

ДИФFUЗНОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ РАССЕЙАНИЕ НА ПЛЕНКЕ 1-ДОДЕКАНОЛА НА ГРАНИЦЕ Н-ГЕКСАН–ВОДА

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

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

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

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

Поступила в редакцию 27 октября 2023 г.,
после переработки 5 декабря 2023 г.
Принята к публикации 6 декабря 2023 г.

С помощью модельно-независимого подхода по экспериментальным данным диффузного рассеяния с использованием синхротронного излучения с энергией фотонов 15 кэВ проведено сравнение спектральных характеристик функций корреляции высот для чистой межфазной границы н-гексан–вода и при наличии адсорбционной пленки 1-додеканолола. Наблюдаемая интенсивность рассеяния в случае чистой границы описывается диффузным рассеянием на структуре с капиллярно-волновым спектром. При наличии адсорбционной пленки наблюдаемая интенсивность рассеяния, согласно проведенному анализу, в основном обусловлена вкладом скользящего малоуглового рассеяния на приповерхностном мицеллярном слое. В этом случае спектр приобретает специфический вид не капиллярно-волновой природы.

DOI: 10.31857/S0044451024040035

1. ВВЕДЕНИЕ

В растворимых адсорбционных пленках длинноцепочечных предельных одноатомных спиртов (1-алканолов), например, на границе предельный углеводород–вода, с повышением температуры наблюдается фазовый переход жидкость–пар, при котором адсорбат практически полностью уходит в объемную фазу углеводородного растворителя. Переход может иметь не только термотропную, но и баротропную или лиотропную природу [1, 2]. Ранее в работе [3] сообщалось, что термотропные переходы в пленках 1-додеканолола (C₁₂ОН) и 1-тетракозанола (C₂₄ОН) на планарных межфазных границах н-гексан–вода и н-гексадекан–вода соответственно характеризуются относительно низкой величиной энтальпии перехода ΔH с соответствующими значе-

ниями примерно 0.05 Дж/м² и 0.07 Дж/м². В той же работе по экспериментальным данным рефлектометрии пленок с использованием жесткого синхротронного излучения в рамках модельного подхода была предложена структура толщиной в два–три монослоя и, более того, обсуждался переход к полному смачиванию алканольной пленкой поверхности водной субфазы. Недавно в работе [4] с помощью модельно-независимого подхода [5] были уточнены параметры слоев C₁₂ОН и C₂₄ОН. Показано, что в низкотемпературной мезофазе пленка состоит из растворимого монослоя Гиббса 1 (рис. 1), переходного диффузного жидкого слоя 2 толщиной в два–три монослоя (примерно 50 Å) и протяженного (шириной до 200 Å) слоя мицелл 4. Достаточно неожиданно с помощью модельно-независимого подхода к реконструкции профиля электронной концентрации было установлено наличие плоскости наименьшего сближения мицеллярного слоя с межфазной границей, которая располагается на расстоянии порядка 100 Å от границы с н-гексаном или около 25 Å от адсорбционной пленки (обедненный слой 3). При термотропном переходе в высокотемпературную мезо-

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

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

фазу происходит уменьшение плотности и частичное испарение адсорбционной пленки 1-алканола, что также сопровождается истощением мицеллярного слоя до его полного исчезновения. При этом монослой Гиббса, в отличие от термотропного поведения нерастворимого монослоя Лэнгмюра, частично растворяется в масляной фазе.

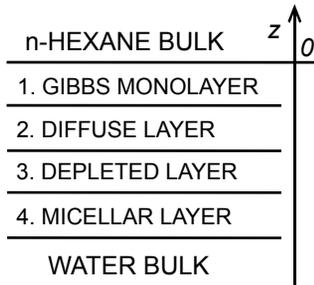


Рис. 1. Строение адсорбционной пленки 1-додеканола по данным безмодельной реконструкции [4]

Здесь мы приводим новые экспериментальные данные по скользящему диффузному рассеянию на границе н-гексан–вода в присутствии адсорбционной пленки $C_{12}OH$, которые, в частности, независимо подтверждают наличие приповерхностного мицеллярного слоя 4, предсказанного безмодельной реконструкцией [4].

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы планарной межфазной границы н-гексан–вода, которая ориентируется силой гравитации, готовились и изучались в термостатированной ячейке из нержавеющей стали с рентгенопрозрачными окнами из полиэтиленгликольтерефталата по методике, описанной в [6]. Интерфейс с геометрическими размерами поверхности раздела примерно 75 мм вдоль и 150 мм поперек рентгеновского луча формировался между верхней масляной фазой объемом около 50 мл и водной фазой объемом около 100 мл. Далее двухступенчатый термостат с экспериментальной ячейкой монтировался на оптический стол рентгеновского спектрометра, который оснащен системой активной виброизоляции. Для предотвращения образования газовых пузырьков на межфазной границе образец подвергался «отжигу»: сперва температура жидкостей в ячейке доводилась примерно до 330 К, далее образец приводился в равновесие при заданной температуре не менее 12 часов.

В качестве масляной фазы использовался либо очищенный путем многократной фильтрации в хроматографической колонке предельный углеводород н-гексан C_6H_{14} (Aldrich-Sigma, температура кипения $T_b \approx 342$ К и плотность при $T = 298$ К составляет примерно 0.65 г/см³), либо раствор $C_{12}OH$ в очищенном углеводороде с концентрацией $c \approx 45$ мМоль/кг [7]. Приобретенный у Aldrich-Sigma предельный одноатомный спирт 1-додеканол ($C_{12}H_{26}O$, чистота > 99%) использовался в эксперименте без дополнительной очистки. Полная длина молекул L_{trans} 1-додеканола определяется длиной углеродной цепи (из расчета примерно 1.27 Å на C–C), размерами метильной $-CH_3$ (примерно 1.5 Å) и гидроксильной $-CH_2OH$ (около 2.4 Å) [8]. Таким образом, $L_{trans} \approx 18$ Å.

В качестве нижней фазы использовалась либо сверхчистая деионизированная вода (Barnstead, NanoPureUV, pH = 7, удельное электрическое сопротивление составляет около 18.2 МОм·см), либо раствор NaCl в ней с концентрацией около 5 Моль/л. Температурная зависимость для межфазного натяжения в случае пленки 1-додеканола на границе н-гексан–вода при выбранном значении c опубликована ранее в [3]: по ней установлено значение температуры термотропного перехода в пленке при $T_c \approx 310$ К.

Вставка на рис. 2 иллюстрирует кинематику упругого поверхностного рентгеновского рассеяния на межфазной границе. Ось z ориентирована вдоль нормали к поверхности в направлении, противоположном силе гравитации. В эксперименте в плоскости yz угол скольжения $\alpha \ll 1$, угол рассеяния $\beta \ll 1$, а угол в азимутальной плоскости xy между направлением падающего луча и направлением рассеяния $\phi \approx 0$. В этой системе координат компоненты вектора рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{sc}$ (где \mathbf{k}_{in} , \mathbf{k}_{sc} — волновые вектор падающего и рассеянного лучей в направлении точечного детектора) имеют следующий вид: $q_x \approx k_0 \phi$ и $q_y \approx k_0(\alpha^2 - \beta^2)/2$ — в плоскости границы xy ($k_0 = 2\pi/\lambda$), а вдоль нормали $q_z \approx k_0(\alpha + \beta)$.

Информация о нормальной к поверхности и латеральной структуре межфазных границ н-гексан–вода получена по данным измерений коэффициента отражения R как функции q_z при $\alpha = \beta$ и интенсивности диффузного рассеяния I как функции угла β при фиксированном $\alpha = \alpha'$ с использованием монохроматического луча фотонов синхротронного излучения с длиной волны $\lambda = 0.825 \pm 0.002$ Å и интенсивностью порядка 10^{10} ф/с на станции X19C синхротрона NSLS [9]. Ранее с помощью этих мето-

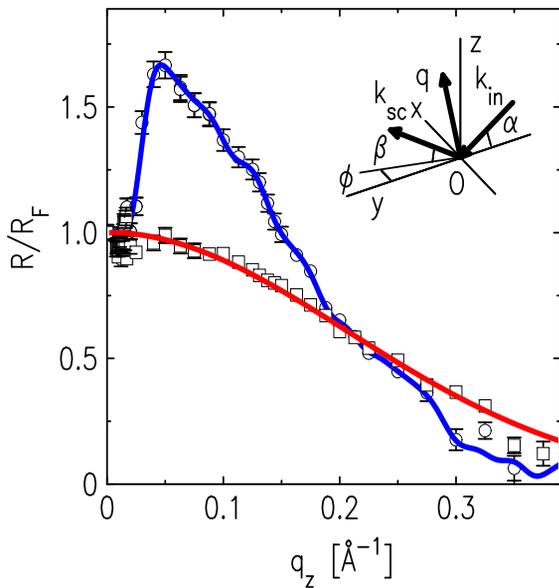


Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения, нормированного на функцию Френеля, от чистой границы н-гексан–вода (квадраты, $T \approx 297$ К) и адсорбционной пленки $C_{12}OH$ (кружки, $T \approx 293$ К). Концентрация н-алканола в н-гексане 45 ммоль/кг. Вставка: кинематика рассеяния на плоской межфазной границе

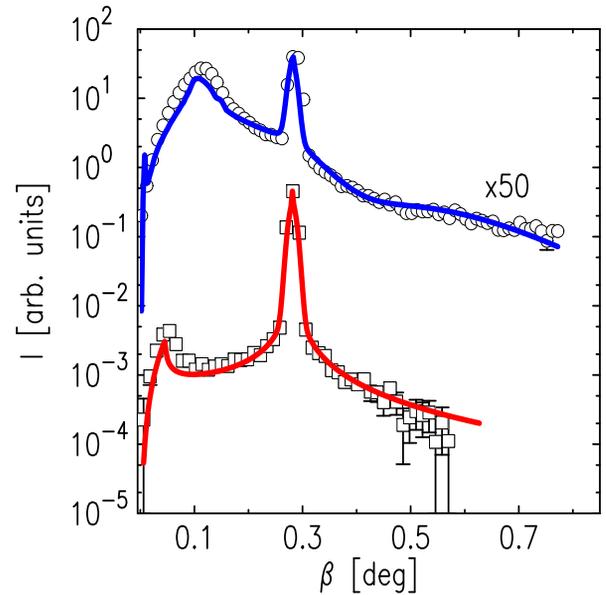


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеяния $I(\beta)$ при угле скольжения $\alpha' \approx 0.29^\circ$ от чистой границы н-гексан–вода (квадраты, $T \approx 297$ К) и при наличии адсорбционной пленки $C_{12}OH$ (кружки, $T \approx 293$ К). Линия синего цвета — расчет по результатам модельно-независимой реконструкции профиля электронной концентрации, красная линия — расчет для капиллярно-волновой структуры

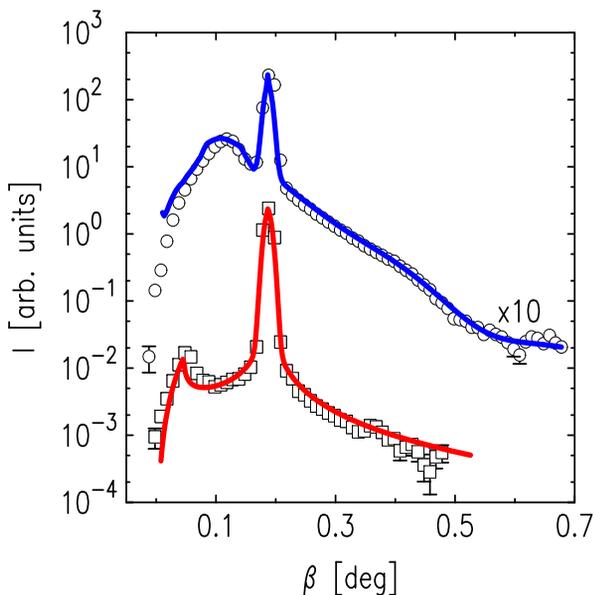


Рис. 3. Зависимость интенсивности рассеяния $I(\beta)$ при угле скольжения $\alpha' \approx 0.19^\circ$ от чистой границы н-гексан–вода (квадраты, $T \approx 297$ К) и при наличии адсорбционной пленки $C_{12}OH$ (кружки, $T \approx 293$ К). Линия синего цвета — расчет по результатам модельно-независимой реконструкции профиля электронной концентрации, красная линия — расчет для капиллярно-волновой структуры

дик были изучены, например, структуры полимерных покрытий плоской поверхности монокристаллического кремния [10], органоглиняных слоев на поверхности воды [11] и фосфолипидных мультислоев на поверхности кремнеземного гидрозоля [12], а также зависимость структуры адсорбционных пленок октадеканамида на границе толуол–вода от уровня pH водной субфазы [13].

На рис. 2 показаны зависимости $R(q_z)$, нормированные на функцию Френеля

$$R_F(q_z) = \frac{(q_z - [q_z^2 - q_c^2]^{1/2})^2}{(q_z + [q_z^2 - q_c^2]^{1/2})^2},$$

для чистой границы н-гексан–вода (квадраты, $T \approx 297$ К) и границы с адсорбционной пленкой $C_{12}OH$ (кружки, $T \approx 293$ К). При $q_z < q_c \approx 2k_0\alpha_c$ падающий луч испытывает полное внешнее отражение $R \approx 1$. Значение угла полного внешнего отражения $\alpha_c = \lambda\sqrt{r_e\Delta\rho/\pi}$ (где $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ — классический радиус электрона) для границ н-гексан–вода определяется разницей $\Delta\rho = \rho_w - \rho_h$ в объемных электронных концентрациях в углеводородном растворителе $\rho_h \approx 0.23 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ и водной субфазе. Для чистой воды $\rho_w \approx 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, а для раствора соли около $0.38 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. Таким образом, для границы н-гексан–чистая вода с пленкой

$C_{12}OH$ $\alpha_c \approx 7.9 \cdot 10^{-4}$ рад ($q_c \approx 0.012 \text{ \AA}^{-1}$), а для интерфейса н-гексан–раствор NaCl $\alpha_c \approx 10^{-3}$ рад ($q_c \approx 0.015 \text{ \AA}^{-1}$).

Отметим, что в структурном факторе границы н-гексан–вода $R(q_z)/R_F(q_z)$ с адсорбционной пленкой $C_{12}OH$ наблюдается пик при $q'_z \approx 0.05 \text{ \AA}^{-1}$, который соответствует приповерхностной структуре толщиной не менее $2\pi/q'_z \approx 100 \text{ \AA}$. В случае чистой границы н-гексан–раствор NaCl структурный фактор не имеет явных особенностей.

При измерении R и I при малых углах скольжения α накладываются ограничения, связанные с вертикальным размером и расходимостью пучка синхротронного излучения [14]. Уменьшение естественной расходимости пучка примерно с 10^{-4} рад до величины порядка 10^{-5} рад достигалось с помощью двух входных щелей с зазором в диапазоне около 10 мкм на расстоянии приблизительно 600 мм, что позволяет гарантировано облучать в эксперименте только плоский участок межфазной границы, оценочная ширина которого вдоль направления распространения луча составляет около 20 мм. Вертикальное угловое разрешение детектора при измерениях $R(q_z)$ составляет $\Delta\beta \approx 10^{-3}$ рад (щель с вертикальным зазором 0.8 мм на расстоянии приблизительно 680 мм от центра образца). При измерении интенсивности рассеяния $I(\beta)$ вертикальный размер падающего луча у поверхности образца равен примерно 0.05 мм, а угловое разрешение точечного детектора в плоскости падения $\Delta\beta \approx 3 \cdot 10^{-4}$ рад. Во всех экспериментах угловое разрешение в горизонтальной плоскости $\Delta\phi \approx 10^{-2}$ рад. При этих геометрических размерах падающего луча (более 5 мкм в вертикальной плоскости и около 2 мм в горизонтальной) усреднение значений $R(q_z)$ и $I(\beta)$ в эксперименте происходит по области засветки $S \leq 0.3 \text{ см}^2$.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости интенсивности поверхностного рассеяния

$$I(\beta) = \frac{I_{sc}(\beta) - I_b(\beta)}{I_0}$$

при $\alpha' \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$ рад (примерно 0.19°) и примерно $5 \cdot 10^{-3}$ рад (примерно 0.29°) соответственно от чистой границы н-гексан–вода (квадраты, $T \approx 297 \text{ K}$) и при наличии адсорбционной пленки $C_{12}OH$ (кружки, $T \approx 293 \text{ K}$): I_{sc} — число фотонов зеркально отраженных, диффузно рассеянных поверхностью в области засветки в центре межфазной границы образца и объемом масляной фазы в направлении β . Для независимого определения вклада фотонов, рассеянных в объеме н-гексана $I_b(\beta)$ по пути к границе, экспериментальная ячейка с образцом опу-

калась вдоль оси z примерно на 0.2 мм так, чтобы луч проходил заведомо чуть выше поверхности раздела фаз. При этом величина регистрируемого фона возрастает примерно до $2I_b$, так как длина пути рентгеновского луча в углеводородном растворителе возрастает примерно во столько же раз ($I_b(\beta) \sim 5 \cdot 10^{-4} I_s(\alpha')$). Наконец, I_0 — величина, пропорциональная интенсивности падающего луча, которая контролировалась в эксперименте непосредственно перед вхождением луча в ячейку с помощью второго детектора. На кривых рассеяния самый интенсивный пик соответствует зеркальному отражению $\beta = \alpha'$, а пик в диффузном фоне для чистой границы при $\beta \rightarrow 0$ соответствует углу полного внешнего отражения $\alpha_c \approx 10^{-3}$ рад (примерно 0.05°) [15].

3. ТЕОРИЯ

Отражение $R(q_z)$ и рассеяние $I(\beta)$ от межфазной границы описываются в рамках формализма борновского приближения искаженных волн [16]:

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} = |\Phi(q_z)|^2 \quad (1)$$

и

$$I(q) \propto |\psi(\alpha)\psi(\beta)|^2 |\Phi(q)|^2 \bar{C}(\nu), \quad (2)$$

где $\psi(\theta)$ — амплитуда поля волны с поляризацией излучения в плоскости межфазной границы, Φ — структурный фактор межфазной границы (фурье-образ производной распределения электронной концентрации ρ вдоль оси z , усредненной по площади засветки S):

$$\Phi(q) = \frac{1}{\Delta\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{d\rho(z)}{dz} \right\rangle e^{iqz} dz, \quad (3)$$

а \bar{C} — одномерная функция спектрального распределения корреляций шероховатости рельефа $\zeta(x, y)$ в плоскости границы раздела xOy [17]:

$$\bar{C}(\nu) = \int_S \langle \zeta(0)\zeta(u) \rangle e^{2i\pi\nu u} du, \quad (4)$$

где $\nu = |q_{xy}|/2\pi$ — модуль проекции волнового вектора на плоскость интерфейса (пространственная частота), а u — модуль вектора расстояния от точки O в плоскости интерфейса.

В свою очередь, профиль электронной концентрации для адсорбционной пленки на межфазной

границе (схема на рис. 1) может быть задан параметрической n -слойной моделью на основе функции ошибок $\text{erf}(x)$:

$$\langle \rho(z) \rangle = \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} (\rho_j - \rho_{j-1}) \text{erf} \left(\frac{z - z_j}{\sigma \sqrt{2}} \right), \quad (5)$$

с модельным параметром σ , задающим ширину границы раздела между соседними слоями.

Для жидких поверхностей спектр шероховатости \bar{C}_{cap} и межслойная ширина σ традиционно интерпретируются в стандартной теории капиллярных волн [18]:

$$\bar{C}_{cap}(\nu) = \frac{k_B T}{4\pi^2 \gamma(T)} \cdot \frac{1}{\nu^2 + \sqrt{(\rho_V g)/\gamma(T)}}, \quad (6)$$

где ρ_V — объемная плотность фазы, γ — поверхностное натяжение, k_B — постоянная Больцмана. Соответственно, эффективная высота капиллярной шероховатости (капиллярная ширина)

$$\sigma_{cap}^2 = 2\pi \int_{1/L}^{1/\lambda} \bar{C}_{cap}(\nu) d\nu, \quad (7)$$

где L — характерный линейный размер поверхности. В эксперименте рассеяния в жесткой области спектра

$$\sigma_{cap}^2 = \frac{k_B T}{2\pi \gamma(T)} \ln \left(\frac{Q_{max}}{Q_{min}} \right), \quad (8)$$

т.е. наблюдаемая ширина задается коротковолновым пределом в спектре капиллярных волн $Q_{max} = 2\pi/a$ ($a \approx 10 \text{ \AA}$ — по порядку величины межмолекулярное расстояние) и угловым разрешением детектора $Q_{min} = q_z^{max} \Delta\beta/2$ ($q_z^{max} \approx 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ — максимальное значение q_z в эксперименте) [19, 20].

Предполагая, что при наличии адсорбционной пленки (см. рис. 1) шероховатости гиббсовского монослоя и мицеллярного слоя полностью некоррелированы, интенсивность рассеяния можно представить как сумму компонент:

$$I(q) = I_{cap}(q) + \eta I_{mic}(q), \quad (9)$$

где некапиллярное рассеяние на мицеллах $I_{mic}(q)$ описывается аналогично выражению (2), а η — коэффициент объемного заполнения слоя мицеллами. В случае мицелл сферической формы и радиуса r , распределенных в мицеллярном слое толщиной D , структурный фактор слоя можно представить как произведение формфактора единичной

мицеллы [21] на фурье-образ распределения мицелл по глубине:

$$\Phi(q, r) = \frac{\sin(qr) - qr \cos(qr)}{(qr)^3} \int \frac{\rho(z)}{\rho_h} e^{iqz} dz. \quad (10)$$

В свою очередь, для статистической характеристики некапиллярной компоненты шероховатости была использована K -корреляционная модель [22]

$$\bar{C}_{KC}(\nu) = \frac{A}{[1 + B^2 \nu^2]^{(h+1)/2}}, \quad (11)$$

где A — нормировочный фактор в низкочастотном пределе спектра, определяющий эффективное значение σ ; B — критический корреляционный радиус и h — фрактальный параметр.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамику гиббсовской адсорбционной пленки на межфазной границе жидкость–жидкость описывают параметры p — давление, T — температура и c — концентрация спирта в объеме углеводородного растворителя [23–25]. В случае термотропного перехода ($p = 1 \text{ атм}$ и $c = \text{const}$) в адсорбционной пленке 1-алканола на границе предельный углеводород–вода на температурной зависимости межфазного натяжения $\gamma(T)$ при T_c наблюдается особенность (излом), которую можно связать с изменением энтальпии

$$\Delta H = -T_c \Delta(\partial\gamma/\partial T)_{p,c}.$$

Согласно экспериментальным наблюдениям в слоях фторированных 1-алканолов наблюдаются термотропные фазовые превращения жидкость–пар [26, 27], а в пленках фтор-алканолов происходит переход твердое тело–газ [28]. Аналогичные явления обнаружены также и в адсорбционной пленке, состоящей из смеси алканола и фтор-алканола [29].

Величина ΔH практически не зависит от объемной концентрации c . Например, в работе [30] это продемонстрировано для лиотропного перехода на границе n -гексан–вода в пленке 1-эйкозанола ($C_{20}OH$). На рис. 5 проиллюстрирована зависимость ΔH от отношения m числа атомов углерода в алканоле (метки у точек) к числу атомов углерода в молекуле растворителя: точки и кружки — данные для границы n -гексан–вода, квадраты — для интерфейса n -гексадекан–вода. Достаточно неожиданным является то, что у пленок фторированных 1-алканолов

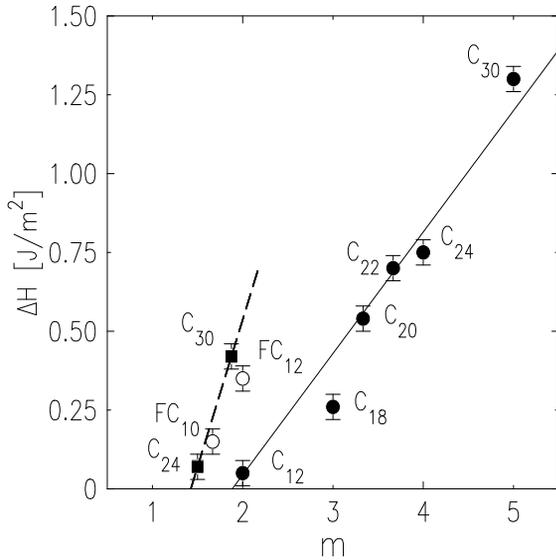


Рис. 5. Изменение энтальпии ΔH при фазовом переходе на межфазной границе предельный углеводород–вода в адсорбционной пленке длинцепочечного спирта как функция отношения числа атомов углерода в алканоле (метки у точек) к числу атомов углерода в молекуле растворителя m . Точки и кружки — данные для границы n -гексан–вода, квадраты — n -гексадекан–вода. Линии проведены для лучшей наглядности представления результатов

$FC_{10}OH$ и $FC_{12}OH$, которые возгоняются при нагревании на границе n -гексан–вода, значения ΔH очень близки к изменению энтальпии нормальных спиртов $C_{24}OH$ и $C_{30}OH$ на границе n -гексадекан–вода соответственно. В работе [3] имеется более детальное обсуждение рис. 5.

Отметим, что изменение состояния поверхности при T_c может быть как резким, так и затянутым по температуре переходом с образованием на границе пространственно-неоднородных структур [31]. Например, у пленки фторированного спирта $FC_{10}OH$ $\Delta H \approx 0.15$ Дж/м² наблюдаемая ширина перехода $\Delta T_c > 10$ К [32], в то время как для пленки $C_{22}OH$ с относительно большим $\Delta H \approx 0.7$ Дж/м² диапазон $\Delta T_c < 0.01$ К [27]. Процесс дробления и перемешивания низкотемпературной и высокотемпературной фаз, которые имеют разную поляризацию поверхности, вызван дальнедействующим характером падения величины электрического поля E от линейной границы между доменами поверхностных фаз ($E \propto 1/l$, где l — расстояние) и значительно понижает поверхностную энергию [33]. Однако близкодествующие взаимодействия ван-дер-ваальсовой природы, определяющие энергию линейного натяжения доменной границы, ограничивают рост длины одно-

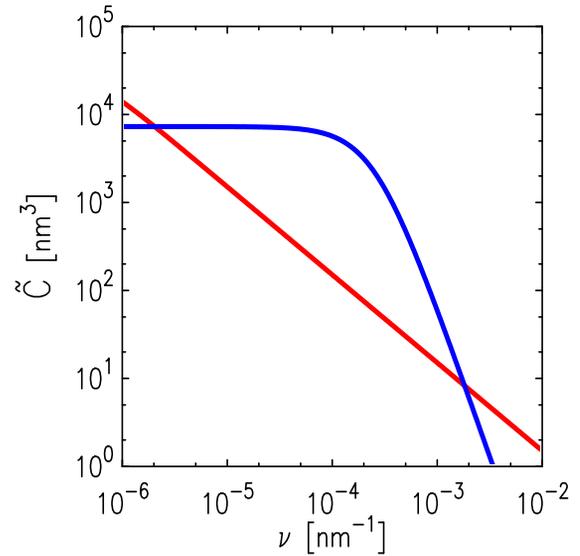


Рис. 6. Компоненты спектров корреляционной функции шероховатости $\bar{C}(\nu)$ для капиллярно-волновой структуры на межфазной границе (красная линия) и для мицеллярного слоя (синяя линия)

мерных границ. Формально это накладывает запрет на переход первого рода в электрическом двойном слое на интерфейсе жидкость–жидкость [34], вместо которого может реализоваться бесконечная цепочка фазовых переходов (критический кроссовер) [35,36].

Ввиду малости различия в поверхностной энергии низкотемпературной и высокотемпературной фаз пленки $C_{12}OH$ ($\Delta H \approx 0.05$ Дж/м²) следует ожидать существование достаточно широкой области температур ΔT_c , в которой возникает пространственно-неоднородная структура в адсорбционной пленке. Возможно, по этой причине в высокотемпературной фазе пленки $C_{12}OH$ не реализуется газовая фаза в чистом виде вплоть до температуры кипения n -гексана при $T \approx 342$ К, а наблюдается монослойная структура с плотностью упаковки углеводородных хвостов $\rho_{C12} \approx 0.7\rho_w$ [4] заметно ниже электронной концентрации в высокомолекулярной алкановой жидкости, $0.8\rho_w - 0.9\rho_w$, которая соответствует однородному неупорядоченному монослою [8, 27].

В случае чистой межфазной границы n -гексан–раствор $NaCl$ расчетные кривые (красные линии на рис. 2, 3 и 4) как для коэффициента отражения [16]

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} = e^{-q_z q_z^t \sigma_{cap}^2}, \quad (12)$$

где

$$q_z^t \approx k_0 \left(\sqrt{\alpha^2 - \alpha_c^2} + \sqrt{\beta^2 - \alpha_c^2} \right),$$

так и кривой рассеяния $I_{cap}(\beta)$ демонстрируют хорошее согласие между капиллярно-волновой моделью с одним подгоночным параметром σ_{cap} и экспериментом. Соответствующий модельный спектр \bar{C}_{cap} при $\sigma_{cap} \approx 4 \text{ \AA}$ показан красной линией на рис. 6. Значение подгоночного параметра примерно совпадает с величиной капиллярной ширины (3.5 ± 0.2) \AA , установленной по данным рефлектометрии границы н-гексан–вода [28]. Отметим, что σ_{cap} более чем в два раза меньше ширины переходного слоя (около 10 \AA) на поверхности концентрированного водного раствора хлоридов металлов, о котором сообщалось в работе [37].

В случае адсорбционной пленки 1-додеканола в экспериментальных кривых диффузного рассеяния, помимо капиллярной компоненты, имеется доминирующее рассеяние от мицеллярного слоя. Расчетные кривые $I(\beta)$ от адсорбционной пленки показаны синими линиями на рис. 3 и 4; модельный спектр некапиллярной компоненты $\bar{C}_{KC}(\nu)$ представлен синей линией на рис. 6. Синяя линия на рис. 2 соответствует структурному фактору пленки, установленному в ходе безмодельной реконструкции. Оценочный коэффициент заполнения мицеллярного слоя составил $\eta = 0.11$, $B = 4.1 \text{ мкм}$, $h = 3.6$ при радиусе мицеллы $r \sim 18 \text{ \AA}$ (что согласуется с оценкой интегральной плотности мицеллярного слоя по уточненным данным в [4]). Отметим, для частично заполненного слоя ($\eta < 1$) критический радиус B соответствует характерному линейному размеру рассеивающих кластеров мицелл в плоскости границы раздела; однако отсутствие дифракционных пиков на кривых рассеяния в области $\beta > \alpha'$ свидетельствует об их неупорядоченном распределении в слое. При этом в области шероховатости, соответствующей экспериментальному интервалу углов рассеяния ($\nu = 10^{-6} \dots 10^{-3} \text{ нм}^{-1}$), преобладает вклад некапиллярной компоненты, в то время как в области высоких частот ($\nu > 10^{-3} \text{ нм}^{-1}$, $\beta > 0.7^\circ$) рассеяние определяется капиллярными волнами непосредственно на интерфейсе. Оценка величины шероховатости для мицеллярного слоя в соответствии с (7) дает $\sigma \approx 19 \text{ \AA}$ (параметр $A \approx 7.3 \cdot 10^3 \text{ нм}^3$). Более точное определение структуры мицеллярного слоя требует измерения двумерных карт диффузного рассеяния.

Итак, наблюдаемая интенсивность рассеяния $I(\beta)$ в случае чистой межфазной границы описывается незеркальным рассеянием на структуре с капиллярно-волновым спектром шероховатости. При наличии адсорбционной пленки наблюдаемая интенсивность рассеяния, согласно проведенному

анализу, обусловлена вкладом скользящего малоуглового рассеяния на приповерхностном мицеллярном слое. О наличии такого слоя в структуре интерфейса ранее сообщалось по результатам безмодельной реконструкции профиля электронной концентрации по данным рефлектометрии межфазной границы [4]. Расчетный спектр шероховатости мицеллярного слоя также указывает на пространственную неоднородность распределения мицелл (кластеризацию) в плоскости интерфейса. Таким образом, в присутствии адсорбционной пленки и мицелл 1-додеканола спектр корреляционной функции высот на межфазной границе имеет фундаментально некапиллярно-волновую природу.

Финансирование. Работа проведена в рамках выполнения Государственных заданий ИФП РАН и НИЦ «Курчатовский институт». Теоретическая часть работы (разд. 3 и 4) выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-12-00200).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Lin, J. L. Ferpo, P. Mansaura, and J. F. Baret, *J. Chem. Phys.* **71**, 2202 (1979).
2. Y. Hayami, A. Uemura, M. Ikeda, M. Aratono, and K. Motomura, *J. Colloid Interface Sci.* **172**, 142 (1995).
3. A. M. Tikhonov and M. L. Schlossman, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 375101 (2007).
4. A. M. Tikhonov and Yu. O. Volkov, *Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед.*, в печати (2024).
5. I. V. Kozhevnikov, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **498**, 482 (2003).
6. А. М. Тихонов, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, А. Д. Нуждин, Б. С. Рошин, *ПТЭ* No. 1, 146 (2021).
7. A. Goebel and K. Lunkenheimer, *Langmuir* **13**, 369 (1997).
8. D. M. Small, *The Physical Chemistry of Lipids*, Plenum Press, New York (1986).
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. 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).
11. J. Коо, S. Park, S. Satija, A. M. Tikhonov, J. C. Sokolov, M. H. Rafailovich, and T. Koga, J. Colloid and Interface Science **318**, 103 (2008).
12. А. М. ТИХОНОВ, Письма в ЖЭТФ **92**, 394 (2010).
13. А. М. ТИХОНОВ, Ю. О. Волков, ЖЭТФ **156**, 440 (2019).
14. А. М. ТИХОНОВ, Письма в ЖЭТФ **105**, 737 (2017).
15. Y. Yoneda, Phys. Rev. **131**, 2010 (1963).
16. S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988).
17. D. J. Whitehouse, *Surfaces and their Measurements*, Hermes Penton, London (2002).
18. F. P. Buff, R. A. Lovett, and F. H. Stillinger, Phys. Rev. Lett. **15**, 621 (1965).
19. A. Braslau, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, and J. Als-Nielsen, J. Bohr, Phys. Rev. Lett. **54**, 114 (1985).
20. 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).
21. J. S. Pedersen, Adv. Colloid and Interface Sci. **70**, 171 (1997).
22. E. L. Church and P. Z. Takasz, Proc. SPIE **1530**, 71 (1991).
23. J. W. Gibbs, *Collected Works*, Vol. 1, Dover, New York (1961), p. 219.
24. J. J. Jasper and B. L. Houseman, J. Phys. Chem. **67**, 1548 (1963).
25. K. Motomura, J. Colloid Interface Sci. **64**, 348 (1978).
26. N. Matubayasi, K. Motomura, M. Aratono, and R. Matuura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 2800 (1978).
27. A. M. Tikhonov, S. V. Pingali, and M. L. Schlossman, J. Chem. Phys. **120**, 11822 (2004).
28. M. L. Schlossman, M. Li, D. M. Mitrinovic, and A. M. Tikhonov, High Performance Polymers **12**, 551 (2000).
29. P. S. Venkatesh, T. Takiue, G. Guangming, A. M. Tikhonov, N. Ikeda, M. Aratono, and M. L. Schlossman, J. Dispersion Science and Technology **27**, 715 (2006).
30. T. Takiue, T. Matsuo, N. Ikeda, K. Motomura, and M. Aratono, J. Phys. Chem. B **102**, 4906 (1998).
31. S. Uredat and G. Findenegg, Langmuir **15**, 1108 (1999).
32. A. M. Tikhonov, M. Li, and M. L. Schlossman, J. Phys. Chem. B **105**, 8065 (2001).
33. В. И. Марченко, Письма в ЖЭТФ **33**, 381 (1981).
34. В. И. Марченко, ЖЭТФ **81**, 1142 (1981).
35. В. И. Марченко, ЖЭТФ **90**, 2241 (1986).
36. А. М. ТИХОНОВ, ЖЭТФ **137**, 1209 (2010).
37. E. Sloutskin, J. Baumert, B. M. Ocko, I. Kuzmenko, A. Checco, L. Tamam, E. Ofer, T. Gog, and M. Deutsch, J. Chem. Phys. **126**, 054704 (2007).