

ТЕРМОТРОПНЫЙ ПЕРЕХОД ТВЕРДОЕ ТЕЛО–ЖИДКОСТЬ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ МАСЛО–ВОДА

А. М. Тихонов *

Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук
119334, Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 сентября 2024 г.,
после переработки 15 октября 2024 г.
Принята к публикации 15 октября 2024 г.

Систематизированы данные измерений межфазного натяжения и рентгеновского рассеяния с использованием синхротронного излучения в окрестности термотропного фазового перехода твердое тело–жидкость в растворимой адсорбционной пленке триакопановой кислоты на границе *n*-гексан–вода. С повышением температуры перестройка структуры пленки толщиной от 200 до 400 Å происходит в два этапа. Сперва при температуре T_c резко плавится твердый монослой Гиббса (площадь на молекулу $A = 18.8 \pm 0.5 \text{ Å}^2$), а последующее уменьшение толщины пленки до величины $36 \pm 3 \text{ Å}$ в один жидкий монослой ($A = 23 \pm 1 \text{ Å}^2$) происходит в широком температурном интервале $\geq 20 \text{ K}$. Наблюдаемая в твердой фазе монослоя избыточная электронная концентрация, по нашему мнению, связана с присоединением ионов электролита и молекул воды к полярной группе липида. Согласно экспериментальным данным температура перехода T_c , энтальпия перехода и структура адсорбционной пленки карбоновой кислоты зависят от состава фонового электролита в водной субфазе.

DOI: 10.31857/S0044451025020129

1. ВВЕДЕНИЕ

Растворимую гиббсовскую пленку поверхностно-активного вещества на межфазной границе можно рассматривать как двумерную термодинамическую систему, физические параметры которой кардинально отличаются от «объемных» характеристик как амфифильного вещества, так и растворителя [1, 2]. Такие пленки часто играют ключевую роль в разнообразных технологических приложениях. Например, свойства смазочных масел в микронных прослойках триад трения можно объяснить образованием структурированных «граничных» слоев жидкости с «иной» вязкостью, отличающуюся от объемной [3]. Более того, многие авторы обсуждают эффективность нефтетехнологических процессов, связанных с термотропными и лиатропными свойствами адсорбционных пленок примесных веществ в водонефтяных эмульсиях [4, 5].

В гетерогенной системе масло–вода на межфазной границе нарушается изотропность объемных

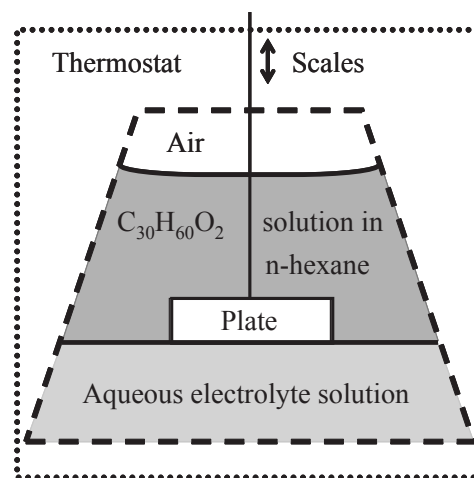


Рис. 1. Схема измерения межфазного натяжения

фаз и по соображениям симметрии допускается существование перпендикулярного к ее поверхности вектора поляризации. Благодаря микроскопическим взаимодействиям компонентов объемных фаз в поверхностном электрическом двойном слое [6, 7] граница фаз может сильно поляризоваться, и в результате на ней может возникнуть неоднородный и даже анизотропный (в плоскости интерфейса) пе-

* E-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru

реходный слой. К примеру, на поверхности жидкого высокомолекулярного предельного углеводорода наблюдается термотропный фазовый переход твердое тело–жидкость при температуре на несколько градусов выше объемной температуры кристаллизации [8,9], в связи с чем рядом авторов длительное время обсуждалась возможность существования подобного фазового перехода «замерзания» границы масло–вода [10–13]. Позднее в работе [14] сообщалось о наблюдении такого перехода в растворимых пленках триаконовой кислоты (кислота- C_{30}) на межфазной границе н-гексан–вода.

В данной работе систематизированы результаты измерений межфазного натяжения и рентгеновского рассеяния с использованием жесткого синхротронного излучения в окрестности этого фазового перехода, опубликованные ранее, а также представлены новые. Согласно экспериментальным данным температура перехода T_c , энтальпия перехода ΔH и структура адсорбционных пленок кислоты- C_{30} зависят от состава фоновой электролита в объеме водной субфазы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы макроскопически плоской межфазной границы н-гексан–вода изучались в термостатированной ячейке с геометрическими размерами поверхности раздела 75 мм × 150 мм в соответствии с методикой, изложенной в работе [15]. В работе изучены системы с фиксированной объемной концентрацией кислоты- C_{30} в н-гексане (верхняя фаза) $c \approx 0.2$ ммоль/кг ($\approx 3 \cdot 10^{-5}$) и количеством вещества достаточным для покрытия межфазной границы слоем из $\sim 10^3$ монослоев кислоты. Триаконовая кислота $C_{30}H_{60}O_2$ и н-гексан приобретались у Sigma-Aldrich. Предельный углеводород $C_{6}H_{14}$ с температурой кипения $T_b \approx 342$ К и плотностью при 298 К ≈ 0.65 г/см³ предварительно подвергался очистке путем многократной фильтрации в хроматографической колонке [16]. Кислота- C_{30} (молярная масса ≈ 453 г/моль) дважды очищалась путем перекристаллизации при комнатной температуре из перенасыщенного раствора в н-гексане, который приготавливался путем растворения кислоты в последнем при температуре $T \geq 60$ °С [17].

В первой группе образцов (система I) в качестве нижней объемной фазы, в которой кислота- C_{30} практически не растворяется, использовался раствор серной кислоты (pH ≈ 2) в деионизированной воде (Barnstead, NanoPureUV) объемом ~ 100 мл. Во

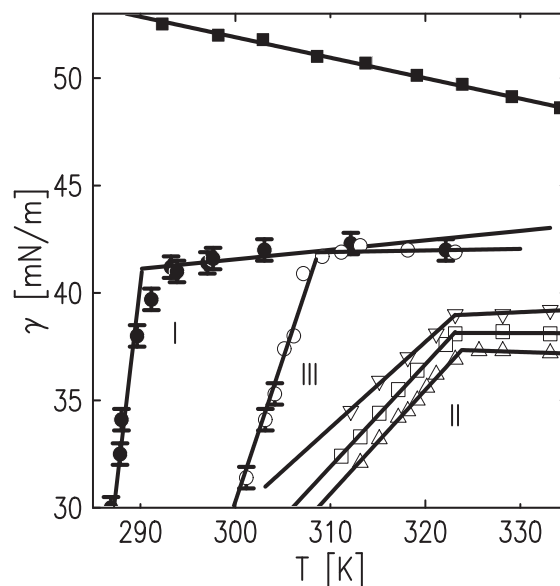


Рис. 2. Температурные зависимости межфазного натяжения $\gamma(T)$ границы н-гексан–вода для систем с разным составом фоновой электролита: точки I — раствор серной кислоты (pH ≈ 2) с $T_c \approx 298$ К; II — раствор гидроксида калия (треугольники соответствуют pH=9.7, квадраты — pH=10.1, а перевернутые треугольники — pH=10.5). Точка излома соответствует $T_c \approx 323$ К; III — раствор гидроксида калия и этилендиаминтетрауксусной кислоты (pH ≈ 10) с $T_c \approx 308$ К. Объемная концентрация кислоты- C_{30} в углеводороде $c \approx 0.2$ ммоль/кг ($\approx 3 \cdot 10^{-5}$). Черными квадратами показана температурная зависимость $\gamma(T)$ для чистой границы н-гексан–вода. Линии — подгонка $\gamma(T)$ линейными функциями

второй группе (система II) образцов в качестве нижней объемной фазы использовался раствор КОН в деионизированной воде с уровнем pH ≈ 10 . В третьей группе образцов (система III) водная объемная фаза, помимо КОН pH ≈ 10 , содержала этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) в концентрации ~ 2.5 г/л. Четырехосновная карбоновая кислота ЭДТА ($HOOCCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$ не растворяется в н-гексане, но растворяется в щелочах [18]. В растворе электролита ЭДТА образует стабильные комплексы с катионами металлов.

Наконец, для предотвращения образования газовых пузырьков на межфазной границе образец подвергался «отжигу»: температура жидкостей в ячейке доводилась до ~ 60 °С, а затем опускалась ниже T_c . Далее, образцы приводились в равновесие не менее 12 часов после изменения температуры ячейки.

Измерения межфазного натяжения у всех образцов проводились по методу Вильгельми при помощи пластинки из хроматографической бумаги

(Wattman) длиной $L \approx 10$ мм и шириной ≈ 5 мм [19]. Пластинка, полностью погруженная в масляную фазу, крепится к тонкой (диаметром ≈ 0.25 мм) платиновой проволоке, проходящей сквозь отверстия в крышках термостата и люка ячейки (рис. 1). Максимальное изменение веса пластинки ΔF при ее медленном выдергивании из нижней фазы фиксируется в эксперименте электровесами (NIMA PS-2). На рис. 2 показаны зависимости $\gamma(T) = \Delta F/2L$ для всех групп образцов, у которых имеется особенность (излом) при температуре фазового перехода T_c . Изменение наклона $\gamma(T)$ связано с изменением поверхностной энтальпии $\Delta H = -T_c \Delta(\partial\gamma/\partial T)_{p,c}$ при фазовом переходе, где p — давление. Точки I соответствуют первой группе образцов $\text{pH} \approx 2$, вторая группа представлена для систем с различным уровнем pH (II): кружки — $\text{pH}=9.7$, светлые квадраты — $\text{pH}=10.1$, а треугольники — $\text{pH}=10.5$. Наконец, зависимости $\gamma(T)$ для третьего типа образцов соответствуют кружки III. Значение ΔH для первой группы составляет 1.1 ± 0.1 Дж/м², для второй 0.13 ± 0.02 Дж/м², а для третьей 0.4 ± 0.04 Дж/м² (см. таблицу). На рис. 2 черными квадратами показана температурная зависимость $\gamma(T)$ для чистой границы н-гексан–вода. Линии — подгонка $\gamma(T)$ линейной функцией.

Таблица. Параметры систем

Система	T_c (K)	ΔH (Дж/м ²)	pH
I	291	1.1 ± 0.1	2
II	323	0.13 ± 0.02	10
III	308	0.4 ± 0.04	10

Структура межфазной границы н-гексан–вода исследовалась методами рентгеновской рефлектометрии и диффузного рассеяния на станции X19C синхротрона NSLS [20]. В экспериментах использовался сфокусированный монохроматический луч с интенсивностью приблизительно 10^{11} ф/с и энергией фотонов порядка 15 кэВ ($\lambda = 0.825 \pm 0.002$ Å). Конструкция спектрометра этой станции позволяет проводить структурные исследования как поверхности твердых тел [21], так и ориентированные гравитацией поверхности жидкостей [22] и границ жидкость–жидкость [23].

Кинематику поверхностного рассеяния на макроскопически плоской межфазной границе (см. вставку на рис. 3), ориентированной силой гравитации, удобно описывать в системе координат, в которой начало O лежит в центре области засвет-

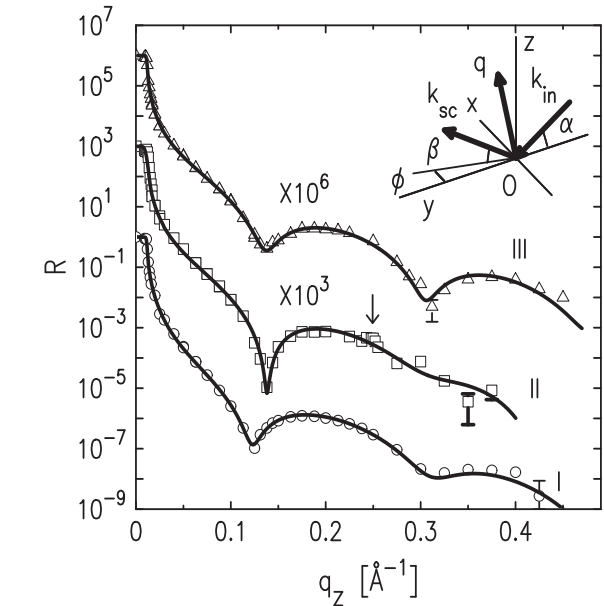


Рис. 3. Коэффициент отражения R для низкотемпературной фазы адсорбционной пленки кислоты- C_{30} на границе н-гексан–вода для систем с разным составом фоновго электролита: кружки I — раствор серной кислоты ($\text{pH} \approx 2$) при $T \approx 288$ K; квадраты II — раствор гидроксида калия ($\text{pH}=10$) при $T \approx 320$ K; треугольники III — раствор гидроксида калия и этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{pH} \approx 10$) при $T \approx 303$ K. Линии — монослойная модель (11). Стрелкой отмечено положение пика на кривой II (см. рис. 8). Вставка: кинематика рассеяния описана в системе координат, в которой плоскость xy совпадает с границей между монослоем и водой, ось Ox перпендикулярна к направлению луча, а ось Oz направлена по нормали к поверхности противоположно силе тяжести

ки. Плоскость xy совпадает с границей, 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 плоскости xy между направлением падающего луча и направлением рассеяния $\phi \approx 0$. Пусть $\mathbf{k}_{\text{in}}$, $\mathbf{k}_{\text{sc}}$ — волновые векторы с амплитудой $k_0 = 2\pi/\lambda$ падающего и рассеянного лучей в направлении точки наблюдения соответственно. При зеркальном отражении ($\alpha = \beta$, $\phi = 0$) вектор рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\text{in}} - \mathbf{k}_{\text{sc}}$ направлен строго вдоль Oz , $q_z \approx 2k_0\alpha$. При $\alpha \neq \beta$ компоненты $\mathbf{q}$ в плоскости межфазной границы $q_x \approx k_0\phi$ и $q_y \approx k_0(\alpha^2 - \beta^2)/2$, а составляющая $q_z \approx k_0(\alpha + \beta)$.

На рис. 3 и 4 показаны зависимости $R(q_z)$ соответственно для низкотемпературной и высокотемпературной фаз адсорбционной пленки кислоты- C_{30}

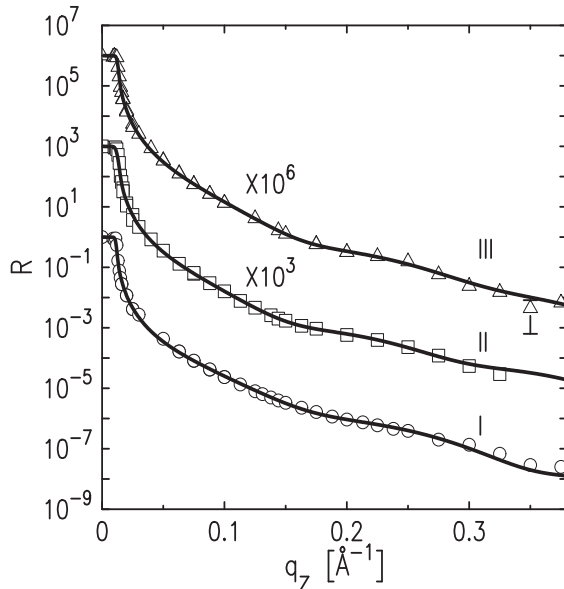


Рис. 4. Коэффициент отражения R для высокотемпературной фазы адсорбционной пленки кислоты- C_{30} на границе н-гексан–вода для систем с разным составом фонового электролита: кружки I — раствор серной кислоты ($pH \approx 2$) при $T \approx 318$ К; квадраты II — раствор гидроксида калия ($pH=10$) при $T \approx 333$ К; треугольники III — раствор гидроксида калия и этилендиаминтетрауксусной кислоты ($pH \approx 10$) при $T \approx 327$ К. Линии — монослойная модель (11)

на границе н-гексан–вода для систем с разным составом фонового электролита: кружки I — раствор серной кислоты ($pH \approx 2$) при $T \approx 288$ К и ≈ 318 К; квадраты II — раствор гидроксида калия ($pH=10$) при $T \approx 320$ К и ≈ 333 К; треугольники III — раствор гидроксида калия и этилендиаминтетрауксусной кислоты ($pH \approx 10$) при $T \approx 303$ К и ≈ 328 К.

При $q_z < q_c \approx 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ падающий луч испытывает полное внешнее отражение $R \approx 1$. При нормальных условиях значение угла полного внешнего отражения α_c ($q_c = 2k_0 \sin \alpha_c$) определяется разницей $\Delta\rho \approx 0.11 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ в объемных электронных концентрациях в воде $\rho_w \approx 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ и н-гексане $\rho_h \approx 0.226 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ($\approx 0.680\rho_w$), $\alpha_c = \lambda\sqrt{r_e\Delta\rho/\pi} \approx 10^{-3}$ рад, где $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ — классический радиус электрона. При расчетах в значении оптического параметра α_c учитывалась зависимость плотности н-гексана и воды от температуры.

На рис. 5 и 6 показана нормированная интенсивность поверхностного рассеяния I_n при фиксированном угле скольжения $\alpha \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$ рад ($\approx 0.19^\circ$) соответственно для низкотемпературной и высокотемпературной фаз адсорбционной пленки кислоты- C_{30}

на границе н-гексан–вода для систем с разным составом субфазы: кружки I — раствор серной кислоты ($pH \approx 2$) при $T \approx 285$ К и ≈ 334 К; квадраты II — раствор гидроксида калия ($pH=10$) при $T \approx 320$ К и ≈ 330 К; треугольники III — раствор гидроксида калия и этилендиаминтетрауксусной кислоты ($pH \approx 10$) при $T \approx 303$ К и ≈ 327 К.

Интенсивность $I_n(\beta) \equiv (I(\beta) - I_b)/I_0$ (условие нормировки $I_n(\alpha) \equiv 1$), где I_0 — величина интенсивности падающего луча, которая контролируется в эксперименте непосредственно перед вхождением луча в ячейку; $I(\beta)$ — число фотонов, зеркально отраженных и диффузно рассеянных поверхностью в области засветки в центре межфазной границы образца в направлении β , а также фотонов, рассеянных в объеме н-гексана по пути к границе; I_b — число фотонов, рассеянных в объеме н-гексана по пути к границе. Методика получения кривых рассеяния $I_n(\beta)$ подробно описана в [24].

На кривых диффузного рассеяния (рис. 5 и 6) самый интенсивный пик соответствует зеркальному отражению $\beta = \alpha$, а пик в диффузном фоне при $\beta \rightarrow 0$ соответствует углу полного внешнего отражения $\alpha_c \approx 10^{-3}$ рад ($\approx 0.05^\circ$) [25]. Интервал характерных внутриплоскостных длин, который задействован в рассеянии, $2\pi/q_y \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ м. Длинноволновый предел задан вертикальным разрешением детектора $\Delta\beta$, а коротковолновый — максимальным значением $\beta \sim 1.2 \cdot 10^{-2}$ рад ($\approx 0.7^\circ$), при котором еще возможно разделить вклады поверхностной и объемной компонент в интенсивности рассеяния.

Наконец, при измерении коэффициента отражения R как функции q_z происходит усреднение его значений по большой площади засветки поверхности ($\sim 0.5 \text{ см}^2$) при высоте падающего луча (> 5 мкм) в плоскости yz и ширине ~ 2 мм в плоскости межфазной границы. При измерении интенсивности рассеяния $I(\beta)$ вертикальный размер падающего луча с угловой расходямостью $\Delta\alpha \approx 10^{-4}$ рад составлял у поверхности образца ≈ 0.05 мм и контролировался двухщелевым коллиматором. Угловое разрешение детектора в плоскости падения $\Delta\beta = 2H_d/L_2 \approx 3 \cdot 10^{-4}$ рад задается при измерениях интенсивности диффузного рассеяния щелью перед детектором с зазором $2H_d = 0.2$ мм на расстоянии $L_2 \approx 70$ см от центра образца. При измерениях коэффициента отражения $2H_d = 1.6$ мм ($\Delta\beta \approx 2 \cdot 10^{-3}$ рад). Расстояние от щели коллиматора перед образцом до детектора $L_1 \approx 90$ см. В горизонтальной плоскости зазор у всех щелей ≈ 10 мм, значительно превышал горизонтальный размер падающего луча ~ 2 мм ($\Delta\phi \approx 10^{-2}$ рад).

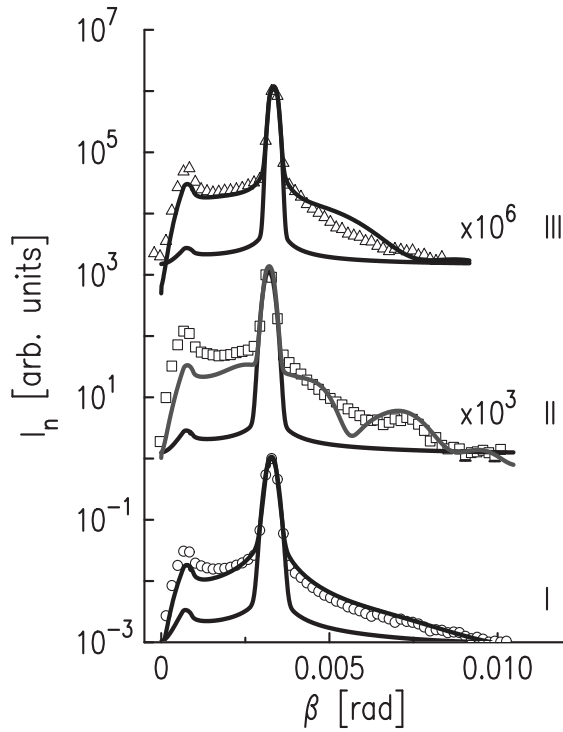


Рис. 5. Нормированная интенсивность поверхностного рассеяния I_n при фиксированном угле скольжения $\alpha \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$ рад ($\approx 0.19^\circ$) для низкотемпературной фазы адсорбционной пленки кислоты- C_{30} на границе н-гексан–вода для систем с разным составом фоновго электролита: кружки I — раствор серной кислоты (pH ≈ 2) при $T \approx 285$ K; квадраты II — раствор гидроксида калия (pH=10) при $T \approx 320$ K; треугольники III — раствор гидроксида калия и этилендиаминтетрауксусной кислоты (pH ≈ 10) при $T \approx 303$ K. Черные линии — монослойная модель (11), синие линии — трехслойная модель (13) систем I и III, а красная линия — модель (14) ситемы II

3. ТЕОРИЯ

В борновском приближении искаженных волн (DWBA) интенсивность рассеяния I_n монохроматического фотонного луча I_0 представляет собой сумму диффузного рассеяния I_{diff} и зеркального отражения I_{spec} [26, 27]:

$$I_n = I_{\text{diff}} + I_{\text{spec}}. \quad (1)$$

Первый член описывает незеркальное рассеяние фотонов на тепловых флуктуациях поверхности жидкости (капиллярных волнах) [28]:

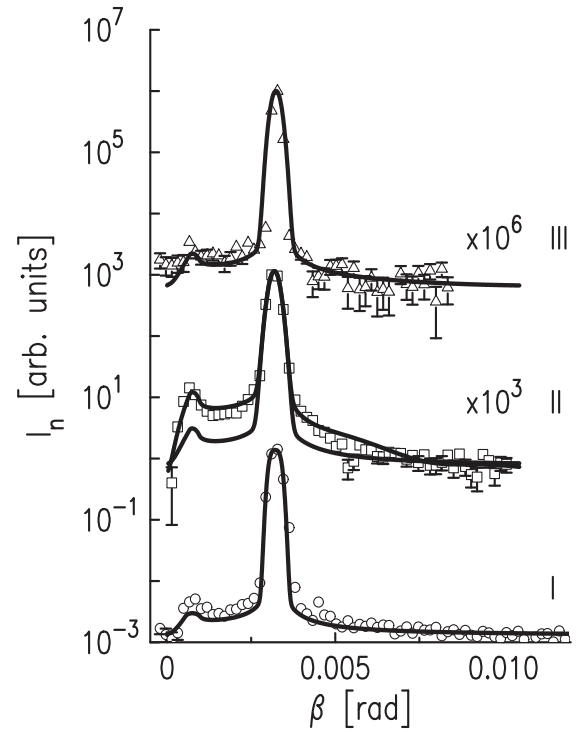


Рис. 6. Нормированная интенсивность поверхностного рассеяния I_n при фиксированном угле скольжения $\alpha \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$ рад ($\approx 0.19^\circ$) для высокотемпературной фазы адсорбционной пленки кислоты- C_{30} на границе н-гексан–вода для систем с разным составом фоновго электролита: кружки I — раствор серной кислоты (pH ≈ 2) при $T \approx 334$ K; квадраты II — раствор гидроксида калия (pH=10) при $T \approx 330$ K; треугольники III — раствор гидроксида калия и этилендиаминтетрауксусной кислоты (pH ≈ 10) при $T \approx 327$ K. Черные линии — монослойная модель (11), синия линия — трехслойная модель (13)

$$I_{\text{diff}} \approx \frac{\lambda q_c^4}{512\pi^2} \frac{k_B T}{\Delta\alpha\gamma} \times \int_{\alpha - \frac{\Delta\alpha}{2}}^{\alpha + \frac{\Delta\alpha}{2}} \int_{\beta - \frac{\Delta\beta}{2}}^{\beta + \frac{\Delta\beta}{2}} \frac{|T(\alpha)|^2 |T(\beta)|^2 |\Phi(\sqrt{q_z q_z^t})|^2}{\alpha \sqrt{q_y^2 + g \Delta\rho_m / \gamma}} d\beta d\alpha, \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана, g — ускорение свободного падения, γ — поверхностное натяжение, $\Delta\rho_m \approx 0.34$ г/см³ — разница в плотности воды и н-гексана, z -компонента вектора рассеяния в нижней фазе:

$$q_z^t = \frac{2\pi}{\lambda} \left[(\alpha^2 - \alpha_c^2)^{1/2} + (\beta^2 - \alpha_c^2)^{1/2} \right]. \quad (3)$$

$T(\theta)$ — трансмиссионный коэффициент Френеля для амплитуды волны с поляризацией синхротрон-

ного излучения в плоскости межфазной границы

$$T(\theta) = \frac{2\theta}{\theta + (\theta^2 - \alpha_c^2)^{1/2}}, \quad (4)$$

а структурный фактор межфазной границы

$$\Phi(q) = \frac{1}{\Delta\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{d\rho(z)}{dz} \right\rangle e^{iqz} dz \quad (5)$$

определяется фурье-образом усредненной по площади засветки A_0 производной распределения электронной концентрации $\rho(z)$ вдоль Oz . Интегрирование (2) выражения проводится численно [29, 30].

Интенсивность зеркального отражения может быть записана в следующем виде:

$$I_{\text{спец}} = f(\alpha, \beta) R(\alpha), \quad (6)$$

где коэффициент отражения

$$R(\alpha) = \left| \frac{q_z - q_z^t}{q_z + q_z^t} \right|^2 \left| \Phi(\sqrt{q_z q_z^t}) \right|^2, \quad (7)$$

вычисляется при условии $\alpha \equiv \beta$ с помощью выражений (3) и (5).

Аппаратная функция углового разрешения $f(\alpha, \beta)$, учитывающая гауссово распределение интенсивности луча в плоскости падения, имеет следующий вид [31]:

$$f(\alpha, \beta) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{H + H_d}{\sqrt{2} L_1 \Delta\alpha} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{H - H_d}{\sqrt{2} L_1 \Delta\alpha} \right) \right], \quad (8)$$

где $H = (\beta - \alpha) L_2$.

Таким образом, экспериментальные зависимости $R(q_z)$ и I_n возможно аппроксимировать расчетными кривыми, варьируя параметры модельного профиля электронной концентрации $\rho(z)$. Параметризация последнего проводилась при помощи функции ошибок

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-y^2) dy, \quad (9)$$

которая используется в общепринятой теории капиллярных волн [28].

4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Анализ данных рассеяния проведен с привлечением трехслойной модели (см. рис. 7) строения межфазной границы н-гексан–вода, когда приповерхностная структура разбивается на слои однородной

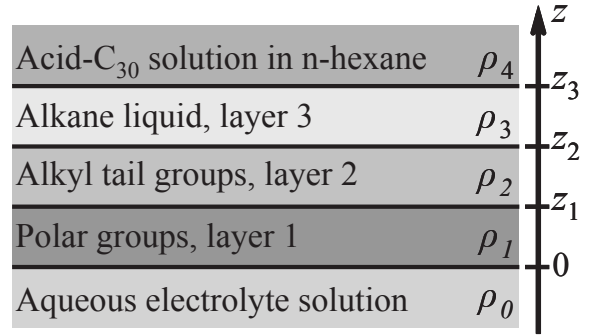


Рис. 7. Трехслойная модель адсорбированного слоя триактановой кислоты $C_{30}H_{60}O_2$ на межфазной границе н-гексан–вода

плотности. Слой 1 содержит гидрофильные полярные группы $-COOH$, а слой 2 формируется из гидрофобных углеводородных (алкильных) хвостов $-C_{29}H_{59}$. Эти два слоя описывают монослой Гиббса кислоты- C_{30} . Слой 3 (алкановая жидкость) соответствует достаточно протяженной слоистой (сметической) или неупорядоченной области структуры, которая, по нашему мнению, формируется из осажженных мицелл триактановой кислоты. Наличие этого слоя в приповерхностной структуре следует из данных измерений угловых зависимостей незеркального рассеяния. При расчетах $R(q_z)$ и I_n для учета статистических свойств шероховатостей межслойных границ используется корреляционная функция высот, следующая из стандартной теории капиллярных волн [29].

Тепловые флуктуации поверхности жидкости оказывают влияние на наблюдаемую структуру поверхностного слоя. В связи с этим различаются два профиля плотности — реальный и собственный, не возмущенный флуктуационным коллективным движением частиц жидкости. Расчетная величина ширины размытия границ капиллярными волнами

$$\sigma_R^2 \approx \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \left(\frac{Q_{max}}{Q_{min}} \right) \quad (10)$$

определяется коротковолновым пределом в спектре тепловых флуктуаций границы $Q_{max} = 2\pi/a$ ($a \approx 10 \text{ \AA}$ — по порядку величины молекулярный радиус) и угловым разрешением детектора $Q_{min} = q_z^{max} \Delta\beta/2$ [30, 32–34].

В первом приближении зависимости $R(q_z)$ для всех систем достаточно хорошо описываются качественной двухслойной моделью монослоя триактановой кислоты со следующим структурным

фактором [14]:

$$\Phi_m(q) = \frac{e^{-\sigma_R^2 q^2/2}}{\Delta\rho} \sum_{j=0}^2 (\rho_{j+1} - \rho_j) e^{-iqz_j}, \quad (11)$$

где $z_0 = 0$, $\rho_0 \approx \rho_w$, а $\rho_3 = \rho_4 \approx \rho_h$. Толщина слоя 1 равна $L_1 = z_1$, а слоя 2 — $L_2 = z_2 - z_1$.

Для низкотемпературной твердой фазы электронные концентрации $\rho_1 = (1.3 \pm 0.1)\rho_w$ и $\rho_2 = (0.98 \pm 0.02)\rho_w$ (где $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ — электронная концентрация в воде при нормальных условиях) с толщинами слоев $l_1 = z_1 - z_0 = 12 \pm 3 \text{ \AA}$ и $l_2 = z_2 - z_1 = 29 \pm 2 \text{ \AA}$. Подгоночные значения параметра σ_R варьируются от $3.6 \text{ \AA}$ до $4.5 \text{ \AA}$ и в пределах ошибок совпадает с расчетным значением. Общая толщина монослоя составляет $l = 41 \pm 2 \text{ \AA}$.

В высокотемпературной фазе у гидрофильного слоя $\rho_1 = (1.12 \pm 0.02)\rho_w$, а толщина $l_1 = (18 \pm 2) \text{ \AA}$. Электронная концентрация во втором слое толщиной $l_2 = 18 \pm 2 \text{ \AA}$ составляет $\rho_1 = (0.77 \pm 0.02)\rho_w$. Подгоночные значения параметра σ_R варьируются от $3.6 \text{ \AA}$ до $4.0 \text{ \AA}$ и в пределах ошибок совпадает с расчетными значениями при учете данных для $\gamma(T)$.

Таким образом, все зависимости $R(q_z)$ удается описать кривыми достаточно хорошего качества в рамках двухслойной модели, значения параметров которых в пределах ошибок совпадают для всех систем. Однако эта модель не позволяет в низкотемпературной фазе для системы II описать узкий интерференционный максимум, который присутствует в зависимостях $R(q_z)$ при $q'_z \approx 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ [35]. Наблюдение последнего указывает на присутствие значительно более толстой структуры с оценочной толщиной $2\pi/\delta q'_z \sim 300 \text{ \AA}$, где ширина пика $\delta q'_z \simeq 0.02 \text{ \AA}^{-1}$. На рис. 8 температурная зависимость $R(q_z)$, нормированная на функцию Френеля

$$R_F(q_z) = \left(\frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2}} \right)^2, \quad (12)$$

иллюстрирует исчезновение интерференционного максимума при $T \approx T_c$.

Помимо этого, для всех систем в твердой фазе монослоя ($T < T_c$) наблюдаемая интенсивность I_n примерно на два порядка величины превышает расчетную для монослойной модели. В жидкой фазе монослоя ($T > T_c$) с повышением температуры интенсивность диффузного фона $I_n(\beta)$ падает, но, тем не менее, для системы II во всем интервале температур остается значительно выше предсказания для модели (11).

Для описания избыточной интенсивности рассеяния в системе I и III при $T < T_c$ в [24] предложена

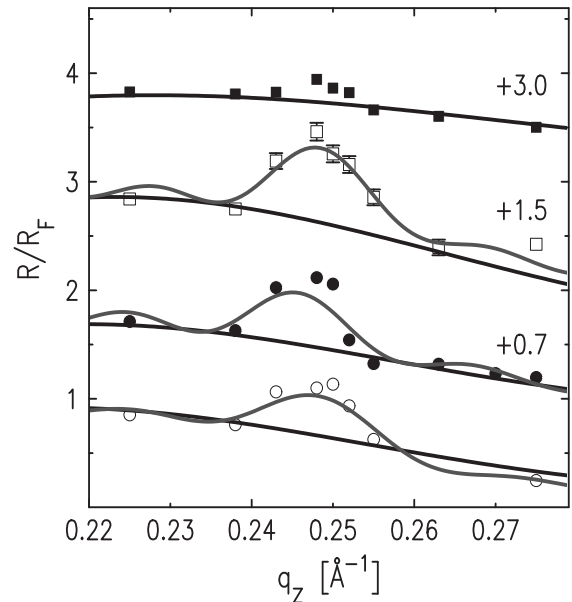


Рис. 8. Температурная зависимость интенсивности $R(q_z)$, нормированного на R_F : кружки — 320.6 К; точки — 322.1 К; квадраты — 323.1 К; черные квадраты — 323.5 К. Черные линии — монослойная модель (11); красные линии — модель (14) с полной шириной приповерхностной структуры $\sim 340 \text{ \AA}$ ($N = 8$) и $W \approx 50 \text{ \AA}$. Для наглядности числами около линий обозначен сдвиг вдоль вертикальной оси

качественная трехслойная модель со структурным фактором следующего вида:

$$\Phi(q) = \Phi_m^*(q) + \frac{\delta\rho e^{-\sigma^2 q^2/2}}{\Delta\rho} e^{-iqz_3}. \quad (13)$$

Второй член описывает однородный третий слой толщиной $z_3 - z_2$ и плотностью $\rho_3 = \rho_h + \delta\rho$ (см. рис 7). Параметр σ — собственная ширина границы между этим слоем и объемом н-гексана $\Phi_m^*(q)$ задается выражением (11) при замене $\rho_3 \rightarrow \rho_h + \delta\rho$.

Трехслойная модель представлена синими линиями на рис. 5 для систем I и III и на рис. 6 для системы II. Подгоночные параметры третьего слоя $z_3 - z_2 \approx 150 \div 200 \text{ \AA}$, параметр $\delta\rho \approx 0.05\rho_w \div 0.2\rho_w$, а ширина $\sigma \approx 6 \div 10 \text{ \AA}$ ($\sigma > \sigma_R$). Совместный анализ данных для I_n и $R(q_z)$ показывает, что вклад второго члена в (13) быстро падает с возрастанием q_z и становится пренебрежимо мал при $q_z > 0.075 \text{ \AA}^{-1}$.

Далее, пики в диффузном фоне и коэффициент отражения для низкотемпературной фазы в системе второго типа удовлетворительно описываются

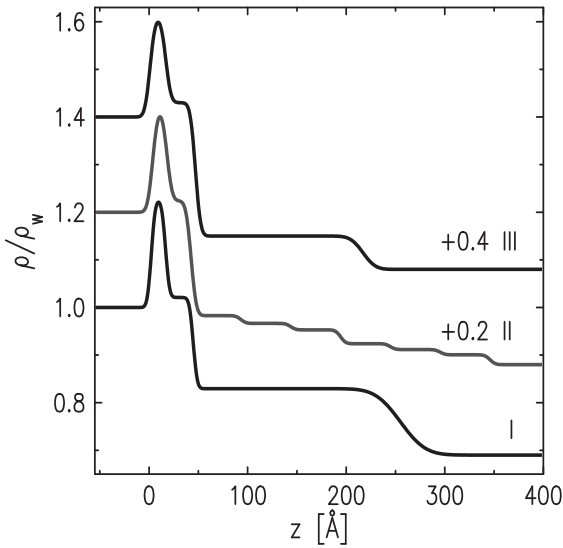


Рис. 9. Модельные профили электронной концентрации $\langle \rho(z) \rangle$ низкотемпературной фазы адсорбционной пленки кислоты- C_{30} , нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$: синие линии — модель (13) систем I и III при $T \approx 288 \text{ K}$ и $T \approx 303 \text{ K}$ соответственно; красная линия — модель (14) системы II при $T \approx 320 \text{ K}$. Для наглядности числами около линий обозначен сдвиг вдоль вертикальной оси

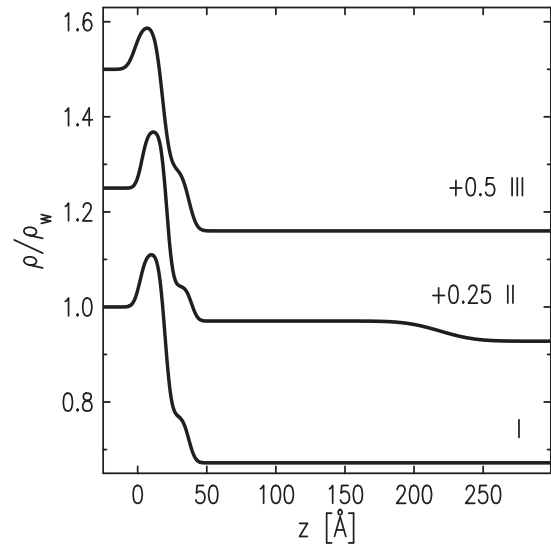


Рис. 10. Модельные профили электронной концентрации $\langle \rho(z) \rangle$ высокотемпературной фазы адсорбционной пленки кислоты- C_{30} , нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$: черные линии — модель (11) систем I и III при $T \approx 318 \text{ K}$ и $T \approx 327 \text{ K}$ соответственно; синяя линия — модель (13) системы II при $T \approx 333 \text{ K}$. Для наглядности числами около линий обозначен сдвиг вдоль вертикальной оси

структурным фактором следующего вида [35]:

$$\Phi(q) = \Phi_m^*(q) + \frac{e^{-\sigma_R^2 q^2/2}}{\Delta \rho} \sum_{j=2}^N (\rho_{j+1} - \rho_j) e^{-iqz_j}, \quad (14)$$

где второй член описывает планарную слоисто-периодическую (смектическую) структуру [36] слоя 3 с периодом $W = z_{j+1} - z_j$ (для $j \geq 2$), который определяет положение интерференционного максимума на кривых рассеяния и узкого пика в коэффициенте отражения. Модели с $W = 50 \pm 5 \text{ \AA}$, числом смектических слоев $N - 2 = 6, \dots, 8$, и $\rho_j - \rho_h < 0.1 \rho_w$ (для $j \geq 2$) удовлетворительно описывают экспериментальные данные как для $R(q_z)$, так и для $I_n(\beta)$ (красные линии на рис. 5 и 8).

Модельные профили электронной концентрации $\langle \rho(z) \rangle$, нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, низкотемпературной и высокотемпературной фаз адсорбционной пленки кислоты- C_{30} для всех трех систем представлены на рис. 9 и 10 соответственно.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, растворимую адсорбционную пленку кислоты- C_{30} можно рассматривать как двумерную термодинамическую систему с параметрами (p, T, c) , в которой с повышением температуры и постоянных p и c наблюдается фазовый переход. Из наблюдений лиотропных и термотропных фазовых переходов между объемными мезофазами в водных растворах жирных кислот одним из параметров, определяющих термодинамическое состояние системы, является уровень pH раствора, влияющий на степень ионизации полярных групп амфифилов [37, 38]. Таким образом, зависимости $\gamma(T)$ от уровня pH на рис. 2 естественно связать со степенью ионизации групп $-\text{COOH}$ триакопановой кислоты.

Отметим также, что величина энтальпии перехода в системе II при pH=10 (частично ионизованная граница) в восемь-девять раз меньше, чем для системы I с pH=2 (протонированная граница). Добавление ЭДТА в водную субфазу приводит к увеличению ΔH в системе III в два-три раза по сравнению с системой II и составляет треть от величины для протонированной системы I. Смещение «вверх» зависимостей $\gamma(T)$ с возрастанием pH в системе II, по нашему мнению, связано с проявлением электрока-

пилярного эффекта на границе н-гексан–вода [39]. При этом заметим, что наблюдаемая энтальпия перехода ΔH для всех систем I–III меньше величины ≈ 1.3 Дж/м² энтальпии перехода жидкость–пар в адсорбционных слоях спирта-С₃₀ [40].

Значения подгоночных параметров ($\rho_1, \rho_2, l_1, l_2, \sigma_R$) в модели (11) указывают на изменение структуры в T_c , ниже которой монослой Гиббса находится в твердом состоянии, а при $T > T_c$ — в жидком. Общая толщина монослоя, $l = 41 \pm 2$ Å ($l = l_1 + l_2$) в пределах ошибок, совпадает с расчетной полной длиной 40.8 Å (29×1.27 Å(C-C) + 1.5 Å(CH₃) + 2.5 Å(-COOH)) молекулы С₃₀H₆₀O₂ (содержит $\Gamma = 256$ электронов).

Формально в низкотемпературной фазе монослоя площадь, приходящаяся на одну молекулу кислоты-С₃₀, $\Gamma/(\rho_1 l_1 + \rho_2 l_2) \approx 18$ Å², незначительно отличается от площади ≈ 18.4 Å² на группу -CH₂- в самой плотной кристаллической фазе предельного углеводорода [38]. Однако величина подгоночного параметра L_1 модели (11) в несколько раз превышает продольный размер ≈ 2.5 Å полярной группы -COOH, а подгоночная толщина слоя алкильных групп L_2 на 9 Å меньше длины углеводородного хвоста -C₂₉H₅₉ (содержит $\Gamma_2 = 233$ электронов) молекулы триакоктановой кислоты, равной $l_2^0 \approx 38$ Å. Это указывает на наличие в слое полярных групп избыточной электронной концентрации $\Delta\Gamma$.

Если параметр ρ_2 описывает плотность упаковки групп -CH₂- при вертикальной ориентации алкильных хвостов (длиной l_2^0), то ей соответствует площадь на молекулу $A = \Gamma_2/(\rho_2 l_2^0) = 18.8 \pm 0.5$ Å². Эта величина согласуется с дифракционными данными [41] как для вертикальной, так и скошенной кристаллических фаз ленгмюровского монослоя кислоты-С₃₀ на поверхности воды, в которых площадь на молекулу составляет ≈ 18.6 Å² и ≈ 19.1 Å² соответственно. Следовательно на одну молекулу амфифила на границе н-гексан–вода приходится $\Delta\Gamma = A(\rho_1 l_1 + \rho_2 l_2) - \Gamma \approx 20$ избыточных электронов. Величину $\Delta\Gamma$ можно связать как с присутствием в диффузной части поверхностного электрического двойного слоя ионов электролита SO₄²⁻ (50 электронов) и K⁺ (содержит 18 электронов), так и некоторого количества молекул H₂O (10 электронов), ассоциированных с полярными группами монослоя.

Ранее для жидких гиббсовских монослоев нормальных одноатомных спиртов на границе н-гексан–вода сообщалось, что электронная концентрация в области головной группы -CH₂-ОН на $\sim 10\%$ выше, чем в воде или в области упорядоченных полярных групп в легмюровских монослоях спиртов на грани-

це пар–вода [42]. Более высокая плотность связана с проникновением воды в область головных групп в соотношении одна молекула H₂O на три полярные группы. При этом присутствие молекул н-гексана в алкильной части монослоя составляет не более одной молекулы на пять-шесть молекул спирта.

Согласно молекулярно-динамическим вычислениям [43], кристаллическая структура нейтрального монослоя триакоктановой кислоты на границе н-гексан–вода стабилизируется обширной сеткой водородных связей, возникающих между карбонильными и гидроксильными группами молекул кислоты-С₃₀. Присутствие в структуре «заряженного» монослоя ассоциированных с головными группами ионов электролита и молекул H₂O, по-видимому, указывает на вовлеченность последних в формирование сетки водородных связей.

В высокотемпературной фазе кислоты-С₃₀ величина $A = 23 \pm 1$ Å² в пределах ошибки соответствует высокомолекулярной углеводородной жидкости ($A \approx 23$ Å²) и параметрам жидкого гиббсовского монослоя спирта-С₃₀ на границе н-гексан–вода ($A \approx 24$ Å²) [40]. Таким образом, существенной разницы в гидратации жидких монослоев кислоты-С₃₀ и спирта-С₃₀ экспериментально не наблюдается.

С одной стороны, в твердой фазе $T < T_c$ систем I и III наблюдаемая интенсивность рассеяния при малых β более чем на один порядок величины превышает фон незеркального рассеяния от монослоя (сплошные черные линии на рис. 5 и 6) и практически не зависит от температуры вплоть до T_c . Напротив, в жидкой фазе монослоя при T выше некоторой температуры T^* экспериментальные данные рассеяния хорошо описываются рассеянием на жидком монослое Гиббса с параметрами, установленными из данных рефлектометрии. Таким образом, при $T_c < T < T^*$ рассеяние происходит на структуре более сложной, чем однородный монослой, а термотропный переход от фазы поверхности с твердым монослоем к фазе с жидким монослоем происходит в два этапа с температурами T_c и T^* (см. рис. 11 а). Причем, если плавление монослоя в T_c происходит в достаточно узкой окрестности $\Delta T \leq 0.2$ К [24], то испарение протяженного слоя 3 затянато в температурном интервале $T^* - T_c \geq 20$ К.

С другой стороны, согласно экспериментальным данным для системы типа II [35], при «замерзании» межфазной границы помимо кристаллизации гиббсовского монослоя в адсорбционной пленке толщиной до ~ 400 Å образуется планарная смектическая структура [36] из слоев толщиной ~ 50 Å (см. рис. 11 б). С повышением температуры при $T = T_c$

монослой плавится, а смектическая структура исчезает. Однако высокий уровень интенсивности незеркального рассеяния в низкотемпературной фазе свидетельствует о наличии достаточно протяженного приповерхностного неупорядоченного слоя во всей доступной области температур. Затяжной характер испарения слоя 3 в системах I — III, возможно, отражает формальный запрет на переход первого рода (резкий переход) в электрическом двойном слое на интерфейсе жидкость–жидкость [44].

В системе III молекулы ЭДТА в водной среде субфазы связывают ионы металлов в стабильные комплексы и тем самым препятствуют их взаимодействию с адсорбционной пленкой кислоты- C_{30} [18]. Тогда из сравнения кривых рассеяния на рис. 5 и 6 для систем II и III немедленно следует, что катионы калия K^+ также участвуют в образовании смектической сверхструктуры в протяженном слое 3 пленки, которая, согласно данным рассеяния, не образуется в системах I и III.

Более того, так как параметр c для всех систем одинаков, то из данных, приведенных на рис. 2, также следует, что концентрация ионов металла K^+ в водной фазе существенно влияет не только на величину ΔH , но и на T_c . Несовпадения в значениях T_c для систем I и III, возможно, также связано с наличием некоторого количества свободных катионов K^+ в субфазе системы III.

Наконец, в рассмотренных качественных моделях выражение (10) описывает ширину границ между слоями. Анализ данных для систем I и III показывает, что граница между протяженным слоем 3 и объемной масляной фазой описывается шириной σ в два-три раза больше σ_R , что, по-видимому, указывает на присутствие собственной структуры некапиллярно-волновой природы. Такое возможно, например, если в интенсивность поверхностного рассеяния I_n вносит существенный вклад компонента скользящего малоуглового рассеяния на неоднородностях приповерхностного слоя [45, 46]. В этом случае исследование спектральных свойств корреляционной функции высот межфазной границы требует отдельного рассмотрения, выходящего за рамки данной работы.

Таким образом, в работе систематизированы имеющиеся данные измерений межфазного натяжения и рентгеновского рассеяния в окрестности термотропного фазового перехода твердое тело–жидкость в растворимой адсорбционной пленке триаконтановой кислоты на границе н-гексан–вода в системах с разным химическим составом фонового электролита в водной субфазе. Рассмотрена каче-

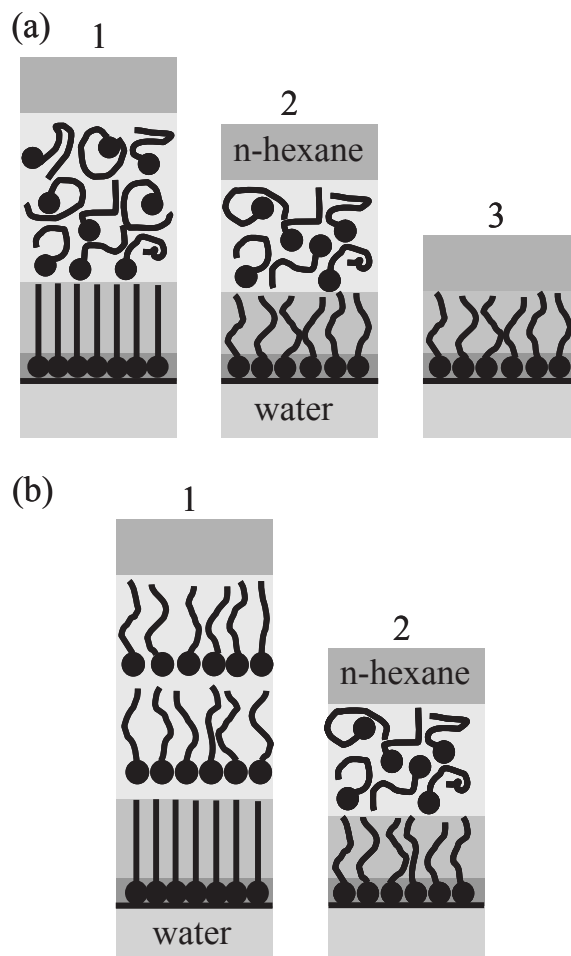


Рис. 11. Структуры адсорбированного слоя триаконтановой кислоты $C_{30}H_{60}O_2$ на границе н-гексан–вода. *а* — Поперечная структура границы н-гексан–вода для систем I и III: 1 — толстый слой с кристаллическим монослоем при $T < T_c$; 2 — слой с жидким монослоем в промежуточной области $T_c < T < T^*$; 3 — однородный жидкий монослой при $T > T^*$. *б* — Поперечная структура границы н-гексан–вода для системы II: 1 — толстая пленка с кристаллическим монослоем и смектическим слоем при $T < T_c$; 2 — слой с жидким монослоем при $T > T_c$.

ственная трехслойная модель, которая согласованно описывает данные рефлектометрии и незеркального рассеяния для обеих фаз. С повышением температуры обратимая перестройка структуры адсорбционной пленки (толщиной $200 \div 400 \text{ \AA}$) на межфазной границе происходит в два этапа. На первом этапе в узком интервале температур $\Delta T \leq 0.2 \text{ K}$ в окрестности T_c происходит переход плавления твердого монослоя Гиббса толщиной $41 \pm 2 \text{ \AA}$ и площадью на молекулу $A = 18.8 \pm 0.5 \text{ \AA}^2$ в жидкий монослой толщиной $36 \pm 3 \text{ \AA}$ ($A = 23 \pm 1 \text{ \AA}^2$). Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению

толщины пленки (ее испарению) вплоть до толщины в один жидкий монослой. Этот процесс происходит в широком температурном интервале ≥ 20 К. Согласно экспериментальным данным T_c , ΔH и структура адсорбционных пленок кислоты- C_{30} определяются составом фонового электролита в водной субфазе. В твердой фазе монослоя наблюдается избыточная электронная концентрация, которая, по нашему мнению, связана с присоединением ионов электролита и молекул воды к полярной группе липида.

Финансирование. 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. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ИФП РАН. Теоретическая часть работы (разд. 3–5) выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №23-12-00200).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Gibbs, *Collected Works*, Dover, New York, (1961), Vol. 1, p. 219.
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Курс теоретической физики т. V, Статистическая физика Ч. 1*, Наука, Физматлит, Москва (1995).
3. С. В. Кириян, Б. А. Алтоиз, Труды МФТИ **2**, 101 (2010).
4. Р. З. Сафиева, *Физикохимия нефти: Физико-химические основы технологии переработки нефти*, Химия, Москва (1998).
5. K. Akbarzadeh, A. Hammami, A. Kharrat, D. Zhan, S. Allenson, J. Creek, S. Kabir, A. J. Jamaluddin, A. G. Marshall, R. P. Rodgers, O. C. Mullins, and T. Solbakken, *Oilfield Rev.* **19**, 22 (2007).
6. G. Gouy, *J. Phys.* **9**, 457 (1910).
7. D. L. Chapman, *Phil. Mag.* **25**, 475 (1913).
8. J. C. Earnshaw and C. J. Hughes, *Phys. Rev. A* **46**, R4494 (1992).
9. X. Z. Wu, E. B. Sirota, S. K. Sinha, B. M. Ocko, and M. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 958 (1993).
10. J. T. Davies and E. K. Rideal *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York (1963).
11. D. M. Mitrinovic, A. M. Tikhonov, M. Li, Z. Huang, and M. L. Schlossman, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 582 (2000).
12. Q. Lei and C. D. Bain, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 176103 (2004).
13. L. Tamam, D. Pontoni, Z. Sapir, Sh. Yefet, E. Sloutskin, B. M. Ocko, H. Reichert, and M. Deutsch, *PNAS* **108**, 5522 (2011).
14. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **102**, 620 (2015).
15. А. М. Тихонов, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, А. Д. Нуждин, Б. С. Рощин, ПТЭ, вып. 1, 146 (2021).
16. A. Goebel and K. Lunkenheimer, *Langmuir* **13**, 369 (1997).
17. T. Takiue, A. Yanata, N. Ikeda, K. Motomura, and M. Aratono, *J. Phys. Chem.* **100**, 13743, (1996).
18. J. R. Hart, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, (2011).
19. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd ed., John Wiley and Sons, New York (1976).
20. 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).
21. F. A. Akin, I. Jang, M. L. Schlossman, S. B. Sinnott, G. Zajac, E. R. Fuoco, M. B. J. Wijesundara, M. Li, A. M. Tikhonov, S. V. Pingali, A. T. Wroble, and L. Hanley *J. Phys. Chem. B* **108**, 9656 (2004).
22. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **92**, 394 (2010).
23. M. L. Schlossman, M. Li, D. M. Mitrinovic, and A. M. Tikhonov, *High Performance Polymers* **12**, 551 (2000).
24. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **104**, 318 (2016).
25. Y. Yoneda, *Phys. Rev.* **131**, 2010 (1963).
26. S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, *Phys. Rev. B* **38**, 2297 (1988).
27. V. Holy and T. Baumbach, *Phys. Rev. B* **49**, 10668 (1993).
28. F. P. Buff, R. A. Lovett, and F. H. Stillinger, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 621 (1965).
29. A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko, and J. Als-Nielsen, *Phys. Rev. A* **38**, 2457 (1988).
30. 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).

31. D. M. Mitrinovic, S. M. Williams, and M. L. Schlossman, *Phys. Rev. E* **63**, 021601 (2001).
32. J. D. Weeks, *J. Chem. Phys.* **67**, 3106 (1977).
33. A. Braslau, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, J. Als-Nielsen, and J. Bohr, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 114 (1985).
34. A. M. Tikhonov, *J. Chem. Phys.* **130**, 024512 (2009).
35. А. М. Тихонов, *Письма в ЖЭТФ* **105**, 737 (2017).
36. P. S. Pershan, *Phys. Today* **35**, 5, 34 (1982).
37. D. P. Cistola, D. M. Small, and J. A. Hamilton, *J. Lipid Res.* **23**, 795 (1982).
38. D. M. Small, *The Physical Chemistry of Lipids*, Plenum Press, New York (1986).
39. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Курс теоретической физики т. VIII, Электродинамика сплошных сред*, Физматлит, Москва (2005).
40. A. M. Tikhonov and M. L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B* **107**, 3344 (2003).
41. D. Jacquemain, F. Leveiller, S. P. Weinbach, M. Lahav, L. Leiserowitz, K. Kjaer, and J. Als-Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7684 (1991).
42. A. M. Tikhonov, S. V. Pingali, and M. L. Schlossman *J. Chem. Phys.* **120**, 11822 (2004).
43. A. M. Tikhonov, H. Patel, S. Garde, and M. L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B* **110**, 19093 (2006).
44. В. И. Марченко, *ЖЭТФ* **81**, 1142 (1981).
45. M. Li, A. M. Tikhonov, and M. L. Schlossman, *J. Europhys. Lett.* **58**, 80 (2002).
46. А. М. Тихонов, Ю. О. Волков, *ЖЭТФ* **165**, 486 (2024).