Письма в ЖЭТФ, том 104, вып. 5, с. 318 – 324 © 2016 г. 10 сентября

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

А. М. Тихонов[1)]

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 триаконтановой 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 триаконтановой кислоты (кислота–C_{30}) [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–C_{30} 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 C_6H_{14} с температурой кипения $T_b \approx \approx 342$ K и плотностью при 298 K ≈ 0.65 г/см^3 предварительно подвергался очистке путем многократной фильтрации в хроматографической колонке. В качестве нижней объемной фазы, в которой $C_{30}H_{60}O_2$ 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–C_{30} адсорбируются на границу н-гексан–вода в виде монослоя Гиббса с термодинамическими параметрами (p, T, c) [3]. При давлении $p = 1$ атм и температуре $T_c \approx 293.5$ K в монослое происходит резкий фазовый переход из кристаллического состояния с площадью, приходящуюся на молекулу $A = 17 \pm 1$ Å^2, в жидкое с $A = 23 \pm 1$ Å^2. Плотность твердой низкотемпературной фазы гиббсовского монослоя соответствует упаковке в кристаллической фазе ленгмюровского монослоя кислоты–C_{30} 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 триаконтанола на границе н-гексан–вода [7, 8].

С повышением температуры в узкой окрестности T_c ($\Delta T < 0.2$ K) значительная доля адсорбированных в твердом монослое молекул кислоты–C_{30} 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 триаконтановой кислоты $C_{30}H_{60}O_2$ длиной ≈ 41 Å. 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 $\lambda = 0.825 \pm 0.002$ Å и интенсивностью $\sim 10^{10}$ ф/с. Большая глубина проникновения излучения в углеводородный растворитель (≈ 19 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 $\mathbf{k}_{\rm in}$, $\mathbf{k}_{\rm sc}$ – 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 $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\rm in} - \mathbf{k}_{\rm sc}$ 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 $q_x = k_0 \cos\beta \sin\phi \approx \approx k_0\phi$ 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 ≈ 0.05 мм и контролировался парой коллимирующих щелей с вертикальным зазором $d = 0.05$ мм на расстоянии $l \approx 60$ см друг от друга. Расстояние от входной щели перед образцом до детектора $L_1 \approx 90$ см. В горизонтальной плоскости зазор у всех щелей $D \approx 10$ мм значительно превышал горизонтальный размер падающего луча ~ 2 мм.

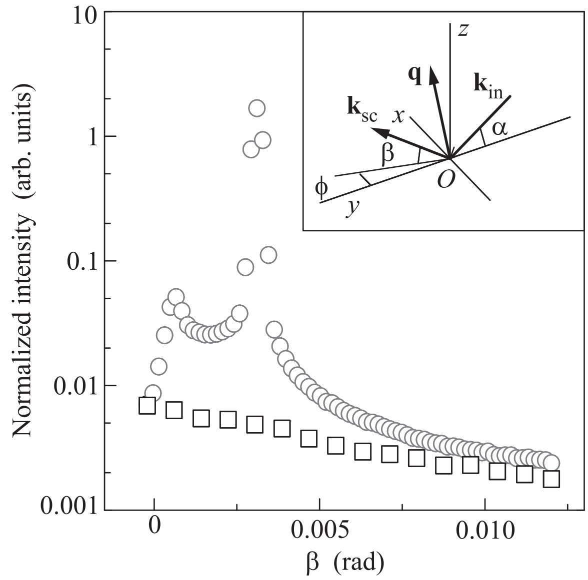

Рис. 1. Угловые зависимости интенсивности рассеяния при угле скольжения $\alpha \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$ рад ($\approx 0.19°$) и $T = 293.2$ K: окружности – полная интенсивность рассеяния $I(\beta)/I_0$; квадраты – фон из-за рассеяния падающего луча в объеме н-гексана I_b/I_0. Вставка: кинематика рассеяния 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 $\Delta\beta = 2H_d/L_2 \approx \approx 3 \cdot 10^{-4}$ рад задается щелью перед детектором с зазором $2H_d = 0.2$ мм и на расстоянии $L_2 \approx 70$ 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 ($\approx 0.19°$) и $T = 293.2$ K. Каждая точка на этой кривой получена суммированием фотонов зеркально отраженных и диффузно рассеянных поверхностью в области засветки площадью $A_0 \approx 30$ 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 ~ 0.2 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

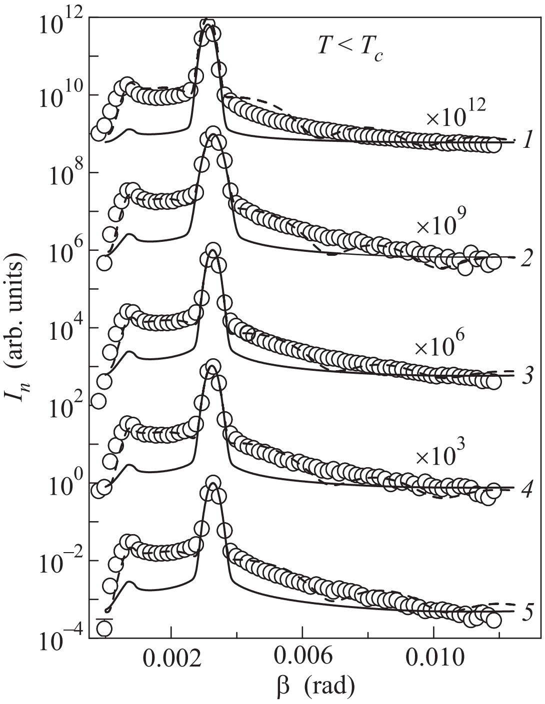

Рис. 2. Угловые зависимости интенсивности поверхностного рассеяния I_n при угле скольжения $\alpha \approx \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$ рад от температуры $T < T_c$ для границы н-гексан–вода: *1* – 294 K; *2* – 290 K; *3* – 289 K; *4* – 287 K; *5* – 285 K. Непрерывные линии – монослойная модель (13); штриховые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

$I_n(\alpha) \equiv 1$), полученные в температурном интервале от 285 до 335 K. На кривых самый интенсивный пик соответствует зеркальному отражению $\beta = \alpha$, а пик в диффузном фоне при $\beta \to 0$ соответствует углу полного внешнего отражения $\alpha_c \approx 10^{-3}$ рад ($\approx 0.05°$) [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 $\beta \sim \sim 1.2 \cdot 10^{-2}$ рад ($\approx 0.7°$), при котором еще возможно разделить вклад поверхностной от объемной составляющих в интенсивности рассеяния.

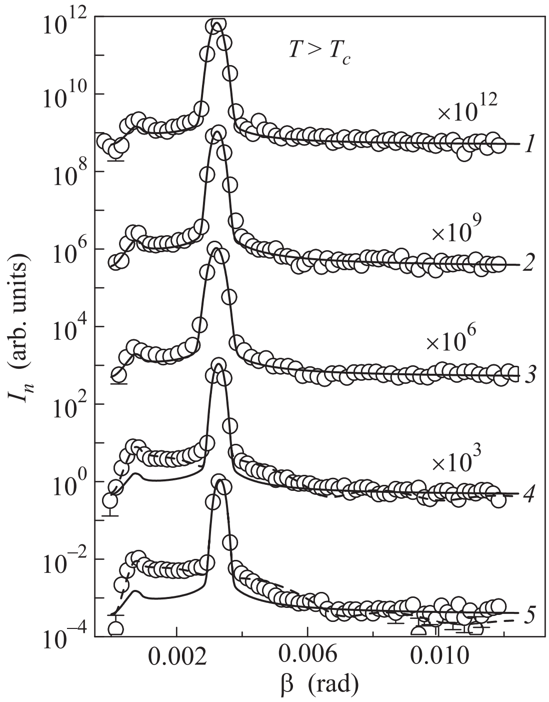

Рис. 3. Угловые зависимости интенсивности поверхностного рассеяния I_n при угле скольжения $\alpha \approx \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$ рад от температуры $T > T_c$ для границы н-гексан–вода: *1* – 335 K; *2* – 323 K; *3* – 318 K; *4* – 308 K; *5* – 298 K. Непрерывные линии – монослойная модель (13); штриховые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

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

$$I_n = I_{\rm diff} + I_{\rm spec}. \tag{1}$$

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

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

где $r^2 = x^2 + y^2$ – расстояние между двумя точками на поверхности, g – ускорение свободного падения, γ – поверхностное натяжение, k_B – постоянная Больцмана, $\Delta\rho_m \approx 0.34$ 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 $\sigma^2_{cw} = (k_BT)/(2\pi\gamma)K_0(r_0\sqrt{g\Delta\rho_m/\gamma})$.

Усредняя $I_{\rm diff}$ по углам скольжения α, получаем

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

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]:

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

где z-компонента вектора рассеяния в нижней фазе:

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

Значение угла полного внешнего отражения α_c ($q_c = 2k_0\sin\alpha_c$) фиксируется разницей в объемных электронных концентрациях н-гексана ($\rho_h \approx 0.22\,e^-/\text{Å}^3$) и воды ($\rho_w \approx 0.33\,e^-/\text{Å}^3$) $\Delta\rho \approx 0.11\,e^-/\text{Å}^3$, $\alpha_c = \lambda\sqrt{r_e\Delta\rho/\pi} \approx 10^{-3}$ рад, где $r_e = 2.814\cdot10^{-5}$ Å – 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)

$$S(\mathbf{q}^t) \approx \iint_{A_0}\langle z(0)z(r)\rangle e^{iq_xx+iq_yy}dxdy \quad (8)$$

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

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:

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

Дальнейшее интегрирование выражения (9) проводится численно.

Интенсивность зеркального отражения в (1)

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

где коэффициент отражения

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

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]:

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

(где $H = (\beta-\alpha)L_2$, а функция ошибок $\mathrm{erf}(t) = (2/\sqrt{\pi})\int_0^t e^{-s^2}ds$) 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 $\approx 5\cdot10^{-2}$ 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 $I_{\rm diff}$ с повышением температуры в интервале от T_c до $T^* \approx 320$ K до уровня $\approx 2\cdot10^{-3}$ в жидкой фазе.

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

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

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 $z_1 \approx 15$ Å и $z_2 \approx 41$ Å (длина молекулы кислоты–C_{30}). В жидкой фазе монослоя $\rho_1 \approx 1.1\rho_w$, $\rho_2 \approx 0.77\rho_w$, $z_1 \approx 18$ Å и $z_2 \approx 36$ Å.

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

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 порядки 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. 4a):

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

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 $\rho_3 \to \rho_h + \delta\rho$. 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 $z_3 - z_2 \sim 200$ Å, параметра $\delta\rho \approx 0.1\rho_w \div 0.25\rho_w$ и ширины $\sigma \approx 10 \div 20$ Å, удается добиться удовлетворительного описания, как незеркального рассеяния при малых β ($\sigma^2q_z^2 \ll 1$), 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 $q_z > 0.075$ Å^{-1}, то коррекция параметров твердого монослоя в $\Phi(q)_m^*$ несущественна (в пределах погрешности). Наконец, имеющиеся данные и используемый подход не позволяют надежно определить параметры возможной внутренней структуры третьего слоя.

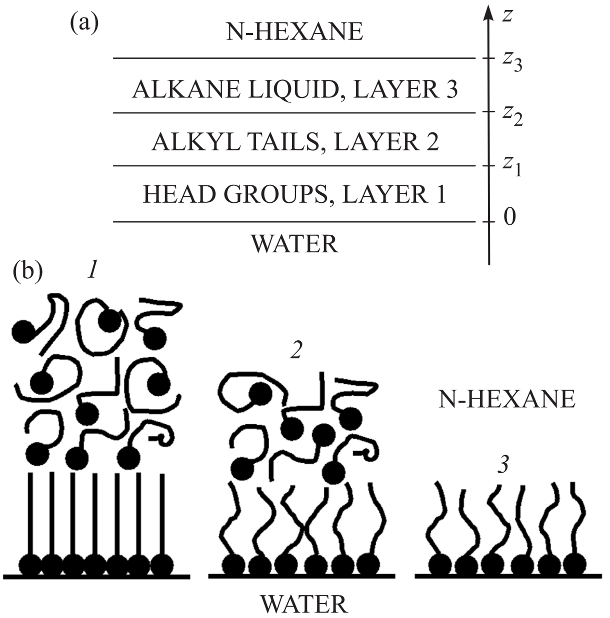

Рис. 4. (a) – Трехслойная модель адсорбированного слоя триаконтановой кислоты $C_{30}H_{60}O_2$ на границе н-гексан–вода. (b) – Поперечная структура границы н-гексан–вода: *1* – толстый слой с кристаллическим монослоем при $T < T_c$; *2* – слой с жидким монослоем в промежуточной области $T_c < T < T^*$;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

Электронная концентрация третьего слоя $\rho_h + \delta\rho$ при $T < T_c$ соответствует высокомолекулярной алкановой жидкости [7]. Оценка для доли триаконтановой 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 $T \to T^*$ $\delta\rho(z_3 - z_2) \to 0$. 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 триаконтановой 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 CTAB 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 ≈ 41 Å и слоя высокомолекулярной алкановой

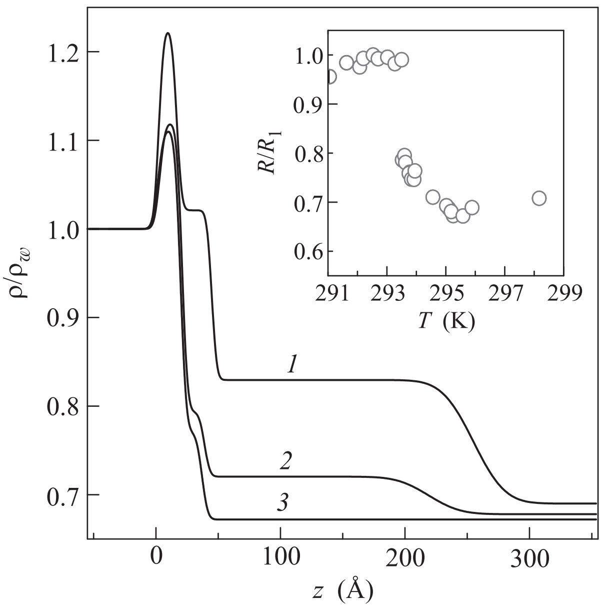

Рис. 5. Модельные профили электронной концентрации: *1* – трехслойная модель с твердым монослоем ($T < T_c$); *2* – трехслойная модель в промежуточной области ($T_c < T < T^*$); *3* – двухслойная модель жидкого монослоя ($T > T^*$). Вставка: температурная зависимость нормированного коэффициента отражения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

жидкости толщиной ~ 200 Å. С повышением температуры в $T_c \approx 293.5$ K происходит резкий скачок в коэффициенте отражения (см. вставку на рис. 5), свидетельствующий о плавлении монослоя триаконтановой кислоты непосредственно на границе с н-гексаном (структура *2*, рис. 5). При дальнейшем повышение температуры $\delta\rho(z_3 - z_2) \to 0$, что сопровождается уменьшением интенсивности диффузного рассеяния. При $T > T^* \approx 320$ K на межфазной границе остается только жидкий монослой кислоты-C_{30} толщиной ≈ 36 Å (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. Шлоссману 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).