($T_c < T < T^*$); 3 – двухслойная модель жидкого монослоя ($T > T^*$). Вставка: температурная зависимость нормированного коэффициента отражения R/R_1 при $q_z = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$. R_1 – коэффициент отражения при $T \approx 292.2 \text{ K}$

жидкости толщиной $\sim 200 \text{ \AA}$. С повышением температуры в $T_c \approx 293.5 \text{ K}$ происходит резкий скачок в коэффициенте отражения (см. вставку на рис. 5), свидетельствующий о плавлении монослоя триаконовой кислоты непосредственно на границе с н-гексаном (структура 2, рис. 5). При дальнейшем повышении температуры $\delta\rho(z_3 - z_2) \rightarrow 0$, что сопровождается уменьшением интенсивности диффузного рассеяния. При $T > T^* \approx 320 \text{ K}$ на межфазной границе остается только жидкий монослой кислоты- C_{30}

толщиной $\approx 36 \text{ \AA}$ (структура 3, рис. 5). Такое поведение системы свидетельствует о том, что с понижением T двумерному переходу кристаллизации границы в T_c предшествует в T^* переход смачивания.

Автор благодарен М.Л. Шлосману и В.И. Марченко за полезные обсуждения результатов экспериментов. 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.

1. Q. Lei and C.D. Bain, Phys. Rev. Lett. **92**, 176103 (2004).
2. L. Tamam, D. Pontoni, Z. Sapir, Sh. Yefet, E. Sloutskin, B. M. Ocko, H. Reichert, and M. Deutsch, PNAS **108**, 5522 (2011).
3. A. M. Tikhonov, JETP Lett. **102**(8), 552 (2015).
4. D. M. Mitrinovic, Z. J. Zhang, S. M. Williams, Z. Q. Huang and M. L. Schlossman, J. Phys. Chem. B **103**, 1779 (1999).
5. A. M. Tikhonov, H. Patel, S. Garde, and M. L. Schlossman, J. Phys. Chem. B **110**, 19093 (2006).
6. D. Jacquemain, F. Leveiller, S. P. Weinbach, M. Lahav, L. Leiserowitz, K. Kjaer, and J. Als-Nielsen, J. Am. Chem. Soc. **113**(20), 7684 (1991).
7. D. M. Small, *The Physical Chemistry of Lipids*, Plenum Press, N.Y. (1986).
8. A. M. Tikhonov and M. L. Schlossman, J. Phys. Chem. B **107**, 3344 (2003).
9. 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).
10. Y. Yoneda, Phys. Rev. **131**, 2010 (1963).
11. S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988).
12. V. Holy and T. Baumbach, Phys. Rev. B **49**, 10668 (1993).
13. F. P. Buff, R. A. Lovett, and F. H. Stillinger, Phys. Rev. Lett. **15**, 621 (1965).
14. A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko, and J. Als-Nielsen, Phys. Rev. A **38**, 2457 (1988).
15. D. K. Schwartz, M. L. Schlossman, E. H. Kawamoto, G. J. Kellogg, P. S. Pershan, and B. M. Ocko, Phys. Rev. A **41**, 5687 (1990).
16. B. R. McClain, D. D. Lee, B. L. Carvalho, S. G. J. Mochrie, S. H. Chen, and J. D. Litster, Phys. Rev. Lett. **72**, 246 (1994).
17. D. M. Mitrinovic, S. M. Williams, and M. L. Schlossman, Phys. Rev. E **63**, 021601 (2001).

18. J. D. Weeks, *J. Chem. Phys.* **67**, 3106 (1977).
19. A. Braslau, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, J. Als-Nielsen, and J. Bohr, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 114 (1985).
20. M. L. Schlossman, M. Li, D. M. Mitrinovic, and A. M. Tikhonov, *High Performance Polymers* **12**, 551 (2000).
21. A. M. Tikhonov, *J. Chem. Phys.* **124**, 164704 (2006).
22. A. M. Tikhonov, *J. Phys. Chem. C* **111**, 930 (2007).
23. A. M. Tikhonov and M. L. Schlossman, *J. Phys.: Cond. Matt.* **19**, 375101 (2007).
24. T. Takiue, T. Tottori, K. Tatsuta, H. Matsubara, H. Tanida, K. Nitta, T. Uruga, and M. Aratono, *J. Phys. Chem. B* **116**, 13739 (2012).
25. T. Takiue, T. Matsuo, N. Ikeda, K. Motomura, and M. Aratono, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4906 (1998).