

Особенности мезоструктуры аморфных ксерогелей гидроксида железа (III), синтезированного в ультразвуковом поле

© А.Е. Баранчиков^{*,**}, В.К. Иванов^{*,**}, Г.П. Копица^{***},
С.В. Григорьев^{***}, P. Klaus Pranzas^{****}

* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

*** Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,
Гатчина, Ленинградская обл., Россия

**** GKSS Research Centre,
Geesthacht, Germany

E-mail: a.barantchikov@gmail.com

Изучено влияние мощной ультразвуковой обработки на структуру аморфных ксерогелей гидроксида железа (III), получаемых осаждением из растворов нитрата железа (III) различной концентрации. Анализ данных малоуглового рассеяния нейтронов позволил впервые выявить существенное влияние ультразвука на мезоструктуру аморфных ксерогелей: гомогенность, фрактальную размерность и размер образующих их мономерных частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науки и программ Президиума РАН № 8 и „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“, а также в рамках проекта РФФИ № 07-02-00290.

1. Введение

Одним из наиболее перспективных подходов к синтезу неорганических материалов в высоко- и нанодисперсном состоянии является применение ультразвукового воздействия высокой мощности. В течение последних лет опубликован целый ряд работ, посвященных развитию сонохимических методов получения нанопорошков простых и сложных веществ с заданными свойствами [1–3]. Физико-химические явления, сопровождающие ультразвуковую обработку систем, содержащих жидкую фазу, обусловлены эффектом кавитации, т. е. зарождением, осцилляциями и коллапсом парогазовых микропузырьков в жидкости. Следует отметить, что механизмы протекания сонохимических реакций в гомогенных жидкофазных системах к настоящему времени достаточно хорошо изучены и обобщены в рамках двух основных теорий — теории „горячей точки“ (hot spot theory) [4] и теории локальной электризации кавитационных пузырьков [5].

С другой стороны, представления о специфике мощного акустического воздействия на физико-химические процессы, протекающие в гетерогенных системах (в первую очередь в системах твердое тело–жидкость), развиты в значительно меньшей степени. Согласно общепринятой точке зрения, коллапс кавитационных пузырьков вблизи фазовой границы происходит нецентрально-симметрично, в результате чего она подвергается действию направленных ударных волн и мощных локальных микропотоков жидкости. Это приводит к тому, что при акустической обработке суспензий, состоящих из относительно крупных частиц ($D > 0.5–1 \mu\text{m}$), размер которых сопоставим с размерами кавитационного пу-

зырька на заключительной стадии коллапса, наблюдается ряд специфических явлений, в том числе дезагрегация, уменьшение среднего размера частиц, увеличение удельной площади поверхности порошков и т.д. [3]. В свою очередь практически неисследованным остается характер влияния ультразвукового воздействия на гетерогенные системы, содержащие частицы значительно меньшего размера (например, на золи), а также на аморфные гели, образующиеся при агрегации коллоидных частиц.

В связи с этим целью настоящей работы стало изучение влияния мощной ультразвуковой обработки на структуру аморфных ксерогелей гидроксида железа (III), получаемых осаждением из растворов нитрата железа (III) различной концентрации. В качестве основного использовали метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН), широко применяемый при изучении ядерных и магнитных неоднородностей в различных материалах, в том числе при исследовании пористых сред (ксерогелей, аэрогелей, керамик), сплавов и т.п., в которых присутствует сильная дисперсность контрастирующих неоднородностей в масштабе от десятков ангстрем до сотен микрон. В экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов в этих материалах обычно наблюдается степенная зависимость интенсивности рассеяния от переданного импульса q ($q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$, где θ — угол рассеяния, а λ — длина волны нейтрона) вида $I(q) \sim q^{-n}$ ($n \leq 6$) в определенном диапазоне переданных импульсов $q > 1/R$, где R — характерный масштаб рассеивающей системы. По величине n , вернее, по отклонению от асимптотики Порода ($n = 4$), судят о

Параметры мезоструктуры аморфных ксерогелей гидроксида железа (III) до и после ультразвуковой обработки, полученные из анализа данных термического анализа и МУРН

Параметр	Концентрация, <i>c</i>			
	0.3 М		1 М	
	Контрольный	Ультразвук	Контрольный	Ультразвук
Состав	Fe(OH) ₃ · 0.06 ± 0.03H ₂ O	Fe(OH) ₃ · 0.01 ± 0.03H ₂ O	Fe(OH) ₃ · 0.01 ± 0.03H ₂ O	Fe(OH) ₃ · 0.10 ± 0.03H ₂ O
$\rho_0, \text{g/cm}^3$	1.62 ± 0.05	1.71 ± 0.05	1.31 ± 0.05	1.6 ± 0.05
T	0.506 ± 0.002	0.51 ± 0.002	0.424 ± 0.002	0.459 ± 0.002
$A_1 \cdot 10^5, \text{cm}^2/\text{g}$	6.39 ± 0.04	6.31 ± 0.04	6.15 ± 0.02	5.44 ± 0.03
$R_g, \text{Å}$	2084 ± 20	2143 ± 20	1678 ± 15	1887 ± 20
D_s	2.32 ± 0.04	2.3 ± 0.04	2.43 ± 0.04	2.6 ± 0.04
$A_3, \text{cm}^2/\text{g}$	1.17 ± 0.01	1.18 ± 0.01	1.74 ± 0.01	1.72 ± 0.01
$r_g, \text{Å}$	12.8 ± 0.1	13.1 ± 0.1	15.9 ± 0.1	16.4 ± 0.1
$N_0, \text{cm}^{D_s}/\text{g}$	735	719	496	65
$S_0, \text{m}^2/\text{g}$	13	10	51	103

фрактальности системы и о корреляторе рассеивающих неоднородностей (подробнее см. [6]).

Для объемных и массовых фракталов n совпадает с фрактальной размерностью D_V , причем $1 \leq D_V \leq 3$. Для рассеяния от трехмерных объектов с фрактальными поверхностями $3 < n = 6 - D_S \leq 4$, где D_S — фрактальная размерность поверхности, $2 \leq D_S < 3$. Кроме того, для фрактальных пористых материалов $n = 7 - \gamma$, где γ — показатель, характеризующий распределение пор по размерам $P(r) \sim r^{-\gamma}$.

2. Эксперимент

2.1. Приготовление образцов. Осаждение гидроксида железа проводили по следующей методике. К 50 ml раствора аммиака (концентрация 7.5 М) при интенсивном перемешивании по каплям в течение 15 min прибавляли 50 ml раствора нитрата железа (III) (концентрация 0.3 и 1.0 М). Дополнительно проводили осаждение гидроксида железа по той же методике, но с применением ультразвуковой обработки. В качестве источника акустических колебаний использовали генератор Bandelin Sonopuls HD 3200 с титановым волноводом погружного типа. Частота излучения составляла 20 kHz, выходная мощность 59 W/cm^2 при диаметре излучающей поверхности 12.7 mm, амплитуде колебаний торца волновода 150 μm и глубине погружения 10 mm. Для предотвращения разогрева реакционной смеси за счет поглощения акустического излучения реакцию проводили в ячейке, термостатированной при температуре 25°C.

После завершения добавления раствора нитрата железа (III) к раствору аммиака полученные суспензии продолжали интенсивно перемешивать в течение 30 min. Далее гели гидроксида железа промывали дистиллированной водой до тех пор, пока электропроводность маточного раствора не становилась менее 0.3 ms. Промытый гель отделяли центрифугированием (8000 min^{-1})

и высушивали на воздухе при температуре 60°C в течение 12 h.

2.2. Анализ образцов ксерогелей. Термический анализ ксерогелей гидроксида железа (III) проводили при нагревании в политермическом режиме до температуры 900°C (скорость нагрева $\beta = 10^\circ\text{C/min}$) на термоанализаторе Perkin Elmer Pyris Diamond. Масса анализируемых навесок составляла $39 \pm 5 \text{ mg}$. Рентгенофазовый анализ образцов ксерогелей проводили на дифрактомере ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) при скорости вращения гониометра 1 deg/min. Все полученные образцы являлись полностью рентгеноаморфными. Согласно данным термического анализа, синтезированные в настоящей работе образцы ксерогелей представляют собой гидроксид железа (III), содержащий небольшое количество адсорбированной воды и соответствующий общей формуле $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (см. таблицу).

2.3. Нейтронные измерения. Измерения МУРН были проведены на установке малоуглового рассеяния нейтронов SANS-2 (реактор FRG1, GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany), работающей в геометрии, близкой к точечной. Измерения проводились на двух длинах волн нейтронов $\lambda = 5.8$ и 11.6 Å с $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$. Использование четырех дистанций образец-детектор $SD = 1, 3, 9$ и 20.7 m позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов $8 \cdot 10^{-4} < q < 2.5 \cdot 10^{-1} \text{ Å}^{-1}$. Рассеянные нейтроны регистрировались двумерным позиционно-чувствительным ^3He -детектором.

Образцы аморфных ксерогелей оксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ помещали в кварцевую кювету толщиной 1 mm. Исходные спектры для каждого интервала по q корректировали с применением стандартной процедуры [7] с учетом рассеяния арматурой установки и кюветой, а также фона зала. Полученные двумерные изотропные спектры были азимутально усреднены и приведены к абсолютным значениям путем нормировки на сечение некогерентного рассеяния ванадия с учетом

эффективности детектора и насыпной плотности ρ_H для каждого из образцов. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Анализируемая в настоящей работе интенсивность малоуглового рассеяния нейтронов $I_s(q)$ определялась как

$$I_s(q) = I(q) - TI_0(q), \quad (1)$$

где $I(q)$ и $I_0(q)$ — q -распределение рассеянных нейтронов после образца и пучка без образца соответственно, а T — коэффициент трансмиссии прошедших через образец нейтронов,

$$T = I/I_0 = e^{(-\Sigma L)}, \quad (2)$$

где $\Sigma = \sigma_s + \sigma_a$ — интегральное сечение, включающее ядерное рассеяние σ_s и поглощение σ_a , L — толщина образца.

Функция разрешения установки аппроксимировалась функцией Гаусса и рассчитывалась отдельно для каждого расстояния SD с использованием стандартной процедуры [8].

3. Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 и 2 в двойном логарифмическом масштабе представлены экспериментальные зависимости дифференциального макроскопического сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ малоуглового рассеяния нейтронов образцами аморфных ксерогелей $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, полученных осаждением из растворов нитрида железа (III) различной концентрации без применения (рис. 1) и с применением ультразвуковой обработки (рис. 2). Как видно из приведенных рисунков, в обоих случаях малоугловое рассеяние для образцов, полученных из 1 М растворов нитрата железа (III), выше, чем для образцов, синтезированных из 0.3 М раствора; это свидетельствует, во-первых, о понижении гомогенности данных ксерогелей по ядерной плотности на мезоскопическом масштабе (10–1000 Å) с ростом концентрации исходных растворов нитрида железа (III) и, во-вторых, о том, что данная картина существенно не меняется в ходе ультразвуковой обработки.

В то же время общим для всех исследуемых образцов является наличие на соответствующих кривых трех разных диапазонов по q , в которых характер поведения сечения малоуглового рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ сильно различается.

Так, в диапазоне переданных импульсов $0.0025 < q < 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ поведение сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ подчиняется степенному закону q^{-n} для всех исследуемых образцов. Значения показателя степени n , найденные из наклона прямолинейных участков экспериментальных кривых $d\Sigma(q)/d\Omega$, лежат в интервале от 3.4 до 3.75 (см. таблицу), что соответствует рассеянию на фрактальной поверхности с размерностью $2.35 < D_s = 6 - n < 2.5$.

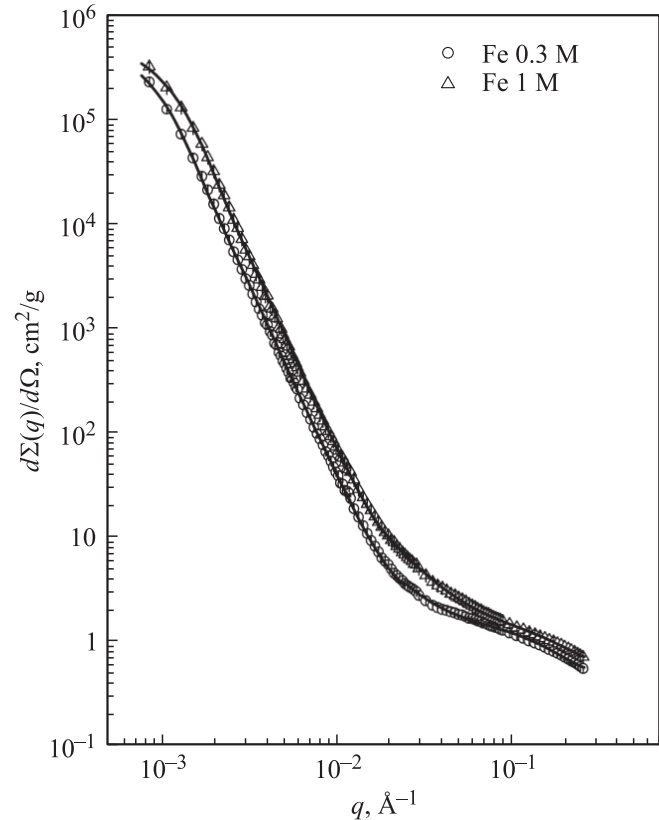


Рис. 1. Зависимости дифференциального сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРН контрольными образцами аморфных ксерогелей $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, полученных осаждением из растворов нитрида железа (III) различной концентрации. Сплошные линии — результат подгонки экспериментальных данных по формуле (3).

В связи с этим в дальнейшем при анализе рассеяния в диапазоне $q < q_c$ использовалась модель двухфазной пористой структуры (твердая фаза–пора) с фрактальной поверхностью раздела фаз [9]. Согласно этой модели, объект состоит из неоднородностей (пор) с сильно развитой поверхностью, так что если полная площадь поверхности неоднородности (поры), измеряемая в масштабе ее размера R , пропорциональна R^2 , то при измерении ее поверхности масштабом $r \ll R$ площадь поверхности оказывается порядка $R^2(R/r)^\Delta$, где $0 < \Delta < 1$ и $n = 4 - \Delta$. При этом фрактальная размерность поверхности ($D_s = 2 + \Delta$) больше двух.

Отклонения от степенного закона q^{-n} в поведении сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ наблюдаются в области как малых, так и больших переданных импульсов q для всех образцов вне зависимости от условий их получения. При малых $q < 0.0015 \text{ \AA}^{-1}$ данное отклонение связано с выходом в режим Гинье, где рассеяние определяется характерным размером R_c независимо от рассеивающих неоднородностей. Из анализа рассеяния в режиме Гинье по наклону кривых $\ln(d\Sigma(q)/d\Omega)$ от q^2 можно получить оценку радиуса гирации R_g неоднородностей и соответ-

ственно их характерного размера R_c , которые, например, в случае сфер связаны соотношением $R_c = \sqrt{5/3}R_g$ [10].

В диапазоне больших $q > 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ наблюдается появление так называемого „плеча“ на кривых рассеяния, которое свидетельствует о наличии в системе небольших монодисперсных неоднородностей с характерным размером r_c . Аналогично пределу малых q поведение сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ в данном случае также описывается приближением Гинье.

Таким образом, наблюдаемая на рис. 1 и 2 картина является типичной для рассеяния на системах с неупорядоченной структурой, например пористой (твердая фаза–пора) с фрактальной границей раздела фаз [9], и свидетельствует о том, что в исследуемых ксерогелях существуют два типа рассеивающих неоднородностей, очень сильно различающихся по характерному масштабу $R_c/r_c \approx 100$. По-видимому, данные ксерогели состоят из крупномасштабных агрегатов с сильно развитой поверхностью, построенных из исходных небольших монодисперсных мономерных частиц. Верхняя и нижняя границы самоподобия фрактальной поверхности в данном случае определяются масштабами R_c и r_c соответственно.

Исходя из указанного выше для описания рассеяния аморфными ксерогелями гидроксида железа (III) во всем исследуемом диапазоне мы использовали следующее выражение [11]:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = A_1 \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + \frac{A_2(D_S)}{\hat{q}^n} + A_3 \exp\left(-\frac{q^2 r_g^2}{3}\right), \quad (3)$$

где $\hat{q} = q/[\text{erf}(qR_g/6^{1/2})]^3$ — переданный импульс q , нормированный на функцию ошибок $\text{erf}(x)$. Данная процедура позволяет корректно описать поведение сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ в „промежуточном“ интервале между $qR_c < 1$ (приближение Гинье) и $qR_c \gg 1$ (асимптотика q^{-n}), где есть вклады в рассеяние как от агрегатов характерного масштаба R_c , так и от их поверхности [11]. Амплитуды A_1 и A_3 — свободные параметры, которые прямо пропорциональны произведению числа крупномасштабных агрегатов и монодисперсных неоднородностей в рассеивающем объеме соответственно и плотности амплитуды рассеяния нейтронов ρ на них [12]. Амплитуда $A_2(D_S)$ зависит от фрактальной размерности системы [13]

$$A_2(D_S) = \pi \rho^2 \Gamma(5 - D_S) \sin[(D_S - 1)(\pi/2)] N_0, \quad (4)$$

где Γ — гамма-функция, а ρ для молекулы, содержащей несколько элементов, определяется как

$$\rho = \sum_i b_i N_i \frac{\rho_0 N_A}{M}, \quad (5)$$

где N_A — число Авогадро, M — молярная масса, ρ_0 — плотность твердой фазы, b_i — длина рассеяния элементом i в молекуле и N_i — число атомов данного

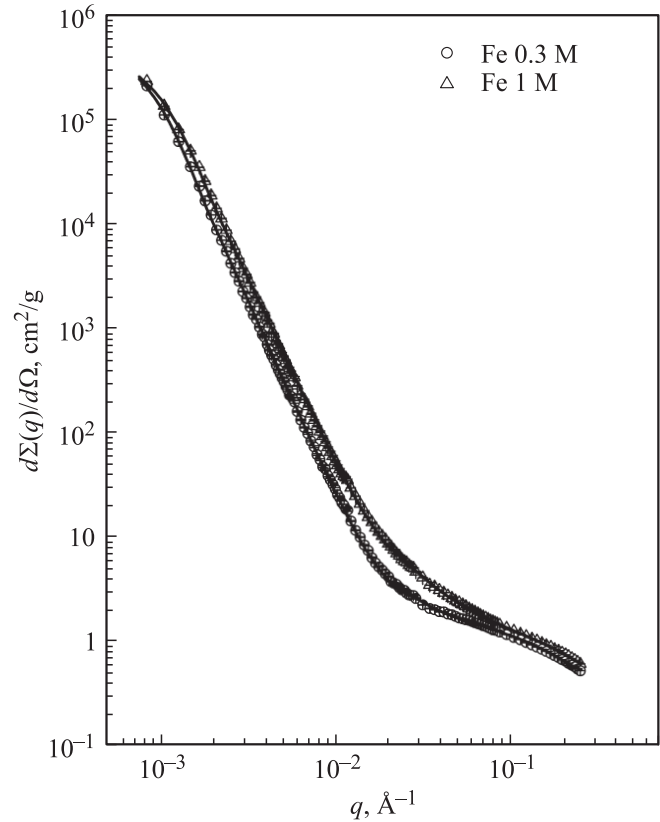


Рис. 2. Зависимости дифференциального сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРН образцами аморфных ксерогелей $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, обработанных ультразвуком. Сплошные линии — результат подгонки экспериментальных данных по формуле (3).

элемента. Константа N_0 связана с удельной поверхностью поверхностного фрактала: $S_0 = N_0 r^{2-D_S}$, где r^{2-D_S} определяется масштабом измерений. Для гладких поверхностей $D_S = 2$ и $N_0 = S_0$.

Для получения окончательных результатов выражение (3) сворачивалось с функцией разрешения установки. Экспериментальные зависимости дифференциального сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ обрабатывались методом наименьших квадратов во всем исследуемом диапазоне. Результаты данного анализа представлены на рис. 1, 2 и в таблице.

Оценки S_0 и N_0 были получены с использованием стандартной процедуры, описанной в [13] и применявшейся нами ранее при исследовании мезоструктуры аморфных ксерогелей гидратированного ZrO_2 [14]. Константа N_0 определяется из абсолютных значений интенсивности малоуглового рассеяния в пределе больших q [13]

$$N_0 = \frac{\lim_{q \rightarrow \infty} \left[q^{6-D_S} \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} \right]}{\pi \rho^2 \Gamma(5 - D_S) \sin[(D_S - 1)\pi/2]}. \quad (6)$$

Рассчитанные по данным МУРН значения S_0 и N_0 указаны в таблице.

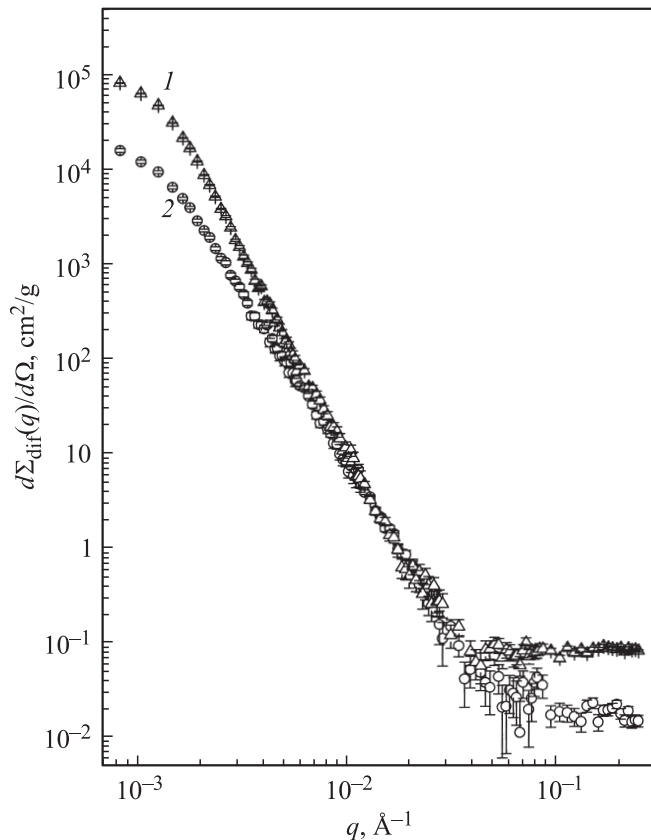


Рис. 3. Разности между МУРН на образцах аморфных ксерогелей $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, обработанных и не обработанных ультразвуком. 1 — образцы, синтезированные из 1 М раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; 2 — образцы, синтезированные из 0.3 М раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Для анализа влияния ультразвуковой обработки на структуру аморфных ксерогелей $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ в первую очередь было проведено сравнение рассеяния на контрольных и обработанных ультразвуком образцах. Результаты данного сопоставления в зависимости от концентрации исходного раствора нитрата железа (III) показаны на рис. 3 в двойном логарифмическом масштабе в виде разности между рассеянием на образцах, подвергавшихся и не подвергавшихся ультразвуковой обработке

$$\frac{d\Sigma_{\text{dif}}(q)}{d\Omega} = \frac{d\Sigma_K(q)}{d\Omega} - \frac{d\Sigma_{Us}(q)}{d\Omega}. \quad (7)$$

Из приведенных данных следует, что, несмотря на разницу в характере поведения кривых для $c = 0.3$ и 1 М (особенно в области больших и малых переданных импульсов), ординаты обеих „разностных“ кривых положительны во всем исследуемом диапазоне q . Это означает, что образцы после ультразвуковой обработки дают меньший вклад в малоугловое рассеяние нейтронов и, следовательно, более однородны по ядерной плотности на мезоскопическом масштабе, чем контрольные образцы. Этот результат согласуется с поведением

трансмиссии T прошедшего через образец пучка нейтронов (см. таблицу), которая обратно пропорциональна интегральному сечению рассеяния, и ее рост также свидетельствует об уменьшении флуктуаций ядерной плотности в исследуемых ксерогелях после ультразвуковой обработки.

Анализ структурных параметров (см. таблицу), которые непосредственно и определяют характер наблюдаемого малоуглового рассеяния, во-первых, демонстрирует явную зависимость мезоструктуры исследуемых ксерогелей от концентрации c исходного раствора нитрида железа (III). Так, ясно видно, что при повышении концентрации растворов заметно уменьшается размер кластеров, тогда как размер мономерных частиц, напротив, увеличивается. Одновременно с этим наблюдается значимое увеличение фрактальной размерности поверхности агрегатов, что подтверждает высказанное выше предположение о снижении гомогенности ксерогелей с увеличением концентрации исходных растворов.

Во-вторых, данный анализ показывает, что характерный размер агрегатов R_c оказывается существенно меньше (\sim в 5 раз) размеров кавитационного пузырька на стадии коллапса. Таким образом, согласно существующим представлениям, ультразвуковая обработка не должна оказывать влияния на структуру гелей. Действительно, в случае, когда эффективная масса и длина волны оказываются много больше массы и размера частицы соответственно, волна не меняет ее внутреннюю структуру. Тем не менее полученные нами экспериментальные результаты свидетельствуют об обратном. Как следует из данных, приведенных в таблице, мощное акустическое воздействие приводит к росту характерных размеров как монодисперсных неоднородностей r_c , так и построенных из них крупномасштабных агрегатов R_c , т.е. ведет к повышению гомогенности исследуемых ксерогелей, что в полной мере согласуется с результатом, полученным выше при анализе „разностных“ кривых МУРН. Следует отметить, что указанный эффект наиболее заметен при ультразвуковой обработке гелей, полученных из более концентрированного раствора нитрата железа (III). В свою очередь существенное изменение фрактальной размерности D_s и удельной поверхности границы раздела фаз агрегатов S_0 наблюдается только при ультразвуковом воздействии на гели, полученные осаждением из 1 М раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, тогда как для 0.3 М раствора подобные изменения практически отсутствуют.

Совокупность полученных результатов позволяет высказать предположение об особенностях формирования структуры гидроксидных гелей в условиях мощной ультразвуковой обработки. При коллапсе кавитационных пузырьков возникают микропотоки жидкости (дисперсионной среды), захватывающие и переносящие индивидуальные частицы и агрегаты частиц гидроксида железа (III). Это в свою очередь приводит к изменению характера агрегации и увеличению размеров кластеров вследствие увеличения количества взаимных соударений

частиц. Очевидно, что данный эффект становится более значимым при увеличении концентрации исходных растворов и формирующихся из них суспензий.

4. Заключение

Впервые установлено влияние мощной ультразвуковой обработки на мезоструктуру аморфных ксерогелей гидроксида железа (III). Показано, что данная обработка приводит к повышению гомогенности исследуемых ксерогелей по ядерной плотности на мезоскопическом масштабе и одновременному увеличению характерных размеров кластеров и мономерных частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а также увеличению фрактальной размерности поверхности ксерогелей. Предложена модель, описывающая наблюдаемые эффекты.

Российские авторы благодарят Научный центр GKSS (Германия) за гостеприимство.

Список литературы

- [1] A. Gedanken. *Ultrasonics Sonochem.* **11**, 47 (2004).
- [2] K.S. Suslick. *Ann. Rev. Matls. Sci.* **29**, 295 (1999).
- [3] А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков. *Успехи химии* **76**, 147 (2005).
- [4] E.A. Neppiras. *Phys. Rep.* **61**, 159 (1980).
- [5] М.А. Маргулис. *УФН* **170**, 263 (2000).
- [6] J. Teixeira. On growth and form-fractal and non-fractal pattern in physics / Eds H.E. Stanley, N. Ostrovsky. Martinus Nijloff Publ., Boston (1986). P. 145.
- [7] G.D. Wignall, F.S. Bates. *J. Appl. Cryst.* **20**, 28 (1987).
- [8] W. Schmatz, T. Springer, J. Schelten, K. Ibel. *J. Appl. Cryst.* **7**, 96 (1974).
- [9] H.D. Bale, P.W. Schmidt. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 596 (1984).
- [10] P.W. Schmidt. *Modern aspects of small-angle scattering* / Ed. H. Brumberger. Kluwer Academic Publ., Dordrecht (1995). P. 30.
- [11] G. Beaucage. *J. Appl. Cryst.* **28**, 717 (1995).
- [12] A. Guinier, G. Frounet, C.B. Walker, K.L. Yudowitch. *Small-angle scattering of X-rays*. Wiley, N.Y. (1955). P. 17.
- [13] P.-Z. Wong, A.J. Bray. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1344 (1988).
- [14] Г.П. Копица, В.К. Иванов, С.В. Григорьев, П.Е. Мескин, О.С. Полежаева, В.М. Гарамус. *Письма в ЖЭТФ* **85**, 132 (2007).