Письма в ЖЭТФ, том 106, вып. 9, с. 561 – 566

Диффузное рентгеновское рассеяние в окрестности двумерного перехода жидкость–пар на границе н-гексан–вода

А. М. Тихонов[1)]

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 н-триаконтанола на межфазной границе н-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 н-алканола на границе н-алкан–вода [6–8]. При давлении $p = 1$ атм и $c = \mathrm{const}$ 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 н-гексан–вода с пленкой н-триаконтанола (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 триаконтанола 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 н-гексане $c \approx \approx 0.7$ 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 геометрическими размерами поверхности раздела 75×150 мм в соответствии с методикой, описанной в работах [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 н-гексане, который приготавливали путем растворения н-триаконтанола в последнем при температуре $T \approx 333$ K [14]. Предельный углеводород C_6H_{14} (температура плавления ≈ 178 K, температура кипения ≈ 342 K и плотность ≈ 0.65 г/см^3 при 298 K) 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 $T \cong 330$ K, 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 н-гексан–вода происходят при $T_c \approx 301$ K. 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^2. 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.

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

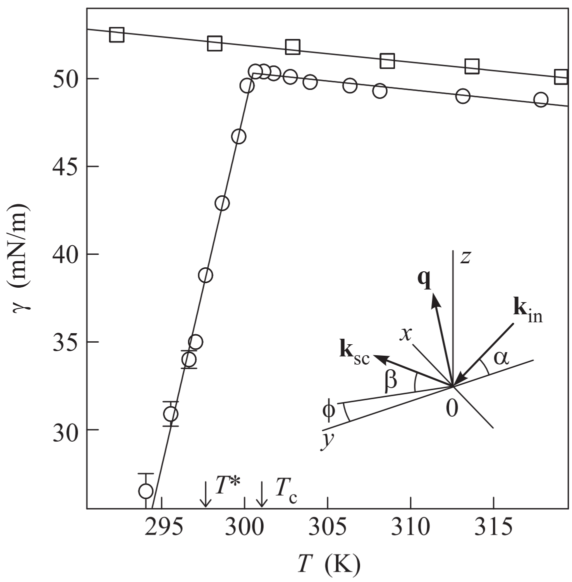

Рис. 1. Температурные зависимости поверхностного натяжения $\gamma(T)$ для чистой границы н-гексан–вода (квадраты) и с адсорбированным слоем н-триаконтанола (кружки). При фазовом переходе жидкость–пар в адсорбционной пленке $C_{30}H_{62}O$ в $T_c \approx$ ≈ 301 K наблюдается резкое изменение в наклоне $\gamma(T)$. 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

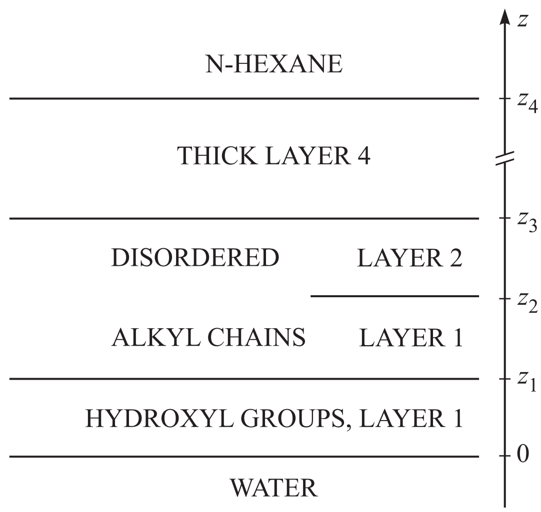

Рис. 2. Модель адсорбционной пленки н-триаконтанола $C_{30}H_{62}O$ на границе н-гексан–вода

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 ≈ 41 Å (≈ 1.5 Å($-CH_3$) + $+$ 29 $\times$ 1.27 Å(C–C) + 2.4 Å($-CH_2OH$)). В работе [11] показано, что данные рефлектометрии для конденсированной мезофазы триаконтанола (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 станции X19C синхротрона NSLS [17]. В экспериментах интенсивность I_0 монохроматического луча фотонов с длиной волны $\lambda = 0.825 \pm 0.002$ Å составляла $\sim 10^{10}$ ф/с. Недавно этим методом были изучены термотропные переходы в протонированных и ионизованных адсорбционных пленках триконтановой кислоты на границе н-гексан–вода [18, 19].

Пусть $\mathbf{k}_{\rm in}$, $\mathbf{k}_{\rm sc}$ – 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 $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\rm in} - \mathbf{k}_{\rm sc}$ 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 $\alpha_c = \lambda\sqrt{r_{\rm e}\Delta\rho/\pi} \approx 8{\cdot}10^{-4}$ рад (где $r_{\rm e} = 2.814{\cdot}10^{-5}$ Å – классический радиус электрона) для границы н-гексан–вода определяется разницей $\Delta\rho = \rho_{\rm w} - \rho_{\rm h}$ в объемных электронных концентрациях в углеводородном растворителе $\rho_{\rm h} \approx 0.22\,e^-/\text{Å}^3$ и в воде $\rho_{\rm w} \approx 0.33\,e^-/\text{Å}^3$.

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

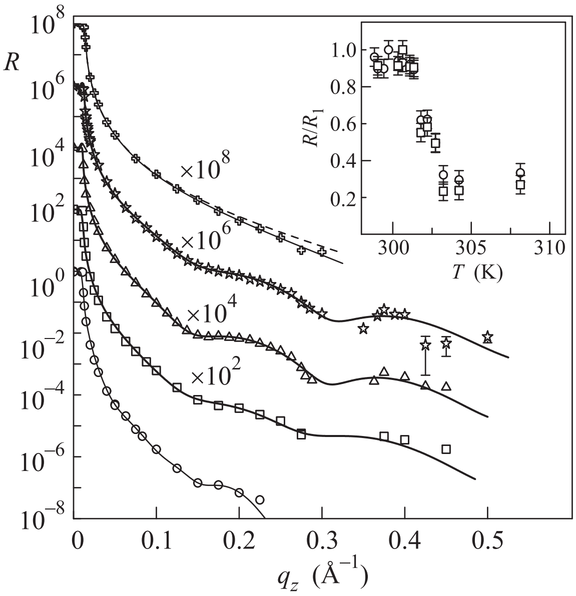

Рис. 3. Коэффициент отражения R как функция q_z и температуры для границы н-гексан–вода: кружки – 294.8 K; квадраты – 297.2 K; треугольники – 297.3 K; звезды – 297.7 K; кресты – 318.2 K. Линии соответствуют моделям абсорбированного слоя, описанных в тексте. Вставка: температурная зависимость нормированного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

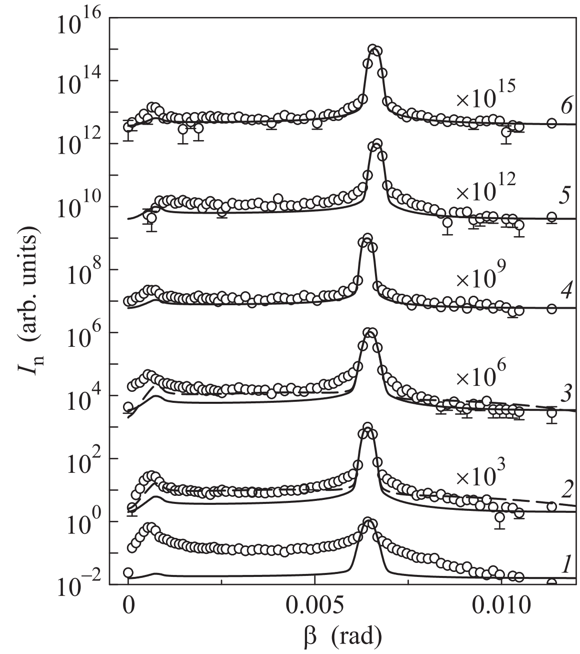

Рис. 4. Зависимость от температуры T интенсивности поверхностного рассеяния I_n при угле скольжения $\alpha \approx \approx 6.6 \cdot 10^{-3}$ рад на границе н-гексан–вода: *1–6* соответствуют T = 294.8, 297.2, 297.7, 300.3, 301.3, 301.8 K. Непрерывные линии – модель с мономолекулярным слоем (6); штриховые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

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 $q_z = 0.2$ Å^{-1} (кружки) и при $q_z = 0.225$ Å^{-1} (квадраты). R_1 – коэффициент отражения при $T \approx 300.0$ K. Представленные на рис. 3 данные демонстрируют, что с повышением температуры характер кривых отражения в интервале $\Delta T \sim 2$ K 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 K до 302 K: $I(\beta)$ – число фотонов рассеянных объемом образца и отраженных (зеркально и диффузно) поверхностью в области засветки площадью $A_0 \approx 30$ 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 н-гексана по пути к границе, методика определения которого подробно описана в [18]. На кривых самый интенсивный пик соответствует зеркальному отражению $\beta = \alpha$, а пик в диффузном фоне при $\beta \to 0$ иллюстрирует явление возрастания интенсивности рассеяния при $\beta = \alpha_c$ ($\approx 0.05°$) [19, 20].

Кривая *1* на рис. 4 соответствует жидкой мезофазе при низкой температуре, при которой пик поверхностного диффузного рассеяния при малых β достигает величины пика зеркального отражения. С повышением температуры до $T^* \approx 298$ K происходит постепенное снижение интенсивности рассеяния $I_{\rm diff}$ 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]:

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

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 $I_\mathrm{n}(\beta)$ на тепловых флуктуациях (капиллярных волнах) межфазной границы проведен в соответствии с методикой, изложенной в работах [18, 19, 26, 27].

При $T > T_\mathrm{c}$, в газовой мезофазе монослоя зависимости $R(q_z)$ и $I_\mathrm{n}(\beta)$ достаточно хорошо описываются однопараметрической моделью чистой границы со структурным фактором:

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

Соответствующий (2) профиль электронной концентрации имеет вид

$$\langle\rho(z)\rangle = \frac{1}{2}(\rho_\mathrm{w} + \rho_\mathrm{h}) + \frac{1}{2}(\rho_\mathrm{w} - \rho_h)\mathrm{erf}\left(\frac{z}{\sigma_0\sqrt{2}}\right). \qquad (3)$$

Минимальная величина квадрата параметра σ_0^2, определяющего ширину границы раздела, ограничивается значением квадрата "капиллярной ширины"

$$\sigma_0^2 = \frac{k_\mathrm{B}T}{2\pi\gamma(T)} \ln\left(\frac{Q_\mathrm{max}}{Q_\mathrm{min}}\right), \qquad (4)$$

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

Вычисленные по (2) зависимости $R(q_z)$ и I_n при $T > T_\mathrm{c}$ 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 $\sigma_0 = 4.4 \pm 0.3$ Å 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 $\sigma_0 = 3.45$ Å.

Жидкая мономолекулярной мезофаза н-триаконтанола при $T < T_\mathrm{c}$ описывается качественной трехслойной моделью (см. рис. 2), предложенной в работе [11], со структурным фактором

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

где $z_0 = 0$, $\rho_0 = \rho_\mathrm{w}$, а $\rho_4 = \rho_\mathrm{h}$. Для жидкой фазы электронные концентрации $\rho_1 \approx 1.13\rho_\mathrm{w}$, $\rho_2 \approx 0.95\rho_\mathrm{w}$ и $\rho_3 \approx 0.79\rho_\mathrm{w}$ с координатами границ слоев $z_1 \approx 5$ Å, $z_2 \approx 18$ Å и $z_3 \approx 36$ Å. Полная толщина монослоя 36 ± 2 Å.

Соответствующий (5) модельный профиль электронной концентрации имеет вид

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

где $l_j = z + z_j$.

Расчетные значения σ_0 лежат в интервале от 3 Å до 6 Å 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 $T < T^* \approx 298$ 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]:

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

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

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

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 $z_4 - z_3 \approx 80$ Å, параметр $\delta\rho \approx 0.03\rho_\mathrm{w}$, а ширина $\sigma \approx 30$ Å. 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 $q_z > 0.075\,\text{Å}^{-1}$. Электронная концентрация четвертого слоя $\rho_\text{h} + \delta\rho \approx 0.72\rho_\text{w}$ соответствует концентрации в высокомолекулярной алкановой жидкости [36].

Низкотемпературный предел измерения поверхностного рассеяния ограничен областью $\gamma > 25$ мН/м. При меньших γ на межфазной границе н-гексан–вода наблюдается выпадение агрегатов н-триаконтанола с линейными размером < 1 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 $T = 294.8$ K на рис. 3 (кружки) и рис. 4 (кривая *1*), плохо обусловленной задачей.

Таким образом, при $T > T_\text{c}$ на межфазной границе реализуется газовая мезофаза монослоя. Она характеризуется одним параметром $\sigma_0 = 4.4 \pm 0.3$ Å (структура-I) и незначительно отличается от структуры чистой границы н-гексан–вода [12, 35]. В интервале $T^* < T < T_\text{c}$ структура-II описывается трехслойной моделью монослоя толщиной (36 ± 2) Å, а при $T < T^*$ структура-III границы описывается четырехслойной моделью и состоит из монослоя н-триаконтанола и слоя высокомолекулярной алкановой жидкости толщиной ~ 100 Å. 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 ρ_w показаны на рис. 5.

Заметим, что в переходной области при $T \approx T_\text{c}$ (кривая *5* на рис. 4) интенсивность фона диффузного рассеяния на границе н-гексан–вода превышает расчетные значения $I_\text{n}(\beta)$ 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 дальнодействующего электростатического расталкивания и короткодействующих взаимодействий ван-дер-вальсовской природы [40]. Оптические наблюдения свидетельствуют

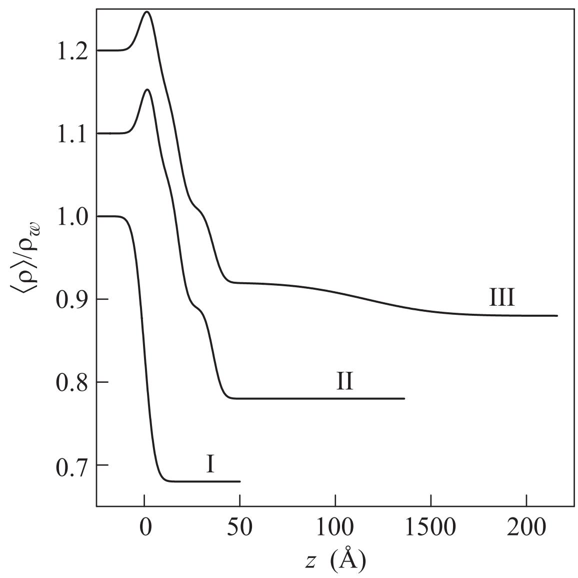

Рис. 5. Модельные профили электронной концентрации $\langle\rho(z)\rangle$ адсорбционной пленки спирта-C_{30}, нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях $\rho_\text{w} = 0.333\,e^-/\text{Å}^3$: I – модель газовой фазы при $T > T_\text{c}$ и $\sigma_0 = 4.4$ Å; II – трехслойная модель монослоя при $T^* < T < T_\text{c}$ и $\sigma_0 = 3.8$ Å; III – четырехслойная модель с жидким монослоем при $T < T^*$, $\sigma_0 = 4.2$ Å и $\sigma = 30$ Å. Для удобства сравнения профиль II сдвинут вдоль оси ординат на $+0.1$, а III на $+0.2$. Положение границы между полярной областью молекул н-триаконтанола 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 скользящее рассеяние на неоднородностях межфазной границы может давать дополнительный вклад в уровень диффузного фона в окрестности ΔT 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-триаконтанола 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 адсорбционной пленке в T^* происходит переход к многослойной адсорбции. Ранее уже сообщалось о наблюдении подобного перехода в протонированном слое триаконтановой 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 Стони 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. 1*, 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. Bsaibes, 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).