

Термотропный фазовый переход в адсорбционной пленке триаконтановой кислоты на границе н-гексан – вода

А. М. Тихонов[1)]

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

Поступила в редакцию 11 мая 2017 г.

Методом рентгеновской рефлектометрии и диффузного рассеяния с использованием синхротронного излучения изучен обратимый термотропный фазовый переход в адсорбционной пленке триаконтановой кислоты на границе н-гексан – водный раствор гидроксида калия (pH ≈ 10). Согласно экспериментальным данным, при переходе "замерзания" межфазной границы помимо кристаллизации гиббсовского монослоя в адсорбционной пленке толщиной ~ 300 Å происходит формирование планарной смектической структуры из слоев толщиной ~ 50 Å.

DOI: 10.7868/S0370274X17120062

Адсорбционную пленку на границе масло – вода можно рассматривать как двумерную термодинамическую систему с параметрами (p, T, c), которая может быть как изотропной, так и анизотропной, несмотря на изотропию объемных фаз [1–4]. Ранее сообщалось, что триаконтановая кислота (кислота-C_{30}) адсорбируется на границе н-гексан – водный раствор серной кислоты (pH ≈ 2) в виде протонированного мультислоя, в котором реализуются три термотропные мезофазы [5]. С одной стороны, с повышением температуры T (при давлении $p = 1$ атм) в монослое непосредственно на межфазной границе (монослой Гиббса) происходит фазовый переход твердое тело–жидкость, температура которого T_c определяется концентрацией поверхностно активного вещества c в объемной фазе н-гексана, служащего для него резервуаром [6]. С другой стороны, с понижением T двумерному переходу кристаллизации границы предшествует в $T^* > T_c$ переход к многослойной адсорбции. При $T > T^*$ на границе присутствует только жидкий гиббсовский монослой толщиной 36 ± 2 Å. Качественно согласовать данные рентгеновского рассеяния и рефлектометрии для этой системы возможно в рамках трехслойной модели структуры границы, представленной на рис. 1: при $T < T^*$ помимо монослоя (слои 1 и 2) на межфазной границе присутствует "толстый" однородный слой высокомолекулярной алкановой жидкости (слой 3). Далее покажем, что в системе с высоким уровнем pH в водной фазе (pH ≈ 10) в T_c помимо затвердевания частично ионизованного гиббсовского монослоя в толстом слое 3 происходит обратимое формирование планарной смектической структуры толщиной ~ 300 Å из слоев толщиной ~ 50 Å, т.е. реализуется четвертая поверхностная мезофаза.

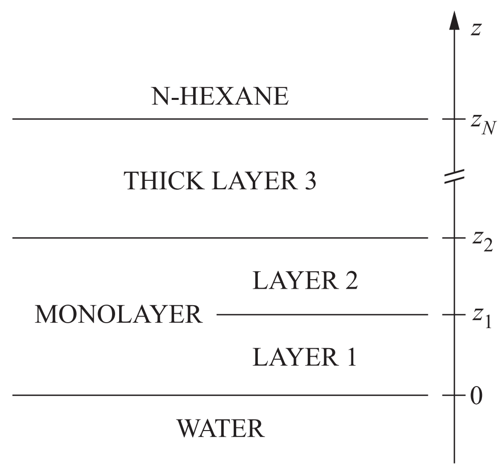

Рис. 1. Трехслойная модель адсорбционной пленки триаконтановой кислоты $C_{30}H_{60}O_2$ на границе н-гексан – вода

Образцы макроскопически плоской межфазной границы н-гексан – вода приготавливали и изучали в герметичной ячейке из нержавеющей стали с рентгенопрозрачными окнами из полиэстера и с геометрическими размерами поверхности раздела 75×150 мм в соответствии с методикой, описанной в работах [7, 8]. В экспериментах по измерению рентгеновского рассеяния температуру ячейки контролировали с помощью двухступенчатого термостата.

Предельный углеводород н-гексан C_6H_{14} с температурой кипения $T_b \approx 342$ K и плотностью при 298 K около 0.65 г/см^3 предварительно подвергали очистке путем многократной фильтрации в хрома-

[1)]e-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru

тографической колонке [9]. Изучали системы с объемной концентрацией кислоты-C_{30} в н-гексане $c \approx$ ≈ 0.3 ммоль/кг ($\approx 2 \cdot 10^{-5}$). Линейная цепная амфифильная молекула кислоты $C_{30}H_{60}O_2$ имеет гидрофильную головную часть (–COOH) и гидрофобный углеводородный хвост ($–C_{29}H_{59}$), а ее длина ≈ 41 Å. Объем масляной фазы в ячейке составлял ~ 100 мл, а растворенного количества вещества триаконтановой кислоты в нем достаточно, чтобы покрыть межфазную границу слоем из $> 10^2$ монослоев кислоты. В качестве нижней объемной фазы, в которой кислота-C_{30} практически не растворяется, использовали растворы KOH в деионизированной воде (Barnstead, NanoPureUV) с уровнем pH ≈ 10.

На рис. 2 показаны температурные зависимости поверхностного натяжения $\gamma(T)$, измеренные методом Вильгельми, для систем с различным уровнем pH: точки соответствуют pH = 9.7, квадраты pH = 10.1, а треугольники pH = 10.5 [10]. На зависимостях имеется особенность (излом) при температуре фазового перехода $T_c \approx 323$ K. Линии – подгонка $\gamma(T)$ линейной функцией методом наименьших квадратов. Изменение в наклоне $\gamma(T)$ связано

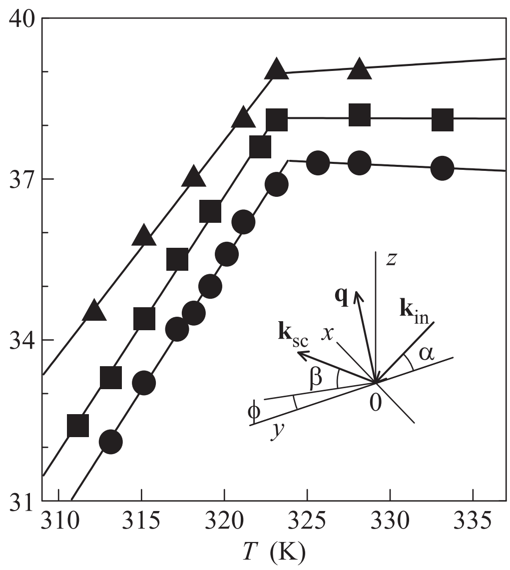

Рис. 2. Температурные зависимости поверхностного натяжения границы н-гексан – вода для различных концентраций KOH в воде: точки соответствуют pH = 9.7, квадраты – pH = 10.1, а треугольники – pH = 10.5. Линии – подгонка $\gamma(T)$ линейной функцией. Точка излома соответствует $T_c \approx 323$ K. Вставка: 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

с изменением поверхностной энтальпии при переходе $\Delta H = -T_c\Delta(\partial\gamma/\partial T)_{p,c} = 0.13 \pm 0.02$ Дж/м^2.

Измерения коэффициента отражения R и интенсивности поверхностного диффузного рентгеновского рассеяния I_n на границе н-гексан – вода проведены с использованием синхротронного излучения на станции X19C синхротрона NSLS [11]. В экспериментах интенсивность I_0 монохроматического луча фотонов с длиной волны $\lambda = 0.825 \pm 0.002$ Å составляла $\sim 10^{10}$ ф/с.

Пусть $\mathbf{k}_{\rm in}$, $\mathbf{k}_{\rm sc}$ – волновые вектора с амплитудой $k_0 = 2\pi/\lambda$ падающего и рассеянного лучей соответственно. Удобно ввести систему координат, в которой начало O лежит в центре области засветки, плоскость xy совпадает с границей воды, ось Ox перпендикулярна к направлению луча, а ось Oz направлена по нормали к поверхности противоположно силе тяжести (см. вставку на рис. 2). 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 $\phi \approx 0$. Компоненты вектора рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\rm in} - \mathbf{k}_{\rm sc}$ в плоскости границы $q_x = k_0 \cos\beta \sin\phi \approx k_0\phi$ и $q_y = k_0(\cos\beta\cos\phi - \cos\alpha) \approx k_0(\alpha^2 - \beta^2)/2$, а составляющая $q_z = k_0(\sin\alpha + \sin\beta) \approx k_0(\alpha + \beta)$.

При измерениях рассеяния угловую расходимость падающего луча $\Delta\alpha = d/l \approx 10^{-4}$ рад контролировали парой коллимирующих щелей с вертикальным зазором $d = 0.05$ мм на расстоянии $l \approx 60$ см друг от друга (см. рис. 3). Расстояние от щели коллиматора

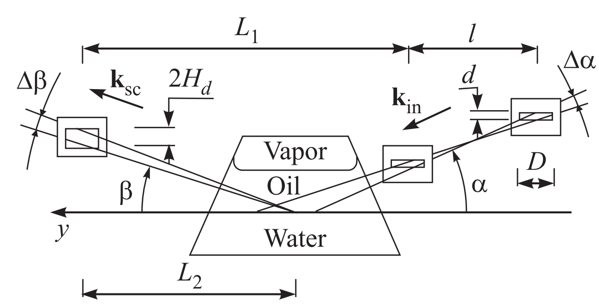

Рис. 3. Параметры оптической схемы

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. При измерениях коэффициента отражения $R(q_z)$ с увеличением угла α щели коллиматора постепенно открывались до максимального значения $d = 0.4$ мм при $\alpha > 10^{-2}$ рад. Угловое разрешение 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 при измерениях интенсивности диффузного рассеяния щелью перед детектором с зазором $2H_d = 0.2$ мм и на расстоянии $L_2 \approx 70$ см от центра образца. При измерениях коэффициента отражения $2H_d = 1.6$ мм.

На рис. 4 показана зависимость $R(q_z)$ для границы н-гексан – вода при различных температурах,

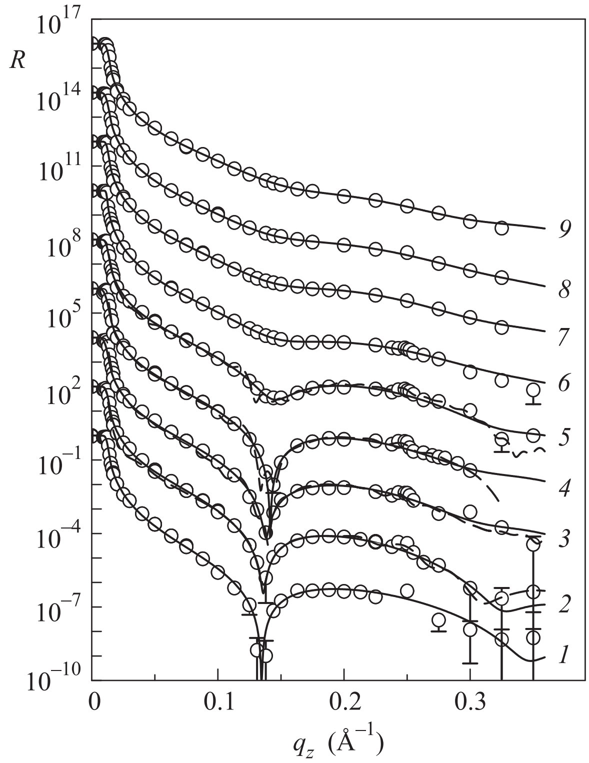

Рис. 4. Зависимость от температуры T коэффициента отражения R для границы н-гексан – вода: *1* – 319.3 K; *2* – 320.1 K; *3* – 320.6 K; *4* – 322.1 K; *5* – 323.1 K; *6* – 323.5 K; *7* – 324 K; *8* – 326 K; *9* – 333.4 K. Непрерывные линии – монослойная модель (см. *6*); штриховые линии для $T < T_c$ – модель (см. *8*) с полной шириной приповерхностной структуры ~ 340 Å ($N = 8$) и $W \approx 50$ Å

выше и ниже фазового перехода. При $q_z < q_c \approx \approx 0.01$ Å^{-1} падающий луч испытывает полное внешнее отражение $R \approx 1$. Значение угла полного внешнего отражения α_c ($q_c = 2k_0 \sin\alpha_c$) фиксируется разницей $\Delta\rho \approx 0.11\,e^-/$Å^3 в объемных электронных концентрациях в н-гексане $\rho_h \approx 0.22\,e^-/$Å^3 и воде $\rho_w \approx 0.33\,e^-/$Å^3, $\alpha_c = \lambda\sqrt{r_e\Delta\rho/\pi} \approx 10^{-3}$ рад, где $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5}$ Å – классический радиус электрона.

При $T < T_c$ на экспериментальных зависимостях $R(q_z)$ в окрестности $q_z \approx 0.25$ Å^{-1} имеется узкая ($\delta q_z \approx 0.02$ Å^{-1}) особенность, проявляющаяся в виде пика при нормировке коэффициента отражения на функцию Френеля $R_F(q_z) = (q_z - [q_z^2 - q_c^2]^{1/2})^2/(q_z + [q_z^2 - q_c^2]^{1/2})^2$ (см. рис. 5). С повышением T в узкой окрестности T_c ($\Delta T \approx 0.5$ K) зависимость $R(q_z)$ изменяется, а интенсивность пика резко падает, что свидетельствует о перестройка структуры абсорбционной пленки.

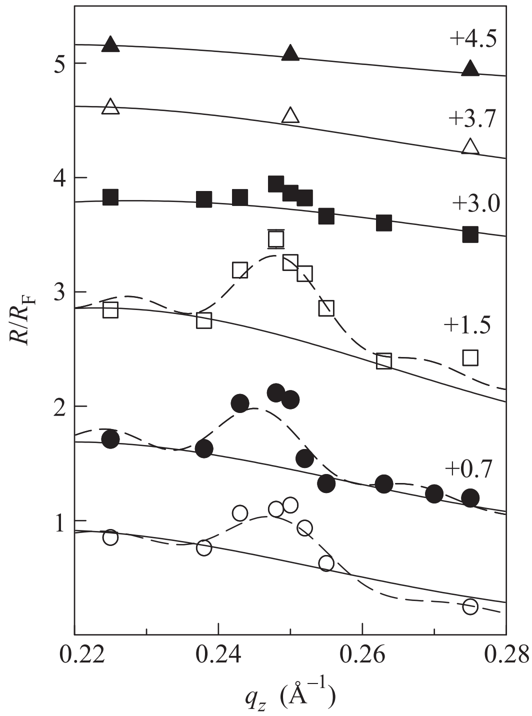

Рис. 5. Температурная зависимость интенсивности пика в коэффициенте отражения, нормированного на R_F: кружки – 320.6 K; точки – 322.1 K; квадраты – 323.1 K; черные квадраты – 323.5 K, треугольники – 324 K; черные треугольники – 333.4 K. Непрерывные линии – монослойная модель (см. *6*); штриховые линии – модель (см. *8*) с полной шириной приповерхностной структуры ~ 340 Å ($N = 8$) и $W \approx 50$ Å. Цифрами около линий для наглядности обозначен сдвиг по вертикальной оси

На рис. 6 кружками представлены данные для нормированной интенсивности поверхностного рассеяния $I_n(\beta) \equiv (I(\beta) - I_b)/I_0$ (условие нормировки $I_n(\alpha) \equiv 1$), полученные при $\alpha \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$ рад в температурном интервале от 319 K до 330 K, $I(\beta)$ – число фотонов зеркально отраженных и диффузно рассеянных в области засветки площадью $A_0 \approx 30$ мм^2 в центре межфазной границы образца в направлении β, I_b – число фотонов рассеянных в объеме н-гексана по пути к границе, а I_0 – нормировочная константа, пропорциональная интенсивности падающего луча. Методика определения $I_b(\beta)$ подробно описана в [5].

Вертикальное разрешение детектора $\Delta\beta$ задает длинноволновый предел внутриплоскостных длин $2\pi/q_y \sim 10^{-5}$ м, которые задействованы в рассеянии.

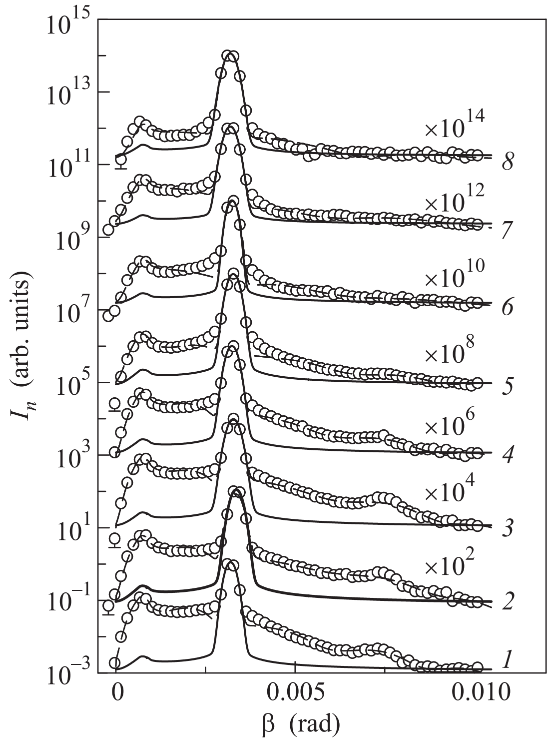

Рис. 6. Зависимость от температуры T интенсивности поверхностного рассеяния I_n при угле скольжения $\alpha \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$ рад на границе н-гексан – вода: *1* – 319.3 K; *2* – 320.2 K; *3* – 322.1 K; *4* – 323.1 K; *5* – 323.5 K, *6* – 324 K; *7* – 326 K; *8* – 329.7 K. Непрерывные линии – монослойная модель (см. *6*); штриховые линии – модели с протяженным слоем (см. *7*) при $T > T_c$ и при $T < T_c$ ($N = 8$) (см. *8*)

Максимальное значение $\beta \sim 1.2 \cdot 10^{-2}$ рад ($\approx 0.7°$), при котором еще возможно разделить вклад поверхностной от объемной составляющих в интенсивности рассеяния, определяет коротковолновый предел $\sim 10^{-6}$ м.

У кривых на рис. 6 самый интенсивный пик соответствует зеркальному отражению при $\beta = \alpha$, а пик в диффузном фоне при $\beta \to 0$ соответствует углу полного внешнего отражения $\alpha_c \approx 10^{-3}$ рад ($\approx 0.05°$) [12]. При $T < T_c$ в диффузном фоне при $\beta \approx 7 \cdot 10^{-3}$ наблюдается пик на правом плече пика зеркального отражения, который с повышением температуры в узкой окрестности T_c ($\Delta T \approx 0.5$ K) исчезает.

Интерпретация экспериментальных данных проведена с использованием качественных моделей строения межфазной границы в виде идеальных слоисто-неоднородных структур. В этом случае, в борновском приближении искаженных волн (“Distorted wave Born approximation” – DWBA) интенсивность поверхностного рассеяния монохроматического фотонного луча может быть представлена в виде суммы интенсивностей диффузного рассеяния $I_{\rm diff}$ и зеркального отражения $I_{\rm spec}$ [13, 14]. Таким образом, нормированная интенсивность $I_n \propto I_{\rm diff} + I_{\rm spec}$, где коэффициент пропорциональности определяется из условия нормировки $I_n(\alpha) \equiv 1$.

Учитывая только незеркальное рассеяние фотонов на тепловых флуктуациях поверхности жидкости (капиллярных волнах), в первом приближении имеем [5, 15–18]:

$$I_{\rm diff} \approx \frac{\lambda q_c^4}{512\pi^2}\frac{k_{\rm B}T}{\Delta\alpha\gamma} \times$$

$$\times \int\limits_{\alpha-\Delta\alpha/2}^{\alpha+\Delta\alpha/2}\int\limits_{\beta-\Delta\beta/2}^{\beta+\Delta\beta/2} \frac{|T(\alpha)|^2|T(\beta)|^2|\Phi(\sqrt{q_z q_z^t})|^2}{\alpha\sqrt{q_y^2 + g\Delta\rho_m/\gamma}} d\beta d\alpha, \quad (1)$$

где $q_z^t \approx k_0\left(\sqrt{\alpha^2-\alpha_c^2}+\sqrt{\beta^2-\alpha_c^2}\right)$ – z-компонента вектора рассеяния в нижней фазе, $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана, g – ускорение свободного падения, γ – поверхностное натяжение, $\Delta\rho_m \approx 0.34$ г/см^3 – разница в плотности воды и н-гексана, $\Phi(q)$ – структурный фактор межфазной границы, а $T(\theta) = 2\theta/[\theta + \sqrt{\theta^2-\alpha_c^2}]$ – трансмиссионный коэффициент Френеля для амплитуды волны с поляризацией в плоскости межфазной границы.

Интенсивность зеркального отражения

$$I_{\rm spec} = f(\alpha,\beta)R(\alpha), \quad (2)$$

где коэффициент отражения

$$R(\alpha) = \left|\frac{q_z - q_z^t}{q_z + q_z^t}\right|^2 \left|\Phi(\sqrt{q_z q_z^t})\right|^2 \quad (3)$$

вычисляется при условии $\alpha \equiv \beta$.

Аппаратная функция углового разрешения $f(\alpha,\beta)$ для луча с гауссовым распределением интенсивности в плоскости падения следующая [18]:

$$f(\alpha,\beta) = \frac{1}{2}\left[{\rm erf}\left(\frac{H+H_d}{\sqrt{2}L_1\Delta\alpha}\right) - {\rm erf}\left(\frac{H-H_d}{\sqrt{2}L_1\Delta\alpha}\right)\right], \quad (4)$$

где $H = (\beta-\alpha)L_2$, а функция ошибок ${\rm erf}(t) = (2/\sqrt{\pi})\int_0^t e^{-s^2}ds$.

В рамках модельного подхода задача интерпретации данных сводится к нахождению функции $\Phi(q)$, которая в общем случае имеет вид

$$\Phi(q) = \frac{1}{\Delta\rho}\int_{-\infty}^{+\infty}\left\langle\frac{d\rho(z)}{dz}\right\rangle e^{{\rm i}qz}dz, \quad (5)$$

где $\rho(z)$ – распределение электронной концентрации вдоль Oz, усредненное по площади засветки A_0.

В работе [6] для параметризации фаз гиббсовского монослоя триаконтановой кислоты предложена качественная двухслойная модель со структурным фактором следующего вида:

$$\Phi_m(q) = \frac{e^{-\sigma_R^2 q^2/2}}{\Delta\rho} \sum_{j=0}^{2} (\rho_{j+1} - \rho_j) e^{-\mathrm{i}qz_j}, \qquad (6)$$

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. 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.

Модельный профиль электронной плотности $\rho(z)$ соответствующий (6) строится на основе функции ошибок $\mathrm{erf}(t)$ [15, 19–23]. При этом показатель степени σ_R в экспоненциальном множителе имеет смысл среднеквадратичного отклонения положения j-ой границы модельного мультислоя от номинального значения z_j (см. рис. 1). Он учитывает вклад капиллярных волн в наблюдаемую структуру границы и зависит от углового разрешения детектора. Расчетное значение $\sigma_R^2 \approx (k_\mathrm{B}T/2\pi\gamma)\ln(Q_\mathrm{max}/Q_\mathrm{min})$ определяется коротковолновым пределом в спектре тепловых флуктуаций границы $Q_\mathrm{max} = 2\pi/a$ ($a \approx 10$ Å – по порядку величины молекулярный радиус) и угловым разрешением детектора $Q_\mathrm{min} = q_z^\mathrm{max}\Delta\beta/2$ [16, 24–27]. При расчетах I_n значение $q_z^\mathrm{max} = 0.05$ Å^{-1}, а для вычисления R по (3) $q_z^\mathrm{max} = 0.3$ Å^{-1}. Таким образом, значения параметра σ_R лежат в интервале от 4 Å до 6 Å.

Вычисления $R(q_z)$ и интенсивности I_n с $\Phi_m(q)$ представлены на рис. 4–6 непрерывными линиями. При этом для $R(q_z)$ удается получит подгоночные кривые достаточно хорошего качества и значениями параметров, совпадающих в пределах погрешностей со значениями из [6]. Однако описать узкий интерференционный максимум при $q_z \approx 0.25$ Å^{-1} и $T < T_c$ не удается, так как он соответствует структуре толщиной $2\pi/\delta q_z \sim 300$ Å. Также в твердой фазе монослоя ($T < T_c$) наблюдаемая интенсивность I_n примерно на два порядка величины превышает расчетную для этой модели. В жидкой фазе монослоя ($T > T_c$) с повышением температуры интенсивность диффузного фона падает, но все же во всем интервале температур остается значительно выше предсказания модели (6).

Поведение представленной системы аналогично описанному в [5]: с повышением T интенсивность незеркального рассеяния практически не зависит от температуры вплоть до T_c, выше которой происходит ее постепенное снижение. При этом коэффициент отражения R меняется фактически скачком в T_c. Низкотемпературная твердая фаза характеризуется чрезвычайно высоким уровнем диффузного фона, который составляет $\sim 10^{-1}$ относительно размера пика зеркального отражения. Принципиальное отличие представленных данных от данных опубликованных ранее в [5] состоит в наличии пиков как в диффузном рассеянии, так и в коэффициенте отражения, которые пропадают с повышением температуры в узкой окрестности T_c.

Избыточную интенсивность рассеяния при $T > T_c$ описывают простейшей трехслойной моделью со структурным фактором следующего вида и предложенного ранее в [5]:

$$\Phi(q) = \Phi_m^*(q) + \frac{\delta\rho e^{-\sigma^2 q_z^2/2}}{\Delta\rho} e^{-\mathrm{i}q_z z_3}. \qquad (7)$$

Второй член описывает однородный третий слой толщиной $z_3 - z_2$ и плотностью $\rho_3 = \rho_h + \delta\rho$ (см. рис. 1). Параметр σ – собственная ширина границы между этим слоем и объемом н-гексана. $\Phi_m^*(q)$ задается выражением (6) при замене $\rho_3 \to \rho_h + \delta\rho$. Трехслойная модель представлена на рис. 4–6 штриховыми линиями. Совместный анализ данных для I_n и $R(q_z)$ показывает, что вклад второго члена в (7) быстро спадает с возрастанием q_z и становится пренебрежимо мал при $q_z > 0.075$ Å^{-1}. Толщина третьего слоя $z_3 - z_2 \approx 100 \div 200$ Å, параметр $\delta\rho \approx 0.1\rho_w \div 0.2\rho_w$, ширина $\sigma \approx 30 \div 70$ Å.

Пики в диффузном фоне и коэффициенте отражения при $T < T_c$ описываются структурным фактором следующего вида:

$$\Phi(q) = \Phi_m^*(q) + \frac{e^{-\sigma_R^2 q^2/2}}{\Delta\rho} \sum_{j=2}^{N} (\rho_{j+1} - \rho_j) e^{-iqz_j}, \qquad (8)$$

где второй член описывает планарную слоисто-периодическую (смектическую) структуру слоя 3 с периодом $W = z_{j+1} - z_j$ (для $j \geq 2$), который определяет положение интерференционного максимума на кривых рассеяния и узкого пика в коэффициенте отражения. Модели с $W = 50 \pm 5$ Å, числом смектических слоев $N - 2 = 6...8$, и $\rho_j - \rho_h < 0.1\rho_w$ (для $j \geq 2$) удовлетворительно описывают экспериментальные данные как для $R(q_z)$, так и для $I_n(\beta)$ (штриховые линии на рис. 4–6).

На рис. 7 приведены примеры профилей электронной концентрации $\rho(z)$ для обсуждаемых структур. При $T < T_c$ структура-А состоит из твердого монослоя толщиной ≈ 41 Å и слоя толщиной $300-400$ Å со смектическим упорядочением амфифильных молекул кислоты-C_{30}. С повышением температуры в $T_c \approx 323.5$ К происходит резкий переход плавления

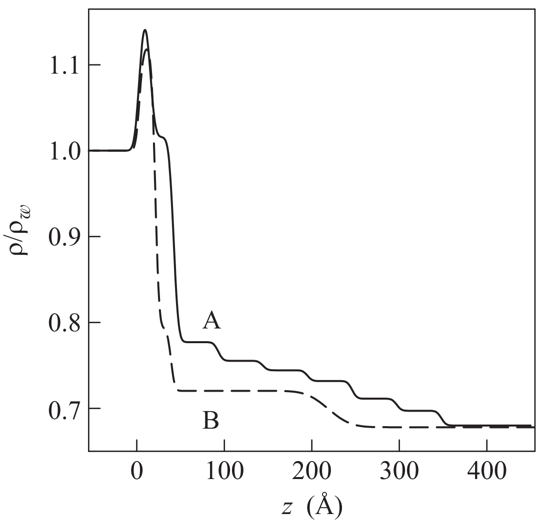

Рис. 7. Модельные профили электронной концентрации $\rho(z)$, нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях $\rho_w = 0.333\,e^-/\text{Å}^3$: A – смектическая структура (8) с твердым монослоем ($T < T_c$); B – трехслойная модель (7) с жидким монослоем ($T > T_c$)

всей приповерхностной структуры. Таким образом, при $T > T_c$ структура-B состоит из жидкого гиббсовского монослоя толщиной ≈ 36 Å и слоя высокомолекулярной алкановой жидкости толщиной $100 \div 200$ Å. К сожалению, имеющиеся данные не позволяют достоверно установить как наличие ламеллярного (бислойного) упорядочения при $T < T_c$, так и существование ориентационного (нематического) упорядочения молекул кислоты-C_{30} в слое 3 при $T > T_c$.

В объеме и адсорбционных пленках на межфазных границах расплавов и растворов, содержащих асимметричные молекулы амфифильных веществ, часто наблюдаются лиотропные и термотропные мезофазы [28–32]. Например, на поверхности высокомолекулярных предельных углеводородов и насыщенных одноатомных спиртов (граница с воздухом) наблюдается фазовый переход твердое тело – жидкость при температуре выше объемной температуры плавления [33, 34]. Ранее также сообщалось о наблюдении двумерных фазовых переходов твердое тело – жидкость и жидкость – газ на межфазной границе масло – вода [32, 35–37]. Многие авторы рассматривают эти термотропные превращения в рамках моделей моно- и бимолекулярных слоев. Уникальность описанного в данной работе обратимого фазового перехода заключается в том, что с понижением температуры в приповерхностном слое шириной ~ 10 монослоев происходит образование смектической структуры.

Из наблюдений лиотропных и термотропных фазовых переходов между объемными мезофазами в водных растворах жирных кислот, одним из параметров, определяющих термодинамическое состояние системы, является уровень pH раствора, влияющий на степень ионизации полярных групп амфифилов [38, 39]. Таким образом, зависимость $\gamma(T)$ от уровня pH на рис. 2 естественно связать с ионизацией –COOH групп триаконтановой кислоты. Отметим также, что энтальпия описанного перехода при pH $= 10$ (частично ионизованная граница) в восемь раз меньше, чем сообщалось ранее для системы с pH=2 (протонированная граница). В связи с этим представляет интерес исследовать поведение этой системы в области больших значений pH > 12, при которых граница полностью ионизована.

Автор благодарен М.Л. Шлоссману 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. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Курс теоретической физики т. V, Статистическая физика Ч. 1*, Наука, Физматлит, М. (1995).
2. T. Takiue, A. Yanata, N. Ikeda, K. Motomura, and M. Aratono, J. Phys. Chem. **100**, 13743 (1996).
3. T. Takiue, T. Matsuo, N. Ikeda, K. Motomura, and M. Aratono, J. Phys. Chem. B **102**, 4906 (1998).
4. А. М. Тихонов, ЖЭТФ **137**, 1209 (2010).
5. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **102**, 620 (2015).
6. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **104**, 318 (2016).
7. D. M. Mitrinovic, Z. J. Zhang, S. M. Williams, Z. Q. Huang, and M. L. Schlossman, J. Phys. Chem. B **103**, 1779 (1999).
8. A. M. Tikhonov, H. Patel, S. Garde, and M. L. Schlossman, J. Phys. Chem. B **110**, 19093 (2006).
9. A. Goebel and K. Lunkenheimer, Langmuir **13**, 369 (1997).
10. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd ed., John Wiley & Sons, N.Y. (1976).
11. 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).
12. Y. Yoneda, Phys. Rev. **131**, 2010 (1963).
13. S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988).

14. S. K. Sinha, in *Diffuse Scattering and the Fundamental Properties of Materials*, ed. by R. I. Barabash, G. E. Ice, and P. E. A. Turchi, Momentum Press, LLS, New Jersey (2009).
15. F. P. Buff, R. A. Lovett, and F. H. Stillinger, Phys. Rev. Lett. **15**, 621 (1965).
16. 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).
17. 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).
18. D. M. Mitrinovic, S. M. Williams, and M. L. Schlossman, Phys. Rev. E **63**, 021601 (2001).
19. J. Daillant, L. Bosio, B. Harzallah, and J. J. Benattar, J. Phys. II **1**, 149 (1991).
20. M. L. Schlossman, M. Li, D. M. Mitrinovic, and A. M. Tikhonov, High Performance Polymers **12**, 551 (2000).
21. M. Li, D. J. Chaiko, A. M. Tikhonov, and M. L. Schlossman, Phys. Rev. Lett. **86**, 5934 (2001).
22. 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. Methods Phys. Res. B **203**, 116 (2003).
23. F. A. Akin, I. Jang, M. L. Schlossman, S. B. Sinnott, G. Zajac, E. R. Fuoco, M. B. J. Wijesundara, M. Li, A. M. Tikhonov, S. V. Pingali, A. T. Wroble, and L. Hanley, J. Phys. Chem. B **108**, 9656 (2004).
24. J. D. Weeks, J. Chem. Phys. **67**, 3106 (1977).
25. A. Braslau, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, J. Als-Nielsen, and J. Bohr, Phys. Rev. Lett. **54**, 114 (1985).
26. A. M. Tikhonov, J. Chem. Phys. **124**, 164704 (2006).
27. A. M. Tikhonov, J. Phys. Chem. C **111**, 930 (2007).
28. P. S. Pershan, Physics Today **35**(5), 34 (1982).
29. А. А. Веденов, Е. Б. Левченко, УФН **141**, 3 (1983).
30. T. Takiue, T. Tottori, K. Tatsuta, H. Matsubara, H. Tanida, K. Nitta, T. Uruga, and M. Aratono, J. Phys. Chem. B **116**, 13739 (2012).
31. J. Daillant, E. Bellet-Amalric, A. Braslau, T. Charitat, G. Fragneto, F. Graner, S. Mora, F. Rieutord, and B. Stidder, PNAS **102**, 11639 (2005).
32. A. M. Tikhonov and M. L. Schlossman, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 375101 (2007).
33. B. M. Ocko, X. Z. Wu, E. B. Sirota, S. K. Sinha, O. Gang, and M. Deutsch, Phys. Rev. E **55**, 3164 (1997).
34. O. Gang, X. Z. Wu, B. M. Ocko, E. B. Sirota, and M. Deutsch, Phys. Rev. E **58**, 6086 (1998).
35. Z. Zhang, D. M. Mitrinovic, S. M. Williams, Z. Huang, and M. L. Schlossman, J. Chem. Phys. **110**, 7421 (1999).
36. Q. Lei and C. D. Bain, Phys. Rev. Lett. **92**, 176103 (2004).
37. L. Tamam, D. Pontoni, Z. Sapir, Sh. Yefet, E. Sloutskin, B. M. Ocko, H. Reichert, and M. Deutsch, PNAS **108**, 5522 (2011).
38. D. P. Cistola, D. M. Small, and J. A. Hamilton, J. Lipid Res. **23**, 795 (1982).
39. D. M. Small, *The Physical Chemistry of Lipids*, Plenum Press, N.Y. (1986).