

## Диффузное рентгеновское рассеяние в окрестности двумерного перехода жидкость–пар на границе *n*-гексан–вода

А. М. Тихонов<sup>1)</sup>

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

Поступила в редакцию 4 октября 2017 г.

Методом рентгеновского диффузного рассеяния с использованием синхротронного излучения исследована молекулярная структура нейтральных мезофаз *n*-триаоктанола на межфазной границе *n*-гексан–вода. Согласно экспериментальным данным, с понижением температуры ниже перехода из газовой фазы в жидкий гиббсовский монослой следует переход к многослойной адсорбции алканола.

DOI: 10.7868/S0370274X17210056

На границе масло–вода адсорбционную пленку амфифильного вещества можно рассматривать как двумерную термодинамическую систему, в которой возможны фазовые переходы между поверхностными мезофазами [1–5]. Примером такой системы с параметрами  $(p, T, c)$ , где  $p$  – давление,  $T$  – температура и  $c$  – концентрация поверхностно активного вещества в объеме, является растворимая пленка высокомолекулярного *n*-алканола на границе *n*-алкан–вода [6–8]. При давлении  $p = 1$  атм и  $c = \text{const}$  в ней наблюдается обратимый термотропный фазовый переход двумерная жидкость–пар [9, 10]. В данной работе изучена температурная зависимость интенсивности диффузного (незеркального) рассеяния фотонов с энергией 15 кэВ на границе *n*-гексан–вода с пленкой *n*-триаоктанола (спирт- $C_{30}$ ), в которой происходит такой переход [11]. Анализ данных рассеяния в рамках теории капиллярных волн показывает, что с понижением температуры за двумерным переходом конденсации в  $T_c$  триаоктанола в жидкий монослой следует в  $T^*$  переход к многослойной адсорбции. Нами предлагается модель строения границы, которая позволяет связать новые данные диффузного рассеяния с опубликованными ранее и дополненными данными рефлектометрии.

В настоящей работе исследованы системы с объемной концентрацией спирта- $C_{30}$  в *n*-гексане  $c \approx 0.7$  ммоль/кг. Образцы макроскопически плоской межфазной границы предельный углеводород – вода приготавливали и изучали в герметичной ячейке из нержавеющей стали с рентгенопрозрачными окнами из полиэстера и с геометрически размерами поверхности раздела  $75 \times 150$  мм в соответствии с методикой, описанной в рабо-

тах [12, 13]. Температуру ячейки контролировали с помощью самодельного двухступенчатого термостата.

Спирт- $C_{30}$  или  $C_{30}H_{62}O$  дважды очищали путем перекристаллизации при комнатной температуре из перенасыщенного раствора в *n*-гексане, который приготавливали путем растворения *n*-триаоктанола в последнем при температуре  $T \approx 333$  К [14]. Предельный углеводород  $C_6H_{14}$  (температура плавления  $\approx 178$  К, температура кипения  $\approx 342$  К и плотность  $\approx 0.65$  г/см<sup>3</sup> при 298 К) предварительно подвергался очистке путем многократной фильтрации в хроматографической колонке [15]. В качестве нижней объемной фазы, в которой  $C_{30}H_{62}O$  практически не растворяется, использована деионизированная вода (Barnstead, NanoPureUV). Для предотвращения образования газовых пузырьков на межфазной границе образец подвергали “отжигу”: температура жидкостей в ячейке доводилась до  $T \cong 330$  К, а затем опускалась ниже  $T_c$ .

Согласно работам [11, 16] при давлении  $p = 1$  атм и  $c \approx 0.7$  ммоль/кг переход жидкость–пар в нейтральной адсорбционной пленке  $C_{30}H_{62}O$  на границе *n*-гексан–вода происходят при  $T_c \approx 301$  К. Соответствующая температурная зависимость межфазного натяжения  $\gamma(T)$  для этой системы показана кружками на рис. 1. Изменение в наклоне  $\gamma(T)$  связано с изменением поверхностной энтальпии при переходе  $\Delta H = -T_c \Delta(\partial\gamma/\partial T)_{p,c} = 1.3 \pm 0.1$  Дж/м<sup>2</sup>. С повышением температуры в окрестности  $T_c$  значительная доля адсорбированных молекул спирта- $C_{30}$  покидает межфазную границу и растворяется в объеме углеводородного растворителя. При этом поверхностная концентрация молекул спирта уменьшается более чем на порядок величины и реализуется газовая мезофаза амфифила.

<sup>1)</sup>e-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru

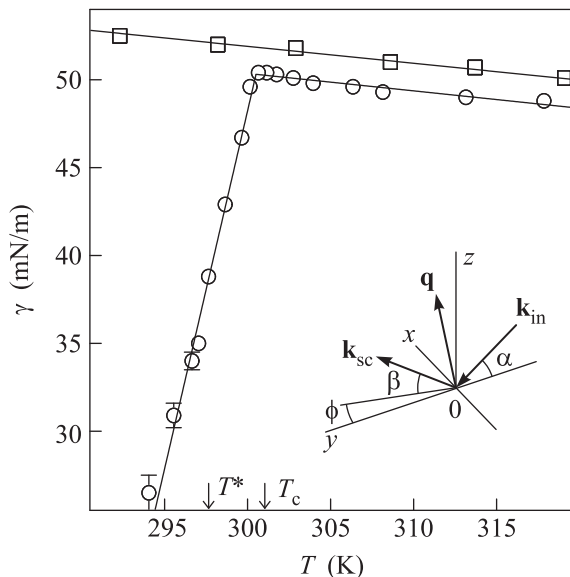


Рис. 1. Температурные зависимости поверхностного натяжения  $\gamma(T)$  для чистой границы н-гексан-вода (квадраты) и с адсорбированным слоем н-триакоктанола (кружки). При фазовом переходе жидкость-пар в адсорбционной пленке  $C_{30}H_{62}O$  в  $T_c \approx 301$  K наблюдается резкое изменение в наклоне  $\gamma(T)$ . В  $T^* \approx 298$  K происходит переход к многослойной адсорбции. Вставка: кинематика рассеяния на границе н-гексан-вода. Плоскость  $xy$  совпадает с границей, ось  $Ox$  перпендикулярна к направлению пучка и ось  $Oz$  направлена по нормали к поверхности противоположно силе тяжести

Качественная модель строения границ на рис. 2 позволяет согласовать между собой данные рефлектометрии, опубликованные ранее, и новые данные рассеяния для этой системы. Она находится в согласии со строением линейной цепной молекулы  $C_{30}H_{62}O$  длиной  $\approx 41 \text{ \AA}$  ( $\approx 1.5 \text{ \AA}(-CH_3) + 29 \times 1.27 \text{ \AA}(C-C) + 2.4 \text{ \AA}(-CH_2OH)$ ). В работе [11] показано, что данные рефлектометрии для конденсированной мезофазы триакоктанола (жидкий монослой Гиббса) можно объяснить структурой из трех слоев. Образование слоя 1 происходит с участием полярных головных частей  $-CH_2OH$ , а слои 2 и 3 формируются гидрофобными углеводородными хвостами  $-C_{29}H_{59}$ . Далее показано, что дополнительный толстый слой 4 необходим для объяснения увеличения интенсивности диффузного рассеяния на адсорбционной пленке при понижении температуры.

Измерения коэффициента отражения  $R$  и интенсивности поверхностного диффузного рентгеновского рассеяния  $I_n$  на границе н-гексан-вода проведены с использованием синхротронного излучения на

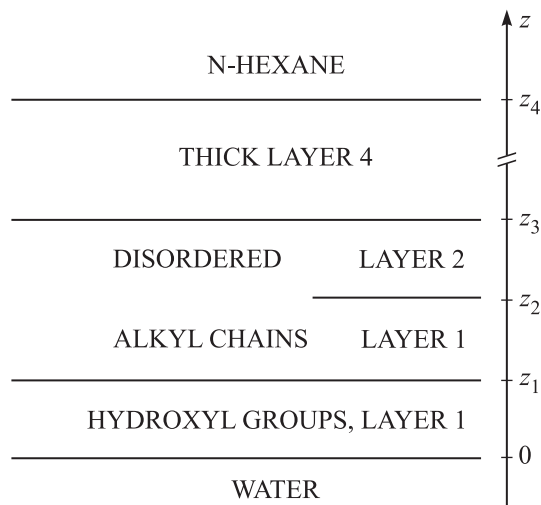


Рис. 2. Модель адсорбционной пленки н-триакоктанола  $C_{30}H_{62}O$  на границе н-гексан-вода

станции X19C синхротрона NSLS [17]. В экспериментах интенсивность  $I_0$  монохроматического луча фотонов с длиной волны  $\lambda = 0.825 \pm 0.002 \text{ \AA}$  составляла  $\sim 10^{10}$  ф/с. Недавно этим методом были изучены термотропные переходы в протонированных и ионизованных адсорбционных пленках триакоктановой кислоты на границе н-гексан-вода [18, 19].

Пусть  $\mathbf{k}_{in}$ ,  $\mathbf{k}_{sc}$  – волновые вектора с амплитудой  $k_0 = 2\pi/\lambda$  падающего и рассеянного лучей, соответственно. В системе 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. В эксперименте, в плоскости  $yz$  угол скольжения  $\alpha \ll 1$  и угол рассеяния  $\beta \ll 1$ , а угол в азимутальной плоскости  $xy$  между направлением падающего луча и направлением рассеяния  $\phi \approx 0$  (см. вставку на рис. 1). В этой системе координат компоненты вектора рассеяния  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{sc}$  в плоскости границы  $xy$ ,  $q_x \approx k_0\phi$  и  $q_y \approx k_0(\alpha^2 - \beta^2)/2$ , а нормальная составляющая вдоль  $Oz - q_z \approx k_0(\alpha + \beta)$ .

Значение угла полного внешнего отражения  $\alpha_c = \lambda\sqrt{r_e\Delta\rho/\pi} \approx 8 \cdot 10^{-4}$  рад (где  $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$  – классический радиус электрона) для границы н-гексан-вода определяется разницей  $\Delta\rho = \rho_w - \rho_n$  в объемных электронных концентрациях в углеводородном растворителе  $\rho_n \approx 0.22 e^-/\text{\AA}^3$  и в воде  $\rho_w \approx 0.33 e^-/\text{\AA}^3$ .

На рис. 3 показаны зависимость  $R(q_z)$  при различных температурах выше и ниже фазового перехода на границе н-гексан-вода. При  $q_z < q_c = (4\pi/\lambda)\alpha_c \approx 0.012 \text{ \AA}^{-1}$  падающий луч испытыва-

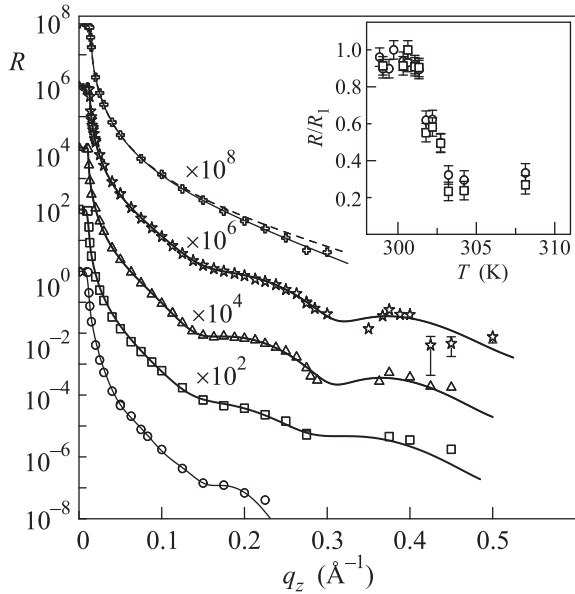


Рис. 3. Коэффициент отражения  $R$  как функция  $q_z$  и температуры для границы н-гексан–вода: кружки – 294.8 К; квадраты – 297.2 К; треугольники – 297.3 К; звезды – 297.7 К; кресты – 318.2 К. Линии соответствуют моделям абсорбированного слоя, описанных в тексте. Вставка: температурная зависимость нормированного коэффициента отражения  $R/R_1$  при  $q_z = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  (кружки) и  $q_z = 0.225 \text{ \AA}^{-1}$  (квадраты).  $R_1$  – коэффициент отражения при  $T \approx 300.0 \text{ К}$

ет полное внешнее отражение  $R \approx 1$ . На вставке рис. 3 показана температурная зависимость нормированного коэффициента отражения  $R/R_1$ , измеренная в районе интерференционного максимума, при  $q_z = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  (кружки) и при  $q_z = 0.225 \text{ \AA}^{-1}$  (квадраты).  $R_1$  – коэффициент отражения при  $T \approx 300.0 \text{ К}$ . Представленные на рис. 3 данные демонстрируют, что с повышением температуры характер кривых отражения в интервале  $\Delta T \sim 2 \text{ К}$  в окрестности температуры  $T_c$  резко меняется.

На рис. 4 представлены данные для нормированной интенсивности поверхностного рассеяния  $I_n(\beta) \equiv (I(\beta) - I_b(\beta))/I_0$  (условие нормировки  $I_n(\alpha) \equiv 1$ ), полученные в температурном интервале от 295 К до 302 К:  $I(\beta)$  – 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  $\beta$ ,  $I_0$  – величина, пропорциональная интенсивности падающего луча, которая контролировалась в эксперименте непосредственно перед входением луча в ячейку,  $I_b(\beta)$  – число фотонов рассеянных в объеме н-гексана по пути к границе, методика определения которого подробно описана

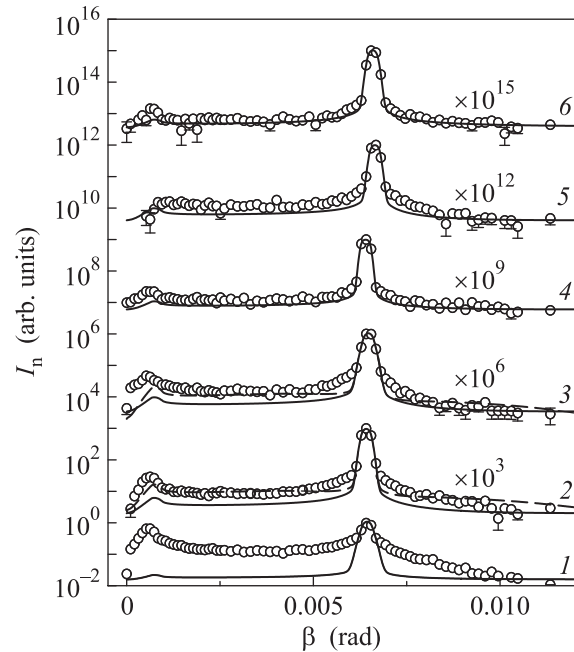


Рис. 4. Зависимость от температуры  $T$  интенсивности поверхностного рассеяния  $I_n$  при угле скольжения  $\alpha \approx 6.6 \cdot 10^{-3}$  рад на границе н-гексан–вода: 1–6 соответствуют  $T = 294.8, 297.2, 297.7, 300.3, 301.3, 301.8 \text{ К}$ . Непрерывные линии – модель с мономолекулярным слоем (6); штриховые линии – модель с протяженным слоем (8)

в [18]. На кривых самый интенсивный пик соответствует зеркальному отражению  $\beta = \alpha$ , а пик в диффузном фоне при  $\beta \rightarrow 0$  иллюстрирует явление возрастания интенсивности рассеяния при  $\beta = \alpha_c$  ( $\approx 0.05^\circ$ ) [19, 20].

Кривая 1 на рис. 4 соответствует жидкой мезофазе при низкой температуре, при которой пик поверхностного диффузного рассеяния при малых  $\beta$  достигает величины пика зеркального отражения. С повышением температуры до  $T^* \approx 298 \text{ К}$  происходит постепенное снижение интенсивности рассеяния  $I_{\text{diff}}$  до уровня  $\approx 2 \cdot 10^{-3}$  от величины пика отражения и далее практически не зависит от  $T$  (кривые 3–6).

По экспериментальным данным рефлектометрии и диффузного рассеяния возможно восстановление электронной плотности  $\langle \rho(z) \rangle$  структуры образца в направлении, перпендикулярном его поверхности, усредненное по площади  $A_0$ . В рамках формализма первого борновского приближения искаженных волн (“Distorted wave Born approximation”– DWBA) эта задача сводится к нахождению функции модельного структурного фактора  $\Phi(q)$  вида [21]:

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

Для объяснения данного эксперимента, оказалось достаточным использовать модель границы в виде слоисто-неоднородной структуры (см. рис. 2). Хотя, в общем случае, если имеются указания, например, что внутриплоскостные неоднородности поверхности меньше проекции пространственной длины когерентности падающего излучения на плоскость  $xy$  ( $\lambda^2/(\Delta\lambda\alpha) \sim 10^{-4} - 10^{-6}$  м), то интерпретация данных рассеяния возможна только в рамках сложных моделей пространственно-неоднородных структур [22–25].

Расчет интенсивности незеркального поверхностного рассеяния  $I_n(\beta)$  на тепловых флуктуациях (капиллярных волнах) межфазной границы проведен в соответствии с методикой, изложенной в работах [18, 19, 26, 27].

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

$$\Phi(q) = e^{-\sigma_0^2 q^2/2}. \quad (2)$$

Соответствующий (2) профиль электронной концентрации имеет вид

$$\langle \rho(z) \rangle = \frac{1}{2}(\rho_w + \rho_h) + \frac{1}{2}(\rho_w - \rho_h) \operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sigma_0 \sqrt{2}}\right). \quad (3)$$

Минимальная величина квадрата параметра  $\sigma_0^2$ , определяющего ширину границы раздела, ограничивается значением квадрата “капиллярной ширины”

$$\sigma_0^2 = \frac{k_B T}{2\pi\gamma(T)} \ln\left(\frac{Q_{\max}}{Q_{\min}}\right), \quad (4)$$

которая, в свою очередь, задается коротковолновым пределом в спектре капиллярных волн  $Q_{\max} = 2\pi/a$  ( $a \approx 10 \text{ \AA}$  – по порядку величины межмолекулярное расстояние) и  $Q_{\min} = q_z^{\max} \Delta\beta/2$  ( $\Delta\beta$  – угловое разрешение детектора, а  $q_z^{\max} \approx 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ ) [27, 30–34].

Вычисленные по (2) зависимости  $R(q_z)$  и  $I_n$  при  $T > T_c$  представлены на рис. 3 и 4 непрерывными линиями, которые в пределах статистической погрешности измерений описывают соответствующие экспериментальные данные (кресты на рис. 3 и кривая 6 на рис. 4). При этом подгоночное значение параметра  $\sigma_0 = 4.4 \pm 0.3 \text{ \AA}$  незначительно превышает измеренное ранее для чистой границы н-гексан–вода [35]. Штриховая линия для кривой 6 на рис. 3 вычислена без подгоночных параметров с помощью (2) с рассчитанным по (4) значением  $\sigma_0 = 3.45 \text{ \AA}$ .

Жидкая мономолекулярной мезофаза н-триакоктанола при  $T < T_c$  описывается качествен-

ной трехслойной моделью (см. рис. 2), предложенной в работе [11], со структурным фактором

$$\Phi(q)_m = \frac{e^{-\sigma_0^2 q^2/2}}{\Delta\rho} \sum_{j=0}^3 (\rho_{j+1} - \rho_j) e^{-iq_z z_j}, \quad (5)$$

где  $z_0 = 0$ ,  $\rho_0 = \rho_w$ , а  $\rho_4 = \rho_h$ . Для жидкой фазы электронные концентрации  $\rho_1 \approx 1.13\rho_w$ ,  $\rho_2 \approx 0.95\rho_w$  и  $\rho_3 \approx 0.79\rho_w$  с координатами границ слоев  $z_1 \approx 5 \text{ \AA}$ ,  $z_2 \approx 18 \text{ \AA}$  и  $z_3 \approx 36 \text{ \AA}$ . Полная толщина монослоя  $36 \pm 2 \text{ \AA}$ .

Соответствующий (5) модельный профиль электронной концентрации имеет вид

$$\langle \rho(z) \rangle_m = \frac{1}{2}(\rho_0 + \rho_4) + \frac{1}{2} \sum_{j=0}^3 (\rho_{j+1} - \rho_j) \operatorname{erf}\left(\frac{l_j}{\sigma_0 \sqrt{2}}\right), \quad (6)$$

где  $l_j = z + z_j$ .

Расчетные значения  $\sigma_0$  лежат в интервале от  $3 \text{ \AA}$  до  $6 \text{ \AA}$  и в пределах погрешностей совпадают с подгоночными значениями.

Вычисления  $R(q_z)$  и интенсивности  $I_n$  с помощью (5) представлены на рис. 3 и 4 непрерывными линиями, которые достаточно хорошо описывают экспериментальные данные вблизи  $T_c$  (кривые 4, 5 на рис. 4). Однако при  $T < T^* \approx 298 \text{ K}$  наблюдаемая интенсивность рассеяния более чем в пять раз превышает расчетную.

Качественно объяснить это увеличение интенсивности рассеяния можно в рамках четырехслойной модели (многослойная адсорбция) и структурным фактором [18]:

$$\Phi(q)_m = \Phi(q)_m^* + \frac{\delta\rho e^{-\sigma^2 q_z^2/2}}{\Delta\rho} e^{-iq_z z_4}. \quad (7)$$

Второй член описывает адсорбированный четвертый слой толщиной  $z_4 - z_3$  и плотностью  $\rho_h + \delta\rho$ . Параметр  $\sigma$  – собственная ширина границы между этим слоем и объемом н-гексана.  $\Phi(q)_m^*$  задается выражением (5) при замене  $\rho_4 = \rho_h + \delta\rho$ . С возрастанием  $T \rightarrow T^*$  избыточная поверхностная концентрация  $\delta\rho(z_4 - z_3) \rightarrow 0$ . Выражению (7) соответствует распределение

$$\langle \rho(z) \rangle = \langle \rho(z) \rangle_m + \delta\rho \operatorname{erf}\left(\frac{z + z_4}{\sigma_0 \sqrt{2}}\right). \quad (8)$$

Анализ данных для незеркального рассеяния и  $R(q_z)$  с помощью (7) показан на рис. 4 штриховыми линиями для кривых 2, 3. Оценочная толщина толстого слоя  $z_4 - z_3 \approx 80 \text{ \AA}$ , параметр  $\delta\rho \approx 0.03\rho_w$ , а ширина  $\sigma \approx 30 \text{ \AA}$ . При этом происходит несущественная (в пределах погрешности) коррекция параметров жидкого монослоя, так как вклад второго члена

в (7) быстро спадает с возрастанием  $q_z$  и становится пренебрежимо мал при  $q_z > 0.075 \text{ \AA}^{-1}$ . Электронная концентрация четвертого слоя  $\rho_h + \delta\rho \approx 0.72\rho_w$  соответствует концентрации в высокомолекулярной алкановой жидкости [36].

Низкотемпературный предел измерения поверхностного рассеяния ограничен областью  $\gamma > 25 \text{ мН/м}$ . При меньших  $\gamma$  на межфазной границе н-гексан–вода наблюдается выпадение агрегатов н-триакоктанола с линейными размерами  $< 1 \text{ мм}$ . Естественно связать это с пресыщением раствора спирта- $C_{30}$  в н-гексане при понижении температуры, которое также сопровождается утолщением и уплотнением слоя 4. В этом случае корректно разделить интенсивности поверхностного рассеяния от рассеяния в объеме затруднительно. Это делает модельное описание данных, полученных при  $T = 294.8 \text{ К}$  на рис. 3 (кружки) и рис. 4 (кривая 1), плохо обусловленной задачей.

Таким образом, при  $T > T_c$  на межфазной границе реализуется газовая мезофаза монослоя. Она характеризуется одним параметром  $\sigma_0 = 4.4 \pm 0.3 \text{ \AA}$  (структура-I) и незначительно отличается от структуры чистой границы н-гексан–вода [12, 35]. В интервале  $T^* < T < T_c$  структура-II описывается трехслойной моделью монослоя толщиной  $(36 \pm 2) \text{ \AA}$ , а при  $T < T^*$  структура-III границы описывается четырехслойной моделью и состоит из монослоя н-триакоктанола и слоя высокомолекулярной алкановой жидкости толщиной  $\sim 100 \text{ \AA}$ . Предложенная нами модель структуры границы в области  $T < T^*$  позволяет согласованно описать данные эксперимента. Модельные профили электронной концентрации  $\langle \rho(z) \rangle$  для мезофаз адсорбционной пленки спирта- $C_{30}$ , нормированные на  $\rho_w$  показаны на рис. 5.

Заметим, что в переходной области при  $T \approx T_c$  (кривая 5 на рис. 4) интенсивность фона диффузного рассеяния на границе н-гексан–вода превышает расчетные значения  $I_n(\beta)$  на  $\sim 100\%$  как для однородного монослоя, так и для чистой границы. Данное наблюдение, по-видимому, можно связать с явлением дробления поверхности на домены низко- и высокотемпературной фаз. Обе фазы стремятся к перемешиванию, так как образование одномерных межфазных границ приводит к значительному понижению энергии [37]. Это формально накладывает запрет на существование фазового перехода первого рода в этой системе [38, 39]. Структура поверхности определяется конкуренцией дальнедействующего электростатического расталкивания и короткодействующих взаимодействий ван-дер-Вальсовской природы [40]. Оптические наблюдения свидетельствуют

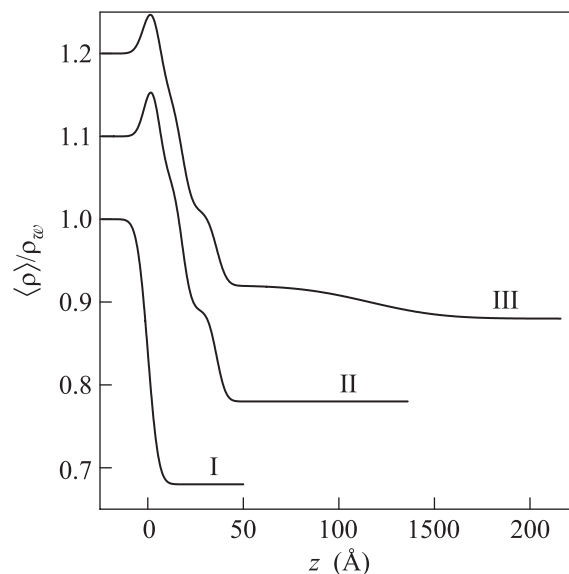


Рис. 5. Модельные профили электронной концентрации  $\langle \rho(z) \rangle$  адсорбционной пленки спирта- $C_{30}$ , нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^- / \text{\AA}^3$ : I – модель газовой фазы при  $T > T_c$  и  $\sigma_0 = 4.4 \text{ \AA}$ ; II – трехслойная модель монослоя при  $T^* < T < T_c$  и  $\sigma_0 = 3.8 \text{ \AA}$ ; III – четырехслойная модель с жидким монослоем при  $T < T^*$ ,  $\sigma_0 = 4.2 \text{ \AA}$  и  $\sigma = 30 \text{ \AA}$ . Для удобства сравнения профиль II сдвинут вдоль оси ординат на +0.1, а III на +0.2. Положение границы между полярной областью молекул н-триакоктанола и водой выбрано при  $z = 0$

о существовании равновесной пространственно неоднородной структуры поверхности в окрестности  $T_c$  на границе н-гексан–вода [25, 41, 42]. Именно малоугловое скользкое рассеяние на неоднородностях межфазной границы может давать дополнительный вклад в уровень диффузного фона в окрестности  $\Delta T$  температуры перехода, но для его количественного описания необходима модель пространственной структуры, построение которой выходит за рамки этой работы [43].

В заключение, по данным диффузного рассеяния и рефлектометрии с использованием синхротронного излучения нами исследована молекулярная структура нейтрального адсорбированного слоя н-триакоктанола на межфазной границе н-гексан–вода в различных его фазовых состояниях. Расчет интенсивности рассеяния для модельных структур, предложенных в [11, 16], без подгоночных параметров удовлетворительно описывает экспериментальные данные в окрестности  $T_c$ . Основной и достаточно неожиданный результат анализа данных, состоит в том, что с понижением температуры ниже температуры перехода жидкость–пар в  $T_c$  в адсорбцион-

ной пленке в  $T^*$  происходит переход к многослойной адсорбции. Ранее уже сообщалось о наблюдении подобного перехода в протонированном слое триактановой кислоты выше температуры его плавления при том, что у этих систем сильно отличаются зависимости  $\gamma(T)$  в окрестности  $T^*$  [18].

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 Стоуни Брук.

1. J. W. Gibbs, *Collected Works*, Dover, N.Y. (1961), vol. 1, p. 219.
2. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd ed.; John Wiley & Sons, N.Y. (1976).
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Курс теоретической физики т. V, Статистическая физика Ч. I*, Наука, Физматлит, М. (1995).
4. R. S. Hansen, *J. Phys. Chem.* **66**, 410 (1962).
5. K. Motomura, *J. Colloid Interface Sci.* **64**, 348 (1978).
6. K. Motomura, N. Matubayasi, M. Aratono, and R. Matuura, *J. Colloid Interface Sci.* **64**, 356 (1978).
7. M. Lin, J. L. Ferpo, P. Mansaura, and J. F. Baret, *J. Chem. Phys.* **71**, 2202 (1979).
8. M. Aratono, T. Takiue, N. Ikeda, A. Nakamura, and K. Motomura, *J. Phys. Chem.* **97**, 5141 (1993).
9. T. Takiue, T. Matsuo, N. Ikeda, K. Motomura, and M. Aratono, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4906 (1998).
10. A. M. Tikhonov and M. L. Schlossman, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 375101 (2007).
11. A. M. Tikhonov and M. L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B* **107**, 3344 (2003).
12. D. M. Mitrinovic, Z. J. Zhang, S. M. Williams, Z. Q. Huang, and M. L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B* **103**, 1779 (1999).
13. A. M. Tikhonov, *J. Chem. Phys.* **124**, 164704 (2006).
14. T. Takiue, A. Yanata, N. Ikeda, K. Motomura, and M. Aratono, *J. Phys. Chem.* **100**, 13743, (1996).
15. A. Goebel and K. Lunkenheimer, *Langmuir* **13**, 369 (1997).
16. A. M. Tikhonov, S. V. Pingali, and M. L. Schlossman, *J. Chem. Phys.* **120**, 11822 (2004).
17. 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).
18. А. М. Тихонов, *Письма в ЖЭТФ* **104**, 318 (2016).
19. А. М. Тихонов, *Письма в ЖЭТФ* **105**, 737 (2017).
20. Y. Yoneda, *Phys. Rev.* **131**, 2010 (1963).
21. S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, *Phys. Rev. B* **38**, 2297 (1988).
22. B. K. Vainshtein, *Diffraction of X-rays by Chain Molecules*, Elsevier, Amsterdam (1966).
23. G. Vignaud, A. Gibaud, J. Wang, S. K. Sinha, J. Daillant, G. Grubel, and Y. Gallot, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, L125 (1997).
24. M. Li, D. J. Chaiko, A. M. Tikhonov, and M. L. Schlossman, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5934 (2001).
25. M. Li, A. M. Tikhonov, and M. L. Schlossman, *J. Europhys. Lett.* **58**, 80 (2002).
26. F. P. Buff, R. A. Lovett, and F. H. Stillinger, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 621 (1965).
27. 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).
28. 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).
29. D. M. Mitrinovic, S. M. Williams, and M. L. Schlossman, *Phys. Rev. E* **63**, 021601 (2001).
30. J. D. Weeks, *J. Chem. Phys.* **67**, 3106 (1977).
31. A. Braslau, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, J. Als-Nielsen, and J. Bohr, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 114 (1985).
32. M. Tolan, *X-ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*, Springer Tracts in Modern Physics 148, Springer (1999).
33. A. M. Tikhonov, *J. Phys. Chem. B* **110**, 2746 (2006).
34. A. M. Tikhonov, *J. Phys. Chem. C* **111**, 930 (2007).
35. D. M. Mitrinovic, A. M. Tikhonov, M. Li, Z. Huang, and M. L. Schlossman, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 582 (2000).
36. D. M. Small, *The Physical Chemistry of Lipids*, Plenum Press, N.Y. (1986).
37. В. И. Марченко, *Письма в ЖЭТФ* **33**, 397 (1981).
38. В. И. Марченко, *ЖЭТФ* **81**, 1142 (1981).
39. А. М. Тихонов, *ЖЭТФ* **137**, 1209 (2010).
40. H. M. McConnell, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **42**, 171 (1991).
41. S. Uredat and G. Findenegg, *Langmuir* **15**, 1108 (1999).
42. A. W. Schuman, T. S. Bsaiibes, and M. L. Schlossman, *Soft Matter* **10**, 7353 (2014).
43. A. M. Tikhonov, M. Li, and M. L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B* **105**, 8065 (2001).