

# Рентгеновское исследование термотропных мезофаз адсорбционной пленки *n*-триактанола на границе *n*-гексадекан–вода

А. М. Тихонов<sup>1)</sup>

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

Поступила в редакцию 23 октября 2017 г.

После переработки 1 ноября 2017 г.

Методом рефлектометрии и диффузного рассеяния синхротронного излучения с энергией фотонов 15 кэВ исследована молекулярная структура адсорбированного слоя *n*-триактанола на границе *n*-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 100–200 Å.

DOI: 10.7868/S0370274X17230102

В адсорбционной пленке на границе *n*-алкан–вода возможны разнообразные обратимые двумерные переходы между поверхностными мезофазами жирных спиртов и кислот (липидов) [1–7]. Например, в монослое Гиббса фтор-алканола 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 *n*-триактанола (спирт- $C_{30}$ ) на границе *n*-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  $\sim 3$  Å к монослою толщиной  $\approx 27$  Å и далее к структуре толщиной 100–200 Å. 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 [11–13]. Согласно работе [10] при  $p = 1$  атм и  $c \approx 0.6$  ммоль/кг переход жидкость–пар в адсорбционной пленке спирта- $C_{30}$  на границе *n*-гексадекан–вода наблюдается при  $T_c \approx 300$  К. Соответствующая температурная зави-

симость межфазного натяжения  $\gamma(T)$ , измеренная методом Вильгельми, показана точками на рис. 1 [10, 14]. Изменение в наклоне  $\gamma(T)$  связано с измене-

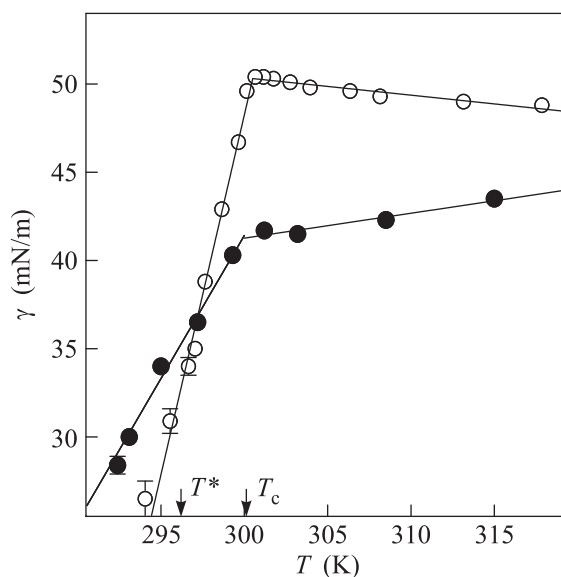


Рис. 1. Температурные зависимости межфазного натяжения  $\gamma(T)$  для границ *n*-гексан–вода (кружки) и *n*-гексадекан–вода (точки) с адсорбированным слоем *n*-триактанола [10]. Линии – подгонка прямолинейных участков  $\gamma(T)$  линейной функцией

нием поверхностной энтальпии при переходе  $\Delta H = -T_c \Delta(\partial\gamma/\partial T)_{p,c} = 0.42 \pm 0.04$  Дж/м<sup>2</sup>. В тоже время, переход в монослой спирта- $C_{30}$  на границе *n*-гексан–вода (кружки на рис. 1) характеризуется в три раза большим значением  $\Delta H = 1.3 \pm 0.1$  Дж/м<sup>2</sup>.

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

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 длиной волны фотонов  $\lambda = 0.825 \pm 0.002 \text{ \AA}$ , которая соответствует примерно утроенному значению критической энергии поворотного магнита X19 [15].

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, 16], 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  $\sim 100$  мл, а в качестве верхней – примерно 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  $\approx 291$  К, температура кипения  $\approx 560$  К и плотность  $\approx 0.77$  г/см<sup>3</sup> при 298 К) предварительно подвергся очистке путем многократной фильтрации в хроматографической колонке [17]. Спирт- $\text{C}_{30}$  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 ( $q_z \approx 0.007 \text{ \AA}^{-1}$ ) и наименьшем вертикальном размере луча  $\approx 10$  мкм продольный размер области засветки образца составляет  $\sim 30$  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  $\sim 120$  мм, а естественная расходимость пуч-

ка  $\sim 10^{-4}$  рад подавлена до значения  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  рад двумя входными щелями с зазором  $\sim 10$  мкм на расстоянии  $\sim 600$  мм. В области больших углов скольжения ( $q_z > 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ ) 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 (щель с вертикальным зазором 0.8 мм на расстоянии  $\approx 680$  мм от центра образца).

На рис. 2 показаны зависимость  $R(q_z)$  для разных фазовых состояний адсорбционной пленки

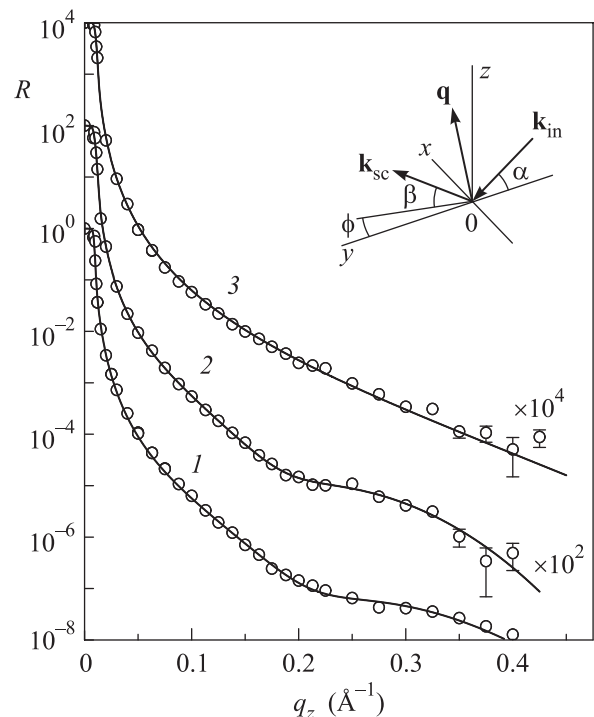


Рис. 2. Коэффициент отражения  $R$  как функция  $q_z$  для разных фазовых состояний адсорбционной пленки н-триактанола на границе н-гексадекан–вода: 1 – мультислой при 296.1 К ( $T < T^*$ ); 2 – жидкий монослой при 298.0 К ( $T^* < T < T_c$ ); 3 – пар при 321.0 К ( $T > T_c$ ). Непрерывные линии – модели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

н-триактанола. При  $q_z < q_c = (4\pi/\lambda)\alpha_c \approx 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  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  $\approx 0.04^\circ$  (где  $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$  – классический радиус электрона) для границы н-гексадекан–вода определяется разницей  $\Delta\rho = \rho_w - \rho_h$  в объемных электронных

концентрациях в углеводородном растворителе  $\rho_n \approx 0.27 e^-/\text{\AA}^3$  и в воде  $\rho_w \approx 0.33 e^-/\text{\AA}^3$ .

На рис. 3 изображены данные для нормированной интенсивности поверхностного незеркального рассе-

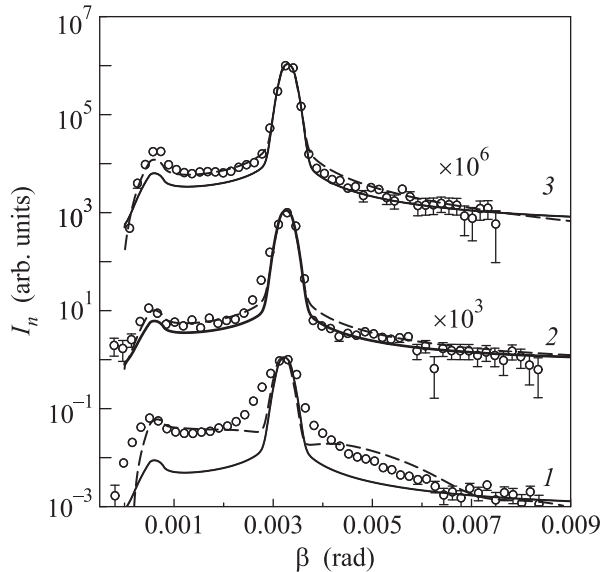


Рис. 3. Угловые зависимости интенсивности поверхностного рассеяния  $I_n$  при угле скольжения  $\alpha \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$  рад для разных фазовых состояний адсорбционной пленки н-триактанола на границе н-гексадекан–вода: 1 – 296.0 К (мультислой,  $T < T^*$ ); 2 – 298.0 К (жидкий монослой,  $T^*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

яния  $I_n(\beta) \equiv (I(\beta) - I_b(\beta))/I_0$  (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;  $I(\beta)$  – 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-гексадекана по пути к границе, методика определения которого подробно описана в [16]. 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 расходимо-

стью 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 [16, 18], интерпретация экспериментальных данных сводится к нахождению параметров функции структурного фактора границы  $\Phi(q)$ , которая, в свою очередь, задается выбранной моделью распределения электронной плотности  $\langle \rho(z) \rangle$  поперек межфазной границе. 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 н-гексадекан–вода, изображенная на рис. 4, позволяет согласованно

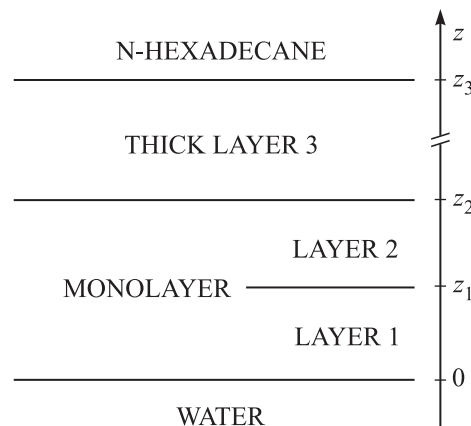


Рис. 4. Модель структуры адсорбционной пленки н-триактанола  $C_{30}H_{62}O$  на границе н-гексадекан–вода

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  $-\text{CH}_2\text{OH}$  (длиной  $\approx 2.4 \text{ \AA}$ ), а слой 2 образован гидрофобными углеводородными хвостами  $-\text{C}_{29}\text{H}_{59}$  (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 скользящего 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  $\sigma^2$ , определяющего ширину границы раздела, ограничивается значением квадрата “капиллярной ширины”

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

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  $Q_{\min} = q_z^{\max} \Delta\beta/2$  ( $q_z^{\max}$  – максимальное значение  $q_z$  в эксперименте) [22–26].

Расчитанная 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  $\sigma$  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 некапиллярно-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 1) 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 1).

В области  $T_c > T > T^* \approx 296 \text{ K}$  наблюдаемая интенсивность рассеяния  $I_n(\beta)$  незначительно превышает расчетную (непрерывная линия 2 на рис. 3) и может быть описана выражением (3) с эффективной шириной  $\sigma \approx 5.9 \text{ \AA}$  (штриховая линия 2 на рис. 3), т.е. 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 данные 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  $\beta < 0.006$  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 составляет примерно  $0.4 \text{ \AA}^{-1}$ . С одной стороны, данные рефлектометрии достаточно хорошо описываются параметром  $\sigma_0$ , 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) [16]:

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

Второй член в (4) описывает третий слой толщиной  $z_3 - z_2$  и плотностью  $\rho_h + \delta\rho$ ; параметр  $\sigma_3$  учитывает некапиллярно-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-С<sub>30</sub>, нормированные на  $\rho_w$ , 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 монослая Гиббса толщиной

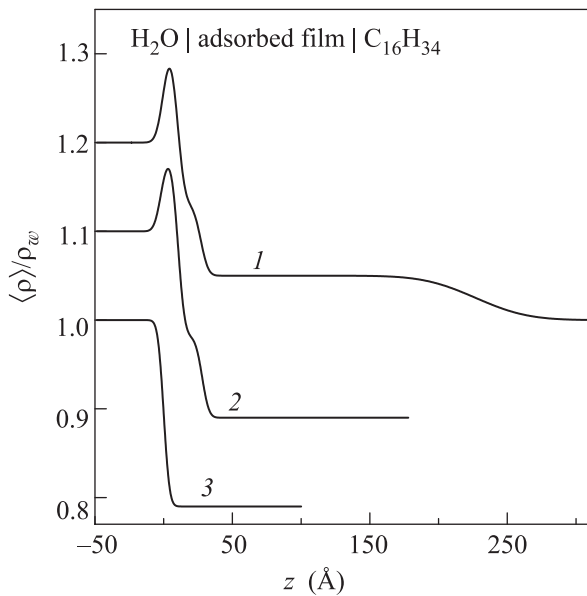


Рис. 5. Модельные профили электронной концентрации  $\langle \rho(z) \rangle$  адсорбционной пленки спирта- $C_{30}$ , нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ : 1 – модель с протяженным слоем (4) при  $T < T^*$ ,  $\sigma = 4.3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

( $27 \pm 2$ ) Å. 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  $\sim 100 \text{ Å}$ . Структура-1 при  $T < T^*$  отличается от структуры-2 наличием плотного ( $\rho_3 \approx 0.9\rho_w$ ) и толстого ( $\sim 200$ ) Å слоя 3. Такое структурное изменение можно назвать многослойной адсорбцией.

Участие агрегатов *n*-триактанола–мицелл в организации структуры адсорбционной пленки, по нашему мнению, может объяснить неожиданно высокий фон диффузного рассеяния во всех фазовых состояниях границы *n*-гексадекан–вода, который невозможно описать рассеянием на тепловых флуктуациях межфазной границы. Характерный диаметр сферической мицеллы примерно равен двум длинам молекулы спирта- $C_{30}$ , т.е.  $\approx 80 \text{ Å}$  ( $\sim 2\pi/q_2^*$ ). Неполное заполнение ими приповерхностного слоя 3 толщиной  $\sim 200 \text{ Å}$  вполне может создать наблюдаемую

нечеткость или большую ширину  $\sigma \approx 30 \text{ Å}$  границы адсорбционной пленки с объемом.

Отметим, что описанные структуры нейтральных поверхностных мезофаз спирта- $C_{30}$  на границе *n*-гексадекан–вода заметно отличаются от структуры как твердой фазы его монослоя Ленгмюра на поверхности воды, так и от параметров его мезофаз на границе *n*-гексан–вода [29]. Например, наблюдаемая толщина монослоя Гиббса *n*-триактанола на границе *n*-гександекан – вода  $27 \pm 2 \text{ Å}$  (площадь на молекулу  $A = 29 \pm 3 \text{ Å}^2$ ) заметно меньше, чем  $36 \pm 2 \text{ Å}$  ( $A = 24 \pm 1 \text{ Å}^2$ ) на границе *n*-гексан–вода.

В заключение, анализ данных рассеяния показывает, что с понижением температуры  $T$  за двумерным переходом конденсации спирта- $C_{30}$  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  $100\text{--}200 \text{ Å}$ . Ранее уже сообщалось о наблюдении подобных переходов в двухкомпонентных адсорбционных пленках фтор-алканолов и в однокомпонентных пленках спирта- $C_{30}$  и кислоты- $C_{30}$  на границе *n*-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.

1. N. Matubayasi, K. Motomura, M. Aratono, and R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2800 (1978).
2. M. Lin, J. L. Ferpo, P. Mansaura, and J. F. Baret, *J. Chem. Phys.* **71**, 2202 (1979).
3. Y. Hayami, A. Uemura, M. Ikeda, M. Aratono, and K. Motomura, *J. Colloid Interface Sci.* **172**, 142 (1995).
4. T. Takiue, T. Matsuo, N. Ikeda, K. Motomura, and 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, and A. M. Tikhonov, *High Performance Polymers* **12**, 551 (2000).
7. P. S. Venkatesh, T. Takiue, G. Guangming, A. M. Tikhonov, N. Ikeda, M. Aratono, and M. L. Schlossman, *J. Dispers. Sci. Technol.* **27**, 715 (2006).
8. T. Takiue, A. Yanata, N. Ikeda, K. Motomura, and M. Aratono, *J. Phys. Chem.* **100**, 13743 (1996).
9. А. М. Тихонов, *Письма в ЖЭТФ* **104**, 318 (2016).
10. А. М. Тихонов and M. L. Schlossman, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 375101 (2007).

11. J.W. Gibbs, *Collected Works, Vol. 1*, Dover, N.Y. (1961).
12. R. S. Hansen, *J. Phys. Chem.* **66**, 410 (1962).
13. K. Motomura, N. Matubayasi, M. Aratono, and R. Matuura, *J. Colloid Interface Sci.* **64**, 356 (1978).
14. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd ed.; John Wiley & Sons, N.Y. (1976).
15. 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).
16. А. М. ТИХОНОВ, *Письма в ЖЭТФ* **102**, 620 (2015).
17. A. Goebel and K. Lunkenheimer, *Langmuir* **13**, 369 (1997).
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, and F. H. Stillinger, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 621 (1965).
22. A. Braslau, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, J. Als-Nielsen, and J. Bohr, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 114 (1985).
23. 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).
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, N.Y. (1986).
29. A. M. Tikhonov and 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, and M. Aratono, *J. Phys. Chem. B* **116**, 13739 (2012).