

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗОЛЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

А. М. Тихонов^{a,b*}, В. Е. Асадчиков^c, Ю. О. Волков^{b,c},
Б. С. Роцин^c, В. Хонкимаки^d, М. В. Бланко^d

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

^b Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^c Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук
119333, Москва, Россия

^d European Synchrotron Radiation Facility
38000, Гренобль, Франция

Поступила в редакцию 17 июня 2020 г.,
после переработки 21 июля 2020 г.
Принята к публикации 28 июля 2020 г.

Методами рефлектометрии и диффузного (незеркального) рассеяния синхротронного излучения с энергией фотонов около 71 кэВ исследована структура планарной поверхности коллоидных растворов аморфных 27-нанометровых частиц кремнезема, обогащенных тяжелыми щелочными ионами K^+ , Rb^+ и Cs^+ . В работе для жидкофазных систем 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. Представленный анализ показывает, что при высоких pH щелочные катионы с большим радиусом и поверхностной концентрацией $(5 \pm 1) \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ замещают ионы Na^+ с меньшим радиусом. Этот результат находится как в качественном согласии с зависимостью одноионной электростатической свободной энергии Харкаца–Улstrup от ионного радиуса, так и в количественном хорошо соответствует данным других работ с использованием капиллярно-волнового подхода. Интегральное значение эффективной высоты шероховатости границ раздела $3.2 \pm 0.5 \text{ \AA}$ в пределах погрешности совпадает с предсказанием теории капиллярных волн, однако полученные из эксперимента спектры корреляционной функции высот принципиально отличаются от теоретических в области низких пространственных частот $\nu < 10^{-3} \text{ нм}^{-1}$. Аппроксимация спектров суммой двух K -корреляционных распределений указывает на переход от собственной шероховатости компактного слоя ионов щелочных металлов к капиллярной шероховатости поверхности жидкости в области корреляционной длины около 1 мкм. Совокупность имеющихся данных, по нашему мнению, свидетельствует о дроблении этого слоя на двумерные кластеры — острова Вигнера.

DOI: 10.31857/S0044451021010016

1. ВВЕДЕНИЕ

Протекание множества электрохимических и физико-химических явлений на межфазных границах газ–вода и масло–вода происходит при непосред-

ственном участии небольших неорганических ионов [1, 2]. Например, катионы фонового электролита обычно вовлекаются в качестве посредников [3] или выступают в роли конкурентов [4] при взаимодействии заряженных полипептидных макромолекул с фосфолипидным лэнгмюровским монослоем, имитирующим поверхность биологической мембраны. Для изучения молекулярных структур и ионных эффектов на поверхности жидкости с 90-х годов

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

прошлого века интенсивно привлекаются вычисления, например, молекулярной динамики с атомным разрешением [5–7]. В связи с этим экспериментальные работы, основанные на рассеянии рентгеновского излучения поверхностью жидкости [8], являются хорошей базой для проверки как теоретических моделей [9], так и вычислительных экспериментов [10]. Их основным преимуществом является то, что по данным рассеяния обычно можно получать структурную информацию о микроскопическом устройстве межфазных границ с субнанометровым пространственным разрешением, которую невозможно извлечь из измерений интегральных макроскопических характеристик, таких как поверхностное натяжение, емкость или поверхностный потенциал Вольта [11, 12]. К примеру, в работе [13] при использовании данных рефлектометрии показано, что термотропное поведение адсорбированных монослоев длинноцепочечных спиртов на границе *n*-гексан–вода, в которых наблюдается явление кроссовера, характеризуются одним значением критического показателя. Более того, при определенных условиях с использованием синхротронного излучения в жесткой части спектра удается по экспериментальным данным описать поперечную структуру поверхности жидкости фактически с атомным разрешением [14, 15]. При этом кристаллический порядок в плоскости поверхности можно исследовать методом скользящей дифракции с субатомным пространственным разрешением [16].

В данной работе мы делаем обзор имеющихся и приводим новые систематические экспериментальные данные по рефлектометрии и незеркальному (диффузному) рассеянию в условиях полного внешнего отражения синхротронного излучения с энергией фотонов около 71 кэВ для поверхности водного раствора аморфных наночастиц SiO₂ как стабилизированного NaOH, так и обогащенного гидроксидами щелочных металлов K, Rb, и Cs [17]. При анализе данных рассеяния мы применили для жидкофазных систем самосогласованный подход, предложенный ранее Кожевниковым [18]. Он позволяет 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 суспензии. Представленный анализ подтверждает ранее полученные в работе [19] результаты, а также дает новые сведения о спектре шероховатости поверхности жидкости, который, как оказалось, в нашем случае прин-

ципально отличается от предсказаний общепринятой теории капиллярных волн [20]. Возникновение наблюдаемой особенности в спектрах мы связываем с дроблением приповерхностного компактного слоя щелочных ионов на двумерные кластеры.

2. СИЛЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

При взаимодействии иона электролита с поверхностью силы электрического изображения играют основополагающую роль [21]. При этом уже в приближении точечного заряда Вагнера–Онзагера–Самараса удается получить качественное описание свойств поверхности раствора электролита [22, 23]. Например, классическая теория электрического двойного слоя Гуи–Чепмена–Штерна строится в этом приближении [24–27]. Обзор Волкова и др. [28] детально отражает все исторические этапы развития теории электрического двойного слоя. Принято считать, что Фрумкин был первым, кто обратил внимание на зависимость поверхностного натяжения раствора электролита от размера его ионов [29, 30]. Относительно недавно Маркин и Волков [31], используя теорию Харкаца и Улструпа [32, 33], смогли количественно объяснить зависимость поверхностного натяжения раствора простых неорганических солей от ионного радиуса.

Итак, рассмотрим плоскую межфазную границу воздух — вода, расположенную при $z = 0$, и ось z направим по нормали к поверхности противоположно силе тяжести (см. рис. 1). Тогда при $z > 0$ диэлектрическая проницаемость воздуха $\epsilon_1 \approx 1$, а при $z < 0$ проницаемость воды $\epsilon_2 \approx 78$. В традиционном приближении сплошной среды ион электролита рас-

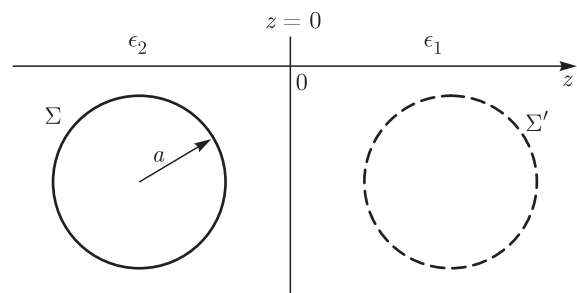


Рис. 1. Взаимодействие однородно заряженной сферы радиусом a и зарядом Σ с плоской межфазной границей между двумя диэлектрическими средами, Σ' — фиктивный заряд «электрического изображения»

смагивается как точечный заряд Σ , а его энергия имеет следующий вид [21]:

$$\frac{\Sigma^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_2} \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{1}{z}, \quad (1)$$

где электрическая постоянная $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, а z — расстояние от центра иона до межфазной границы. Поскольку $\epsilon_2 - \epsilon_1 > 0$, любой точечный заряд в водной среде отталкивается от поверхности по направлению в глубь объема водной фазы вследствие взаимодействия со своим «электрическим изображением».

Основным препятствием, которое затрудняет теоретическое описание переходного слоя, связано с расходимостью порядка $1/z$ в (1). Харкац и Улstrup разрешили эту проблему, учтя ненулевой размер иона [32, 33]. Согласно их работам, в приближении сплошной среды свободная энергия $F(z)$ заряда Σ , помещенного в сферическую полость радиусом a на границе двух диэлектрических сред, описывается следующими выражениями:

$$\begin{aligned} F(0 \leq z \leq a) = & \\ = & \frac{\Sigma^2}{32\pi\epsilon_0\epsilon_1 a} \left[2 + \frac{2z}{a} + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \left(4 - \frac{2z}{a} \right) \right] + \\ + & \frac{\Sigma^2}{32\pi\epsilon_0\epsilon_1 a} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^2 \frac{(1 - z/a)(1 - 2z/a)}{1 + 2z/a} + \\ + & \frac{\Sigma^2}{64\pi\epsilon_0\epsilon_1} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^2 \frac{1}{z} \ln \left[1 + \frac{2z}{a} \right] + \\ + & \frac{\Sigma^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_2 a} \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^2 \left(1 - \frac{z}{a} \right) \quad (2) \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} F(z \geq a) = & \frac{\Sigma^2}{32\pi\epsilon_0\epsilon_2 a} \left[4 + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{2a}{z} \right] + \\ + & \frac{\Sigma^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_2 a} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^2 \frac{1}{1 - (2z/a)^2} + \\ + & \frac{\Sigma^2}{64\pi\epsilon_0\epsilon_2} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^2 \frac{1}{z} \ln \left[\frac{2z + a}{2z - a} \right]. \quad (3) \end{aligned}$$

Электростатическая свободная энергия иона в воде $z < 0$ получается из выражений (2) и (3) заменой $\epsilon_1 \Leftrightarrow \epsilon_2$. Таким образом, чем больше ионный радиус, тем слабее его взаимодействие с границей, хотя эта особенность важна только в очень узкой области порядка $2a$ вблизи поверхности. На рис. 2 показаны зависимости (2) и (3) для ионов щелочных металлов. Непосредственно на самой межфазной границе энергия сферического заряда конечна:

$$F(0) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\Sigma^2}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)} \frac{1}{a}. \quad (4)$$

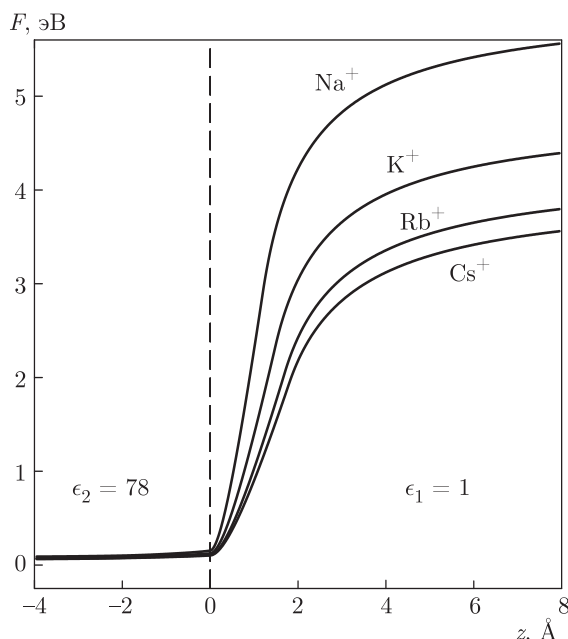


Рис. 2. Одноионная электростатическая свободная энергия Харкаца–Улструпа для ряда ионов щелочных металлов на межфазной границе воздух–вода как функция z

Считается, что на расстоянии в несколько ионных радиусов от поверхности ионы взаимодействуют с ней фактически как точечные заряды [34, 35]. Также ряд авторов проверяли справедливость выражений (2), (3) и указывали на типографскую ошибку в оригинальных публикациях Харкаца и Улструпа [5, 28, 36].

Сплошные линии на рис. 3 показывают различие $\Delta F_M(z)$ (на границе воздух–вода) в одноионной свободной энергии Харкаца–Улструпа для ряда моновалентных ионов щелочных металлов M^+ (K^+ , Rb^+ , Cs^+) от энергии иона Na^+ , $F_{Na}(z)$. Для Na^+ — радиус $a = 1.2 \text{ \AA}$; для K^+ имеем $a = 1.5 \text{ \AA}$; для Rb^+ — $a = 1.7 \text{ \AA}$; и для Cs^+ — $a = 1.8 \text{ \AA}$ [37]. С одной стороны, при $z \leq 0$ разность $\Delta F < 0.03 \text{ эВ}$ (порядка $k_B T$ при $T = 298 \text{ К}$ и k_B — постоянная Больцмана) мала, без особенностей, но из этого следует, что ионы с большим радиусом на самой границе имеют меньшую энергию, чем с малым a . Частично это связано с различием в борновской энергии растворения ионов в воде $F_M(-\infty)$. С другой стороны, при $z \approx 2 \text{ \AA}$ эти кривые имеют минимум глубиной $0.05\text{--}0.1 \text{ эВ}$ (примерно $2k_B T - 4k_B T$) на расстоянии порядка $2a$ над поверхностью воды, т. е. более крупные ионы будут накапливаться здесь, вытесняя мелкие — эффект, связанный с размером иона. Однако при нормальных условиях ($T = 298 \text{ К}$) это явление не проявляется, потому что подвешивание над по-

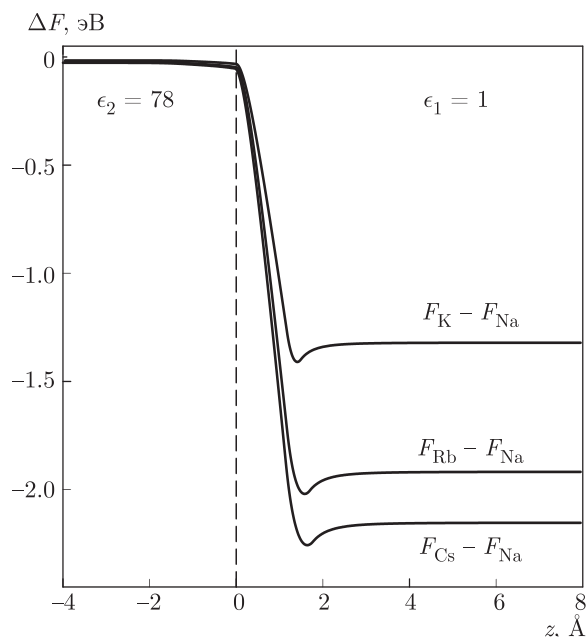


Рис. 3. Размерный эффект на границе воздух–вода. Отличие свободной энергии одновалентного щелочного иона M^+ ($M = K, Rb, Cs$) от энергии иона Na^+ на границе воздух–вода

верхностью, например Na^+ , на высоту около 1 \AA связано с преодолением значительного энергетического барьера примерно в 2.5 эВ . Для этого требуется специфическое граничное условие, например, электрическое поле напряженностью около 10^9 В/м . Поле такой величины типично для первой гидратной оболочки у небольших неорганических ионов (например, Na^+ , Cu^{2+} , Al^{3+}), но не может быть получено в электролитическом конденсаторе.

3. ПЕРЕХОДНЫЙ СЛОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМНОГО ГИДРОЗОЛЯ

Экспериментальная оценка для толщины переходного слоя на поверхности концентрированного водного раствора сильного электролита, например, простой неорганической соли $CsCl$ составляет менее 10 \AA [38], т. е. порядка предела пространственного разрешения в эксперименте рентгеновской рефлектометрии. Однако на поверхности концентрированного коллоидного раствора аморфных наночастиц диоксида кремния SiO_2 (примерно 40% по массе), стабилизированного небольшим количеством (примерно 0.1 моль/л) гидроксида щелочного металла [17, 39, 40], наблюдается слой протяженностью около 10^3 \AA [41].

Дело в том, что химическое равновесие в гидрозоле при умеренных рН наступает благодаря процессам протонирования и депротонирования силанольных групп на поверхности кремнезема [42–44]. При значениях рН в интервале между 9 и 12 объемная концентрация ионов OH^- составляет $c^- = 10^{-5} - 10^{-2}$ моль/л, что на два–четыре порядка величины меньше, чем объемная концентрация ионов щелочных катионов $M^+ c^+ = 0.1 - 1.0$ моль/л. Так, в состоянии равновесия при рН = 9 десорбция гидроксильных ионов (процесс протонирования силанольной группы) с поверхности кремнезема (в объеме) связана с преодолением энергетического барьера порядка $k_B T \ln(c^+/c^-) \approx 9k_B T$ на ион (k_B – постоянная Больцмана) и порядка $4k_B T$ при рН = 12. Таким образом, частицы кремнезема можно рассматривать как макроионы с зарядом $\Sigma = 10^2 e - 10^3 e$ (где e – элементарный заряд), а гидрозоль – раствор сильного электролита, который полностью ионизован. Поскольку большинство ионов электролита MOH концентрируются у поверхности коллоидных частиц, дебаевская длина экранирования в растворе составляет

$$\Lambda_D = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_2 k_B T / c^- N_A e^2} \approx 30 - 1000 \text{ \AA}$$

(где N_A – число Авогадро). Благодаря разнице в потенциалах сил электрического изображения для одновалентных катионов Na^+ и отрицательно заряженных наночастиц-макроионов (1) на поверхности золя возникает градиент поверхностного потенциала. В результате, при сохранении электронейтральности всей системы на поверхности гидрозоля возникает широкий переходный слой (см. рис. 4), протяженность которого порядка Λ_D [41, 45].

В работе [46] сообщалось, что при сильном обогащении раствора тяжелыми ионами Cs^+ они селективно накапливаются в тонком слое на границе гидрозоль–воздух, замещая там легкие ионы Na^+ . Предложенная в ней качественная четырехслойная модель структуры планарной границы гидрозоль–воздух представлена на рис. 4. Она также основана на структурных параметрах, извлеченных из данных скользящего малоуглового рассеяния и рефлектометрии синхротронного излучения с энергией фотонов около 15 кэВ [41]. В последнем случае использовался стандартный модельный подход (см., например, [47, 48]) с построением профилей электронной концентрации с помощью функции ошибок, в рамках стандартной теории капиллярных волн [20, 49, 50].

Первый слой (толщиной $h \sim 8 \text{ \AA}$) – компактный слой щелочных ионов. Их поверхностная концентра-

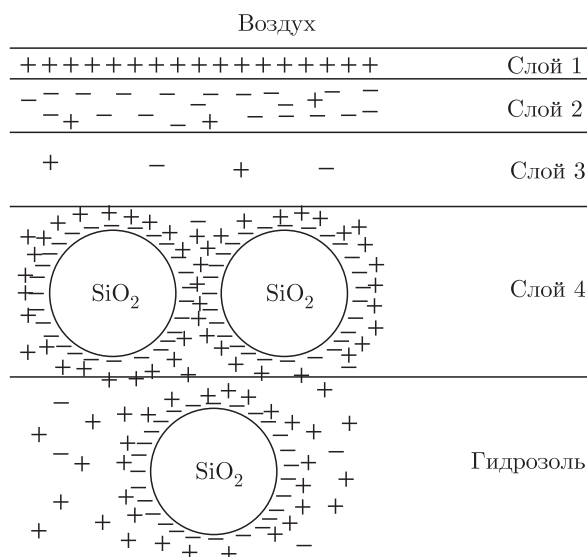


Рис. 4. Четырехслойная модель поперечного строения переходного слоя на границе кремнеземный гидрозоль-воздух [46, 52]. Ионы щелочных металлов с поверхностной концентрацией около $4 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ располагаются в компактном слое 1 с низкой плотностью и толщиной $h \sim 8 \text{ \AA}$, а в слое 2 толщиной около 13 \AA — гидратированные анионы OH^- . Слой 3 с низкой концентрацией электролита имеет толщину примерно 10–20 нм, а толщина монослоя наночастиц (слой 4) определяется их диаметром (примерно 27 нм)

ция в нем, согласно данным скользящей дифракции и рефлектометрии, составляет примерно $4 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ [51, 52]. Второй слой (толщиной около 13 \AA) — диффузный слой пространственного заряда гидратированных ионов. Плотность этого слоя не зависит от присутствия тяжелых ионов в объеме гидрозоля, поэтому разумно полагать, что в нем в основном сосредоточен отрицательный заряд анионов OH^- с их оценочной поверхностной концентрацией порядка 10^{19} м^{-2} [45, 46]. Слои 1 и 2 в духе классической теории электрического двойного слоя следует называть соответственно компактным и диффузным [1]. Их суммарная толщина составляет $d \sim 20 \text{ \AA}$.

Обедненный слой 3 с низкой концентрацией электролита отделяет первые два слоя от отрицательно заряженных частиц в четвертом слое. Его толщина зависит от уровня pH (около 20 нм при $\text{pH} = 9$). Наконец, толщина слоя 4 такая же, как диаметр коллоидных наночастиц в растворе, а их концентрация в нем значительно выше, чем в объеме раствора. Разумно полагать, что плоскость наименьшего сближения коллоидных частиц с поверхностью определяется их взаимодействием с пространственным зарядом в диффузном слое, кото-

рый создает поле фиктивного заряда «изображения». Увеличение pH вызывает сближение слоя частиц с поверхностью, видимо, за счет экранирования их взаимодействия с пространственным зарядом в диффузном слое при уменьшении дебаевской длины.

В работе [52] ионы в компактном слое предложено 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 [53]. Однако существование над поверхностью золя области протяженностью в несколько ангстрем с напряженностью поля порядка 10^9 В/м требует подтверждения. Отметим, что замещение в компактном слое при обогащении легких маленьких катионов Na^+ на более тяжелые и крупные согласуется с выражением (4). При этом в распределении поверхностного потенциала имеются, как минимум, два скачка: первый на плоскости наименьшего сближения с поверхностью для гидроксильных ионов, а второй на плоскости наименьшего сближения для наночастиц.

Отметим также, что имеющиеся данные свидетельствуют о наличии более протяженной, чем показано на рис. 4, области расслоения гидрозоля (более чем в два раза). Связано это с тем, что образование плотного монослоя наночастиц эквивалентно появлению дополнительной границы раздела. Возникающее при этом различие в потенциалах сил электрического изображения для щелочных катионов и анионных наночастиц, видимо, служит причиной расслоения золя в глубине [45, 54, 55].

4. ЭКСПЕРИМЕНТ

Мы провели систематическое исследование поверхностей монодисперсных суспензий 27-нанометровых частиц кремнезема, обогащенных щелочными ионами K^+ , Rb^+ и Cs^+ . Для обеспечения насыщения слоя 1 в структуре поверхности образцов зольей (см. рис. 4) выбиралась объемная концентрация щелочных металлов, которая значительно превышала объемную концентрацию натрия. Исходный концентрированный монодисперсный золь Ludox TM-50, стабилизированный гидроксидом натрия, поставлялся компанией Grace Davison ($\text{pH} = 9$, 50 масс. % — SiO_2 и 0.2 масс. % — Na). Далее золь либо разбавлялся деионизован-

ной водой (ELGA, PURELAB Option-Q), либо обогащался путем смешивания в колбе (взбалтывался и помещался затем в ультразвуковую ванну Bandelin) с раствором гидроксида щелочного металла МОН в деионизованной воде до раствора с массовой концентрацией SiO_2 примерно 30%, следуя подходу, изложенному в работе [46]. Таким образом, концентрация ионов Na^+ в растворах составляет около 0.03 моль/л, а концентрация M^+ в обогащенном растворе варьируется в интервале от 0.8 до 1.2 моль/л ($\text{pH} \approx 12$). Твердые гидраты $\text{CsOH} \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ и $\text{RbOH} \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ (99.9% — по содержанию металла и 15–20% H_2O — по массе) приобретались у компании Alfa Aesar. Гидроксид КОН приобретался у Sigma-Aldrich (99.9% — по содержанию металла).

Согласно данным малоуглового рассеяния, исходный раствор Ludox ТМ-50 содержит однородные аморфные частицы кремнезема с характерным диаметром около 27 нм [56, 57]. Такой размер частиц диоксида кремния в гидрозоле был выбран намеренно для облегчения интерпретации данных рентгеновской рефлектометрии. Дело в том, что чем больше частицы, тем меньше их вклад в коэффициент отражения при больших углах скольжения α . Эта связано как с широкой ($L_D \approx 400 \text{ \AA}$) приповерхностной структурой золя 27-нанометровых частиц ($> 200 \text{ \AA}$), так и с высокой шероховатостью поверхности монослоя наночастиц (см. рис. 4).

Добавляя, например, CsOH в исходный гидрозоль, стабилизированный NaOH ($\text{pH} \sim 9$), можно получить раствор с очень высокой объемной концентрацией катионов Cs^+ ($\text{pH} < 12$), который в герметичном контейнере при комнатной температуре остается жидкостью, по крайней мере, в течение месяца [58–60]. При более высокой концентрации, например, гидроксида цезия ($\text{pH} > 12.5$) золи Ludox обычно становятся мутными и за время порядка недели затвердевают, переходя в гель, но при этом в последнем распределение наночастиц SiO_2 по размерам существенно не изменяется [61].

Измерения коэффициента отражения R и интенсивности поверхностного диффузного (незеркального) рентгеновского рассеяния I_d на границе гидрозоль–воздух проведены при нормальных условиях на станции ID31 синхротрона ESRF [62]. В экспериментах интенсивность I_0 сфокусированного монохроматического луча фотонов с длиной волны $\lambda = 0.1747 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ (энергия кванта около 71 кэВ) составляла порядка 10^{10} ф/с при поперечных размерах менее 10 мкм по высоте и около 250 мкм в горизонтальной плоскости. Для регистрации дан-

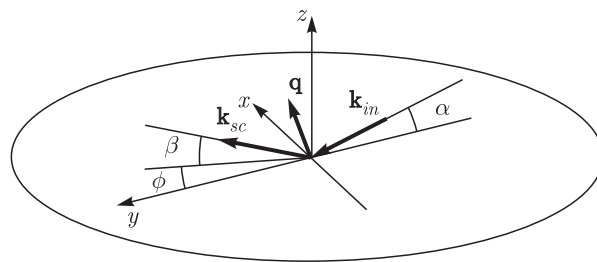


Рис. 5. Кинематика рассеяния на поверхности жидкости при скользящем падении излучения

ных рассеяния был использован двумерный CCD-детектор MaxiPix (256 × 256 пикселей, линейный размер пиксела составлял примерно 55 мкм) [63]. Таким образом, при расстоянии от центра образца до детектора около 0.9 м угловое разрешение одиночного пиксела составляет приблизительно $6 \cdot 10^{-5}$ рад. Экспериментальная область засветки при единичном измерении составляла около 54×54 пиксела.

Образцы кремнезелей приготавливались и изучались при нормальных условиях ($T = 298 \text{ K}$) в темостатированной герметичной ячейке (фторопластовая тарелка диаметром приблизительно 100 мм) с рентгенопрозрачными окнами в соответствии с методикой, описанной в работе [46]. Значение угла полного внешнего отражения α_c для всех границ золь–воздух составляет $\alpha_c = \lambda \sqrt{r_e \rho_b / \pi} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ рад или примерно 0.017° (где $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ — классический радиус электрона) и определяется объемной электронной концентрацией $\rho_b \approx 1.2 \rho_w$ в растворах, где $\rho_w = 0.333 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ — электронная концентрация в воде при нормальных условиях.

В скользящей геометрии кинематику рассеяния на макроскопически плоской межфазной границе, ориентированной силой гравитации, удобно описывать в системе координат, в которой начало лежит в центре области засветки. Плоскость xy совпадает с границей между монослоем и водой, ось x перпендикулярна к направлению луча (см. рис. 5). Пусть \mathbf{k}_{in} — волновой вектор луча с амплитудой $k_0 = 2\pi/\lambda$, падающего в плоскости yz на межфазную границу xy под углом скольжения α . Тогда направление рассеянного луча с волновым вектором \mathbf{k}_{sc} задается в вертикальной плоскости углом β , в горизонтальной — углом ϕ . Таким образом, компоненты вектора рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{sc}$ 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 z — $q_z = k_0 (\sin \alpha + \sin \beta)$. В нашем эксперименте $\alpha, \beta, \phi \ll 1$, тогда имеем

$$\begin{aligned} q_x &\approx k_0\phi, \\ q_y &\approx \frac{k_0}{2}(\alpha^2 - \beta^2), \\ q_z &\approx k_0(\alpha + \beta). \end{aligned} \quad (5)$$

В рефлектометрическом эксперименте $\beta = \alpha$, $\phi = 0$, т. е. вектор \mathbf{q} направлен строго по нормали к поверхности $|\mathbf{q}| = q_z \approx 2k_0\alpha$. При измерении незеркального рассеяния $\beta \neq \alpha$, $\phi = 0$ и, соответственно, только $q_x = 0$.

Заметим, что при $q_z < q_c = (4\pi/\lambda)\alpha_c \approx 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ падающий луч испытывает полное внешнее отражение $R \approx 1$. При этом за счет наличия шероховатостей на поверхности происходит перераспределение потока падающего излучения между зеркально отраженной и рассеянной в воздух компонентами. В то же время при $q_z > q_c$ излучение, проникающее в объем образца, рассеивается на наночастицах SiO_2 . Таким образом, для корректного анализа экспериментальных данных рефлектометрии необходимо разделить поверхностную и объемную (фоновую) компоненты рассеяния.

В случае рентгеновского излучения длина волны λ существенно меньше корреляционной длины шероховатости поверхности $\xi \sim 1 \text{ мкм}$. Тогда при малых углах скольжения α (так, что $k_{in}\xi \gg 1$ и $k_{sc}\xi \gg 1$) индикатриса поверхностного рассеяния распределена вдоль q_y и быстро убывает при $|q_x| > 0$. В то же время интенсивность объемного рассеяния зависит только от модуля вектора \mathbf{q} и, наоборот, медленно меняется с увеличением q_x . С учетом этого, уровень фона при обработке экспериментальных данных рассчитывался как усредненное значение интенсивности, регистрируемой при значениях азимутальных углов $|\phi| > 0.05^\circ$ ($|q_x| > 0.03 \text{ \AA}^{-1}$) для каждого значения углов α (рефлектометрия) и β (поверхностное рассеяние).

На рис. 6 показаны зависимости коэффициента отражения $R(q_z)$ для поверхности стабилизированного NaOH и обогащенных зольей. На рис. 7–10 для гидрозольей показаны двумерные карты распределения интенсивности поверхностного рассеяния как функции углов β и ϕ . Они получены при фиксированном угле скольжения $\alpha \approx 2.1 \cdot 10^{-4}$ рад, что составляет примерно 0.012° . На рис. 11 изображены одномерные кривые интенсивности поверхностного диффузного (незеркального) рассеяния $I_d(\beta)$ от поверхности стабилизированного NaOH и обогащенных зольей при том же значении α , полученные интегрированием двумерных карт рассеяния по углу ϕ в пределах $-0.03^\circ \dots 0.03^\circ$. На этих кривых

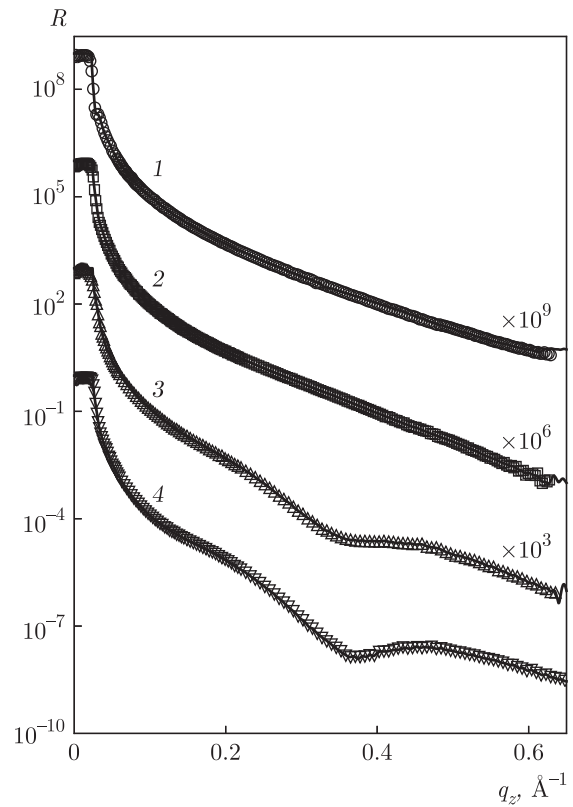


Рис. 6. Зависимости коэффициента отражения $R(q_z)$, полученные при нормальных условиях, для кремнезольей, стабилизированного NaOH (1) и обогащенных KOH (2), RbOH (3) и CsOH (4)

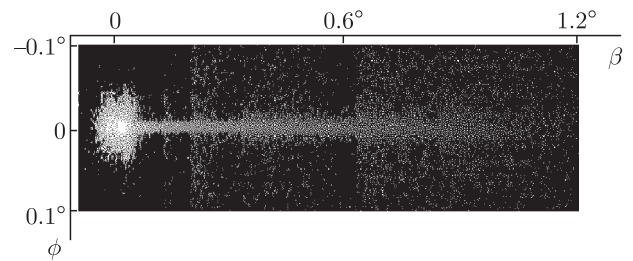


Рис. 7. Двумерная карта рассеяния при $\alpha \approx 0.012^\circ$ на поверхности кремнезоля 27-нанометровых частиц SiO_2 с объемной концентрацией Na $c_{\text{Na}^+} \approx 0.06$ моль/л

самый интенсивный пик соответствует зеркальному отражению при $\beta \approx 0.7\alpha_c$.

5. ТЕОРИЯ

В данной работе анализ кривых зеркального отражения проводился в рамках модельно-независимого метода, основанного на экстраполяции асимптотики угловой зависимости коэффициента зер-

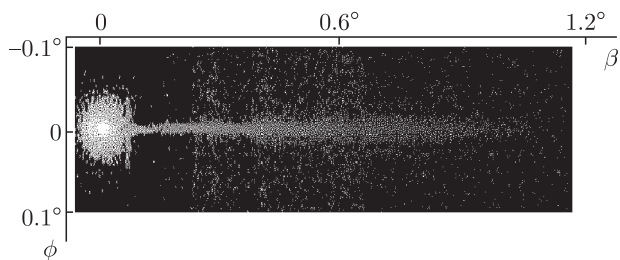


Рис. 8. Двумерная карта рассеяния при $\alpha \approx 0.012^\circ$ на поверхности кремнезоля с объемной концентрацией K $c_{K^+} \approx 0.8$ моль/л

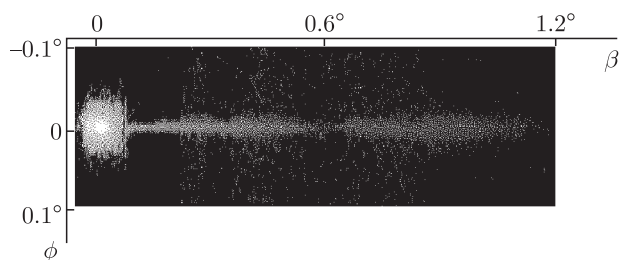


Рис. 9. Двумерная карта рассеяния при $\alpha \approx 0.012^\circ$ на поверхности кремнезоля с объемной концентрацией Rb $c_{Rb^+} \approx 1.2$ моль/л

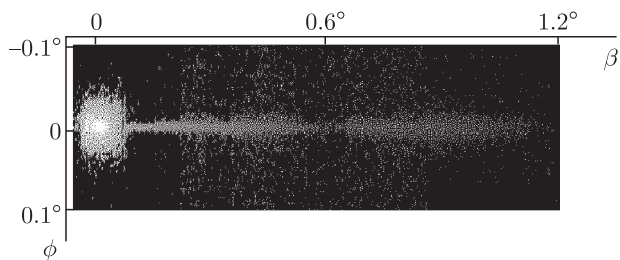


Рис. 10. Двумерная карта рассеяния при $\alpha \approx 0.012^\circ$ на поверхности кремнезоля с объемной концентрацией Cs $c_{Cs^+} \approx 1.2$ моль/л

кального отражения $R(q_z)$ в область больших q_z без использования каких-либо априорных предположений о структуре поверхности образца [64–66]. Ранее с помощью этого подхода нами были изучены структура и кинетика формирования макроскопически плоских липидных мультислоев на поверхности гидрозоля [55, 56, 67, 68], а также структура адсорбционных пленок на межфазной границе толуол–вода [69].

В жесткой части спектра связь диэлектрической проницаемости среды ϵ с ее поляризуемостью $\chi \ll 1$ задается соотношением $\epsilon \approx 1 - \chi$. Данный метод предполагает наличие в профиле поляризуемости вблизи поверхности $\chi(z)$ особых точек, в которых либо он, либо его n -я производная $\chi^{(n)}(z)$ меняется скачкообразно:

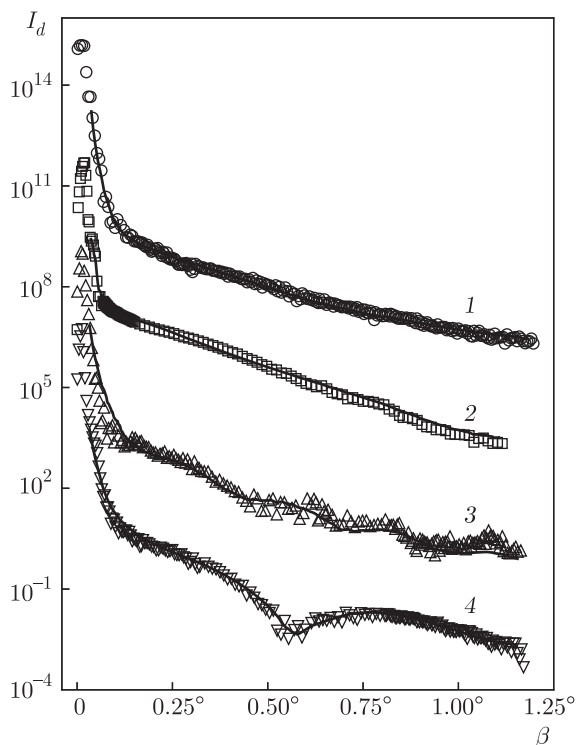


Рис. 11. Экспериментальная (точки) и расчетная (сплошные линии) интенсивности диффузного рассеяния $I_d(\beta)$ при фиксированном $\alpha \approx 0.012^\circ$ для поверхностей стабилизированного NaOH (1), обогащенных KOH (2), RbOH (3) и CsOH (4) золей. Для ясности каждая кривая смещена вдоль оси ординат относительно соседней

$$\Delta^{(n)}(z_j) \equiv \frac{d^n \chi}{dz^n}(z_j + 0) - \frac{d^n \chi}{dz^n}(z_j - 0), \quad (6)$$

где z_j — координата j -й точки разрыва. Сочетание таких особых точек однозначно определяет асимптотическое поведение амплитудного коэффициента отражения $r(k)$ при $k \equiv q_z/2 = k_0 \sin \alpha \rightarrow \infty$:

$$r_0(k \rightarrow \infty) \simeq -k_0^2 \left(\frac{i}{k}\right)^{n+2} \sum_{j=1}^m \Delta^{(n)}(z_j) e^{ikz_j}. \quad (7)$$

Как показано в работах [65, 70], в общем случае существуют всего два физически разумных распределения $\chi(z)$, одновременно удовлетворяющих как экспериментально измеренному значению квадрата модуля коэффициента отражения $R(k) = |r(k)|^2$ в конечном интервале k , так и заданному сочетанию из m особых точек $\chi^{(n)}(z_j)$, определяющих асимптотику $r_0(k \rightarrow \infty)$.

В свою очередь, порядок и расположение особых точек определяется путем модифицированного косинус-фурье-преобразования эксперименталь-

но измеренной части кривой отражения. Функция преобразования имеет следующий вид:

$$F(x) = \frac{2^{2n+4}}{k_0^4(k_{max} - k_{min})} \times \int_{k_{min}}^{k_{max}} [k^{2n+4}R(k) - C] \cos(2kx) dk, \quad (8)$$

$$C = \frac{1}{k_{max} - k_{min}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^{2n+4}R(k) dk,$$

где интегрирование проводится по измеренному интервалу (k_{min}, k_{max}) значений k .

Функция $F(x)$ сильно осциллирует вблизи нуля, при этом положения экстремумов в общем случае зависят от границ интервала интегрирования. В то же время имеется набор стабильных экстремумов, фиксированные положения которых зависят от расстояний между парами особых точек $x_{ij} = z_j - z_i$ независимо от значений k_{min} и k_{max} , при этом значение функции в этих точках равно

$$F(x_{ij}) \approx \Delta^{(n)}(z_i)\Delta^{(n)}(z_j).$$

Таким образом, анализируя функцию $F(x)$ при различных сочетаниях экспериментальных k_{min} и k_{max} , возможно определить взаимные расстояния между особыми точками, а также знаки скачков $\Delta^{(n)}(z_i)$ в этих точках.

Далее искомым профиль поляризуемости параметризуется ступенчатым распределением

$$\chi(z_1, \dots, z_M) = \sum_{m=1}^M \Delta^n(z_m)H(z - z_m), \quad (9)$$

где $H(z)$ — функция Хэвисайда [71], с фиксированным положением особых точек $\Delta^1(z_j)$ и числом ступеней $M \sim 100$. Коэффициент отражения $R_c(k, \chi(z_1) \dots \chi(z_M))$ от такой структуры был рассчитан согласно рекуррентным соотношениям Парратта [72]. При этом расчетная кривая отражения R_c подгонялась к экспериментально измеренной R путем численной оптимизации расчетного профиля $\chi(z_1 \dots z_M)$, а целевая функция невязки имела следующий вид:

$$MF(\chi_1, \dots, \chi_M) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{R(q_i) - R_c(q_i)}{R(q_i)} \right]^2 + P_1 \sum_{j \neq j_1, \dots, j_m}^{M-1} (\chi_{j-1} + \chi_{j+1} - 2\chi_j)^2 + P_2 \sum_{j=j_1 \dots j_m}^m (\chi_{j+1} - \chi_j), \quad (10)$$

где N — число экспериментальных точек, $j_1 \dots j_m$ — положение особых точек, $P_{1,2} \approx 10^9$ — параметры, регулирующие точность подгонки.

Полученный таким образом профиль поляризуемости $\chi(z)$ однозначно задает распределение электронной концентрации $\rho(z)$ по оси z с помощью соотношения $\rho(z) \approx 2\pi\chi(z)/(r_0\lambda^2)$ [73].

Анализ диффузного рассеяния проводился в рамках теории возмущений по величине функции $\zeta(\mathbf{p}, z)$, описывающей рельеф поверхности (ее шероховатость) в плоскости границы раздела золь-воздух $\mathbf{p} = (x, y)$. Для конформных шероховатостей (функция ζ не зависит от распределения поляризуемости по оси z и $\langle \zeta(\mathbf{p}) \rangle = 0$) двумерное распределение интенсивности рассеяния от поверхности (индикатриса рассеяния) с точностью до членов порядка ζ^2 имеет вид [18, 64]

$$I_d(\mathbf{k}_{in}, \mathbf{k}_{sc}) = \frac{k_0^4}{(4\pi)^2 \sin \alpha} \times \left| \int \psi_0(z, k_{in}) \psi_0(z, k_{sc}) \frac{d\varepsilon}{dz} dz \right|^2 \bar{C}(\nu), \quad (11)$$

где $k_{in} = k_0 \sin \alpha$, а $k_{sc} = k_0 \sin \beta$.

Здесь $\bar{C}(\nu)$ — функция спектральной плотности мощности высот шероховатости (power spectral density function) [74], которая представляет собой фурье-образ (спектр) автокорреляционной функции рельефа:

$$\bar{C}(\nu) = \int \langle \zeta(0)\zeta(\mathbf{p}) \rangle \exp(2\pi i \nu \mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (12)$$

и зависит от модуля ν вектора пространственной частоты $\nu = 1/|\mathbf{p}| = q_y/(2\pi)$. При этом квадрат среднеквадратичной высоты шероховатости σ^2 может быть рассчитан следующим образом:

$$\sigma^2 = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty \bar{C}(\nu) d\nu. \quad (13)$$

Пусть $\psi_0(z, k)$ — распределение комплексной амплитуды волны в образце, соответствующее решению одномерного волнового уравнения с граничными условиями

$$\psi_0(z, k) = \begin{cases} e^{ikz} + r(k)e^{-ikz}, & z \rightarrow -\infty, \\ t(k)e^{iQz}, & z \rightarrow +\infty, \end{cases} \quad (14)$$

где $r(k)$ и $t(k)$ — комплексные амплитудные коэффициенты отражения и пропускания структуры, а $Q = \sqrt{k^2 - k_0^2 \chi(z)}$ — значение волнового вектора в глубине подложки.

Для слоистого распределения $\chi(z)$, описываемого уравнением (9), функция ψ_0 может быть рассчитана численно как сумма амплитуд отражения \bar{R} и пропускания \bar{T} в слоях структуры согласно итерационным формулам [72, 75]

$$\bar{R}_{j+1} = \frac{1}{t_{j+1,j}} \left[\bar{T}_j r_{j+1,j} e^{-i(Q_{j+1}+Q_j)z_j} + \bar{R}_j e^{-i(Q_{j+1}-Q_j)z_j} \right], \quad (15)$$

$$\bar{T}_{j+1} = \frac{1}{t_{j+1,j}} \left[\bar{R}_j r_{j+1,j} e^{i(Q_{j+1}+Q_j)z_j} + \bar{T}_j e^{i(Q_{j+1}-Q_j)z_j} \right], \quad (16)$$

где $Q_j = \sqrt{k^2 - k_0^2 \chi(z_j)}$ — значение волнового вектора в j -м слое,

$$r_{ji} = \frac{Q_j - Q_i}{Q_j + Q_i}, \quad t_{ji} = \frac{2Q_i}{Q_j + Q_i}$$

— френелевские коэффициенты соответственно отражения и пропускания для границ раздела слоев.

Когда в анализируемой структуре присутствуют дополнительные границы раздела на глубине, меньшей характерной глубины проникновения излучения в области полного внешнего отражения $d_\lambda \approx \lambda/(2\pi\alpha_c) \approx 80 \text{ \AA}$ (см., например, [75]), в распределении I_d появляются дополнительные компоненты, связанные с интерференцией излучения, рассеянного на этих интерфейсах. В случае одиночной пленки толщиной h на подложке двумерная индикатриса рассеяния, следуя [66, 76], принимает вид

$$I_d(\mathbf{k}_{in}, \mathbf{k}_{sc}) = \frac{k_0^4}{(4\pi)^2 \sin \alpha} \times \left[|A_0|^2 \bar{C}_0(\nu) + |A_h|^2 \bar{C}_h(\nu) + 2 \operatorname{Re} [A_0 A_h^* \sqrt{\bar{C}_0(\nu) \bar{C}_h(\nu)} K(\mathbf{p})] \right], \quad (17)$$

где электродинамические факторы

$$A_{(0,h)} = \int_{(0,h)-\sigma}^{(0,h)+\sigma} \psi_0(z, k_{in}) \psi_0(z, k_{sc}) \frac{d\varepsilon}{dz} dz, \quad (18)$$

$\bar{C}_0(\nu)$ и $\bar{C}_h(\nu)$ — спектры высот шероховатости соответственно внешней и внутренней границ раздела,

$$K(\mathbf{p}) = \langle \zeta(\mathbf{p}, 0) \zeta(\mathbf{p}, h) \rangle \leq 1$$

— статистический коэффициент корреляции между их рельефами.

Таким образом, анализ шероховатости нескольких границ раздела сводится к одновременному численному поиску трех функций, \bar{C}_0 , \bar{C}_h , K , путем подгонки расчетного распределения рассеяния I_d к экспериментальному I . С математической точки зрения, оптимизация системы линейных алгебраических уравнений представляет собой плохо обусловленную задачу, т.е. наличие даже небольших экспериментальных погрешностей во входных данных приводит к существенным ошибкам решения. В случае твердотельных образцов, как было показано в работах [76, 77], возможно упростить эту процедуру. Например, можно независимо измерить шероховатость поверхности подложки \bar{C}_h перед нанесением пленки и затем провести несколько измерений при различных значениях углов α и β , при которых электродинамический фактор интерференционной компоненты $A_0 A_h^*$ обращается в нуль. Однако для нашего случая поверхности жидкости измерение «чистой подложки» неосуществимо, а множественные измерения распределений рассеяния, различающиеся только значением угла скольжения α , существенно осложняются стохастическими факторами (температурными флуктуациями на поверхности образца, нестабильностью зондирующего луча и т.д.).

Как следствие, для получения устойчивого решения необходимо дополнительно регуляризовать процедуру подгонки. Для этого мы в качестве искомым функций использовали безмодельные распределения $f_{(a,b,c)}(\nu)$, такие что

$$\bar{C}_{(0,h)}(\nu) = \bar{C}_p \exp[f_{(a,b)}(\nu)],$$

где \bar{C}_p — начальное приближение, а коэффициент корреляции

$$K(\nu) = \exp(-f_c^2(\nu)).$$

В качестве начального приближения \bar{C}_p был использован теоретический спектр высот шероховатости, рассчитанный в рамках формализма капиллярных волн [78]. Также в качестве регуляризации было наложено дополнительное условие гладкости искомым решений так, что целевая функция невязки имела вид

$$\begin{aligned}
MF(f_a, f_b, f_c) = & \\
= \sum_n & \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{I(\alpha, \beta_i) - I_d(\alpha, \beta_i, f_{(a,b,c)})}{I(\alpha, \beta_i)} \right]^2 \right] + \\
& + P_3 \sum_{j=(0,h)}^{\nu_{max}} \int_{\nu_{min}}^{\nu_{max}} \left[\frac{d \lg \bar{C}_j(\nu)}{d \lg \nu} \right]^2 d\nu + \\
& + P_4 \int_{\nu_{min}}^{\nu_{max}} \left[\frac{dK(\nu)}{d\nu} \right]^2 d\nu, \quad (19)
\end{aligned}$$

где I и I_d — экспериментальные и рассчитанные по (17) кривые рассеяния при угле скольжения α , N — число экспериментальных точек для каждого измерения, $P_3, P_4 \approx 10^3$ — параметры, регулирующие точность подгонки.

С одной стороны, поскольку поверхность жидкости является изотропной, для расчета 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 ее высот. Требуемая для этого информация о распределении $\chi(z)$ может быть получена из анализа угловой зависимости кривой отражения $R(k)$.

С другой стороны, в экспериментально регистрируемом коэффициенте отражения также присутствует вклад диффузного рассеяния на шероховатостях границ раздела. В рамках теории возмущений по высоте шероховатости с точностью до членов порядка ζ^2 этот вклад выражается следующим образом [18]:

$$\begin{aligned}
R(k) \approx & R_0(k) + 2 \operatorname{Re} [r_0^*(k) (\Delta r_1 + \Delta r_2)]; \\
\Delta r_1 = & \frac{ik_0^2}{4k_{in}} \sum_{i=(0,h)} \left[\sigma_i^2 \int_{i-\sigma}^{i+\sigma} \psi_0(z, k_{in}) \frac{d^2 \varepsilon}{dz^2} dz \right], \\
\Delta r_2 = & -\frac{ik_0^4}{8\pi k_{in}} \sum_{i=(0,h)} \left[\int \left(\frac{d\varepsilon}{dz} \right)^2 \times \right. \\
& \left. \times \Psi(z, k_{in}, k_{sc}) \bar{C}_i(\nu) k_{sc} dk_{sc} dz \right], \quad (20)
\end{aligned}$$

где $(0, h)$ — положение границ раздела,

$$\Psi(z, k_{in}, k_{sc}) = \psi_0^2(z, k_{in}) \frac{\psi_0(z, k_{sc}) \psi_1(z, k_{sc})}{W(k_{sc})}, \quad (21)$$

а $\psi_1(z, k)$ — амплитуда виртуальной волны, «падающей» на границу раздела из глубины образца (может быть рассчитана численно по аналогии с ψ_0 из выражений (15), (16)),

$$W = \psi_0 \psi_1' - \psi_0' \psi_1, \quad R_0(k) = |r_0(k)|^2$$

— коэффициент отражения от поверхности с профилем $\chi(z)$ в отсутствие шероховатости (т. е. $\zeta(\mathbf{p}) \equiv 0$ для любых \mathbf{p}).

Отметим, что в частном случае одиночной границы раздела с конформными шероховатостями, высоты которых распределены по нормальному закону (т. е. $\bar{C}(\nu) \propto 1/\nu^2$), поправка (20) может быть заменена существенно более простой формулой Неве–Кроса [79]:

$$R(k) = R_0(k) \exp \left(-4\sigma^2 k \sqrt{k^2 - k_0^2 \chi} \right), \quad (22)$$

где поляризуемость в объеме золя $\chi \approx 1.1 \cdot 10^{-7}$ для $\lambda \approx 0.17 \text{ \AA}$.

Следует также учесть, что точное значение среднеквадратичной высоты шероховатости σ , согласно (13), определяется в бесконечном диапазоне пространственных частот ν . Это требует проведения измерений индикатрисы диффузного рассеяния I_d при всех возможных значениях q_y . Однако экспериментальные распределения рассеяния всегда измеряются в конечном интервале углов β , что ограничивает доступный для анализа диапазон частот ν . При этом характерные частоты отсечек ν_{min} и ν_{max} определяются, с одной стороны, угловой шириной пика зеркально отраженного излучения, перекрывающего область малых углов $\beta_{min} = \alpha + \Delta\alpha$, и с другой стороны, максимальным значением β_{max} , при котором возможно разделить диффузное рассеяние на шероховатостях поверхности и фоновое рассеяние в объеме золя.

Для рассмотренных в настоящей работе кривых рассеяния интервал значимых углов β составил 0.08° – 1.1° , что соответствует частотам отсечки $\nu \approx 10^{-5}$ – 10^{-2} нм^{-1} . Значение σ , полученное интегрированием рассчитанного спектра $\bar{C}(\nu)$ в этих пределах, далее обозначим как «эффективную» высоту шероховатости.

Таким образом, для корректного анализа экспериментальных данных необходимо одновременно учитывать как рассеяние на шероховатостях в ходе восстановления поперечного профиля поляризуемости (электронной концентрации), так и профиль поляризуемости при расчете спектров шероховатости.

Для этого расчеты проводились согласно итерационному алгоритму, предложенному в работе [66]. На каждой итерации сначала проводился поиск особых точек в структуре и реконструкция профиля поляризуемости $\chi(z)$ поверхности на основе экспериментальной кривой отражения $R(k)$ согласно (10). Затем найденный профиль $\chi(z)$ использовался в расчете кривых диффузного рассеяния $I(\mathbf{k}_{in}, \mathbf{k}_{sc})$ согласно (17). Далее искомые спектры высот шероховатости $\bar{C}_{(0,h)}(\nu)$ находились численно согласно (19). После этого проводилась коррекция кривой отражения согласно (20). Наконец, скорректированная кривая отражения использовалась для новой реконструкции профиля поляризуемости на следующей итерации. Эта процедура повторялась до тех пор, пока профили $\chi(z)$ и спектры $\bar{C}(\nu)$, найденные в ходе последующей итерации, не совпадали с результатами предыдущей в пределах 1 %.

Все численные расчеты были реализованы в среде языка Python с использованием библиотек Scientific Python, реализующих стандартный алгоритм Левенберга–Марквардта [80]. Отметим, что для рассмотренных в настоящей работе данных стабильное решение возникает уже после трех-четырех итераций.

На рис. 12 и 13 показаны рассчитанные спектры шероховатости $\bar{C}(\nu)$ для поверхности зольей 27-нанометровых частиц, обогащенных ионами M^+ , а также восстановленные профили электронной концентрации $\rho(z)$ ($\propto \chi(z)$), нормированные на электронную концентрацию в воде $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$.

6. ОБСУЖДЕНИЕ

Многие авторы проводят описание шероховатости и корреляционных свойств в приповерхностной структуре жидкости в рамках общепринятой теории капиллярных волн, обусловленных тепловыми флуктуациями на межфазной границе [78, 81–85]. Совместное использование данных рефлектометрии и диффузного рассеяния также применялось нами ранее для определения структур межфазных границ воздух–вода и углеводородная жидкость–вода в рамках модельного капиллярно-волнового подхода [86–89]. В этом случае автокорреляционная функция высот капиллярных волн в плоскости поверхности $G(\zeta_{xy})$ определяется силой поверхностного натяжения γ :

$$G(\zeta_{xy}) = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} K_2(\zeta_{xy}\zeta_{||}), \quad (23)$$

$$\zeta_{xy} = \mathbf{r}(x, y), \quad \zeta_{||} = \sqrt{\frac{\rho g}{\gamma}},$$

где ρ — объемная плотность жидкости, $g = 9.81 \text{ м/с}^2$ — ускорение свободного падения, $K_2(x)$ — функция Макдональда [71, 83]. Применяя (12), несложно получить выражение для спектральной плотности мощности капиллярных шероховатостей:

$$\bar{C}_{cap}(\nu) = \frac{k_B T}{4\pi^2\gamma} \frac{1}{\nu^2 + \zeta_{||}^2}. \quad (24)$$

Модельный спектр высот капиллярных шероховатостей гидрозоля, рассчитанный для силы поверхностного натяжения $\gamma = 74 \pm 1 \text{ мН/м}$ при температуре $T = 298 \text{ К}$, представлен сплошными кривыми на рис. 12. Значение эффективной капиллярной высоты шероховатости, рассчитанное аналитически по (24) и (13) в интервале $\nu = 10^{-5} - 10^{-2} \text{ нм}^{-1}$, составляет $\sigma_{cap} \approx 3.0 \text{ \AA}$, что согласуется со значениями, приведенными ранее [52], и практически не зависит от ионного состава раствора.

Отметим, что интегрирование \bar{C}_{cap} в области $\nu > 10^{-2} \text{ нм}^{-1}$ дает значение $\delta\sigma \approx 0.09 \text{ \AA}$, таким образом, оценочная погрешность в расчете эффективной высоты шероховатости, обусловленная потерей высокочастотной области спектра, составляет порядка 3 %. Однако расчетные спектры шероховатостей внешней поверхности компактного слоя 1 $\bar{C}_0(\nu)$ и границы компактный слой–диффузный слой (слой 1–слой 2 на рис. 4) $\bar{C}_h(\nu)$ для золя, обогащенного Na^+ (соответственно штриховая и пунктирная линии на рис. 12а) существенно отклоняются от предсказания теории капиллярных волн (сплошная линия) [20, 78]. В случае скрытого интерфейса h это различие носит количественный характер и соответствует эффективному значению силы поверхностного натяжения, равному примерно 21 мН/м. Оно, предположительно, обусловлено тем, что различие в электронных концентрациях у слоя 1 и слоя 2 почти в 8 раз меньше, чем разность между концентрацией в слое 1 и внешней средой (воздух), и указывает, возможно, на наличие некоторой собственной структуры у скрытой границы раздела шириной в несколько ангстрем. Отметим, что ранее об отклонении интегральных характеристик σ спектров $\bar{C}(\nu)$ от расчетных значений теории капиллярных волн сообщалось для границ масло–вода, например, в работах [85, 90].

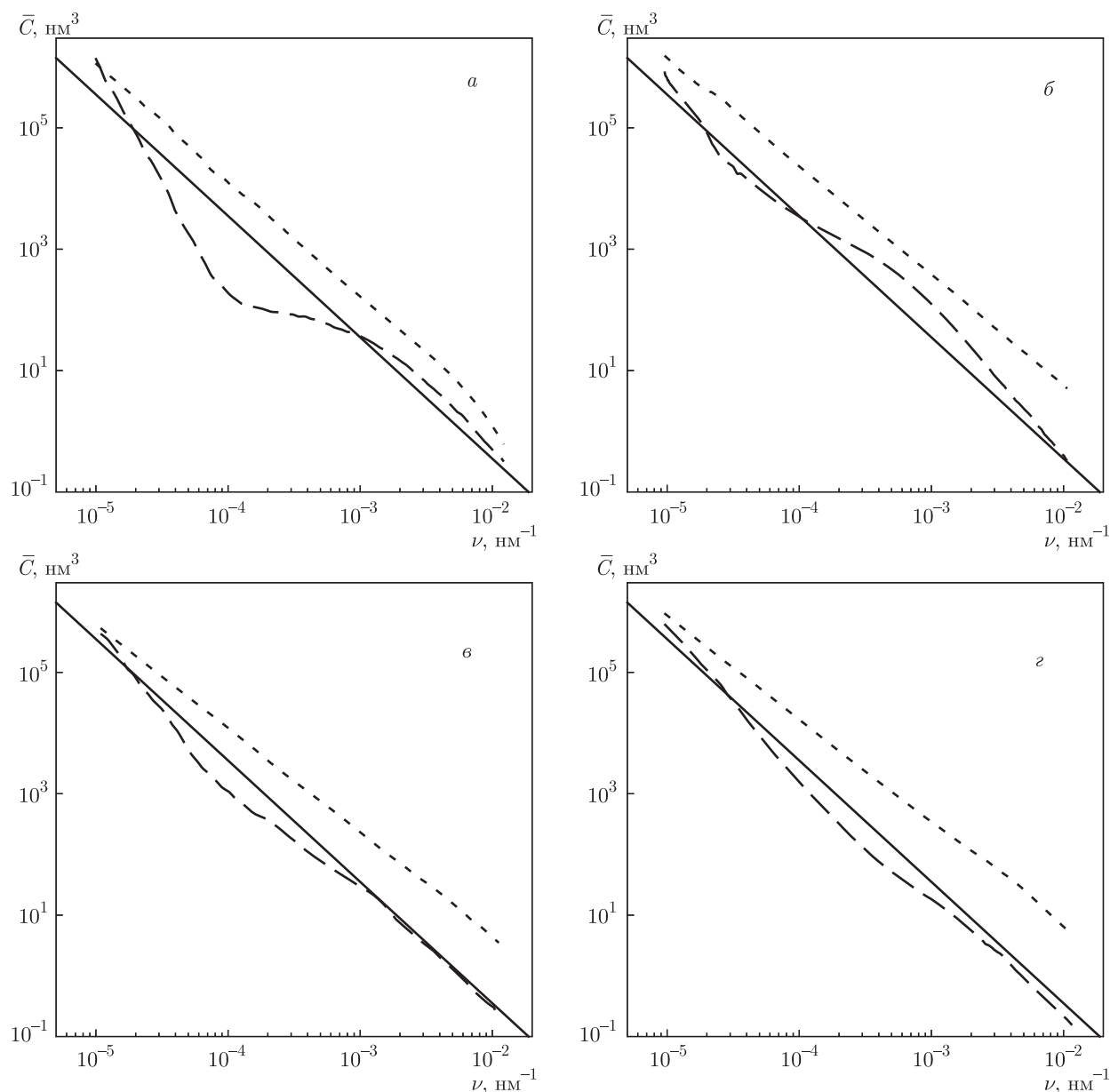


Рис. 12. Спектры шероховатости, рассчитанные для поверхности золей 27-нанометровых частиц стабилизированного NaOH (а), а также обогащенных KOH (б), RbOH (в) и CsOH (г). Сплошные линии — теоретический спектр капиллярных волн $\bar{C}_{cap}(\nu)$ [78], штриховые линии — спектры шероховатости границ раздела воздух–компактный слой $\bar{C}_0(\nu)$ и пунктирные линии — спектры границы компактный слой–диффузный слой $\bar{C}_h(\nu)$

При этом спектральные особенности $\bar{C}(\nu)$, обуславливающие это отклонение, в этих работах не уточняются, а интерпретация сводится к предположению о наличии некой собственной структуры.

В свою очередь, шероховатость внешней границы раздела $\bar{C}_0(\nu)$ качественно отличается от предсказания теории капиллярных волн в области пространственных частот $\nu < 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ и прибли-

жается к нему при $\nu > 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$. Данный эффект наблюдается для всех золей, допированных ионами M^+ , хотя и в разной степени (рис. 12). При этом значения σ , рассчитанные в экспериментально доступном интервале пространственных частот $\nu = 10^{-5} - 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, составили $3.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$ для поверхности золя, стабилизированного Na^+ ; $3.5 \pm 0.2 \text{ \AA}$ для подложки, обогащенной K^+ ; $2.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$

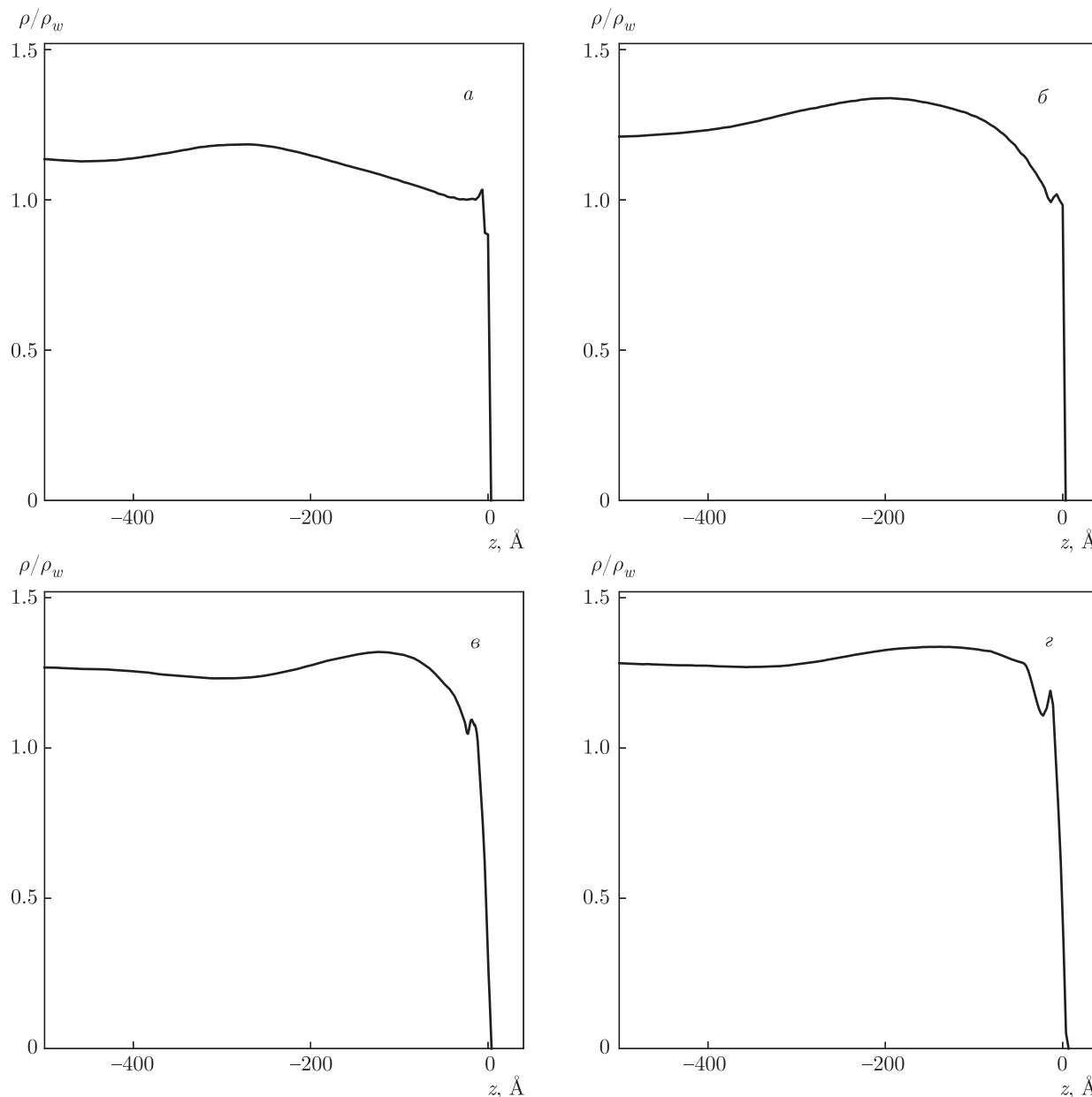


Рис. 13. Восстановленные профили распределений $\rho(z)$, нормированные на электронную концентрацию в воде $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, для поверхности золь 27-нанометровых частиц стабилизированного NaOH (а) и обогащенных KOH (б), RbOH (в) и CsOH (г)

и $3.2 \pm 0.2 \text{ \AA}$ для подложек соответственно с Rb^+ и Cs^+ .

В литературе аналогичные случаи, но применительно к твердым поверхностям, обсуждаются в рамках скейлинговой теории эволюции шероховатости при росте и травлении [91, 92]. В рамках этого подхода спектр высот шероховатости поверхности $\bar{C}(\nu)$ рассматривается как суперпозиция двух компонент с различными функциями распределе-

ния высот, где низкочастотная компонента соответствует шероховатости исходной подложки, а высокочастотная — «возмущающей» шероховатости, формируемой травлением либо напылением. Модельное описание такой поверхности представляет собой сумму нескольких корреляционных K -спектров [93]:

$$\bar{C}(\nu) = \frac{A(\sigma\xi)^2}{\pi(1 + (\xi\nu)^2)^{(1+H)}}, \quad (25)$$

Таблица. Параметры аппроксимации экспериментальных спектров шероховатости \bar{C}_0 суммой двух K -корреляционных спектров (25)

Допант	$\sigma, \text{Å}$	H_1	H_2	$A_2 \cdot 10^{-3}$	$\xi_2, \text{мкм}$
Na^+	3.4	0.81	0.11	2.1	1.1
K^+	3.5	0.34	0.28	5.5	1.7
Rb^+	2.7	0.34	0.09	1.6	1.8
Cs^+	3.2	0.33	0.1	0.9	0.8

Примечание. A_2 — коэффициент амплитудной отсечки при $\nu \rightarrow 0$, ξ_2 — критическая корреляционная длина, H_1, H_2 — статические экспоненты

где A — коэффициент амплитудной отсечки при $\nu \rightarrow 0$, ξ — критическая корреляционная длина, соответствующая «перегибу» на кривой \bar{C} , H — статическая экспонента, определяющая скорость убывания \bar{C} при $\nu \rightarrow \infty$.

Для оценки характерных статистических параметров шероховатости мы провели аппроксимацию спектров высот внешней поверхности золя \bar{C}_0 суммой двух аналитических кривых вида (25)

$$\bar{C}_1(\nu, A_1, \xi_1, H_1) + \bar{C}_2(\nu, A_2, \xi_2, H_2),$$

где в качестве параметра σ была принята эффективная шероховатость, рассчитанная по экспериментальным спектрам. Функции C_1 и C_2 показаны на рис. 14 соответственно штриховыми и пунктирными линиями. Значения подгоночных параметров для этих кривых приведены в таблице. Отметим, что для компоненты \bar{C}_1 (штриховые линии на рис. 14), описывающей область низких пространственных частот ($\nu < 10^{-4} \text{ нм}^{-1}$), корреляционная длина лежит заведомо вне экспериментального интервала частот ($1/\xi_1 \ll \nu_{min}$). По этой причине A_1 и ξ_1 не могут быть однозначно определены из имеющихся данных и выступают в качестве «свободных параметров» (например, A_1 может варьироваться в интервале 10^3 –1 при $\xi_1 \sim 1000 \text{ мкм}$).

Оценочное значение статической экспоненты в области низких частот H_1 для ионов Na^+ составляет примерно 0.81, что существенно превышает такую для ионов Rb^+ , K^+ и Cs^+ (около 0.34). В свою очередь, в области высоких частот ($\nu > 10^{-4} \text{ нм}^{-1}$) статическая экспонента H_2 и критическая корреляционная длина ξ_2 существенно отличаются для зольей допированных K^+ и Rb^+ , но почти совпадают для зольей, допированных Na^+ и Cs^+ . Таким образом, шероховатость компактного слоя на поверхности кремнезоля можно охарактеризовать как супер-

позицию исходной шероховатости ионного слоя, статистическое распределение высот которой отклоняется от строгого нормального закона, и возмущающей стохастической шероховатости, подчиняющейся модели капиллярных волн, при этом вклад капиллярной составляющей выше в присутствии более тяжелых ионов.

На всех восстановленных профилях электронной плотности (рис. 13) присутствует пик толщиной $d = 12$ –20 Å вблизи поверхности, соответствующий слою адсорбированных ионов (слои 1 и 2 на рис. 4). Оценка поверхностной концентрации ионов Na^+ и OH^- составляет $\Theta = \Phi/n_e \sim 10^{19} \text{ м}^{-2}$, где

$$\Phi = \int_{-d}^0 \rho(z) dz$$

— интегральная электронная концентрация, а $n_e \approx 10$ — число электронов на ион (катион Na^+ и молекула H_2O содержат по 10 электронов, а в анионе OH^- их 8). При обогащении золя гидроксидами тяжелых металлов наблюдается увеличение Φ в приповерхностном слое, которое соответствует $\delta\Theta = (5 \pm 1) \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ для Rb^+ ($n_e = 36$) или Cs^+ ($n_e = 54$). Эти величины хорошо согласуются с полученными ранее в рамках капиллярно-волновых моделей [46, 51, 52].

Итак, данные рефлектометрии указывают на то, что поверхность гидрозолья в интервале pH от 9 до 12 заряжена положительно в отличие от границы водного раствора щелочи или соли, которая согласно молекулярно-динамическим расчетам заряжена отрицательно [94–96]. Замещение большими щелочными ионами катионов Na^+ с меньшим радиусом находится в качественном согласии с зависимостью одноионной электростатической свободной энергии от ионного радиуса (4), полученной ранее Харкацем и Улstrupом [32, 33]. Среднее расстояние между ионами в компактном слое (см. рис. 4) составляет порядка 5–6 Å, что меньше, чем радиус Бьерума для одновалентных ионов в водной среде, равный примерно 7 Å [97]. В такой системе, в принципе, возможна реализация классического кулоновского кристалла Вигнера [98, 99]. В действительности, многие авторы считают, что адсорбированные с такой высокой плотностью ионы, например, на поверхности заряженных частиц (макроионов) в коллоидном растворе, образуют сильнокоррелированную двумерную жидкость, в которой ближний порядок близок к классическому вигнеровскому кристаллу [100–102]. Отметим также, что трехмерные и двумерные кулоновские кристаллы из классических

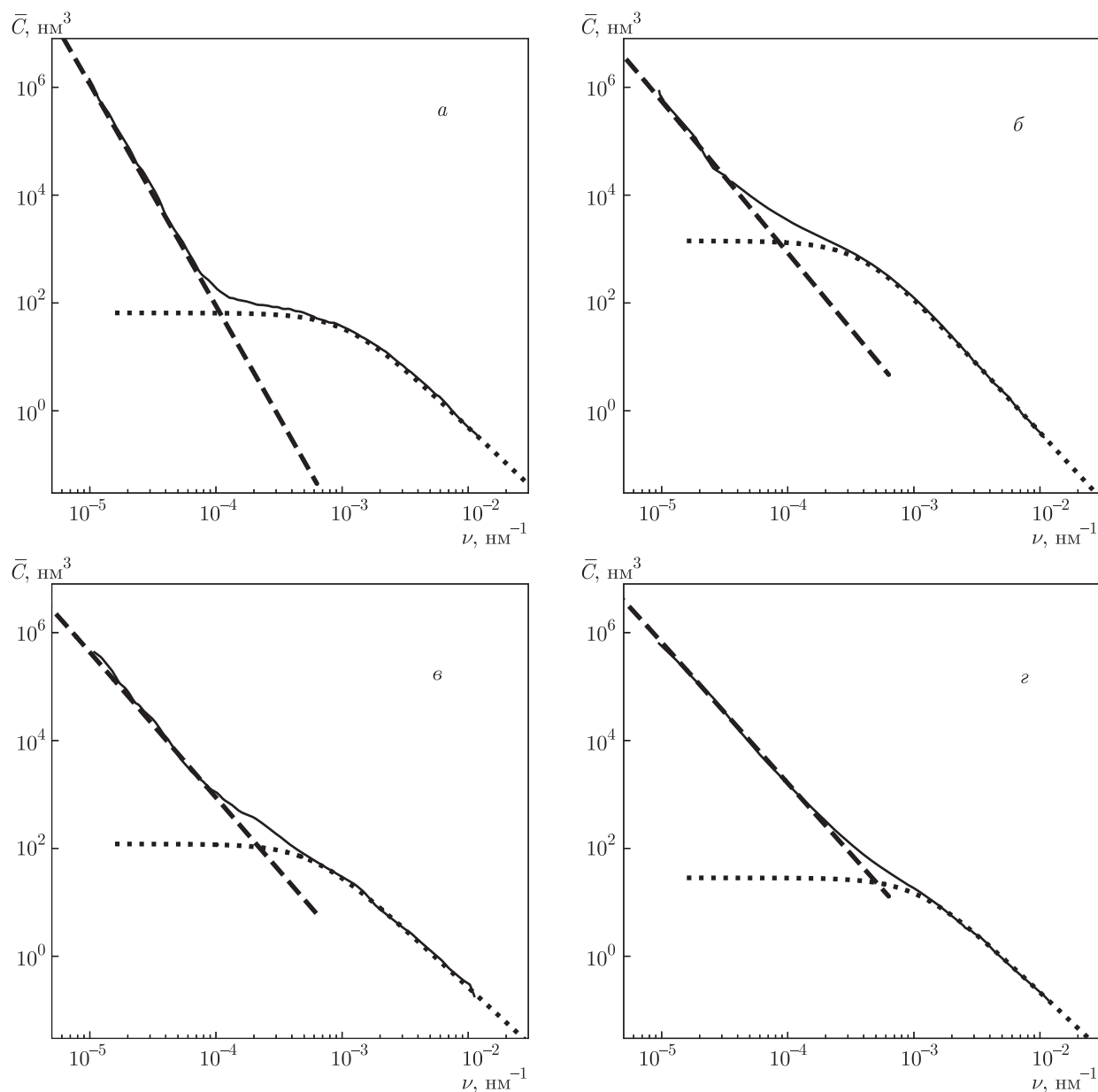


Рис. 14. Аппроксимация шероховатости поверхности золей 27-нанометровых частиц стабилизированного NaOH (*a*), а также обогащенных KOH (*б*), RbOH (*в*) и CsOH (*г*). Сплошные линии — экспериментальные спектры $\bar{C}_0(\nu)$, штриховые линии — модельные спектры в области низких частот \bar{C}_1 , а пунктирные линии — модельные спектры в области высоких частот \bar{C}_2

частиц также наблюдаются экспериментально в пылевой плазме, в системе микросфер и кластерах, например, ионов Be^+ в ловушке Пеннинга [103–105].

Согласно имеющимся данным по скользящей дифракции, трансляционная длина корреляции между ионами Na^+ на поверхности стабилизированного NaOH золя составляет менее 30 \AA [51]. Это указывает, скорее, на кластеризацию адсорбированных катионов, например, в слое 1, чем на образова-

ние протяженной кристаллической структуры. Возможная картина образования и структура двумерных кластеров — островов Вигнера обсуждается, например, в работе [106]. Наблюдаемая особенность в спектре высот шероховатости, по нашему мнению, может свидетельствовать о дроблении слоя 1 на двумерные ионные кластеры с характерным линейным размером намного меньше ξ_2 . При этом остается не до конца ясным вопрос о пространственном распре-

делении анионов OH^- в приповерхностной структуре золя. Возможно, дальнейшие эксперименты по малоугловому скользкому рассеянию и вычисления молекулярной динамики применительно к этой системе смогут прояснить этот вопрос.

Таким образом, по данным рефлектометрии и диффузного рассеяния, собранным в условиях полного внешнего отражения, получена информация о статистических свойствах поверхности жидкости без использования какой-либо априорной информации о ее структуре. Наше систематическое исследование демонстрирует пример принципиального отличия корреляционных свойств межслойных границ в приповерхностной структуре жидкости от предсказаний общепринятой теории капиллярных волн [20]. С применением самосогласованного подхода восстановлены профили электронной концентрации и получены спектры корреляционной функции высот шероховатости. Согласно этому анализу величина плотности катионов щелочных металлов на поверхности золя, равная примерно $5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ хорошо соответствует данным работы с использованием капиллярно-волнового подхода [52]. Однако установленные из эксперимента спектры высот принципиально отклоняются от предсказаний теории капиллярных волн в области низких пространственных частот $\nu < 10^{-3} \text{ нм}^{-1}$. Аппроксимация спектров высот шероховатости суммой двух K -корреляционных распределений указывает на переход от собственного спектра шероховатости слоя ионов щелочных металлов к капиллярной шероховатости поверхности жидкости в области корреляционной длины, равной примерно 1 мкм. Наблюдаемая особенность в спектрах и данные скользкой дифракции [51] в совокупности свидетельствуют о дроблении компактного слоя щелочных ионов на двумерные кластеры — острова Вигнера.

Благодарности. Авторы благодарны Е. Изерн (Helena Isern), Т. Бусласпу (Thomas Buslaps) и Ф. Русселло (Florian Russello) (ESRF) за помощь в подготовке экспериментов, а также Х. Райхерту (Harald Reichert), И. В. Кожевникову и Ю. А. Ермакову за искренний интерес и полезные обсуждения результатов экспериментов.

Финансирование. Эксперименты на станции ID31 проводились в рамках исследовательских проектов SC-4246, SC-4461 и SC-4845 Европейского источника синхротронного излучения (ESRF), Гренобль, Франция. Работа выполнена при поддержке

Министерства науки и высшего образования в рамках государственных заданий для институтов Российской академии наук. Теоретическая часть работы выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-12-00108).

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Becher, *Emulsions: Theory and Practice*; 3rd ed., American Chemical Society and Oxford University Press, Washington, D.C. (2001).
2. C. M. Starks, C. L. Liotta, and M. Halpern, *Phase Transfer Catalysis*, Chapman & Hall: New York (1994).
3. E. Bitto, M. Li, A. M. Tikhonov, M. L. Schlossman, and W. Cho, *Biochemistry* **39**, 13469 (2000).
4. Ю. А. Ермаков, В. А. Асадчиков, Ю. В. Волков, А. Д. Нуждин, Б. С. Роцин, В. Хонкимаки, А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **109**, 340 (2019).
5. I. Benjamin, *Chem. Rev.* **96**, 1449 (1996).
6. Yu. B. Vysotsky, E. S. Kartashynska, E. A. Belyaeva, V. B. Fainerman, D. Vollhardt and R. Miller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 28901 (2015).
7. A. Moghimikheirabadi, L. M. Sagis, and P. Ilg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 16238 (2018).
8. P. S. Pershan and M. L. Schlossman, *Liquid Surfaces and Interfaces: Synchrotron X-ray Methods*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, England (2012).
9. J. Als-Nielsen, *Synchrotron Radiation News* **12**(2), 5 (1999).
10. Yu. A. Ermakov, V. E. Asadchikov, B. S. Roschin, Yu. O. Volkov, D. A. Khomich, A. M. Nesterenko, and A. M. Tikhonov, *Langmuir* **35**, 12326 (2019).
11. V. M. Kaganer, H. Mohwald, and P. Dutta, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 779 (1999).
12. M. L. Schlossman and A. M. Tikhonov, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **59**, 153 (2008).
13. А. М. Тихонов, ЖЭТФ **137**, 1209 (2010).
14. M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richer, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. G. Wiesler, D. Yee, and L. B. Sorensen, *Nature (London)* **444**, 368 (1994).

15. M. J. Regan, P. S. Pershan, O. M. Magnussen, B. M. Ocko, M. Deutsch, and L. E. Berman, *Phys. Rev. B* **55**, 15874 (1997).
16. P. Dutta, J. B. Peng, B. Lin, J. B. Ketterson, M. Prakash, P. Georgopoulos, and S. Ehrlich, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2228 (1987).
17. T. Graham, *Trans. Roy. Soc. (London)* **151**, 183 (1861).
18. И. В. Кожевников, *Кристаллография* **57**, 558 (2012).
19. А. М. Тихонов, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, Б. С. Рошин, В. Хонкимаки, М. Бланко, *Письма в ЖЭТФ* **107**, 394 (2018).
20. F. P. Buff, R. A. Lovett, and F. H. Stillinger, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 621 (1965).
21. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Курс теоретической физики т. VIII, Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
22. C. Wagner, *Phys. Z.* **25**, 474 (1924).
23. L. Onsager and N. N. T. Samaras, *J. Chem. Phys.* **2**, 528 (1934).
24. G. Gouy, *J. Phys.* **9**, 457 (1910).
25. D. L. Chapman, *Phil. Mag.* **25**, 475 (1913).
26. E. J. W. Verwey, and K. F. Nielsen, *Phil. Mag.* **28**, 435 (1935).
27. O. Stern, *Z. Elektrochem.* **30**, 508 (1924).
28. A. G. Volkov, D. W. Dreamer, D. L. Tanelli, and V. S. Markin, *Progr. Surf. Sci.* **53**, 1 (1996).
29. A. N. Frumkin, *Z. Phys. Chem.* **34**, 109 (1924).
30. А. Н. Фрумкин, *Сборник работ по чистой и прикладной химии*, НХТИ, Петроград (1924), стр. 106.
31. V. S. Markin and A. G. Volkov, *J. Phys. Chem. B* **106**, 11810 (2002).
32. Y. I. Kharkats and J. Ulstrup, *J. Electroanal. Chem.* **308**, 17 (1991).
33. J. Ulstrup and Yu. I. Kharkats, *Russ. J. Electrochem.* **29**, 299 (1993).
34. B. S. Gourary and F. S. Adrian, *Sol. St. Phys.* **10**, 127 (1960).
35. J. E. Huheey, E. A. Keiter, and R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed., Harper Collins, New York, USA (1993).
36. K. Wu, M. J. Iedema, G. K. Schenter, and J. P. Cowin, *J. Phys. Chem. B* **105**, 2483 (2001).
37. B. S. Gourary and F. S. Adrian, *Sol. St. Phys.* **10**, 127 (1960).
38. E. Sloutskin, J. Baumert, B. M. Ocko, I. Kuzmenko, A. Checco, L. Tamam, E. Ofer, T. Gog, and M. Deutsch, *J. Chem. Phys.* **126**, 054704 (2007).
39. J. W. Ryznar, *Colloidal Chemistry: Theoretical and Applied*, Vol. VI, ed. by J. B. Alexander, Reinhold Publishing Corporation, New York, USA (1946).
40. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley-Interscience, New York (1979).
41. A. M. Tikhonov, *J. Phys. Chem. B* **110**, 2746 (2006).
42. G. A. Parks, *Chem. Rev.* **65**, 177 (1965).
43. R. H. Yoon, T. Salman, and G. Donnay, *J. Colloid Interface Sci.* **70**, 483 (1979).
44. F. Dumont, J. Warlus, and A. Watillon, *J. Colloid Interface Sci.* **138**, 543 (1990).
45. A. M. Tikhonov, *J. Chem. Phys.* **124**, 164704 (2006).
46. A. M. Tikhonov, *J. Phys. Chem. C* **111**, 930 (2007).
47. V. S. Pingali, T. Takiue, G. Guangming, A. M. Tikhonov, N Ikeda, M. Aratono, and M. L. Schlossman, *J. Disper. Scie. Techn.* **27**, 715 (2006).
48. A. M. Tikhonov and M. L. Schlossman, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 375101 (2007).
49. E. S. Wu and W. W. Webb, *Phys. Rev. A* **8**, 2065 (1973).
50. J. D. Weeks, *J. Chem. Phys.* **67**, 3106 (1977).
51. A. M. Tikhonov, *J. Chem. Phys.* **126**, 171102 (2007).
52. A. M. Tikhonov, *J. Chem. Phys.* **130**, 024512 (2009).
53. В. С. Эдельман, *УФН* **130**, 675 (1980).
54. A. Madsen, O. Konovalov, A. Robert, and G. Grubel, *Phys. Rev. E* **64**, 061406 (2001).
55. А. М. Тихонов, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, Б. С. Рошин, И. С. Монахов, И. С. Смирнов, *Письма в ЖЭТФ* **104**, 880 (2016).
56. 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).
57. А. Е. Крюкова, А. С. Козлова, П. В. Конарев, В. В. Волков, В. Е. Асадчиков, *Кристаллография* **63**, 524 (2018).

58. L. H. Allen and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **31**, 287 (1969).
59. J. Depasse and A. Watillon, *J. Colloid Interface Sci.* **33**, 430 (1970).
60. A. C. J. H. Johnson, P. Greenwood, M. Hagstrom, Z. Abbas, and S. Wall, *Langmuir* **24**, 12798 (2008).
61. В. В. Волков, частное сообщение.
62. V. Honkimäki, H. Reichert, J. Okasinski, and H. Dosch, *J. Synchrotron Rad.* **13**, 426 (2006).
63. C. Ponchut, J. Rigal, J. Clément, E. Papillon, A. Homs, and S. Petitdemange, *J. Instrumentation* **6**, C01069 (2011).
64. I. V. Kozhevnikov and M. V. Pyatakhin, *J. X-ray Sci. Technol.* **8**, 253 (2000).
65. I. V. Kozhevnikov, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **508**, 519 (2003).
66. I. V. Kozhevnikov, L. Peverini, and E. Ziegler, *Phys. Rev. B* **85**, 125439 (2012).
67. А. М. Тихонов, *Письма в ЖЭТФ* **92**, 394 (2010).
68. А. М. Тихонов, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, *Письма в ЖЭТФ* **102**, 536 (2015).
69. А. М. Тихонов, Ю. О. Волков, *ЖЭТФ* **156**, 440 (2019).
70. И. В. Кожевников, *Теория дифракции рентгеновского излучения от неоднородных слоистых сред*, Дис. док. физ. мат. наук, ИК РАН (2013).
71. R. Kanwal, *Generalized Functions: Theory and Technique*, 2nd ed., Birkhäuser (1998).
72. L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).
73. B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **54**, 181 (1993).
74. J. C. Stover, *Optical Scattering: Measurement and Analysis*, 3rd ed., SPIE Press (2012).
75. А. В. Виноградов, И. А. Брытов, А. Я. Грудский, *Зеркальная рентгеновская оптика*, Машиностроение, Ленинград (1989).
76. A. Yu. Karabekov and I. V. Kozhevnikov, *J. X-ray Sci. Technol.* **4**, 37 (1993).
77. A. Yu. Karabekov and I. V. Kozhevnikov, *Proc. SPIE* **2453**, 176 (1995).
78. A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko, and J. Als-Nielsen, *Phys. Rev. A* **38**, 2457 (1988).
79. L. Nevot and P. Croce, *Rev. Phys. Appl.* **15**, 761 (1980).
80. J. Nocedal and S. Wright, *Numerical Optimization*, 2nd ed., Springer, New York (2006).
81. 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).
82. M. Sanyal, S. Sinha, K. Huang, and B. Ocko, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 628 (1991).
83. B. R. McClain, D. D. Lee, B. L. Carvalho, S. G. J. Mochrie, S. H. Chen, and J. D. Litster, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 246 (1994).
84. P. S. Pershan, *Synchrotron Radiation News* **12**, #2, 17 (1999).
85. D. M. Mitrinovic, A. M. Tikhonov, M. Li, Z. Huang, and M. L. Schlossman, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 582 (2000).
86. M. Li, D. J. Chaiko, A. M. Tikhonov, and M. L. Schlossman, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5934 (2001).
87. M. Li, A. M. Tikhonov, and M. L. Schlossman, *Europhys. Lett.* **58**, 80 (2002).
88. A. M. Tikhonov, M. Li, and M. L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B* **105**, 8065 (2001).
89. А. М. Тихонов, *Письма в ЖЭТФ* **104**, 318 (2016).
90. А. М. Тихонов, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 743 (2017).
91. F. Family and T. Vicsek, *J. Phys. A* **18**, L75 (1985).
92. A.-L. Barabasi and H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
93. G. Palasantzas, *Phys. Rev. B* **48**, 14472 (1993).
94. P. Jungwirth and D. J. Tobias, *J. Phys. Chem. B* **106**, 6361 (2002).
95. C. D. Wick and L. X. Dang, *J. Chem. Phys.* **133**, 024705 (2010).
96. M. Manciu and E. Ruckenstein, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **404**, 93 (2012).
97. М. А. Воротынцева, С. Н. Иванов, *ЖЭТФ* **88**, 1729 (1985).
98. E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).

- 99.** E. Wigner, Transactions of the Faraday Society **34**, 678 (1938).
- 100.** I. Rouzina and V. A. Bloomfield, J. Phys. Chem. **100**, 9977 (1996).
- 101.** N. Gronbeck-Jensen, R. J. Mashl, R. F. Bruinsma, and W. M. Gelbart, Phys. Rev. Lett. **78**, 2477 (1997).
- 102.** B. I. Shklovskii, Phys. Rev. Lett. **82**, 3268 (1999).
- 103.** J. H. Chu and I. Lin, Phys. Rev. Lett. **72**, 4009 (1994).
- 104.** A. Melzer, Phys. Rev. E **67**, 016411 (2003).
- 105.** J. N. Tan, J. J. Bollinger, B. Jelenkovic, and D. J. Wineland, Phys. Rev. Lett. **75**, 4198 (1995).
- 106.** J. M. Saint, C. Even, and C. Guthmann, Europhys. Lett. **55**, 45 (2001).