

УДК 544.72.02

**СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ РТУТИ
И АДГЕЗИЯ НА НЕМ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА**© 2009 **Н.А. Бульенков^{1,2*}, Е.А. Желиговская^{1,2*}, В.В. Клечковская^{1**}**¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Статья поступила 24 декабря 2008 г.

С использованием алгоритма, примененного ранее для построения кристаллического аппроксиманта структуры поверхностного слоя (ПС) воды, на основании экспериментальных данных по структуре ПС ртути и стереохимических данных для атомов Hg в кристаллической фазе α -Hg и объемной жидкой ртути построен модельный кристаллический аппроксимант структуры ПС жидкой ртути. Показано соответствие метрик построенного кристаллического аппроксиманта структуры ПС ртути и монослоев Ленгмюра из органических молекул с углеводородными хвостами и различными гидрофильными группами на жидкой ртути с положением молекул вдоль ПС ртути.

Ключевые слова: поверхностный слой жидкости, ртуть, вода, монослой Ленгмюра, модульный дизайн.

ВВЕДЕНИЕ

Явления, происходящие на границе раздела неорганической и органической фаз, играют большую роль в процессах самоорганизации биомиметических материалов [1, 2], причем используемая неорганическая фаза может быть как кристаллической (например, грани (111) металлов с ГЦК структурой), так и жидкой (водный раствор неорганической соли и т.д.). В связи с этим возрастает интерес к структуре поверхностного слоя (ПС) различных жидкостей. Очевидно, что для каждой жидкости структура ПС должна быть индивидуальной, так как она определяется стереохимическими параметрами молекул, образующих рассматриваемую жидкость. Ранее методом модульного дизайна был построен двумерный кристаллический аппроксимант структуры ПС воды на границе с газовой фазой [3].

В структурах из молекул воды доминируют направленные тетраэдрические водородные связи. Условия стыковки для тетраэдрически направленных связей наиболее жесткие, а для стабильности структуры необходимо, чтобы все связи в ней были состыкованы. Поэтому в случае тетраэдрических связей набор возможных стабильных структур наиболее детерминирован. Для замкнутых петель тетраэдрических связей величина торсионного угла может принимать три значения: 60, 0 и 38° [4]. В первых двух случаях мы имеем трехмерную кристаллическую структуру (типа сфалерита — 60°, типа вюрцита — 0 и 60°), реализующуюся из молекул воды при нормальном давлении (льды Ic и Ih соответственно). Поэтому модельный двумерный кристаллический аппроксимант структуры ПС воды был построен из замкнутых петель связей (модулей [4]), в которых торсионный угол имеет величину 38°.

На основе этой модели был объяснен целый ряд экспериментально наблюдаемых свойств ПС воды, таких как сверхпластичность, высокая электропроводность, проницаемость для моле-

* E-mail: lmm@phyche.ac.ru

** E-mail: klechvv@ns.crys.ras.ru

кул газов, отсутствие образования кристаллического льда Ih при замерзании, смачиваемость и несмачиваемость некоторых поверхностей ряда веществ и т.д. [3]. Кроме того, была предложена новая трактовка изотермы сжатия монослоя Ленгмюра [3]. В отличие от общепринятого представления о том, что изломы на изотерме сжатия соответствуют главным образом перестройке гидрофобных хвостов молекул ПАВ, предполагалось, что при сжатии монослоя из-за связанности водородной связью гидрофильной головки молекулы ПАВ с молекулой ПС воды происходит перестройка структуры ПС воды, аналогичная фазовому переходу в двумерных пленках, а изломы на изотерме сжатия соответствуют переходу от одной структуры ПС воды к другой. Была построена соответствующая последовательность адаптивных структур ПС воды, для каждой из которых были рассчитаны площади на молекулу ПАВ. Полученные значения оказались в хорошем соответствии с экспериментальными значениями для точек излома на изотерме сжатия монослоев жирных кислот [3].

Для многих ПАВ предельные площади на молекулу в монослое Ленгмюра находятся в почти целочисленном соотношении с величиной, рассчитанной для предельной адаптивной структуры ПС воды [3, 5]. Это было объяснено образованием сверхструктур на основе предельной адаптивной структуры ПС воды вследствие разной ориентации углеводородных хвостов молекул [3].

Было проверено предположение [3] о том, что полная смачиваемость водой атомных плоскостей различных веществ, в частности, минералов, определяется возможностью образования максимального числа водородных связей между рассматриваемой атомной плоскостью и какой-либо производной от структуры ПС воды на границе с воздухом, причем эта производная структура может принадлежать к уже рассмотренной нами последовательности адаптивных структур ПС воды при сжатии монослоя Ленгмюра на ней. Для этого необходимо, чтобы выполнялось метрическое соответствие между смачиваемой атомной плоскостью и структурой ПС воды, а также соответствие мотивов атомов этой плоскости, способных образовать водородные связи с молекулами воды, и молекул воды со свободными водородными связями рассматриваемой структуры ПС воды. Для всех рассмотренных нами минералов и металлов с ГЦК структурой оказалось, что действительно выполняется такое соответствие между параметрами и атомными мотивами смачиваемых граней и параметрами и сеткой свободных водородных связей какой-либо из адаптивных структур ПС воды, соответствующих изломам на изотерме сжатия монослоя Ленгмюра [3, 6, 7].

Таким образом, для ПС воды на границе с газовой фазой был построен двумерный кристаллический аппроксимант, не противоречащий стереохимии молекул воды и позволяющий объяснить разнообразные экспериментально наблюдаемые физические свойства ПС воды, и показана последовательность его кооперативных преобразований в адаптивные структуры при различных воздействиях (взаимодействие с молекулами ПАВ, с поверхностью минералов или металлов и т.д.) при сохранении определенного структурного инварианта.

В настоящее время наблюдать структурирование ПС воды или другой жидкости можно только методами рентгеновской рефлектометрии, измерения диффузного рассеяния и дифракции рентгеновских лучей при скользящем падении первичного пучка как расслоение параллельно поверхности вблизи нее. Для воды наличие таких слоев этим методом пока не подтверждено [8], но подобная стратификация наблюдалась для ряда жидких металлов (ртуть [9], галлий [10], индий [11], олово [12], калий [13]) и других веществ [14, 15]. Это подтверждает сделанный еще Берналом [16] вывод о том, что "ПС жидкостей оказывается практически кристаллическим и притом на достаточную глубину".

В настоящей работе построен модельный кристаллический аппроксимант структуры ПС ртути и показано соответствие его структурных параметров экспериментальным данным по структуре ПС ртути [9] и экспериментальным значениям параметров монослоя Ленгмюра из молекул с углеводородными хвостами и различными гидрофильными группами на ртути при положении молекул параллельно ПС ртути [17—21].

МОДЕЛЬНЫЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ АППРОКСИМАНТ СТРУКТУРЫ ПС РТУТИ

Совокупность экспериментальных данных, положенных в основу построения модели ПС ртути. Модель структуры ПС ртути должна строиться исходя из известных экспериментальных данных о строении ПС ртути и структурных данных для жидкой и кристаллической ртути при нормальном давлении. Соответствие физических свойств полученной модельной структуры всей совокупности имеющихся экспериментальных данных может служить критерием ее правильности.

При комнатной температуре и нормальном давлении ртуть существует в жидком состоянии, а ее плотность составляет $13,59 \text{ г/см}^3$. В условиях нормального давления ртуть кристаллизуется при $234,3 \text{ К}$ в ромбоэдрическую модификацию (α -Hg) с плотностью $14,18 \text{ г/см}^3$. Структура α -Hg может рассматриваться как ГЦК упаковка, сжатая вдоль тройной оси так, что угол ромбоэдра составляет примерно $70,5^\circ$. Ближайшее окружение атома Hg в этой структуре состоит из шести атомов Hg, лежащих в одной с ним плоскости (111) на расстоянии $3,5 \text{ \AA}$ и двух троек атомов Hg, лежащих на расстоянии 3 \AA в соседних плоскостях (111). Ближайшее окружение атома Hg в жидкой ртути приблизительно такое же, как в α -Hg [22]. Межплоскостные расстояния в α -Hg составляют около $2,25$ и $2,76 \text{ \AA}$.

Из данных [9] по рентгеновскому рассеянию от поверхности жидкой ртути на границе жидкая ртуть — газовая фаза (пары ртути, водород) следует, что вблизи поверхности ртуть разделена на атомные слои, параллельные поверхности. Функция распределения плотности ртути вдоль нормали к поверхности имеет пять максимумов, причем четвертый и особенно пятый довольно слабые. Это соответствует образованию трех хорошо выраженных атомных слоев, фрагментов четвертого и еще более мелких фрагментов пятого слоев. Расстояние между первым и вторым слоями составляет $3,05 \text{ \AA}$, а между последующими — $2,76 \text{ \AA}$, т.е. примерно такое же, как большие межплоскостные расстояния в α -Hg. Объемная плотность вблизи поверхности такая же, как внутри объема жидкой ртути.

В настоящее время имеется много экспериментальных данных по изотермам сжатия монослоев Ленгмюра из молекул с углеводородными хвостами и различными головными группами [17—21]. Особенности их изотерм сжатия должны объясняться особенностями их взаимодействия с атомной сеткой модели ПС ртути.

Построение кристаллического аппроксиманта структуры ПС ртути из взаимопроницающих икосаэдров. Для построения кристаллического аппроксиманта структуры ПС ртути будем использовать тот же алгоритм, что был применен ранее для построения структуры ПС воды [3].

Кристаллический аппроксимант структуры ПС воды строился из димеров молекул воды (рис. 1, а) с торсионным углом 38° , которые объединялись в гексациклы с конформацией

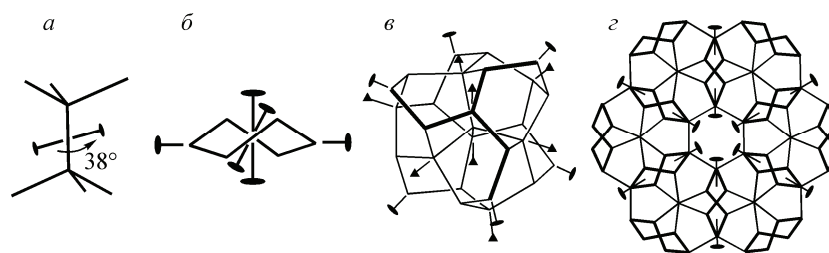


Рис. 1. К построению кристаллического аппроксиманта структуры ПС воды:

димер из двух молекул воды с торсионным углом 38° — а; гексацикл с конформацией *твист-ванна*, построенный из димеров с торсионным углом 38° — б; T-кластер с указанием его двойных и тройных осей симметрии; входящий в состав T-кластера триквентр из 7 молекул воды выделен жирными линиями, остальные 20 молекул воды составляют триплет — в; кристаллический аппроксимант структуры ПС воды, полученный двойникованием триплетов по указанным осям C_2 — г

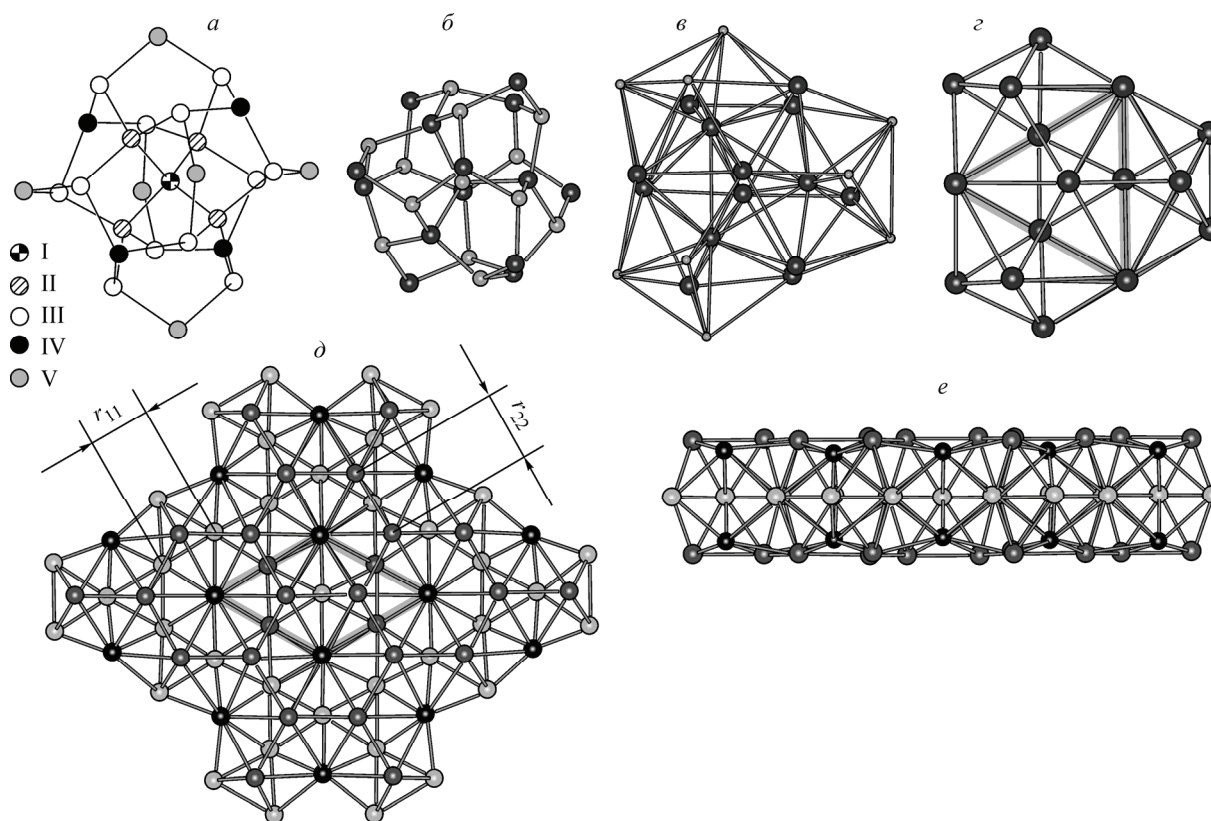


Рис. 2. К построению кристаллического аппроксиманта ПС ртути:

разбиение T -кластера (вид почти вдоль оси C_2) на платоновы тела: центральный атом I, два тетраэдра II и IV, икосаэдр III и октаэдр V — a ; T -кластер; вид почти вдоль тройной оси (как на рис. 1, b); атомы, являющиеся вершинами трех взаимопроникающих центрированных икосаэдров, изображены более крупными и темными, остальные атомы (более мелкие и светлые) образуют еще один центрированный икосаэдр — b ; три взаимопроникающих центрированных икосаэдра, составленные из соответствующих атомов T -кластера и дополнительных 9 атомов (изображенных более мелкими белыми) (вид тот же, что и на рис. 2, b) — c ; три взаимопроникающих центрированных икосаэдра; вид вдоль тройной оси; выделена центральная часть, состоящая из половин данных икосаэдров — d ; кристаллический аппроксимант структуры ПС ртути: вид вдоль тройных осей — d и сбоку — e ; толстыми полупрозрачными линиями указана элементарная ячейка; атомы, занимающие позицию $3g$ (образующие сетку кагоме в среднем атомном слое), обозначены белым цветом, позицию $4h$ — серым и позицию $2e$ — черным

твист-ванна (см. рис. 1, b). *Твист-ванны* затем объединялись в кластеры, самый большой из которых, T -кластер (см. рис. 1, b), состоит из 27 молекул H_2O и описывается точечной группой симметрии $T-23$, T -кластер можно разбить на триплет (группа D_3 , 20 молекул H_2O) и трикветр из 7 молекул воды (см. рис. 1, b). Парное соединение триплетов по боковым гексациклам, соответствующее их двойникованию по бинарной операции симметрии C_2 , позволяет получить плоский кристаллический слой (см. рис. 1, d), который и был выбран в качестве кристаллического аппроксиманта структуры ПС воды [3].

Атомы O молекул воды, образующие T -кластер, занимают вершины четырех платоновых тел с треугольными гранями (центральный атом I, два дуальных тетраэдра II и IV, икосаэдр III и октаэдр V), которые соединены между собой почти не искаженными тетраэдрическими связями (рис. 2, a). Атомы, лежащие в вершинах тетраэдра II, являются центрами четырех взаимопроникающих центрированных икосаэдров, состоящих из атомов типа II, IV и V и дополнительных двенадцати атомов (по три на каждый икосаэдр), не входящих в T -кластер. На рис. 2, b указаны атомы T -кластера, являющиеся вершинами четырех взаимопроникающих икосаэдров, а на рис. 2, c изображены три из этих четырех взаимопроникающих центрированных икосаэдров.

Отметим, что структура из четырех взаимопроникающих икосаэдров связана со структурой T -кластера так же, как структура ГЦК упаковки (где каждый атом имеет 12 ближайших соседей) со структурой алмаза (где ближайшее окружение каждого атома тетраэдрическое).

Треугольная призма (см. рис. 2, *з*), являющаяся центральной частью полученного кластера из трех взаимопроникающих центрированных икосаэдров, составлена из их половин. Она играет в построении кристаллического аппроксиманта структуры ПС ртути ту же роль, что и триплет в построении кристаллического аппроксиманта структуры ПС воды. В результате попарного соединения таких призм по боковым граням (см. рис. 2, *д*), соответствующего их двойникованию по операции бинарной симметрии C_s (или C_2 с осью проходящей по середине боковой грани призмы параллельно или перпендикулярно основанию призмы; в данном случае все эти операции равносильны, так как треугольная призма имеет плоскость симметрии, проходящую через центры икосаэдров), получается плоский слой из взаимопроникающих центрированных икосаэдров (см. рис. 2, *д*, *е*). Чтобы проверить, может ли этот слой служить в качестве кристаллического аппроксиманта структуры ПС ртути, выясним, насколько его свойства соответствуют известным экспериментальным свойствам жидкой ртути и ее ПС.

Параметры модельного кристаллического аппроксиманта структуры ПС ртути. Структура, состоящая из параллельных подобных слоев, расположенных друг над другом без сдвига, имеет пространственную группу $P6/mmm$. Ее элементарная ячейка (см. рис. 2, *д*) содержит 9 атомов, из которых три атома являются центрами взаимопроникающих икосаэдров и находятся в позиции $3g$ (координаты $1/2\ 0\ 0$, $0\ 1/2\ 0$, $0\ 0\ 1/2$), четыре атома, каждый из которых принадлежит трем взаимопроникающим икосаэдрам, занимают позиции $4h$ (координаты $1/3\ 2/3\ \pm z_2$, $2/3\ 1/3\ \pm z_2$) и два атома, принадлежащих шести попарно взаимопроникающим икосаэдрам, занимают позиции $2e$ (координаты $0\ 0\ \pm z_3$).

В построенном кристаллическом аппроксиманте наименьшим расстоянием между соседними атомами является расстояние r_{11} между центрами взаимопроникающих икосаэдров. Если положить его равным наименьшему расстоянию между атомами Hg в жидкой ртути ($3\ \text{Å}$), то получаем период этой структуры $a = 2r_{11} = 6\ \text{Å}$. Расстояние между соседними атомами Hg, находящимися в позиции $4h$, равно $r_{22} = (4/3) \cdot (3^{1/2}/2) \cdot r_{11} = 3,47\ \text{Å}$, что согласуется с рентгеноструктурными данными о расстояниях между ближайшими соседями в жидкой ртути (3 и $3,5\ \text{Å}$).

Вдоль оси c данный кристаллический аппроксимант можно разбить на три атомных слоя (см. рис. 2, *е*), причем структура внешних слегка гофрированных атомных слоев допускает добавление фрагментов аналогичного четвертого атомного слоя. Если расстояние между атомными слоями принять равным экспериментальной величине $2,76\ \text{Å}$ [9], то объем элементарной ячейки будет равен $V = (3^{1/2}/2) \cdot a^2 \cdot 3 \cdot 2,76\ \text{Å}^3 = 258,15\ \text{Å}^3$, а плотность кристаллического аппроксиманта будет равна $\rho = 9m_{\text{Hg}}/V = 11,61\ \text{г/см}^3$. Это на 15 % меньше плотности объемной жидкой ртути ($13,59\ \text{г/см}^3$), однако при уменьшении периода a на 8 % плотность кристаллического аппроксиманта ПС жидкой ртути будет равна плотности объемной жидкой ртути. Подобное уменьшение может быть достигнуто гофрированием среднего атомного слоя с соответствующим увеличением степени гофрированности боковых слоев.

Соответствие параметров модельного кристаллического аппроксиманта ПС жидкой ртути параметрам монослоев Ленгмюра на жидкой ртути при положении молекул, составляющих монослой, параллельно поверхности. Известно, что структура слоев органических молекул, самоорганизующихся на поверхностях кристаллических металлов, в основном определяется эпитаксией молекул на структурированную поверхность твердой подложки (в том числе при положении молекул параллельно поверхности). В частности, на это указывают рентгеноструктурные и другие данные для молекул алкантиолов на поверхности Au(111) [23]. Если поверхность ртути структурирована, то ее метрика также должна быть соразмерна метрике самоорганизующихся на ней слоев из органических молекул.

В настоящее время изучено поведение на жидкой ртути органических молекул различных химических типов, включая жирные кислоты [17, 18], нормальные углеводороды [19], алкил-

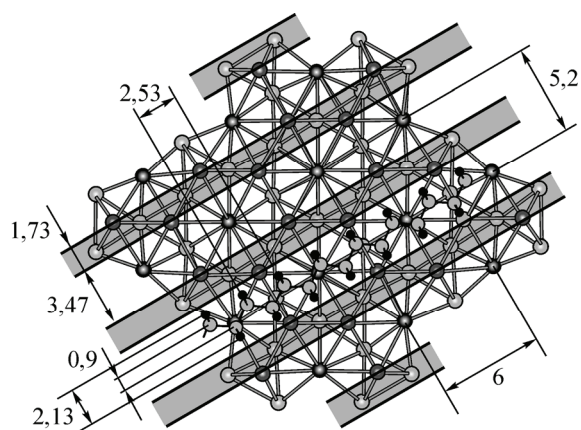


Рис. 3. Адгезия углеводородной цепочки на поверхностный слой ртути (см. пояснения в тексте)

тиолы [20], спирты [21] и т.д. Оказалось, что фазы с положением молекул нормально или под некоторым углом к поверхности ртути, аналогичные фазам на поверхности воды, могут быть образованы только молекулами с гидрофильными группами, но при существенно большем поверхностном давлении, чем в случае монослоев Ленгмюра на поверхности воды. В то же время органические молекулы всех изученных типов, включая нормальные углеводороды, образуют

горизонтальные фазы (с положением молекул параллельно поверхности ртути).

Для молекул жирных кислот C_nOON в случае монослоя с горизонтальным положением молекулы площадь, приходящаяся на одну молекулу, равна $S = 4,8(1,265n + 1,86) \text{ \AA}^2$, что соответствует ширине углеводородного звена $4,8 \text{ \AA}$ и длине на одно звено $1,265 \text{ \AA}$ [17, 18]. Аналогичные значения размеров, занимаемых в монослое горизонтальной фазы одним углеводородным звеном, получены и для молекул других органических типов.

На внешней атомной сетке кристаллического аппроксиманта структуры ПС ртути имеются ряды атомов (указанные черными линиями на рис. 3), образующие горизонтальные "полосы" шириной $3,47 \text{ \AA}$, расположенные на расстоянии $5,2 \text{ \AA}$ друг от друга (белые полосы на рис. 3). (В случае повышенной гофрированности атомных слоев для достижения нужного значения плотности эти размеры также уменьшаются на 8 % и становятся равными $3,2$ и $4,8 \text{ \AA}$ соответственно.) В эти полосы могут поместиться углеводородные цепочки, так как их ширина меньше $2,2 \text{ \AA}$. В таком случае расстояние между параллельными углеводородными хвостами определяется не геометрической шириной хвоста ($< 2,2 \text{ \AA}$), а периодом между этими полосами ($4,8 \text{ \AA}$), гидрофильные группы ($COON$ в случае жирных кислот и т.д.) взаимодействуют с атомами Hg, стоящими по центру полос, а атомы водорода взаимодействуют сверхслабыми связями C—H...Hg с атомами Hg по границам полос.

Энергия связи гидрофильной группы с атомом Hg во многих случаях невелика. Например, в случае жирных кислот энергия связи карбоксильной группы с атомом составляет около $1,5 \text{ кДж/моль}$, что более чем в 6 раз меньше энергии водородной связи карбоксильной группы с водой $\leq 10 \text{ кДж/моль}$ [17]. По этой причине величина смещения амфифильной молекулы вдоль такой полосы почти не дискретна, так как среди не связанных с атомами Hg групп CH_2 этой молекулы всегда найдутся такие, которые при смещении на $\geq 1 \text{ \AA}$ вдоль полосы окажутся в связанном состоянии с атомами Hg по границам этой полосы. Поэтому размеры молекулы вдоль ее углеводородной цепочки определяются длиной ее углеводородной цепочки, а не особенностями строения ПС ртути.

В отсутствие у молекул гидрофильной головной группы, взаимодействующей с атомами Hg, фазы монослоев Ленгмюра с положением молекул наклонно или перпендикулярно ПС ртути не образуются (как, например, в случае нормальных углеводородов [19]). Хотя взаимодействие между подобными головными группами с атомами Hg более слабое, чем с молекулами воды, образование фаз, аналогичных фазам монослоев Ленгмюра на воде, происходит при существенно большем поверхностном давлении [17, 18, 20, 21]. Это связано с тем, что при сдавливании монослоя Ленгмюра на поверхности ртути перестройки структуры ее ПС не происходит, и для смещения молекул требуется разрывать связи между их головными группами и атомами ртути, в то время как при сдавливании монослоя Ленгмюра на ПС воды происходит перестройка его структуры, и разрыва водородных связей между молекулами ПАВ и молекулами воды не требуется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя взаимосвязь между ГЦК структурой, характерной для многих металлов (в том числе в слегка искаженном виде и для ртути) и структурой алмаза (аналогичной структуре метастабильного льда Ic и родственной структуре льда Ih), исходя из кристаллического аппроксиманта структуры ПС воды была построена структурная единица кристаллического аппроксиманта структуры ПС ртути. Как и в случае ПС воды, двойникование этой единицы по бинарной операции симметрии позволило построить плоский слой, состоящий из трех плоских атомных слоев и допускающий присоединение фрагментов четвертого атомного слоя. Построенный слой можно представить как состоящий из взаимопроникающих центрированных икосаэдров. Координация атомов внутри этого слоя близка к координации атомов внутри α -Hg и объемной жидкой ртути. Особенности строения и метрика этого слоя соответствуют параметрам монослоев Ленгмюра при положении молекул вдоль ПС ртути. Все это позволяет предположить, что построенный плоский слой из взаимопроникающих центрированных икосаэдров может служить кристаллическим аппроксимантом структуры ПС ртути. В дальнейшем предполагается объяснить особенности изотерм сжатия монослоев Ленгмюра на ртути (в частности, вычислить координаты точек перегиба на этих изотермах), исходя из структуры построенного слоя. Это позволит с большим основанием считать его кристаллическим аппроксимантом структуры ПС ртути.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 06-03-32628 и 07-02-00817.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mann S. // Nature. – 1993. – **365**. – P. 499 – 505.
2. Stoneham M. // Rep. Prog. Phys. – 2007. – **70**. – P. 1055 – 1097.
3. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А. // Журн. физ. химии. – 2006. – **80**, № 10. – С. 1784 – 1805.
4. Бульенков Н.А. // Биофизика. – 1991. – **36**, № 2. – С. 181 – 243.
5. Бульенков Н.А., Клечковская В.В. // III Нац. конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-2001). Москва, 21—25 мая 2001 г.: Тез. докл. – С. 195.
6. Клечковская В.В., Бульенков Н.А., Желиговская Е.А. // VI Нац. конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-2007). Москва, 12—17 ноября 2007 г.: Тез. докл. – С. 201.
7. Бульенков Н.А., Желиговская Е.А. // III Междунар. Конф. по коллоидной химии и физикохимической механике. Москва, 24—28 июня 2008 г. Программа и резюме докладов. – С. 21.
8. Shpyrko O., Fukuto M., Pershan P. et al. // Phys. Rev. B. – 2004. – **69**, N 24. – P. 245423(1) – 245423(5).
9. Magnessen O.M., Ocko B.M., Regan M.J. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1995. – **74**, N 22. – P. 4444 – 4447.
10. Regan M.J., Kawamoto E.H., Lee S. et al. // Ibid. – 1995. – **75**, N 13. – P. 2498 – 2501.
11. Tostmann H., DiMasi E., Pershan P.S. et al. // Phys. Rev. B. – 1999. – **59**, N 2. – P. 783 – 791.
12. Shpyrko O.G., Grigoriev A.Yu., Steimer C. et al. // Ibid. – 2004. – **70**, N 22. – P. 224206(1) – 224206(7).
13. Shpyrko O., Huber P., Grigoriev A. et al. // Ibid. – 2003. – **67**, N 11. – P. 115405(1) – 115405(7).
14. Sloutskin E., Ocko B.M., Tamam L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2005. – **127**, N 21. – P. 7796 – 7804.
15. Mo H., Evmenenko G., Kewalramani S. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2006. – **96**, N 9. – P. 096107(1) – 096107(4).
16. Бернал Дж.Д. // Кристаллография. – 1962. – **7**, № 4. – С. 507 – 519.
17. Kraack H., Ocko B.M., Pershan P.S. et al. // Science. – 2002. – **298**. – P. 1404 – 1407.
18. Kraack H., Ocko B.M., Pershan P.S. et al. // Langmuir. – 2004. – **20**, N 13. – P. 5375 – 5385.
19. Kraack H., Ocko B.M., Pershan P.S. et al. // J. Chem. Phys. – 2003. – **119**, N 19. – P. 10339 – 10349.
20. Ocko B.M., Kraack H., Pershan P.S. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2005. – **94**, N 1. – P. 017802(1) – 017802(4).
21. Kraack H., Ocko B.M., Pershan P.S. et al. // Langmuir. – 2004. – **20**, N 13. – P. 5386 – 5395.
22. Bosio L., Cortes R., Segaud C. // J. Chem. Phys. – 1979. – **71**, N 9. – P. 3595 – 3600.
23. Camellone N., Eisenberger P., Leung T.Y.B. et al. // Ibid. – 1994. – **101**, N 12. – P. 11031 – 11036.