

Рентгеновское исследование термотропных мезофаз адсорбционной пленки н-триактанола на границе н-гексадекан – вода

А. М. Тихонов¹⁾

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

Поступила в редакцию 31 октября 2017 г.

Методом рефлектометрии и диффузного рассеяния синхротронного излучения с энергией фотонов 15 кэВ исследована молекулярная структура адсорбированного слоя н-триактанола на границе н-гексадекан – вода в различных его фазовых состояниях. Согласно проведенному анализу данных, с понижением температуры ниже двумерного перехода пар – жидкость на межфазной границе происходит переход к многослойной адсорбции, вызванный, по-нашему мнению, особенностью в температурной зависимости концентрации мицелл в приповерхностном слое толщиной $100 \div 200 \text{ \AA}$.

В адсорбционной пленке на границе н-алкан – вода наблюдаются разнообразные обратимые двумерные переходы между поверхностными мезофазами жирных спиртов и кислот (липидов) [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Например, в монослое Гиббса фтор-алканол наблюдается фазовый переход твердое тело – пар [5, 8], а в монослое карбоновой кислоты – переход твердое тело – жидкость [9]. Ранее в работе [10] кратко сообщалось, что в адсорбционной пленке н-триактанола (спирт-С₃₀) на границе н-гексадекан – вода происходит термотропный переход жидкость – пар. В данной работе методами рентгеновского диффузного (незеркального) рассеяния и рефлектометрии с использованием синхротронного излучения экспериментально исследована молекулярная структура нейтральных поверхностных мезофаз этого липида. Показано, что с понижением температуры в относительно узком температурном интервале происходит переход из структуры шириной в $\sim 3 \text{ \AA}$ к монослою толщиной $\approx 27 \text{ \AA}$ и далее к структуре толщиной $100 \div 200 \text{ \AA}$. Последний переход, по-нашему мнению, вызван возрастанием концентрации мицелл в приповерхностном слое.

На планарной границе масло – вода адсорбционную пленку можно рассматривать как двумерную термодинамическую систему с параметрами (p, T, c) , где p – давление, а c – концентрация липида в объеме углеводородного растворителя [11, 12, 13]. Согласно работе [10] при $p = 1 \text{ атм}$ и $c \approx 0.6 \text{ ммоль/кг}$ переход жидкость – пар в адсорбционной пленке спирта-С₃₀ на границе н-гексадекан – вода происходит при $T_c \approx 300 \text{ К}$. Соответствующая температурная зависимость межфазного натяжения $\gamma(T)$, измеренная методом Вильгельми, показана точками на рис. 1 [10, 14]. Изменение в наклоне $\gamma(T)$ связано с

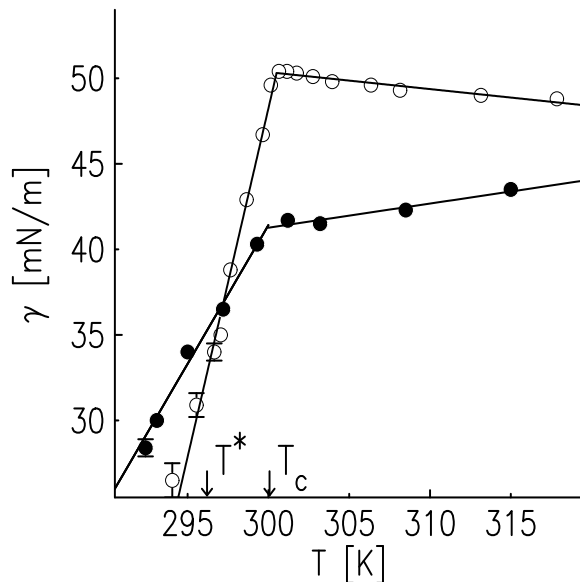


Рис. 1. Температурные зависимости межфазного натяжения $\gamma(T)$ для границ н-гексан – вода (крестики) и н-гексадекан – вода (точки) с адсорбированным слоем н-триактанола [10]. Линии – подгонка прямолинейных участков $\gamma(T)$ линейной функцией

изменением поверхностной энтальпии при переходе $\Delta H = -T_c \Delta(\partial\gamma/\partial T)_{p,c} = 0.42 \pm 0.04 \text{ Дж/м}^2$. В то же время, переход в монослой спирта-С₃₀ на границе н-гексан – вода (крестики на рис. 1) характеризуется в три раза большим значением $\Delta H = 1.3 \pm 0.1 \text{ Дж/м}^2$.

Измерения коэффициента отражения R и интенсивности поверхностного диффузного рассеяния I_n на границе н-гексадекан – вода проведены на станции X19C синхротрона NSLS с использованием излучения с длиной волны фотонов $\lambda = 0.825 \pm 0.002 \text{ \AA}$, которая соответствует примерно утроенному значению критической энергии поворотного магнита X19 [15].

¹⁾tikhonov@kapitza.ras.ru

Пусть $\mathbf{k}_{\text{in}}$, $\mathbf{k}_{\text{sc}}$ – волновые вектора с амплитудой $k_0 = 2\pi/\lambda$ падающего и рассеянного лучей, соответственно (см. вставку на рис. 2). В системе координат, в которой начало O лежит в центре области засветки, плоскость xy совпадает с межфазной границей, ось Ox перпендикулярна к направлению луча, а ось Oz направлена по нормали к поверхности противоположно силе тяжести, компоненты вектора рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\text{in}} - \mathbf{k}_{\text{sc}}$ в плоскости границы $q_x \approx k_0\phi$ и $q_y \approx k_0(\alpha^2 - \beta^2)/2$, а компонента нормальная ей $q_z \approx k_0(\alpha + \beta)$ ($\alpha, \beta \ll 1$, $\phi \approx 0$).

В соответствии с методикой, изложенной в работах [9, 17], образец межфазной границы приготавливали в термостатированной ячейке, которую далее размещали на оптическом столе с активной виброизоляцией. В качестве нижней объемной фазы использовали деионизированную воду (Barnstead, NanoPureUV) объемом ~ 100 мл, а верхней – ~ 50 мл раствора н-триактанола в н-гексадекане с $c \approx 0.6$ ммоль/кг. Предельный углеводород $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (температура плавления ≈ 291 К, температура кипения ≈ 560 К и плотность ≈ 0.77 г/см³ при 298 К) предварительно подвергся очистке путем многократной фильтрации в хроматографической колонке [16]. Спирт- C_{30} или $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}$ дважды очищали путем перекристаллизации из пересыщенного раствора в н-гексане.

Измерения $R(q_z)$ при малых q_z накладывают ограничения на продольный (вдоль Oy) размер образца, который составляет 75 мм (поперечный размер 150 мм). Связано это, во-первых, с влиянием граничных условий у стенок ячейки на планарность межфазной границы. Во-вторых, при наименьших углах скольжения $\approx 4 \cdot 10^{-4}$ рад ($q_z \approx 0.007$ Å⁻¹) и наименьшем вертикальном размере луча ≈ 10 мкм продольный размер области засветки образца составляет ~ 30 мм. Достаточно плоскую область границы н-гексадекан – вода такой ширины и пригодную для измерения рассеяния нам удалось получить только в ячейках толщиной более 75 мм.

Параметры оптической схемы измерений подробно рассмотрены в [9, 15, 18]. При малых углах скольжения вертикальный размер падающего луча фиксируют щели, отстоящие от центра ячейки на расстоянии ~ 120 мм, а естественная расходимость пучка $\sim 10^{-4}$ рад подавлена до величины $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ рад двумя входными щелями с зазором ~ 10 мкм на расстоянии ~ 600 мм. В области больших углов скольжения ($q_z > 0.2$ Å⁻¹) максимальный вертикальный размер входных щелей 0.4 мм, при измерениях $R(q_z)$, задан выбранным вертикальным угловым разрешением детектора в плоскости yz , $\Delta\beta \approx 1.2 \cdot 10^{-3}$ рад

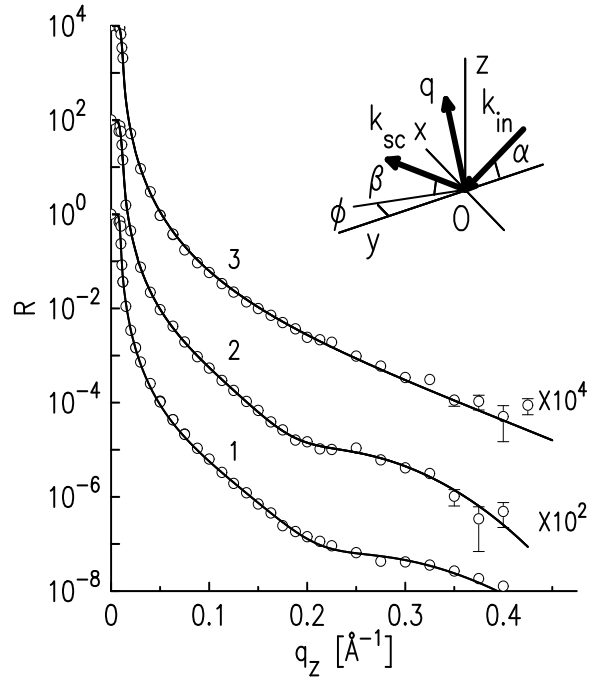


Рис. 2. Коэффициент отражения R как функция q_z для разных фазовых состояний адсорбционной пленки н-триактанола на границе н-гексадекан – вода: 1 – мультислой при 296.1 К ($T < T^*$); 2 – жидкий монослой при 298.0 К ($T^* < T < T_c$); 3 – пар при 321.0 К ($T > T_c$). Непрерывные линии – модели капиллярно-волновых структур. Вставка: кинематика поверхностного рассеяния описана в системе координат, в которой плоскость xy совпадает с границей н-гексадекан – вода, ось O перпендикулярна к направлению пучка и ось Oz направлена по нормали к поверхности

(щель с вертикальным зазором 0.8 мм на расстоянии ≈ 680 мм от центра образца).

На рис. 2 показаны зависимость $R(q_z)$ для разных фазовых состояний адсорбционной пленки н-триактанола. При $q_z < q_c = (4\pi/\lambda)\alpha_c \approx 0.01$ Å⁻¹ падающий луч испытывает полное внешнее отражение $R \approx 1$. Значение угла полного внешнего отражения $\alpha_c = \lambda\sqrt{r_e\Delta\rho/\pi} \approx 6 \cdot 10^{-4}$ рад или ≈ 0.04 град (где $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5}$ Å – классический радиус электрона) для границы н-гексадекан – вода определяется разницей $\Delta\rho = \rho_w - \rho_h$ в объемных электронных концентрациях в углеводородном растворителе $\rho_h \approx 0.27$ е⁻/Å³ и в воде $\rho_w \approx 0.33$ е⁻/Å³.

На рис. 3 изображены данные для нормированной интенсивности поверхностного незеркального рассеяния $I_n(\beta) \equiv (I(\beta) - I_b(\beta))/I_0$ (условие нормировки $I_n(\alpha) \equiv 1$), полученные при фиксированном угле скольжения $\alpha \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$ рад ($\approx 0.19^\circ$) для разных фазовых состояний межфазной границы. $I(\beta)$

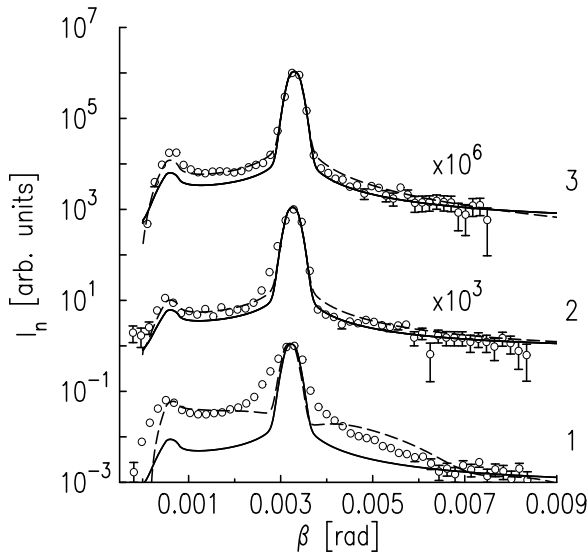


Рис. 3. Угловые зависимости интенсивности поверхностного рассеяния I_n при угле скольжения $\alpha \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$ рад для разных фазовых состояний адсорбционной пленки *n*-триакоктанола на границе *n*-гексадекан – вода: 1 – 296.0 K (мультислой, $T < T^*$); 2 – 298.0 K (жидкий монослой, $T^* < T < T_c$); 3 – 325.2 K (пар, $T > T_c$). Непрерывные линии – модели капиллярно-волновых структур; штриховые линии – модели не капиллярно-волновых структур

- число фотонов рассеянных объемом образца и отраженных (зеркально и диффузно) поверхностью в области засветки площадью $A_0 \approx 30 \text{ мм}^2$ в центре межфазной границы в направлении β . I_0 – величина пропорциональная интенсивности падающего луча, которая контролировалась в эксперименте непосредственно перед вхождением луча в ячейку. $I_b(\beta)$ – число фотонов рассеянных в объеме *n*-гексадекана по пути к границе, методика определения которого подробно описана в [17]. Самый интенсивный пик в зависимости $I_n(\beta)$ соответствует зеркальному отражению $\beta = \alpha$, а пик в диффузном фоне при $\beta \rightarrow 0$ иллюстрирует явление возрастания интенсивности рассеяния при $\beta = \alpha_c$ [19]. При измерении $I_n(\beta)$ использовался коллимированный луч с угловой расходимостью в вертикальной плоскости $\Delta\alpha \approx 5 \cdot 10^{-5}$ рад, а $\Delta\beta \approx 3 \cdot 10^{-4}$ рад.

По данным для $R(q_z)$ и $I_n(\beta)$ нами получена информация о поперечной структуре межфазной границы, используя формализм борновского приближения искаженных волн [20]. В соответствии с модельным подходом, изложенным в работах [17, 18], интерпретация экспериментальных данных сводится к нахождению параметров функции структурного фактора границы $\Phi(q)$, которая, в свою очередь, задает-

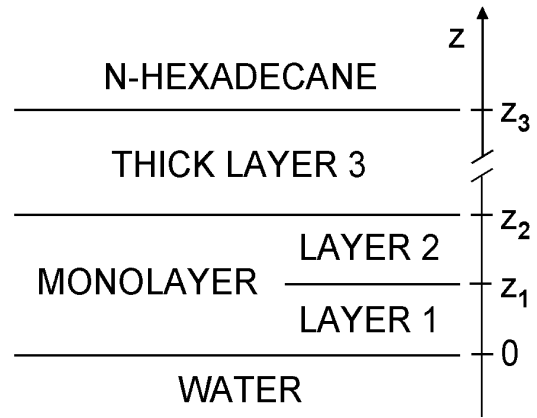


Рис. 4. Модель структуры адсорбционной пленки *n*-триакоктанола $C_{30}H_{62}O$ на границе *n*-гексадекан – вода

ся выбранной моделью распределения электронной плотности $\langle \rho(z) \rangle$ поперек межфазной границы. Модельные симметричные профили $\langle \rho(z) \rangle$ строятся с помощью функции ошибок $\text{erf}(x)$, которая используется в стандартной теории капиллярных волн [21].

Качественная модель строения адсорбционной пленки спирта- C_{30} на границе *n*-гексадекан – вода, изображенная на рис. 4, позволяет согласованно интерпретировать экспериментальные данные рефлектометрии и незеркального рассеяния, используя минимальное количество подгоночных параметров. Слои 1 и 2 описывают структуру монослоя Гиббса. Слой 1 формируется с участием полярных головных частей $-CH_2OH$ (длиной $\approx 2.4 \text{ \AA}$), а слой 2 образован гидрофобными углеводородными хвостами $-C_{29}H_{59}$ (длиной $\approx 38.3 \text{ \AA}$). С повышением температуры в окрестности T_c значительная доля адсорбированных в гиббсовском монослое молекул $C_{30}H_{62}O$ испаряется с межфазной границы, растворяясь в объеме углеводородного растворителя, и таким образом реализуется газовая фаза монослоя. Дополнительный толстый слой 3 необходим для качественного объяснения высокой интенсивности скользкого незеркального рассеяния, которое для всех фазовых состояний адсорбционной пленки превышает расчетную для капиллярно-волнового канала упругого рассеяния.

При $T > T_c$, в газовой фазе границы зависимости $R(q_z)$ и $I_n(\beta)$ достаточно хорошо описываются однопараметрической моделью со структурным фактором:

$$\Phi(q)_V = e^{-\sigma^2 q^2/2}. \quad (1)$$

Минимальная величина квадрата параметра σ^2 , определяющего ширину границы раздела, огра-

ничивается значением квадрата "капиллярной ширины"

$$\sigma_0^2 = \frac{k_B T}{2\pi\gamma(T)} \ln \left(\frac{Q_{max}}{Q_{min}} \right), \quad (2)$$

которая, в свою очередь, задаётся коротковолновым пределом в спектре капиллярных волн $Q_{max} = 2\pi/a$ ($a \approx 10 \text{ \AA}$ – по порядку величины межмолекулярное расстояние) и $Q_{min} = q_z^{max} \Delta\beta/2$ (q_z^{max} – максимальное значение q_z в эксперименте) [22, 23, 24, 25, 26].

Рассчитанная по (1) зависимость $R(q_z)$ при $T > T_c$ с подгоночным значением $\sigma = 3.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$ представлена на рис. 2 непрерывной линией 3. В пределах погрешности σ совпадает с $\sigma_0 = 3.59 \pm 0.04 \text{ \AA}$ для этого измерения. С одной стороны, этот расчет фактически без свободных параметров описывает зависимость $R(q_z)$. С другой стороны, при $T > T_c$ наблюдаемая интенсивность диффузного рассеяния заметно выше, чем расчетная по (1) и (2) (непрерывная линия 3 на рис. 3). Для описания $I_n(\beta)$ с помощью (1) подгоночное значение эффективной ширины достигает $\sigma \approx 6.5 \text{ \AA}$ (штриховая линия 3 на рис. 3) при том, что расчет по (2) дает $\sigma_0 \approx 4.3 \text{ \AA}$ с учетом разницы в $\Delta\beta$ и q_z^{max} при измерениях I_n и R . Это свидетельствует о наличии у границы внутренней структуры шириной более $\sqrt{\sigma^2 - \sigma_0^2} \sim 5 \text{ \AA}$, имеющей не капиллярно-волновую природу [27].

При $T < T_c$ коэффициент отражения $R(q_z)$ в жидкой фазе монослая Гиббса достаточно хорошо описывается качественной двухслойной моделью структурного фактора (непрерывные линии 1 и 2 на рис. 2):

$$\Phi(q)_L = \frac{e^{-\sigma^2 q^2/2}}{\Delta\rho} \sum_{j=0}^2 (\rho_{j+1} - \rho_j) e^{-iq_z z_j}, \quad (3)$$

где $z_0 = 0$, $\rho_0 = \rho_w$, а $\rho_3 = \rho_h$. Электронные концентрации $\rho_1/\rho_w = 1.10 \pm 0.03$ и $\rho_2/\rho_w = 0.90 \pm 0.03$ с координатами границ слоев $z_1 = 10 \pm 2 \text{ \AA}$, $z_2 \approx 27 \text{ \AA}$. Полная толщина монослая Гиббса $z_2 - z_0 = 27 \pm 2 \text{ \AA}$. Для кривой 2 расчетное значение $\sigma_0 = 3.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$ ($\sigma_0 = 4.1 \pm 0.1 \text{ \AA}$ для кривой 3) в пределах погрешности эксперимента совпадает с подгоночными $\sigma = 3.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$ ($\sigma = 4.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$ для кривой 3).

В области $T_c > T > T^* \approx 296 \text{ K}$ наблюдаемая интенсивность рассеяния $I_n(\beta)$ незначительно превышает расчетную (непрерывная линия 2 на рис. 4) и может быть описана выражением (3) с эффективной шириной $\sigma \approx 5.9 \text{ \AA}$ (штриховая линия 2 на рис. 3), то есть большей, чем определенной по (2) $\sigma_0 \approx 4.3 \text{ \AA}$. Наконец, при $T < T^*$ интенсивность $I_n(\beta)$ значительно возрастает (см. кривую 1 на рис. 3). Если эти дан-

ные описывать с помощью (3), то подгонка ширины дает $\sigma \approx 30 \text{ \AA}$ в то время, как $\sigma_0 \approx 5.4 \text{ \AA}$.

В экспериментах рассеяния область углов наблюдения диффузного фона ограничена $\beta < 0.006 \text{ рад}$ или $q_z < q_z^* \sim 0.07 \text{ \AA}^{-1}$, в то время как максимальное значение q_z^{max} задействованное в эксперименте рефлектометрии $q_z^{max} \approx 0.4 \text{ \AA}^{-1}$. С одной стороны, данные рефлектометрии достаточно хорошо описываются параметром σ_0 , рассчитанным по (2). С другой стороны, эффективная шероховатость поверхности по данным диффузного рассеяния составляет $> 6 \text{ \AA}$, что естественно связать с наличием некоторой протяженной приповерхностной структуры (слой 3 на рис. 4) толщиной большей, чем $2\pi/q_z^* \approx 100 \text{ \AA}$. Тогда качественно объяснить высокую интенсивность скользящего рассеяния при $T < T^* \approx 296 \text{ K}$ можно в рамках трехслойной модели (многослойная адсорбция) [17]:

$$\Phi(q)_L^* + \frac{\delta\rho e^{-\sigma_3^2 q_z^2/2}}{\Delta\rho} e^{-iq_z z_3}. \quad (4)$$

Второй член в (4) описывает третий слой толщиной $z_3 - z_2$ и плотностью $\rho_h + \delta\rho$. Параметр σ_3 учитывает не капиллярно-волновую структуру границы слоя 3 с объемом растворителя. $\Phi(q)_L^*$ определено выражением (3) при замене $\rho_3 = \rho_h + \delta\rho$.

Расчет $I_n(\beta)$ с помощью (4) показан на рис. 3 штриховой линией для кривой 1. Оценочная толщина толстого слоя $z_3 - z_2 \approx 200 \text{ \AA}$, параметр $\delta\rho/\rho_w \approx 0.02 \div 0.09$, а ширина $\sigma_3 \approx 20 \div 40 \text{ \AA}$. Плотность $\rho_h + \delta\rho$ соответствует электронной концентрации в высокомолекулярной алкановой жидкости [28]. Экспериментально наблюдаемое уширение центрального пика на кривой 1, возможно, связано с малоугловым рассеянием на мицеллах в объеме н-гексадекана, которое не учитывалось при расчетах $I_n(\beta)$.

Модельные профили электронной концентрации $\langle\rho(z)\rangle$ для мезофаз адсорбционной пленки спирта-С₃₀, нормированные на ρ_w показаны на рис. 5. При $T > T_c$ в адсорбционной пленке реализуется газовая фаза монослая Гиббса, характеризующаяся одним параметром – шириной границы $\sigma \approx 3.4 \text{ \AA}$ (структура-3). В интервале $T^* < T < T_c$ реализуется структура-2 – жидкий монослой Гиббса толщиной $(27 \pm 2) \text{ \AA}$. Наблюдаемая интенсивность незеркального рассеяния в этих фазовых состояниях адсорбционной пленки превышает расчетную для капиллярно-волнового канала упругого рассеяния и свидетельствует о присутствии в приповерхностной структуре слабо контрастного слоя 3 толщиной $\sim 100 \text{ \AA}$. Структура-1 при $T < T^*$ отличается от структуры-2 наличием плотного $\rho_3 \approx 0.9\rho_w$ и толстого $\sim 200 \text{ \AA}$

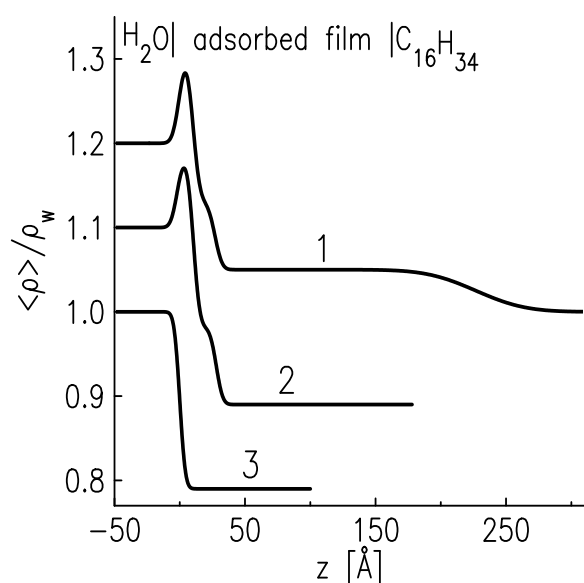


Рис. 5. Модельные профили электронной концентрации $\langle \rho(z) \rangle$ адсорбционной пленки спирта-С₃₀, нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$: 1 – модель с протяженным слоем (4) при $T < T^*$, $\sigma = 4.3 \text{ \AA}$ и $\sigma_3 = 30 \text{ \AA}$; 2 – модель жидкого монослоя Гиббса (3) при $T^* < T < T_c$, $\sigma = 3.8 \text{ \AA}$; 3 – модель (1) газовой фазы при $T > T_c$, $\sigma = 3.4 \text{ \AA}$. Для удобства сравнения профиль 2 сдвинут вдоль оси ординат на +0.1, а профиль 1 на +0.2. Положение границы между полярной областью молекул н-триактанола и водой выбрано при $z=0$

слоя 3. Это структурное изменение можно назвать многослойной адсорбцией.

Участие агрегатов н-триактанола – мицелл в организации структуры адсорбционной пленки, по нашему мнению, может объяснить неожиданно высокий фон диффузного рассеяния во всех фазовых состояниях границы н-гексадекан – вода, который невозможно описать рассеянием на тепловых флуктуациях межфазной границы. Характерный диаметр сферической мицеллы примерно равен двум длинам молекулы спирта-С₃₀, то есть $\approx 80 \text{ \AA}$ ($\sim 2\pi/q_z^*$). Неполное заполнение ими приповерхностного слоя 3 толщиной $\sim 200 \text{ \AA}$ вполне может создать наблюдаемую нечеткость или большую ширину $\sigma_3 \approx 30 \text{ \AA}$ границы адсорбционной пленки с объемом.

Отметим, что описанные структуры нейтральных поверхностных мезофаз спирта-С₃₀ на границе н-гексадекан – вода заметно отличаются от структур как твердой фазы его монослоя Ленгмюра на поверхности воды, так и от параметров его мезофаз на границе н-гексан – вода [29]. Например, наблюдаемая толщина монослоя Гиббса н-триактанола на

границе н-гексадекан – вода $27 \pm 2 \text{ \AA}$ (площадь на молекулу $A = 29 \pm 3 \text{ \AA}^2$) заметно меньше, чем $36 \pm 2 \text{ \AA}$ ($A = 24 \pm 1 \text{ \AA}^2$) на границе н-гексан – вода.

В заключение, анализ данных рассеяния показывает, что с понижением температуры T за двумерным переходом конденсации спирта-С₃₀ в жидкий монослой Гиббса в T_c на межфазной границе следует в T^* переход к его многослойной адсорбции, которая, по нашему мнению, вызвана возрастанием концентрации мицелл в приповерхностном слое толщиной $100 \div 200 \text{ \AA}$. Ранее уже сообщалось о наблюдении подобных переходов в двухкомпонентных адсорбционных пленках фтор-алканолов и в однокомпонентных пленках спирта-С₃₀ и кислоты-С₃₀ на границе н-гексан – вода [9, 30, 31].

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.

Список литературы

1. N. Matubayasi, K. Motomura, M. Aratono, R. Matuura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 2800 (1978).
2. M. Lin, J. L. Ferpo, P. Mansaura, J. F. Baret, J. Chem. Phys. 71, 2202 (1979).
3. Y. Hayami, A. Uemura, M. Ikeda, M. Aratono, K. Motomura, J. Colloid Interface Sci. 172, 142 (1995).
4. T. Takiue, T. Matsuo, N. Ikeda, K. Motomura, M. Aratono, J. Phys. Chem. B 102, 4906 (1998).
5. Z. Zhang, D. M. Mitrinovic, S. M. Williams, Z. Huang and M. L. Schlossman, J. Chem. Phys. 110, 7421 (1999).
6. M. L. Schlossman, M. Li, D. M. Mitrinovic, A. M. Tikhonov, High Performance Polymers 12, 551 (2000).
7. P. S. Venkatesh, T. Takiue, G. Guangming, A. M. Tikhonov, N. Ikeda, M. Aratono, M. L. Schlossman, J. Dispers. Sci. Technol. 27, 715 (2006).
8. T. Takiue, A. Yanata, N. Ikeda, K. Motomura, M. Aratono, J. Phys. Chem. 100, 13743, (1996).
9. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ 104, 318 (2016).
10. A. M. Tikhonov, M. L. Schlossman, J. Phys.: Condens. Matter 19, 375101 (2007).
11. J. W. Gibbs, *Collected Works, Vol. 1*, Dover, New York, 1961.
12. R. S. Hansen, J. Phys. Chem. 66, 410 (1962).
13. K. Motomura, N. Matubayasi, M. Aratono, R. Matuura, J. Colloid Interface Sci. 64, 356 (1978).
14. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1976.

15. M. L. Schlossman, D. Synal, Y. Guan, M. Meron, G. Shea-McCarthy, Z. Huang, A. Acero, S. M. Williams, S. A. Rice, P. J. Viccaro, *Rev. Sci. Instrum.* 68, 4372 (1997).
16. A. Goebel, K. Lunkenheimer, *Langmuir* 13, 369 (1997).
17. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ 102, 620 (2015).
18. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ 105, 737 (2017).
19. Y. Yoneda, *Phys. Rev.* 131, 2010 (1963).
20. S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, *Phys. Rev. B* 38, 2297 (1988).
21. F. P. Buff, R. A. Lovett, F. H. Stillinger, *Phys. Rev. Lett.* 15, 621 (1965).
22. A. Braslau, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, J. Als-Nielsen, J. Bohr, *Phys. Rev. Lett.* 54, 114 (1985).
23. D. K. Schwartz, M. L. Schlossman, E. H. Kawamoto, G. J. Kellogg, P. S. Pershan, B. M. Ocko, *Phys. Rev. A* 41, 5687 (1990).
24. A. M. Tikhonov, *J. Phys. Chem. B* 110, 2746 (2006).
25. A. M. Tikhonov, *J. Chem. Phys.* 124, 164704 (2006).
26. A. M. Tikhonov, *J. Phys. Chem. C* 111, 930 (2007).
27. D. M. Mitrinovic, A. M. Tikhonov, M. Li, Z. Huang, and M. L. Schlossman, *Phys. Rev. Lett.* 85, 582 (2000).
28. D. M. Small, *The Physical Chemistry of Lipids*, Plenum Press, New York, 1986.
29. A. M. Tikhonov, M. L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B* 107, 3344 (2003).
30. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ 106, 561 (2017).
31. T. Takiue, T. Tottori, K. Tatsuta, H. Matsubara, H. Tanida, K. Nitta, T. Uruga, M. Aratono, *J. Phys. Chem. B* 116, 13739 (2012).