

# ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПЛАВЛЕНИЯ В АДсорбЦИОННОЙ ПЛЕНКЕ ОктаДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ГРАНИЦЕ ТОЛУОЛ – ВОДА

А. М. Тихонов <sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup> Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук 119334, Москва, Россия

<sup>b</sup> Институт физики твердого тела Российской академии наук 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 13 июня 2018 г.

Методом рентгеновской рефлектометрии с использованием синхротронного излучения исследована структура растворимой протонированной (рН=2) адсорбционной пленки октадекановой кислоты на межфазных границах предельный углеводород н-гексан – вода и ароматический углеводород толуол – вода. Согласно экспериментальным данным в пленке на границе н-гексан – вода реализуются твердая фаза монослоя Гиббса толщиной  $26 \pm 1 \text{ \AA}$ , в которой алифатические хвосты упорядочиваются перпендикулярно поверхности, а площадь, приходящаяся на молекулу, составляет  $A = 18 \pm 2 \text{ \AA}^2$ . На границе толуол – вода с повышением температуры в адсорбционной пленке происходит переход плавления твердого монослоя, вызванный разупорядочением углеводородных хвостов кислоты. При переходе толщина монослоя Гиббса, которая составляет  $22 \pm 1 \text{ \AA}$ , практически не изменяется. В твердой фазе  $A = 20 \pm 2 \text{ \AA}^2$ , а угол отклонения молекулярных хвостов от нормали к границе составляет  $\approx 30^\circ$ . Плотность жидкой фазы монослоя с  $A = 24 \pm 2 \text{ \AA}^2$  соответствует жидкому н-октадекану.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В растворимой адсорбционной пленке амфифильного вещества на границе неполярный органический растворитель (масло) – вода наблюдаются термотропные фазовые переходы между поверхностными мезофазами, которые могут быть как очень затянутыми по температуре так и резкими изменениями состояния поверхности. Работы по изучению подобных поверхностных явлений можно условно разделить на два типа. В первом – изучается структура внутренних интерфейсов в объеме материала, возникающих благодаря микроскопическому разделению фаз с образованием растворов мицелл, липосом или микроэмульсий [1]. Второй тип исследований посвящен границам раздела между макроскопически большими объемами масляной и водной фаз [2–6]. Впервые возможность применения рентгеновской рефлектометрии с использованием синхротронного излучения для определения молекулярного упорядочения на макроскопически плоской межфазной границе предельный углеводород н-гексан – вода была продемонстрирована в ра-

ботах [7,8]. Позднее, используя эту методику, нами были изучены разнообразные термотропные фазовые переходы на этой границе в адсорбционных слоях жирных спиртов и кислот [9–12]. В этой работе впервые методом рентгеновской рефлектометрии исследован фазовый переход плавления в растворимой адсорбционной пленке октадекановой кислоты на границе ароматический углеводород толуол – вода (см. рис. 1). Такая граница рассматривается в качестве модельной, например, при изучении адсорбции высокомолекулярных компонентов нефти (асфальтенов), не растворяющихся в предельных углеводородах [13].

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Все химические компоненты для эксперимента приобретались у Sigma-Aldrich. Предельный углеводород н-гексан ( $C_6H_{14}$ , плотностью при 298 К  $\approx 0.65 \text{ г/см}^3$ , температура кипения  $T_b \approx 342 \text{ К}$ ) и ароматический углеводород толуол ( $C_7H_8$ , плотность  $\approx 0.87 \text{ г/см}^3$  при 298 К, температура кипения  $T_b \approx 384 \text{ К}$ ) предварительно подвергались очистке путем многократной фильтрации в хрома-

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

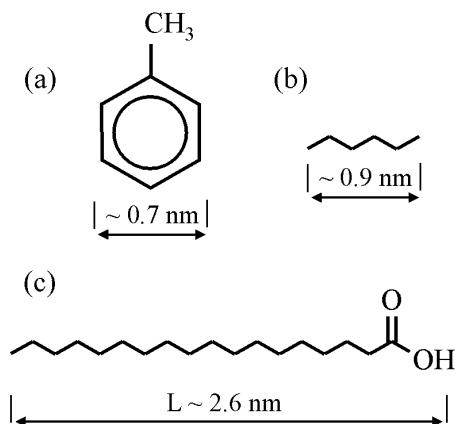


Рисунок 1. (a) Молекулярная структура толуола  $C_7H_8$ ; (b) молекулярная структура н-гексана  $C_6H_{14}$ ; (c) молекулярная структура октадекановой кислоты  $C_{18}H_{36}O_2$

тографической колонке [14]. Октадекановая кислота  $C_{17}H_{35}COOH$  (стеариновая кислота или кислота- $C_{18}$ ) – одноосновная карбоновая кислота алифатического ряда не растворяется в воде и хорошо растворяется в толуоле и н-гексане. Она очищалась путем перекристаллизации при комнатной температуре из перенасыщенного раствора в н-гексане [12,15].

Образцы плоской межфазной границы толуол – вода (н-гексан – вода), которая ориентируется силой гравитации, изучались в термостатированной ячейке из нержавеющей стали по методике, описанной в [16]. Поверхностное натяжение межфазной границы  $\gamma(T)$  на рис. 2 измерялось методом Вильгельми [17]. В качестве нижней объемной фазы использовался раствор серной кислоты (рН = 2) в деионизированной воде (Barnstead, NanoPureUV) объемом  $\sim 100$  мл. Верхней объемной фазой служили  $\sim 50$  мл раствора октадекановой кислоты в толуоле (н-гексане) с объемной концентрацией  $\approx 46$  ммоль/кг ( $\approx 4.2 \cdot 10^{-3}$ ). Перед использованием в ячейке эти жидкости подвергались дегазации в ультразвуковой ванне. При измерениях коэффициента отражения  $R$  образец сперва подвергался "отжигу": температура жидкостей в ячейке доводилась до  $\sim 330$  К. Затем она понижалась до выбранной и далее образец приводился в равновесие в течении нескольких часов при аккуратном механическом перемешивании нижней фазы [18,19].

Молекулы кислоты  $C_{18}H_{36}O_2$  из раствора в углеводородном растворителе адсорбируются на межфазную границу толуол – вода, что значительно понижает ее энергию. Согласно данным, приведенным на рис. 2, с повышением температуры  $T$  (при давлении  $p = 1$  атм) в монослое на гра-

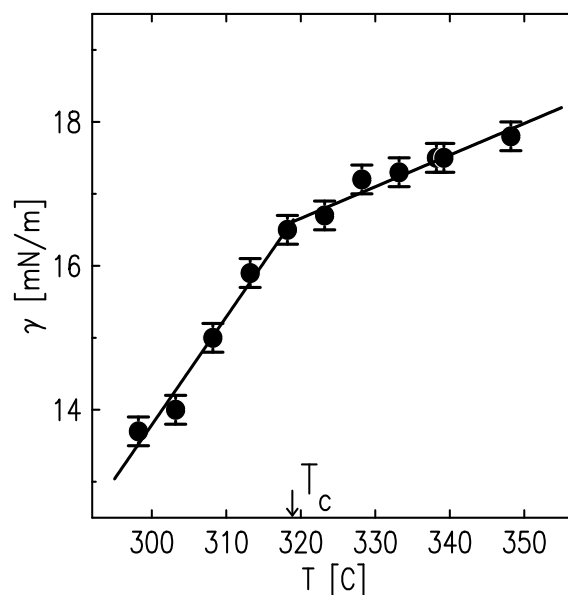


Рисунок 2. Температурная зависимость межфазного натяжения границы толуол – вода при концентрации октадекановой кислоты в углеводородном растворителе  $\approx 46$  ммоль/кг. Линии проведены на глаз. Точка излома соответствует  $T_c \approx 319$  К.

нице происходит фазовый переход. Его температура  $T_c \approx 319$  К определяется концентрацией  $c$  кислоты- $C_{18}$  в объеме растворителя, служащего для молекул поверхностно-активного вещества резервуаром. Изменение в наклоне  $\gamma(T)$  связано с относительно небольшим изменением поверхностной энтальпии при переходе  $\Delta H = -T_c \Delta(\partial\gamma/\partial T)_{p,c} = 0.03 \pm 0.01$  Дж/м<sup>2</sup>. Отметим, что у адсорбционной пленки октадекановой кислоты на границе н-гексан – вода особенностей в поведении поверхностного натяжения при  $p = 1$  атм не наблюдалось в широком диапазоне концентраций ( $10 \div 100$  ммоль/кг) и температур ( $290 \div 330$  К).

Поперечное строение межфазной границы толуол – вода (н-гексан – вода) было исследовано методом рентгеновской рефлектометрии на станции X19C синхротрона NSLS [20]. В экспериментах использовался сфокусированный монохроматический луч с интенсивностью  $\approx 10^{11}$  ф/с и энергией фотонов ( $\lambda = 0.825 \pm 0.002$  Å). Конструкция спектрометра станции X19C позволяет изучать как поверхности твердых тел, так и жидкостей и границ жидкость – жидкость [21–26].

Рис. 3 иллюстрирует кинематику поверхностно-го рассеяния на межфазной границе. В эксперименте рефлектометрии  $\alpha = \beta$ , где  $\alpha$  – угол скольжения, а  $\beta$  – угол в плоскости падения  $yz$  между плос-

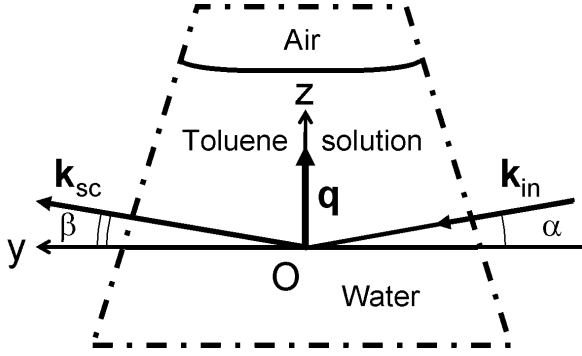


Рисунок 3. Кинематика рентгеновского поверхностного рассеяния на межфазной границе толуол – вода. В эксперименте рефлектометрии  $\alpha = \beta$

костью поверхности и направлением на точечный детектор. При этом рентгеновские лучи проходят сквозь масляную фазу и зеркально отражаются от структуры, образованной на границе поверхностно-активным веществом. Если  $\mathbf{k}_{in}$ ,  $\mathbf{k}_{sc}$  – волновые вектора падающего и рассеянного луча в направлении детектора, соответственно, то вектор рассеяния  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{sc}$  в этом эксперименте направлен строго по нормали к поверхности вдоль оси  $Oz$  противоположно силе гравитации. При измерении коэффициента отражения  $R$  как функции  $q_z = (4\pi/\lambda) \sin \alpha$ , происходит усреднение его значений по большой площади засветки поверхности ( $\sim 0.5 \text{ см}^2$ ) из-за высоты падающего луча ( $> 5 \text{ мкм}$ ) в плоскости  $yz$  и ширины  $\sim 2 \text{ мм}$  в плоскости межфазной границы.

При углах скольжения меньше  $\alpha_c \approx \lambda \sqrt{r_e \Delta \rho} / \pi$  (где  $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$  – классический радиус электрона,  $\Delta \rho$  – разница в объемной электронной концентрации жидкостей) падающий луч испытывает полное внешнее отражение  $R \approx 1$ . При нормальных условиях электронная концентрация в воде  $\rho_w \approx 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  ( $e^-$  – заряд электрона), в н-гексане  $\rho_h \approx 0.69 \rho_w$ , а в толуоле  $\rho_t \approx 0.86 \rho_w$ . Таким образом, для границы н-гексан – вода  $\alpha_c \approx 10^{-3} \text{ рад}$  ( $\approx 0.06 \text{ град}$ ), а для системы толуол – вода  $\alpha_c \approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ рад}$  ( $\approx 0.03 \text{ град}$ ), то есть заметно меньше.

На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости коэффициента отражения  $R$  от  $q_z$ , нормированного на функцию Френеля

$$R_F(q_z) = \left( \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2}} \right)^2. \quad (1)$$

где  $q_c = (4\pi/\lambda) \sin \alpha_c$ . Треугольники соответствуют значениям  $R(q_z)/R_F(q_z)$  для границы н-гексан – вода при  $T = 295 \text{ К}$ , а кружки и квадраты – гра-

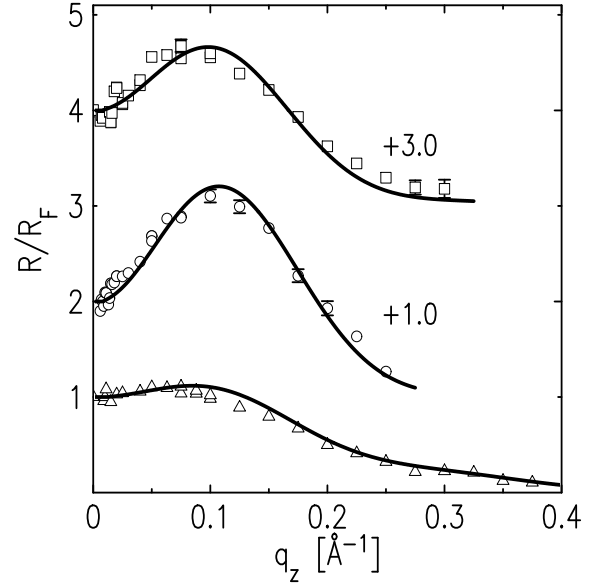


Рис. 4. Нормированный коэффициент отражения  $R/R_F$  как функция  $q_z$  для межфазных границ с адсорбционной пленкой октадекановой кислоты: треугольники соответствуют границе н-гексан – вода при  $T = 295 \text{ К}$ , а кружки и квадраты – границе толуол – вода при температуре  $T = 308 \text{ К}$  и  $T = 328 \text{ К}$ , соответственно (ниже и выше  $T_c$ ). Сплошными линиями показан расчет с использованием качественной модели (2). Числа у кривых указывают их смещение вдоль оси ординат для лучшей наглядности представления результатов

нице толуол – вода при температуре  $T = 308 \text{ К}$  и  $T = 328 \text{ К}$ , соответственно (ниже и выше  $T_c$ ).

### 3. ТЕОРИЯ

По экспериментальным данным  $R(q_z)$  нами восстановлено распределение электронной концентрации  $\rho(z)$  вдоль нормали к поверхности. При этом использовалась качественная однослойная модель (см. рис. 5) на основе функции ошибок [27–29]

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_0 + \rho_2) + \frac{1}{2}(\rho_1 - \rho_0) \operatorname{erf} \left( \frac{z}{\sigma \sqrt{2}} \right) + \frac{1}{2}(\rho_2 - \rho_1) \operatorname{erf} \left( \frac{z + z_1}{\sigma \sqrt{2}} \right), \quad (2)$$

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

где  $\rho_0$  и  $\rho_2$  – концентрации электронов в воде и толуоле (н-гексане), соответственно, а  $\rho_1$  – электронная концентрация в монослое Гиббса.  $z_0 = 0$ , а  $z_1$  –

толщина монослоя.  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение положения границ от их номинальных значений  $z_0$  и  $z_1$ , которое при расчетах фиксировалось равным значению "капиллярной ширины". Последняя определяется диапазоном поверхностных пространственных частот перекрываемом в эксперименте [30–33]

$$\sigma^2 \approx \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \left( \frac{Q_{max}}{Q_{min}} \right), \quad (3)$$

где  $Q_{max} = 2\pi/a$  – коротковолновый предел спектра ( $a \approx 10 \text{ \AA}$  – по порядку величины межмолекулярное расстояние), а  $Q_{min} = q_z^{max} \Delta\beta/2$  – длинноволновый предел.  $\Delta\beta \approx 4 \cdot 10^{-4}$  рад – угловое разрешение детектора в эксперименте, а  $q_z^{max} \approx 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ . В условиях данного эксперимента для границы н-гексан – вода, оценка (3) дает  $\sigma = 4.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$  ( $\gamma \approx 35 \text{ мН/м}$ ), а для границы толуол – вода  $\sigma = 5.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$  и  $\sigma = 6.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$  при  $T = 308 \text{ К}$  и  $T = 328 \text{ К}$ , соответственно.

Профилю (2) соответствует коэффициент отражения [34, 35]:

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} \approx \left| \frac{1}{\Delta\rho} \sum_{j=0}^1 (\rho_{j+1} - \rho_j) e^{-iq_z z_j} \right|^2 e^{-\sigma^2 q_z \sqrt{q_z^2 - q_c^2}}. \quad (4)$$

#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Непрерывные линии на рис. 4 демонстрируют, что экспериментальные зависимости  $R/R_F$  достаточно хорошо описываются выражением (4), в котором два подгоночных параметра, а именно, толщина монослоя  $z_1$  и концентрация электронов в нем  $\rho_1$ . Профиль электронной концентрации адсорбированного слоя  $\delta\rho(z)$  получается из выражения (1) вычитанием вклада объемных фаз в  $\rho(z)$ .

$$\delta\rho(z) = \rho(z) - \frac{1}{2}\rho_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{z}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right] - \frac{1}{2}\rho_2 \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{z + z_1}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right]. \quad (5)$$

Профили  $\delta\rho(z)$ , нормированные на  $\rho_w$ , показаны на рис. 6.

Термодинамические свойства растворимой адсорбционной пленки, которую в первом приближении можно считать монослоем (монослой Гиббса), описываются параметрами ( $p, T, c$ ) [2, 36–38]. В

плоскости межфазной границы она может быть как изотропной, так и анизотропной, несмотря на изотропию объемных фаз [39]. В этой системе также существует формальный запрет на фазовые переходы первого рода, так как в некоторой окрестности  $T_c$  адсорбированным молекулам термодинамически выгодно формировать равновесную пространственно неоднородную структуру, в которой сосуществуют домены двух однородных фаз [40]. Обе фазы стремятся к перемешиванию, так как образование одномерных межфазных границ приводит к значительному понижению энергии [41]. 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 полярной группы  $-\text{COOH}$  [36]. Поскольку по данным ЯМР на протонах  $^1\text{H}$  при уровне pH=2 гидроксильные группы в монослое не ионизованы, то его условно называют "протонированным" [42].

Согласно проведенной подгонке экспериментальных данных с помощью (4) электронная концентрация в монослое Гиббса на границе н-гексан – вода составляет  $\rho_1 = 0.34 \pm 0.01 e^-/\text{\AA}^3$ , а его толщина  $z_1 = 26 \pm 1 \text{ \AA}$ . Эти значения соответствуют площади на молекулу  $A = \Gamma/(z_1\rho_1) = 18 \pm 2 \text{ \AA}^2$ , где  $\Gamma = 160$  – число электронов в молекуле  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ). Расчетная полная длина молекулы октадекановой кислоты  $L \approx 25.6 \text{ \AA}$  ( $= 17 \times 1.27 \text{ \AA}(\text{C-C}) + 1.5 \text{ \AA}(-\text{CH}_3) + 2.5 \text{ \AA}(-\text{COOH})$ ). Таким образом, на границе н-гексан – вода реализуется твердая фаза монослоя кислоты  $\text{C}_{18}$  с полностью упорядоченными и вытянутыми вдоль нормали к поверхности алифатическими хвостами  $-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ .

Электронная концентрация в монослое Гиббса на границе толуол – вода при  $T = 308 \text{ К}$  составляет  $\rho_1 = 0.35 \pm 0.01 e^-/\text{\AA}^3$ , а  $z_1 = 22 \pm 1 \text{ \AA}$ . При этих значениях  $A = \Gamma/(z_1\rho_1) = 20 \pm 2 \text{ \AA}^2$ , которая также соответствует твердой фазе монослоя, но со скошенными алифатическими хвостами (угол их отклонения от нормали  $\theta = \arccos(z_1/L) \approx 30^\circ$ ). Наконец, при  $T = 328 \text{ К}$  концентрация  $\rho_1 = 0.26 \pm 0.01 e^-/\text{\AA}^3$ , толщина  $z_1 = 22 \pm 1 \text{ \AA}$  и площадь  $A = 24 \pm 2 \text{ \AA}^2$ . Эту фазу можно условно назвать жидкой, так ее плотность соответствует жидкому н-октадекану ( $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ ) [36].

Величины параметров  $A$  и  $\theta = 0$  растворимого монослоя Гиббса октадекановой кислоты на границе н-гексан – вода близки к характеристикам нескошенных твердых фаз нерастворимого монослоя Ленгмюра этой кислоты на поверхности во-

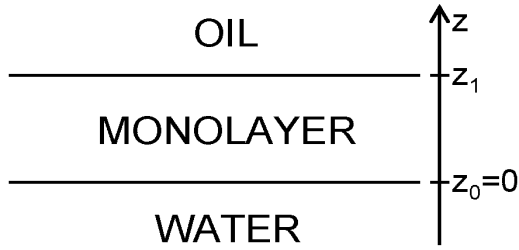


Рис. 5. Модель межфазной границы

ды [43, 44]. Это может быть либо гексагональной фазы  $LS$ , либо искаженная гексагональная фаза  $S$  [45]. Параметры гиббсовского монослоя на границе с толуолом соответствуют характеристикам скошенных гексатических твердых фаз  $L_{2d}$  и  $Ov$  ленгмюровского монослоя кислоты- $C_{18}$  [46]. Кроме того, можно также полагать, что структура фаз растворимых монослоев имеет сходство с молекулярной упаковкой в объемных ротационно-кристаллических фазах  $R_I$  и  $R_{II}$  высокомолекулярного предельного углеводорода вблизи его температуры плавления [47–49].

Таким образом, молекулы октадекановой кислоты образует упорядоченный твердый монослой как на границе н-гексан – вода, так и на границе толуол – вода. Микроскопический механизм формирования твердого монослоя, по-видимому, основан на формировании двумерной сетки водородных связей между карбонильными  $C=O$  и гидроксильными группами  $-OH$  соседних молекул, который обсуждался ранее в [50]. Представленная совокупность данных иллюстрирует также фазовый переход твердое тело – жидкость в гиббсовском монослое на границе толуол – вода, сопровождающийся разупорядочением углеводородных хвостов  $-C_{17}H_{35}$ . С повышением температуры в некоторой окрестности  $T_c$  часть адсорбированных молекул кислоты- $C_{18}$  покидает межфазную границу и растворяется в объеме толуола, при этом  $A$  увеличивается на  $10 \div 20\%$ , но при этом наблюдаемое изменение толщины монослоя  $z_1$  незначительно.

Использование толуола в качестве верхней фазы для структурных исследований имеет преимущества и недостатки. С одной стороны, поскольку разница в объемной концентрации электронов на границе толуол – вода ( $\Delta\rho_1 = \rho_w - \rho_t \approx 0.05 e^-/\text{\AA}^3$ ) заметно меньше, чем на границе гексан – вода ( $\Delta\rho_2 = \rho_w - \rho_h \approx 0.10 e^-/\text{\AA}^3$ ), то амплитуда осцилляций структурного фактора для первой границы выше по сравнению со второй в  $(\Delta\rho_2/\Delta\rho_1)^2 \approx 4$  раза, так как согласно (4)  $R/R_F \propto \Delta\rho^{-2}$ . Это объясняет большую величину осцилляции  $R/R_F$  на рис. 3 для границы толуол – вода по сравнению с границей

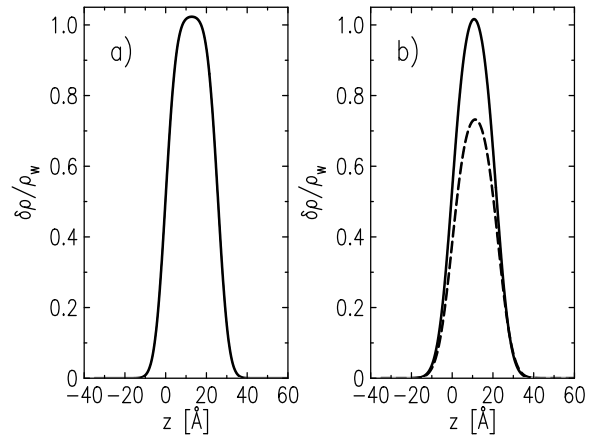


Рис. 6. Модельные профили электронной концентрации для монослоя октадекановой кислоты  $\delta\rho(z)$ , нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях  $\rho_w = 0.333 e^-/\text{\AA}^3$ . а) граница н-гексан – вода; б) граница толуол – вода: сплошная линия – модель твердой фазы монослоя при  $T \approx 308$  К; штриховая линия – модель жидкой фазы монослоя при  $T \approx 328$  К

н-гексан – вода.

С другой стороны, межфазное натяжение границ толуол – вода в два-три раза ниже, чем у границы н-гексан – вода, следовательно интенсивность незеркального (диффузного) рассеяния на шероховатостях капиллярно-волновой природы на первой межфазной границе существенно выше чем у второй. Это и меньшая величина глубины проникновения фотонов с  $E \approx 15$  кэВ в толуол, чем у н-гексана (18 см и 24 см, соответственно) существенно уменьшают (на  $\sim 30\%$ ) доступный для измерений диапазон углов скольжения, определяющий величину  $q_z^{max}$  в (3).

Ранее сообщалось, что в адсорбционных слоях высокомолекулярных жирных спиртов, например, на границе раздела н-гексан – вода наблюдаются термотропные фазовые переходы имеющие, как правило, десорбционную природу [5, 15]. Это переходы твердое тело – газовый монослой и жидкость – газовый монослой, при которых с повышением температуры практически все адсорбированные молекулы липидов покидают интерфейс, растворяясь в объеме масла [10, 51, 52]. При этом также отмечалось присутствие мультислоев в адсорбционных пленках нормальных алканолов на нейтральных границах н-гексан – вода и н-гексадекан – вода, когда длина углеводородной цепи поверхностно-активного вещества превышает длину цепи молекулы растворителя примерно на шесть атомов углерода ( $\sim 7 \text{\AA}$ ) [18, 53]. Позднее сообщалось о наблюдении термотропных двумерных переходов твердое тело – жидкость в

пленках на межфазной границе предельный углеводород – вода [12, 54–56]. Часто эти переходы, описываются двумя критическими температурами. К примеру, в случае протонированных (рН=2) монослоев триакоктановой кислоты по данным рассеяния на границе н-гексан – вода установлено, что с повышением температуры  $T$  двумерному переходу кристаллизации границы в  $T_c$  предшествует в  $T^* > T_c$  переход к многослойной адсорбции [19].

Отметим также, что в описанных монослоях на границе толуол – вода никак не проявляется ее собственная ширина  $\sigma_0 \approx 4 \text{ \AA}$  некапиллярноволновой природы [57]. Как и в случае нейтральных монослоев алканолов на границе н-гексадекан – вода, у которой  $\sigma_0$  того же порядка величины, мы связываем это с относительно низким контрастом в структуре межфазной границы [18].

На основании вышеизложенного, совместное применение методов рефлектометрии и диффузного рассеяния к исследуемой системе в окрестности  $T_c$  может дать дополнительную полезную информацию как о возможности перехода к многослойной адсорбции октадекановой кислоты на границе толуол – вода, так и об интегральной характеристике  $\sigma_0$  спектра ее шероховатости.

В заключении, явления на межфазных границах в водонефтяных эмульсиях, протекающие в присутствии примесных поверхностно-активных веществ, влияют на эффективность нефтетехнологических процессов [58–60]. Данное исследование интерфейса между ароматическим углеводородом и водой, а также наши предыдущие сообщения о фазовых переходах на границах предельный углеводород – вода, демонстрируют принципиально новые экспериментальные возможности для выяснения сущности процессов, происходящих в нефтяных дисперсных системах, методами рентгеновской рефлектометрии и диффузного рассеяния с использованием синхротронного излучения.

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. Теоретическая часть работы (разделы 3 и 4) выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-12-00108).

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux, *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers*, Springer-Verlag, New York, 1994.
2. M. Lin, J. L. Ferpo, P. Mansaura, J. F. Baret, J. Chem. Phys. 71, 2202 (1979).
3. Y. Hayami, A. Uemura, M. Ikeda, M. Aratono, K. Motomura, J. Colloid Interface Sci. 172, 142 (1995).
4. J. C. Conboy, M. C. Messmer, G. L. Richmond, J. Phys. Chem. 100, 7617 (1996).
5. T. Takiue, T. Matsuo, N. Ikeda, K. Motomura, M. Aratono, J. Phys. Chem. B 102, 4906 (1998).
6. S. Uredat and G. Findenegg, Langmuir 15, 1108 (1999).
7. D. M. Mitrinovic, Z. Zhang, S. M. Williams, Z. Huang, M. L. Schlossman, J. Phys. Chem. B 103, 1779 (1999).
8. Z. Zhang, D. M. Mitrinovic, S. M. Williams, Z. Huang, M. L. Schlossman, J. Chem. Phys. 110, 7421 (1999).
9. M. L. Schlossman, M. Li, D. M. Mitrinovic, A. M. Tikhonov, High Performance Polymers 12, 551 (2000).
10. S. V. Pingali, T. Takiue, G. Guangming, A. M. Tikhonov, N. Ikeda, M. Aratono, M. L. Schlossman, Journal of Dispersion Science and Technology 27, 715 (2006).
11. M. L. Schlossman, A. M. Tikhonov, Ann. Rev. Phys. Chem. 59, 153 (2008).
12. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ 102, 620 (2015).
13. S. Zarkar, V. Pauchard, U. Farooq, A. Couzis, S. Banerjee, Langmuir, 31, 4878 (2015).
14. A. Goebel, K. Lunkenheimer, Langmuir 13, 369 (1997).
15. T. Takiue, A. Yanata, N. Ikeda, K. Motomura, M. Aratono, J. Phys. Chem. 100, 13743, (1996).
16. A. M. Tikhonov, D. M. Mitrinovic, M. Li, Z. Huang, M. L. Schlossman, J. Phys. Chem. B 104, 6336 (2000).
17. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd ed. John Wiley & Sons: New York, 1976.
18. A. M. Tikhonov, M. L. Schlossman, J. Phys.: Condens. Matter 19, 375101 (2007).
19. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ 104, 318 (2016).

20. M. L. Schlossman, D. Synal, Y. Guan, M. Meron, G. Shea-McCarthy, Z. Huang, A. Acero, S. M. Williams, S. A. Rice, P. J. Viccaro, *Rev. Sci. Instrum.* 68, 4372 (1997).
21. L. Hanley, Y. Choi, E. R. Fuoco, F. A. Akin, M. B. J. Wijesundara, M. Li, A. M. Tikhonov, M. L. Schlossman, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 203, 116 (2003).
22. A. M. Tikhonov, *J. Phys. Chem. B* 110, 2746 (2006).
23. A. M. Tikhonov, *J. Chem. Phys.* 124, 164704 (2006).
24. J. Koo, S. Park, S. Satija, A. M. Tikhonov, J. C. Sokolov, M. H. Rafailovich, T. Koga, *Journal of Colloid and Interface Science* 318, 103 (2008).
25. A. M. Tikhonov, *J. Chem. Phys.* 130, 024512 (2009).
26. 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, L. Hanley *J. Phys. Chem. B* 108, 9656 (2004).
27. F. P. Buff, R. A. Lovett, F. H. Stillinger, *Phys. Rev. Lett.* 15, 621 (1965).
28. E. S. Wu and W. W. Webb, *Phys. Rev. A* 8, 2065 (1973).
29. J. D. Weeks, *J. Chem. Phys.* 67, 3106 (1977).
30. A. Braslau, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, J. Als-Nielsen, J. Bohr, *Phys. Rev. Lett.* 54, 114 (1985).
31. A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko, and J. Als-Nielsen, *Phys. Rev. A* 38, 2457 (1988).
32. D. K. Schwartz, M. L. Schlossman, E. H. Kawamoto, G. J. Kellogg, P. S. Pershan, B. M. Ocko, *Phys. Rev. A*, 41, 5687 (1990).
33. J. Daillant, L. Bosio, B. Harzallah, and J. J. Benattar, *J. Phys. II* 1, 149 (1991).
34. L. Nevot, P. Croce, *Rev. Phys. Appl.* 15, 761 (1980).
35. S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, *Phys. Rev. B* 38, 2297 (1988).
36. D. M. Small, *The Physical Chemistry of Lipids*, Plenum Press, New York, 1986.
37. K. Motomura, N. Matubayasi, M. Aratono, R. Matuura, *J. Colloid Interface Sci.* 64, 356 (1978).
38. M. Aratono, T. Takiue, N. Ikeda, A. Nakamura, K. Motomura, *J. Phys. Chem.* 97, 5141 (1993).
39. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Курс теоретической физики т. V, Статистическая физика Ч. 1*, М.: Наука, Физматлит 1995.
40. В. И. Марченко, *ЖЭТФ* 81, 1142 (1981).
41. В. И. Марченко, *Письма в ЖЭТФ* 33, 397 (1981).
42. D. P. Cistola, D. M. Small, J. A. Hamilton, *J. Lipid Res.* 23, 795 (1982).
43. A. Pockels, *Nature* 43, 437 (1891).
44. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 39, 354 (1917).
45. I. R. Peterson, G. Brezesinski, B. Struth, E. Scalas, *J. Phys. Chem. B* 102, 9437 (1998).
46. D. R. Nelson, B. I. Halperin, *Phys. Rev. B* 19, 2457 (1979).
47. A. Müller, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* 138, 514 (1932).
48. E. B. Sirota, *Langmuir* 13, 3849 (1997).
49. Е. Н. Котельникова, С. К. Филатов, *Кристаллохимия парафинов*, ISBN: 5-87516-238-4, СПб.: Журн. «Нева», 2002.
50. A. M. Tikhonov, H. Patel, S. Garde, and M. L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B* 110, 19093 (2006).
51. M. Li, A. M. Tikhonov, M. L. Schlossman, *J. Europhys. Lett.* 58, 80 (2002).
52. A. M. Tikhonov, S. V. Pingali, M. L. Schlossman, *J. Chem. Phys.* 120, 11822 (2004).
53. T. Takiue, T. Tottori, K. Tatsuta, H. Matsubara, H. Tanida, K. Nitta, T. Uruga, M. Aratono, *J. Phys. Chem. B* 116, 13739 (2012).
54. Q. Lei, C. D. Bain, *Phys. Rev. Lett.* 92, 176103 (2004).
55. L. Tamam, D. Pontoni, Z. Sapir, Sh. Yefet, E. Sloutskin, B. M. Ocko, H. Reichert, M. Deutsch, *PNAS* 108, 5522 (2011).
56. Yu. Tokiwa, H. Sakamoto, T. Takiue, M. Aratono, H. Matsubara, *J. Phys. Chem. B* 119, 6235 (2015).
57. А. М. Тихонов, *Письма в ЖЭТФ*, на рецензии (2018).
58. Р. З. Сафиева, *Физикохимия нефти: Физико-химические основы технологии переработки нефти*, ISBN 5-7245-1106-1, М.: Химия, 1998.
59. 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, T. Solbakken, *Oilfield Review* 19(2), 22 (2007).
60. O. C. Mullins, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 4, 393 (2011).