Письма в ЖЭТФ, том 106, вып. 11, с. 706 – 711 © 2017 г. 10 декабря

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

А. М. Тихонов[1)]

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 н-триаконтанола 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 100−200 Å.

DOI: 10.7868/S0370274X17230102

В адсорбционной пленке на границе н-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 н-триаконтанола (спирт-C_{30}) 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 ~ 3 Å к монослою толщиной ≈ 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 н-гександекан–вода наблюдается при $T_c \approx 300$ K. Соответствующая температурная зависимость межфазного натяжения $\gamma(T)$, измеренная методом Вильгельми, показана точками на рис. 1 [10, 14]. Изменение в наклоне $\gamma(T)$ связано с изменением поверхностной энтальпии при переходе $\Delta H = -T_c\Delta(\partial\gamma/\partial T)_{p,c} = 0.42 \pm 0.04$ Дж/м^2. В тоже время, переход в монослое спирта-C_{30} на границе н-гексан–вода (кружки на рис. 1) характеризуется в три раза большим значение $\Delta H = 1.3 \pm 0.1$ Дж/м^2.

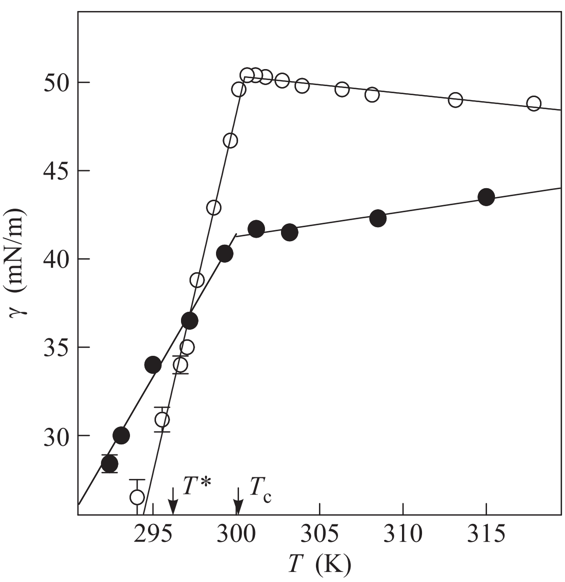

Рис. 1. Температурные зависимости межфазного натяжения $\gamma(T)$ для границ н-гексан–вода (кружки) и н-гексадекан–вода (точки) с адсорбированным слоем н-триаконтанола [10]. Линии – подгонка прямолинейных участков $\gamma(T)$ линейной функцией

1)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 $\lambda = 0.825 \pm 0.002$ Å, которая соответствует примерно утроенному значению критической энергии поворотного магнита X19 [15].

Пусть $\mathbf{k}_{\rm in}$, $\mathbf{k}_{\rm sc}$ – 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 $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\rm in} - \mathbf{k}_{\rm sc}$ 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 ~ 100 мл, а в качестве верхней – примерно 50 мл раствора н-триаконтанола в н-гексадекане с $c \approx 0.6$ ммоль/кг. Предельный углеводород $C_{16}H_{34}$ (температура плавления ≈ 291 K, температура кипения ≈ 560 K и плотность ≈ 0.77 г/см^3 при 298 K) предварительно подвергся очистке путем многократной фильтрации в хроматографической колонке [17]. Спирт-C_{30} или $C_{30}H_{62}O$ 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 значения $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ 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 (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

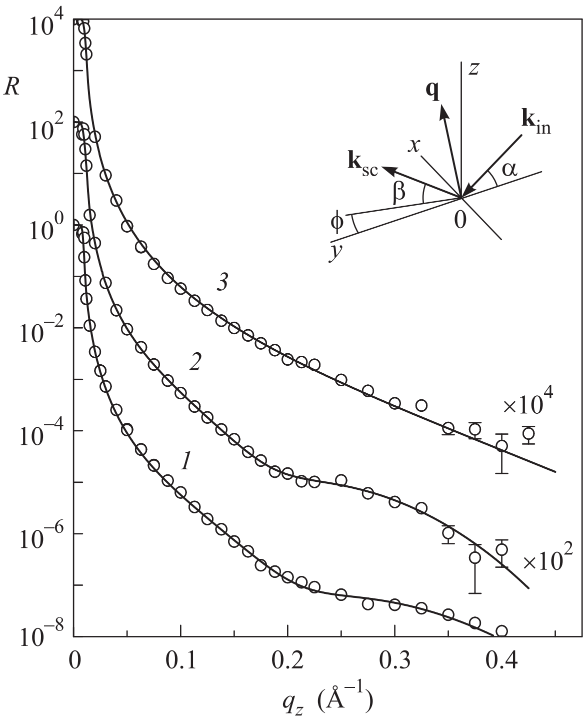

Рис. 2. Коэффициент отражения R как функция q_z для разных фазовых состояний адсорбционной пленки н-триаконтанола на границе н-гексадекан–вода: *1* – мультислой при 296.1 K ($T < T^*$); *2* – жидкий монослой при 298.0 K ($T^* < T < T_{\rm c}$); *3* – пар при 321.0 K ($T > T_{\rm c}$). Непрерывные линии – 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-триаконтанола. 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 $\approx 0.04°$ (где $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5}$ Å – классический радиус электрона) для границы н-гексадекан–вода определяется разницей $\Delta\rho = \rho_{\rm w} - \rho_{\rm h}$ в объемных электронных концентрациях в углеводородном растворителе $\rho_{\rm h} \approx 0.27\, e^-/\text{Å}^3$ и в воде $\rho_{\rm w} \approx 0.33\, e^-/\text{Å}^3$.

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

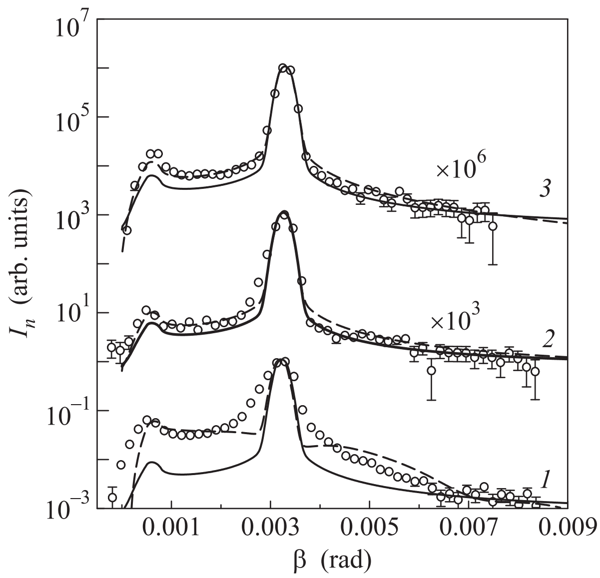

Рис. 3. Угловые зависимости интенсивности поверхностного рассеяния I_n при угле скольжения $\alpha \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$ рад для разных фазовых состояний адсорбционной пленки н-триаконтанола на границе н-гексадекан–вода: *1* – 296.0 K (мультислой, $T < T^*$); *2* – 298.0 K (жидкий монослой, $T^* < T < T_{\rm c}$); *3* – 325.2 K (пар, $T > T_{\rm c}$). 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 ($\approx 0.19°$) для разных фазовых состояний межфазной границы; $I(\beta)$ – число фотонов, рассеянных объемом образца и отраженных (зеркально и диффузно) поверхностью в области засветки площадью $A_0 \approx 30$ 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-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 $\beta \to 0$ 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 [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 $\mathrm{erf}(x)$, которая используется в стандартной теории капиллярных волн [21].

Качественная модель строения адсорбционной пленки спирта-C_{30} на границе н-гександекан–вода, изображенная на рис. 4, позволяет согласованно

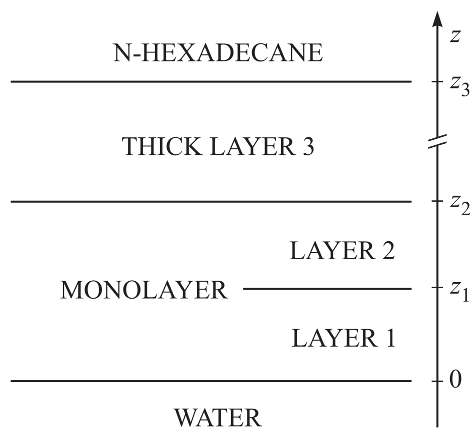

Рис. 4. Модель структуры адсорбционной пленки н-триаконтанола $C_{30}H_{62}O$ на границе н-гексадекан–вода

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 $-CH_2OH$ (длиной ≈ 2.4 Å), а слой 2 образован гидрофобными углеводородными хвостами $-C_{29}H_{59}$ (длиной ≈ 38.3 Å). С повышением температуры в окрестности $T_{\rm c}$ 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:

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

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

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

которая, в свою очередь, задается коротковолновым пределом в спектре капиллярных волн $Q_{\max} = 2\pi/a$ ($a \approx 10$ Å – 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].

Рассчитанная по (1) зависимость $R(q_z)$ при $T > T_c$ с подгоночным значением $\sigma = 3.4 \pm 0.2$ Å представлена на рис. 2 непрерывной линией *3*. В пределах погрешности σ совпадает с $\sigma_0 = 3.59 \pm 0.04$ Å 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 $\sigma \approx 6.5$ Å (штриховая линия *3* на рис. 3) при том, что расчет по (2) дает $\sigma_0 \approx 4.3$ Å с учетом разницы в $\Delta\beta$ и $q_z^{\max}$ при измерениях I_n и R. Это свидетельствует о наличие у границы внутренней структуры шириной более $\sqrt{\sigma^2 - \sigma_0^2} \sim 5$ Å, имеющей некапиллярно-волновую природу [27].

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

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

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 $z_1 = 10 \pm 2$ Å, $z_2 \approx 27$ Å. Полная толщина монослоя Гиббса $z_2 - z_0 = 27 \pm 2$ Å. Для кривой *2* расчетное значение $\sigma_0 = 3.7 \pm 0.1$ Å ($\sigma_0 = 4.1 \pm 0.1$ Å для кривой *1*) в пределах погрешности эксперимента совпадает с подгоночными $\sigma = 3.8 \pm 0.2$ Å ($\sigma = 4.3 \pm 0.2$ Å для кривой *1*).

В области $T_c > T > T^* \approx 296$ 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 $\sigma \approx 5.9$ Å (штриховая линий *2* на рис. 3), т.е. большей, чем определенной по (2) $\sigma_0 \approx 4.3$ Å. 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 $\sigma \approx 30$ Å в то время, как $\sigma_0 \approx 5.4$ Å.

В экспериментах рассеяния область углов наблюдения диффузного фона ограничена $\beta < 0.006$ рад или $q_z < q_z^* \sim 0.07$ Å^{-1}, в то время как максимальное значение $q_z^{\max}$ задействованное в эксперименте рефлектометрии составляет примерно 0.4 Å^{-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 Å, что естественно связать с наличием некоторой протяженной приповерхностной структуры (слой 3 на рис. 4) толщиной, большей чем $2\pi/q_z^* \approx 100$ Å. Тогда качественно объяснить высокую интенсивность скользящего рассеяния при $T < T^* \approx 296$ K можно в рамках трехслойной модели (многослойная адсорбция) [16]:

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

Второй член в (4) описывает третий слой толщиной $z_3 - z_2$ и плотностью $\rho_h + \delta\rho$; параметр σ_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 $z_3 - z_2 \approx 200$ Å, параметр $\delta\rho/\rho_w \approx 0.02 \div 0.09$, а ширина $\sigma_3 \approx 20 \div 40$ Å. 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-C_{30}, нормированные на ρ_w, показаны на рис. 5. При $T > T_c$ в адсорбционной пленке реализуется газовая фаза монослоя Гиббса, характеризующаяся одним параметром – шириной границы $\sigma \approx 3.4$ Å (структура-3). В интервале $T^* < T < T_c$ реализуется структура-2 – жидкий монослоя Гиббса толщиной

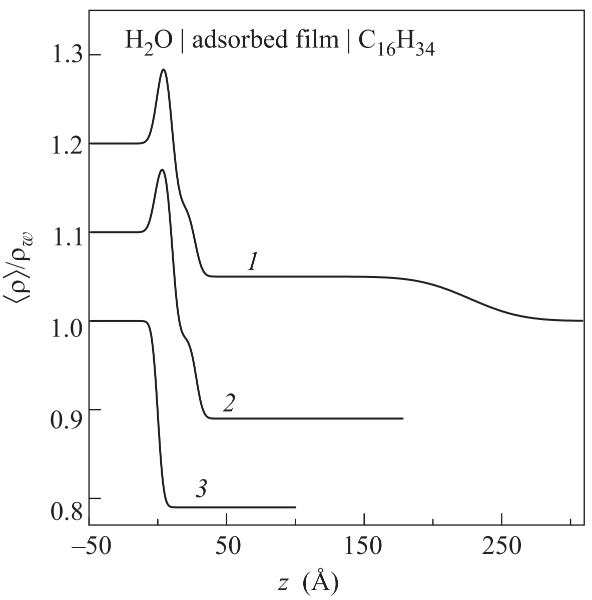

Рис. 5. Модельные профили электронной концентрации $\langle\rho(z)\rangle$ адсорбционной пленки спирта-C_{30}, нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях $\rho_w = 0.333$ $e^-/Å^3$: *1* – модель с протяженным слоем (4) при $T < T^*$, $\sigma = 4.3$ Å и $\sigma_3 = 30$ Å; *2* – модель жидкого монослоя Гиббса (3) при $T^* < T < T_c$, $\sigma = 3.8$ Å; *3* – модель (1) газовой фазы при $T > T_c$, $\sigma = 3.4$ 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 н-триаконтанола и водой выбрано при $z = 0$

(27 ± 2) Å. Наблюдаемая интенсивность незеркального рассеяния в этих фазовых состояний адсорбционной пленки превышает расчетную для капиллярно-волнового канала упругого рассеяния и свидетельствует о присутствии в приповерхностной структуре слабо контрастного слоя 3 толщиной ~ 100 Å. Структура-1 при $T < T^*$ отличается от структуры-2 наличием плотного ($\rho_3 \approx 0.9\rho_w$) и толстого (~ 200) Å слоя 3. Такое структурное изменение можно назвать многослойной адсорбцией.

Участие агрегатов н-триаконтанола–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-C_{30}, т.е. ≈ 80 Å ($\sim 2\pi/q_z^*$). Неполное заполнение ими приповерхностного слоя 3 толщиной ~ 200 Å вполне может создать наблюдаемую нечеткость или большую ширину $\sigma \approx 30$ Å границы адсорбционной пленки с объемом.

Отметим, что описанные структуры нейтральных поверхностных мезофаз спирта-C_{30} на границе н-гексадекан–вода заметно отличаются от структуры 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-триаконтанола на границе н-гександекан – вода 27 ± 2 Å (площадь на молекулу $A = 29 \pm 3$ Å^2) заметно меньше, чем 36 ± 2 Å ($A = 24 \pm 1$ Å^2) на границе н-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 100–200 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 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.

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. A. M. Tikhonov 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. A.M. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **102**, 620 (2015).
17. A. Goebel and K. Lunkenheimer, Langmuir **13**, 369 (1997).
18. A.M. 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. A.M. 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).