

Модельно-независимое исследование поверхности кремнезоля методом рентгеновского рассеяния

А. М. Тихонов^{*1)}, В. Е. Асадчиков⁺, Ю. О. Волков⁺, Б. С. Рошин⁺, В. Хонкимаки[×], М. Бланко[×]

^{*}Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, 119334 Москва, Россия

⁺Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333, Москва, Россия

[×]European Synchrotron Radiation Facility, 71 Avenue des Martyrs, 38000, Гренобль, Франция

Поступила в редакцию 13 февраля 2018 г.

Методами рефлектометрии и диффузного рассеяния синхротронного излучения с энергией фотонов ≈ 71 кэВ исследована структура адсорбционного слоя щелочных ионов на поверхности коллоидных растворов 27 нм-х частиц кремнезема. В рамках самосогласованного безмодельного подхода по экспериментальным данным восстановлены профили электронной концентрации перпендикулярно поверхности и получены спектры корреляционной функции высот в плоскости поверхности. Обнаруженное отклонение интегральных и частотных характеристик спектров шероховатости поверхности гидрозолей от предсказаний теории капиллярных волн носит принципиальный характер и обусловлено вкладом шероховатостей с низкими пространственными частотами $\nu < 10^{-4}$ нм⁻¹, а также интерференцией диффузного рассеяния от различных межслойных границ приповерхностной структуры.

PACS:

Поверхность коллоидного раствора наночастиц SiO₂, стабилизированного гидроксидом щелочного металла, сильно поляризована за счет разницы в потенциалах сил "электрического изображения" одновалентных катионов металлов и несущих большой отрицательный заряд частиц (макроионов) [1]. В работе [2] сообщалось, что тяжелые ионы Cs⁺ селективно накапливаются на границе гидрозоль – воздух, вытесняя легкие ионы Na⁺. Полученная в работах [3, 4], зависимость электростатической свободной энергии заряженной сферы на границе двух диэлектрических сред вода – воздух от ее радиуса r позволяет объяснить замещение катионами Cs⁺ с большим радиусом $r \approx 1.8$ Å ионов Na⁺ с меньшим $r \approx 1.2$ Å [5].

В данной работе мы приводим новые экспериментальные данные по диффузному рассеянию в условиях полного внешнего отражения и рефлектометрии синхротронного излучения с энергией фотонов ≈ 71 кэВ для поверхности кремнезоля, как стабилизированного NaOH, так и обогащенного CsOH. При анализе данных, в отличие от предыдущих исследований, нами применен самосогласованный подход, позволяющий без использования какой-либо априорной информации о приповерхностной структуре, восстановить по экспериментальным данным как профили электронной концентрации перпендикулярно поверхности гидрозоля, так и спектры корреляционной функции высот в плоскости поверхности [6, 7].

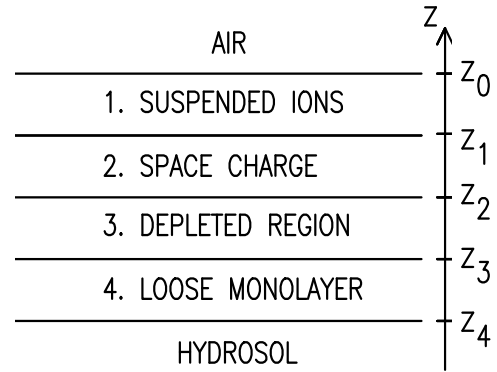


Рис. 1. Четырёхслойная модель поперечного строения переходного слоя на границе кремнезёмный гидрозоль – воздух [2, 8]. Ионы щелочных металлов с поверхностной концентрацией $\sim 10^{19}$ м⁻² располагаются в двух слоях: слой 1 подвешенных ионов с низкой плотностью и толщиной ~ 8 Å и слой 2 гидратированных ионов толщиной ~ 13 Å. Слой 3 с низкой концентрацией электролита имеет толщину ~ 10 нм, а толщина монослоя наночастиц (слой 4) определяется их диаметром

На рис. 1 представлена качественная четырехслойная модель структуры границы гидрозоль – воздух, предложенная в работах [2, 8]. Она основана на структурных параметрах, извлеченных из данных рентгеновской рефлектометрии синхротронного излучения с энергией фотонов ≈ 15 кэВ. При этом использовался стандартный модельный подход (см.

¹⁾tikhonov@kapitza.ras.ru

например [9, 10, 11]) с построением профилей для электронной концентрации на основе функции опшибок, используемой в теории капиллярных волн Баффа с со-авторами [12]. Полная ширина приповерхностного переходного слоя составляет порядка дебаевской длины экранирования в растворе ($> 200 \text{ \AA}$ при $\text{pH} < 10$). Первый слой (толщиной $\sim 8 \text{ \AA}$) – слой "подвешенных" металлических ионов с оценочной поверхностной концентрацией $\sim 4 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$. Второй слой (толщиной $\sim 13 \text{ \AA}$) – слой пространственного заряда гидратированных ионов Na^+ с оценочной поверхностной концентрацией ионов натрия $\sim 8 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$, которая не зависит от присутствия тяжелых ионов в объеме гидрозоля. Обедненный слой 3 с низкой концентрацией электролита (толщиной $\sim 10 \text{ нм}$) отделяет первые два слоя от отрицательно заряженных частиц в четвертом слое. Наконец, толщина слоя 4 такая же, как диаметр коллоидных наночастиц в растворе, а их поверхностная концентрация значительно выше, чем в объеме раствора. Эта модель находится в согласии с данными малоуглового скользкого рассеяния и скользкой дифракции [1, 13].

Образцы кремнезольей приготавливались и изучались в герметичной ячейке с рентгенопрозрачными окнами в соответствии с методикой, описанной в работе [8]. Исходный концентрированный монодисперсный золь Ludox TM-50, стабилизированный гидроксидом натрия, поставлялся компанией Grace Davison ($\text{pH} = 9$, 50% – SiO_2 и 0.2% – Na , по массе). Далее золь либо разбавлялся деионизированной водой (ELGA, PURELAB Option-Q), либо обогащался путём смешивания в колбе (взбалтывая и помещая затем в ультразвуковую ванну Bandelin) с раствором гидроксида цезия в деионизированной воде до раствора с массовой концентрацией $\text{SiO}_2 \approx 30\%$. Концентрация ионов Na^+ в растворах составляла ~ 0.06 моль/л ($\text{pH}=9$), а концентрация Cs^+ в обогащенном растворе составляла ~ 0.6 моль/л ($\text{pH}=12$). Твёрдый гидрат $\text{CsOH} \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ (99.9% – по содержанию металла и 15-20% H_2O , по массе) приобретался у компании Alfa Aesar.

Согласно данным малоуглового рассеяния исходная суспензия Ludox TM-50 содержит однородные аморфные частицы кремнезёма с характерным диаметром $\sim 27 \text{ нм}$ [14]. Добавляя CsOH в исходный гидрозоль, стабилизированный NaOH ($\text{pH} \sim 9$), можно получить раствор с высокой объёмной концентрацией Cs^+ ($\text{pH} < 12$), который в герметичном контейнере при комнатной температуре остается жидкостью, по крайней мере, в течение месяца [15, 16]. При очень высокой концентрации гидроксида цезия ($\text{pH} > 12.5$)

золи Ludox обычно становятся мутными и за время порядка недели затвердевают в гель. При этом распределение частиц SiO_2 по размерам существенно не меняется [17].

Измерения коэффициента отражения R и интенсивности поверхностного диффузного рентгеновского рассеяния I_d на границе гидрозоль – воздух проводены при нормальных условиях на станции ID31 синхротрона ESRF [18]. В экспериментах интенсивность I_0 сфокусированного монохроматического луча фотонов с длиной волны $\lambda = 0.1747 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ (энергия кванта $\approx 71 \text{ кэВ}$) составляла $\sim 10^{10} \text{ ф/с}$ при поперечных размерах $\sim 10 \text{ мкм}$ по высоте и $\sim 250 \text{ мкм}$ в горизонтальной плоскости. Совместное использование данных рефлектометрии и диффузного рассеяния уже применялось нами ранее для определения структур межфазных границ жидкость – воздух и жидкость – жидкость, но в рамках модельного подхода [19, 20, 21].

В скользкой геометрии кинематику рассеяния на макроскопически плоской межфазной границе, ориентированной силой гравитации, удобно описывать в системе координат, в которой начало O лежит в центре области засветки. 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 (см. вставку на рис. 2). Пусть $\mathbf{k}_{\text{in}}$, $\mathbf{k}_{\text{sc}}$ – волновые вектора с амплитудой $k_0 = 2\pi/\lambda$ падающего и рассеянного луча в направлении точки наблюдения, соответственно. α – угол скольжения в плоскости yz , а β – угол рассеяния, причем $\alpha, \beta \ll 1$. ϕ – угол между направлениями падающего луча и направлением рассеяния в плоскости xy . Таким образом, компоненты вектора рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\text{in}} - \mathbf{k}_{\text{sc}}$ в плоскости межфазной границы $q_x = k_0 \cos \beta \sin \phi$ и $q_y = k_0 (\cos \beta \cos \phi - \cos \alpha)$, а проекция на ось Oz $q_z = k_0 (\sin \alpha + \sin \beta)$.

Образцы поверхностей приготавливались и изучались при $T = 298 \text{ К}$ во фторопластовой тарелке диаметром 100 мм, помещенной в герметичный одноступенчатый термостат. Значение угла полного внешнего отражения $\alpha_c = \lambda \sqrt{r_e \rho_b / \pi} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ рад}$ (где $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ – классический радиус электрона) для границ золь – воздух определяется объёмной электронной концентрацией $\rho_b \approx 1.2 \rho_w$ в растворах, где $\rho_w = 0.333 \text{ е}^-/\text{\AA}^3$ – электронная концентрация в воде при нормальных условиях.

При зеркальном отражении ($\alpha = \beta, \phi = 0$) вектор рассеяния $\mathbf{q}$ направлен вдоль Oz $q = q_z \approx 2k_0 \alpha$. На рис. 2 показаны зависимости $R(q_z)$ для поверхности стабилизированного NaOH (1) и обогащенного Cs (2)

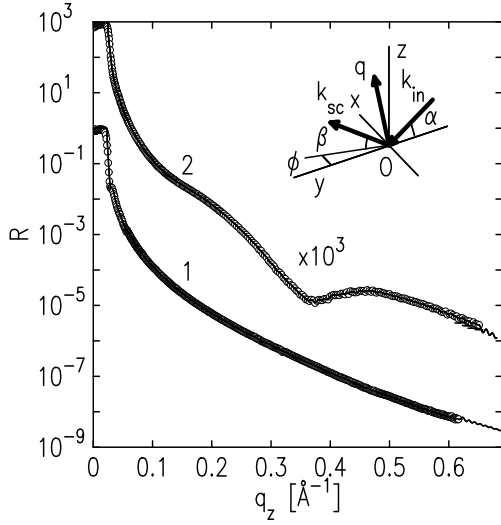


Рис. 2. Зависимости коэффициента отражения $R(q_z)$, полученные при нормальных условиях, для поверхности стабилизированного NaOH (1) и обогащенного CsOH (2) кремнезольей. Вставка: кинематика рассеяния на поверхности жидкости

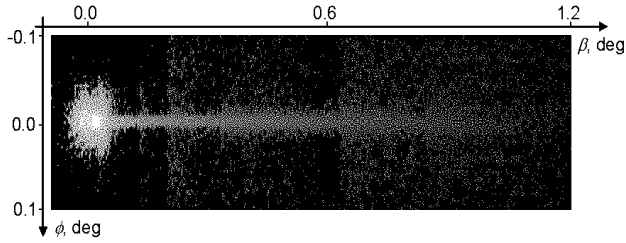


Рис. 3. Двумерная карта рассеяния при $\alpha \approx 0.012^\circ$ на поверхности кремнезоля ~ 27 -нм-х частиц SiO_2 с объемной концентрацией $\text{Na } c_{Na}^+ \approx 0.06$ моль/л.

золей. При $q_z < q_c = (4\pi/\lambda)\alpha_c \approx 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ падающий луч испытывает полное внешнее отражение $R \approx 1$.

На Рис. 3 показана двумерная карта распределения интенсивности поверхностного рассеяния, как функция углов β и ϕ для гидрозоля, стабилизированного NaOH. Она получена при фиксированном угле скольжения $\alpha \approx 2.1 \cdot 10^{-4}$ рад ($\approx 0.012^\circ$). На рис. 4 изображены данные для интенсивности поверхностного диффузного (незеркального) рассеяния $I_d(\beta)$, полученные для поверхности стабилизированного NaOH (1) и обогащенного CsOH (2) золей при том же значении α и $\phi = 0$ (см. вставку на рис. 4). На этих кривых самый интенсивный пик соответствует зеркальному отражению при $\beta \approx 0.7\alpha_c$.

В настоящей работе для совместного анализа данных рассеяния и рефлектометрии был применён итерационный подход, который подробно изложен в [7]. Анализ кривых зеркального отражения проводился

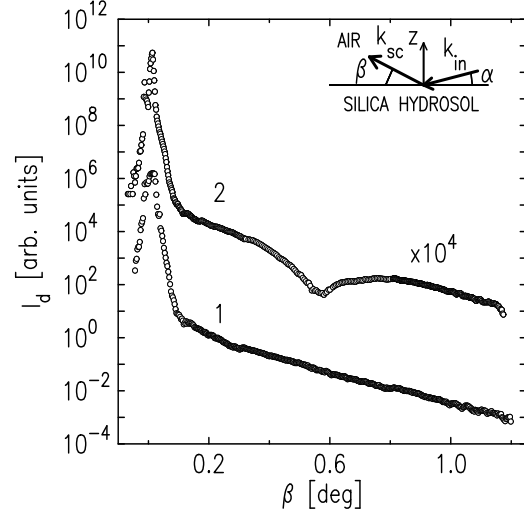


Рис. 4. Интенсивность диффузного рассеяния $I_d(\beta)$ для поверхностей стабилизированного NaOH (1) и обогащенного CsOH (2) золей при фиксированном $\alpha \approx 0.012^\circ$. Вставка: схема измерений диффузного рассеяния

в рамках модельно-независимого метода, основанного на экстраполяции асимптотики угловой зависимости коэффициента зеркального отражения $R(q_z)$ в область больших q_z , не используя при этом никаких априорных предположений о структуре поверхности образца. Полученный таким образом профиль поляризуемости $\delta(z)$ однозначно задает распределение электронной плотности по оси Oz $\rho(z) \approx 2\pi\delta(z)/(r_0\lambda^2)$ [27]. Ранее с помощью этого подхода нами были изучены структура и кинетика формирования макроскопически плоских липидных мембран на поверхности гидрозоля [22, 23, 24].

Анализ диффузного рассеяния проводился в рамках теории возмущений по величине функции $\zeta(x, y)$, описывающей рельеф поверхности в плоскости границы раздела среда-воздух (шероховатость). Для конформных шероховатостей (функция $\zeta(x, y)$ не зависит от распределения поляризуемости по оси Oz и $\langle \zeta(x, y) \rangle = 0$) двумерное распределение интенсивности рассеяния от поверхности (индикатриса рассеяния) имеет вид [25, 26]:

$$I_d(\mathbf{k}_{in}, \mathbf{k}_{sc}) = \frac{k_0^4}{(4\pi)^2 \sin \alpha} \times \quad (1)$$

$$\left| \int \psi(z, \mathbf{k}_{in}) \psi(z, \mathbf{k}_{sc}) \frac{d\varepsilon}{dz} dz \right|^2 \bar{C}(\nu),$$

где $\bar{C}(\nu)$ – функция спектральной плотности мощности шероховатости ("power spectral density function"), которая представляет собой Фурье-образ

автокорреляционной функции рельефа (корреляционной функции высот) и зависит от модуля вектора пространственной частоты $\nu = q_y/(2\pi)$. Распределение диэлектрической проницаемости вблизи поверхности $\varepsilon(z) \approx 1 - \delta(z)$, а $\psi(z, \mathbf{k})$ – распределение комплексной амплитуды волны в образце, которое находится численно как решение одномерного волнового уравнения с учетом профиля $\varepsilon(z)$.

С одной стороны, поскольку поверхность жидкости является изотропной, то для расчёта функции $\bar{C}(\nu)$ достаточно рассмотреть только индикатрису в плоскости отражения ($\phi = 0$). При этом не надо делать каких-либо априорных предположений о статистике распределения её высот. Требуемая для этого информация о распределении $\delta(z)$ может быть получена из анализа угловой зависимости кривой отражения $R(q_z)$.

С другой стороны, в экспериментально регистрируемом коэффициенте отражения также присутствует вклад диффузного рассеяния на шероховатостях, который для конформных шероховатостей описывается формулой Неве-Кроса [28]:

$$R(q_z) = R_0(q_z) \cdot \exp(-4\sigma^2 q_z \sqrt{q_z^2 - k_0^2 \delta}) \quad (2)$$

где $\delta \approx 1.1 \cdot 10^{-7}$ для $\lambda = 0.1747 \text{ \AA}$, $R_0(q_z)$ – коэффициент отражения от поверхности с профилем $\rho(z)$ в отсутствие шероховатости (т.е. $\zeta(x, y) \equiv 0$ для любых (x, y)), а среднеквадратичная высота шероховатости

$$\sigma^2 = \int_0^\infty \bar{C}(\nu) d\nu \quad (3)$$

Таким образом, в рамках использованного нами подхода при каждой последующей итерации поочередно проводилась сперва реконструкция профиля поляризуемости $\delta(z)$ поверхности с учётом параметров шероховатости, найденных на предыдущем шаге, а затем рассчитывался спектр шероховатости $\bar{C}(\nu)$ с учётом вновь найденного профиля.

На рис. 5 и 6 показаны восстановленные профили электронной концентрации $\rho(z)$, нормированные на электронную концентрацию в воде $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, и спектры шероховатости $\bar{C}(\nu)$ для поверхности золей 27-нм-ых частиц стабилизированного NaOH (1) и обогащенного CsOH (2). Отметим, что для достижения стабильного решения, при котором последующие профили поляризуемости и спектры шероховатости не отличаются друг от друга, оказалось достаточно трёх итераций.

На обоих профилях электронной плотности (рис. 5) присутствует пик толщиной $d = 15 \div 20 \text{ \AA}$

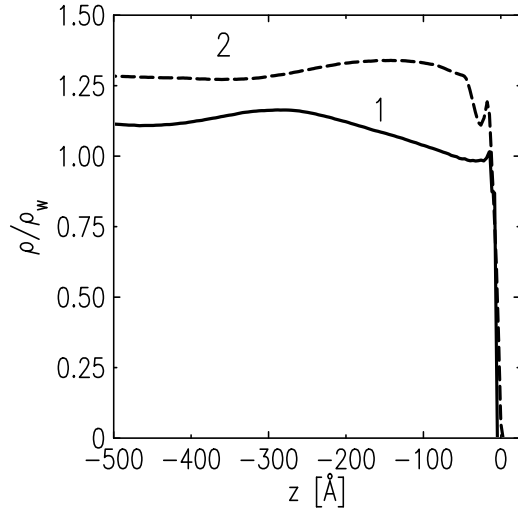


Рис. 5. Восстановленные профили распределений $\rho(z)$, нормированные на электронную концентрацию в воде $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, для поверхности золей 27-нм-ых частиц стабилизированного NaOH (непрерывная линия 1) и обогащенного CsOH (штриховая линия 2)

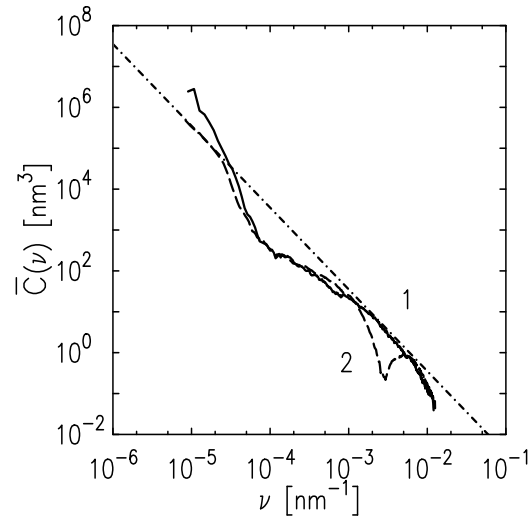


Рис. 6. Спектры шероховатости $\bar{C}(\nu)$ по данным диффузного рассеяния для поверхности золей 27-нм-ых частиц стабилизированного NaOH (непрерывная линия 1) и обогащенного CsOH (штриховая линия 2). Штрихпунктирная линия иллюстрирует теоретический спектр корреляционной функции высот капиллярных волн [29]

вблизи поверхности, соответствующий слою адсорбированных ионов. Оценка поверхностной концентрации ионов Na^+ $\Theta = [\int_{-d}^0 \rho(z) dz]/n_e$ ($n_e = 10$ – число электронов в Na^+) составляет $\Theta = (7 \pm 1) \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$. При обогащении золя гидроксидом цезия наблюдается увеличение электронной концентрации в приповерхностном слое, которое

соответствует $\delta\Theta = (5 \pm 1) \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ ионам Cs^+ ($n_e = 54$). Эти величины неплохо согласуются с полученными ранее в рамках капиллярно-волновых моделей [2, 8, 13].

В свою очередь, эффективная высота шероховатости σ , рассчитанная по функциям $\bar{C}(\nu)$ в экспериментально доступном интервале пространственных частот $\nu = 10^{-5} \div 10^{-2} \text{ нм}^{-1}$ (Рис. 6), составила $5.7 \pm 0.3 \text{ \AA}$ для поверхности стабилизированного NaOH золя и $\sigma = 2.8 \pm 0.3 \text{ \AA}$ для золя обогащенного цезием. Отметим, что расчетное значение высоты шероховатости, обусловленной капиллярными волнами на поверхности кремнезоля, составляет $2.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$ и практически не зависит от ионного состава раствора [8]. Доступный в эксперименте интервал ν ограничен шириной прямого пучка и максимальным значением β , при котором возможно отделить поверхностное рассеяние от рассеяния в объеме.

Интегральная характеристика σ спектра шероховатости обогащенного цезием золя хорошо согласуется с предсказанием теории, в то время как для стабилизированного NaOH раствора она существенно больше. Сопоставление экспериментального спектра (штриховая линия на рис. 6) с расчетом в рамках теории капиллярных волн [29] (штрих-пунктирная прямая линия на рис. 6) показывает, что в области низких пространственных частот $\nu < 10^{-4} \text{ нм}^{-1}$ значения функции $\bar{C}(\nu)$ для раствора, стабилизированного NaOH , существенно превышают капиллярно-волновые значения. Это возможно, если на поверхности этого золя, присутствуют двумерные пространственные неоднородности с длинами корреляции $10 \div 100 \text{ мкм}$, которые не описываются формализмом капиллярных волн, а статистика их распределения отклоняется от нормального закона.

Помимо этого, на обеих полученных зависимостях $\bar{C}(\nu)$ наблюдаются осцилляции, указывающие на интерференцию диффузного рассеяния от различных межслойных границ приповерхностной структуры [30]. Поскольку толщина слоя адсорбированных ионов на поверхности $\approx 20 \text{ \AA}$ меньше характерной глубины проникновения излучения в области полного внешнего отражения $\approx \lambda/(2\pi\alpha_c) \approx 80 \text{ \AA}$ (например, см. [31]), то наблюдаемые осцилляции спектров шероховатости, предположительно, обусловлены диффузным рассеянием на внутренней границе слой 2 – обедненный слой 3. Для извлечения информации о шероховатости этих скрытых интерфейсов требуется дополнительный анализ в рамках расширенной процедуры, описанной в [7], что выходит за рамки данной работы.

Среднее расстояние между катионами Na^+ в слоях 1 и 2 составляет $\sim 5 - 6 \text{ \AA}$, что меньше, чем радиус Бьерума для одновалентных ионов в водной среде $\sim 7 \text{ \AA}$. Многие авторы считают, что адсорбированные с такой высокой плотностью ионы, например, на поверхности заряженных частиц (макроионов) в коллоидном растворе, образуют сильно коррелированную двумерную жидкость, в которой ближний порядок близок к вигнеровскому кристаллу [32, 33, 34, 35, 36, 37, 38].

Отметим также, что ионы щелочных металлов на поверхности кремнезоля можно рассматривать как тяжелый и очень плотный аналог двумерной системы "классических" электронов, подвешенных над поверхностью некоторых криогенных диэлектриков (жидкий ^3He , ^4He , жидкий и твердый водород) силами электрического изображения и внешним электрическим полем [39]. Ранее наблюдалась твердая фаза двумерных электронов (кристалл Вигнера) на поверхности жидкого гелия [40, 41]. В этих экспериментах температура была значительно ниже комнатной ($\sim 0.5 \text{ K}$), но и экспериментально достижимая плотность электронного газа на поверхности гелия в $\sim 10^4$ раз меньше, чем плотность щелочных ионов на поверхности гидрозоля. На данный момент, вопрос о возможности возникновения дальнего порядка на свободной поверхности коллоидного раствора остается до конца не выясненным, так как, например, наблюдаемая трансляционная длина корреляции между ионами Na^+ на поверхности стабилизированного NaOH золя составляет менее $\sim 30 \text{ \AA}$ [13].

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность использования данных диффузного рассеяния, собранных в условиях полного внешнего отражения для получения информации о статистических свойствах поверхности жидкости без использования какой-либо априорной информации о ее структуре. По экспериментальным данным восстановлены профили электронной концентрации и получены спектры корреляционной функции высот. Согласно этому анализу плотность "подвешенных" катионов Cs^+ на поверхности золя, обогащенного CsOH , составляет $(5 \pm 1) \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$, что хорошо согласуется с данными из работы [8]. Обнаруженное отклонение интегральных и частотных характеристик спектра шероховатости поверхности гидрозоля от предсказаний теории капиллярных волн носит принципиальный характер и обусловлено вкладом шероховатостей с низкими пространственными частотами $\nu < 10^{-4} \text{ нм}^{-1}$, а также интерференцией диффузного рассеяния от различных межслойных границ приповерхностной структуры. Ранее об

отклонении интегральной характеристики σ спектра $\bar{C}(\nu)$ от расчетных значений теории капиллярных волн сообщалось, например, для границ масло – вода в [42, 43]. При этом, как правило, спектральные особенности $\bar{C}(\nu)$, обуславливающие это отклонение, в этих работах не уточняются, а интерпретация сводится к предположению о наличии какой-то собственной структуры.

Эксперименты на станции ID31 проводились в рамках исследовательских проектов SC-4246 и SC-4461 Европейского источника синхротронного излучения (ESRF), Гренобль, Франция. Авторы благодарны Т. Буслапу (ESRF) за помощь в использовании станции ID31, а также Х. Райхерту и И. В. Кожевникову за искренний интерес и полезные обсуждения результатов экспериментов. Работа выполнена при частичной поддержке (В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, Б. С. Рошин) Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26).

Список литературы

1. A. M. Tikhonov, J. Phys. Chem. B 110, 2746 (2006).
2. A. M. Tikhonov, J. Phys. Chem. C 111, 930 (2007).
3. Y. I. Kharkats, J. Ulstrup, J. Electroanal. Chem. 308, 17 (1991).
4. J. Ulstrup, Yu. I. Kharkats, Russ. J. Electrochem. 29, 299 (1993).
5. B. S. Gourary, F. S. Adrian, Solid State Phys. 10, 127 (1960).
6. I. V. Kozhevnikov, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 508, 519 (2003).
7. I. V. Kozhevnikov, L. Peverini, E. Ziegler, Phys. Rev. B 85, 125439 (2012).
8. A. M. Tikhonov, J. Chem. Phys. 130, 024512 (2009).
9. P. S. Venkatesh, T. Takiue, G. Guangming, A. M. Tikhonov, N. Ikeda, M. Aratono, M. L. Schlossman, Journal of Dispersion Science and Technology 27, 715 (2006).
10. A. M. Tikhonov, J. Chem. Phys. 124, 164704 (2006).
11. A. M. Tikhonov, M. L. Schlossman, J. Phys.: Condens. Matter 19, 375101 (2007).
12. F. P. Buff, R. A. Lovett, F. H. Stillinger, Phys. Rev. Lett. 15, 621 (1965).
13. A. M. Tikhonov, J. Chem. Phys. 126, 171102 (2007).
14. В. Е. Асадчиков, В. В. Волков, Ю. О. Волков, К. А. Дембо, И. В. Кожевников, Б. С. Рошин, Д. А. Фролов, А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ 94, 625 (2011).
15. L. H. Allen, E. Matijevic, J. Colloid and Interface Sci. 31, 287 (1969).
16. J. Depasse, A. Watillon, J. Colloid and Interface Sci. 33, 430 (1970).
17. В. В. Волков, частное сообщение.
18. V. Honkimaki, H. Reichert, J. Okasinski, H. Dosch, J. Synchrotron Rad. 13, 426 (2006).
19. M. Li, D. J. Chaiko, A. M. Tikhonov, M. L. Schlossman, Phys. Rev. Lett. 86, 5934 (2001).
20. A. M. Tikhonov, M. Li, M. L. Schlossman, J. Phys. Chem. B 105, 8065 (2001).
21. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ 104, 318 (2016).
22. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ 92, 394 (2010).
23. А. М. Тихонов, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, Письма в ЖЭТФ 102, 536 (2015).
24. А. М. Тихонов, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, Б. С. Рошин, И. С. Монахов, И. С. Смирнов, Письма в ЖЭТФ 104, 880 (2016).
25. I. V. Kozhevnikov, M. V. Pyatakhin, J. X-ray Sci. Technol. 8, 253 (2000).
26. И. В. Кожевников, Кристаллография 57, 558 (2012).
27. B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis, Atomic Data and Nuclear Data Tables 54, 181 (1993).
28. L. Nevot, P. Croce, Rev. Phys. Appl. 15, 761 (1980).
29. A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko, and J. Als-Nielsen, Phys. Rev. A 38, 2457 (1988).
30. A. Yu. Karabekov, I. V. Kozhevnikov, J. X-ray Sci. Technol. 4, 37 (1993).
31. M. Tolan, *X-ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*, Springer Tracts in Modern Physics 148, Springer, 1999.
32. M. A. Vorotyntsev, S. N. Ivanov, JETP 88, 1729 (1985).
33. I. Rouzina, V. A. Bloomfield, J. Phys. Chem. 100, 9977 (1996).
34. N. Gronbech-Jensen, R. J. Mashl, R. F. Bruinsma, W. M. Gelbart, Phys. Rev. Lett. 78, 2477 (1997).
35. B. I. Shklovskii, Phys. Rev. Lett. 82, 3268 (1999).
36. J. J. Arenzon, J. F. Stilck, and Y. Levin, Eur. Phys. J. B 12, 79 (1999).
37. B. I. Shklovskii, Phys. Rev. E 60, 5208 (1999).
38. Y. Burak, D. Andelman, H. Orland, Phys. Rev. E 70, 016102 (2004).
39. V. S. Edel'man, Sov. Phys. Uspekhi 23, 227 (1980).
40. R. S. Crandall, R. Williams, Phys. Lett. A 34, 404 (1971).
41. C. C. Grimes, G. Adams, Phys. Rev. Lett. 42, 795 (1979).
42. A. M. Tikhonov, D. M. Mitrinovic, M. Li, Z. Huang, M. L. Schlossman, J. Phys. Chem. B 104, 6336 (2000).
43. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ 106, 743 (2017).