

## О спектре межслойных шероховатостей в фосфолипидном мультислое

А. М. Тихонов<sup>\*1)</sup>, В. Е. Асадчиков<sup>+</sup>, Ю. О. Волков<sup>+×1)</sup>, Б. С. Рощин<sup>+</sup>, Ю. А. Ермаков<sup>°</sup>

<sup>\*</sup>Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, 119334 Москва, Россия

<sup>+</sup>Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

<sup>×</sup>Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

<sup>°</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 сентября 2021 г.

После переработки 8 октября 2021 г.

Принята к публикации 8 октября 2021 г.

В рамках безмодельного подхода по данным незеркального рентгеновского рассеяния исследованы спектральные свойства корреляционной функции высот межслойных границ в ламеллярной пленке 1,2-дистеароил-sn-глицеро-3-фосфохолина, нанесенной на поверхности гидрозоля аморфных наночастиц кремнезема. Анализ данных показывает, что спектр межслойных шероховатостей в мультислое качественно отличается от предсказания теории капиллярных волн во всем рассмотренном интервале пространственных частот.

DOI: 10.31857/S1234567821220092

Жесткое рентгеновское излучение в силу малой длины волны является тонким инструментом для исследования, определения и контроля внутренней структуры монослоев, наноразмерных пленочных и многослойных покрытий, которые широко используются в электронике, спинтронике и оптике [1]. Ранее в работе [2] продемонстрирована новая мультислойная технология, позволяющая формировать плоские ламеллярные структуры из дифильных молекул цвитер-ионных фосфолипидов на поверхности гидрозоля аморфных наночастиц кремнезема. Недавно в работе [3] по данным диффузного рассеяния и рефлектометрии в рамках модельного подхода с использованием формализма первого борновского приближения искаженных волн [4] получена противоречивая оценка для величины межслойной шероховатости липидного мультислоя. Ниже мы приводим новые и систематические экспериментальные данные для незеркальной компоненты упругого рассеяния на пленке фосфолипида DSPC, анализ которых проведен с привлечением безмодельного подхода, разработанного ранее Кожевниковым для оценки качества покрытий твердотельных зеркал [5]. Данный метод позволяет, в частности, исследовать спектральные свойства корреляционной функции высот межслойных гра-

ниц [6], которая, как оказалось, имеет некапиллярно-волновую природу.

Технология приготовления ламеллярных пленок 1,2-дистеароил-sn-глицеро-3-фосфохолина (DSPC,  $C_{44}H_{88}NO_8P$ ) на поляризованной поверхности коллоидного раствора кремнезема [7] подробно описана в работе [3]. Образцы приготавливались и изучались при нормальных условиях во фторопластовой тарелке диаметром  $\sim 100$  мм [8], помещенной в герметичный контейнер с рентгенопрозрачными окнами. В качестве подложки использовались растворы аморфных наночастиц кремнезема диаметром  $\approx 12$  нм (Grace Davison, Ludox HS-40,  $pH \approx 9.7$ ) с массовой долей  $SiO_2$  примерно 40 % и концентрацией катионов  $Na^+$  примерно 0.2 моль/л [9, 10].

Рентгеновские измерения были проведены на лабораторном дифрактометре с подвижной системой источник-детектор на рабочей длине волны  $K\alpha$ -линии меди  $\lambda = 1.5405 \pm 0.0001$  Å (энергия фотонов  $E \approx 8048.1$  эВ) [11]. Трехщелевая коллимационная система обеспечивала угловую ширину зондирующего пучка в плоскости падения  $\Delta\theta_0 \sim 10^{-4}$  рад. Измерения зависимостей коэффициента отражения  $R$  и интенсивности диффузного рассеянного  $I$  от угла рассеяния в плоскости падения  $\theta$  проводились сцинтилляционным детектором SCSD-4 (Radicon) с угловым разрешением  $\Delta\theta \sim 2 \cdot 10^{-4}$  рад.

<sup>1)</sup>e-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru; volkov.y@crys.ras.ru

На рисунке 1 показана экспериментально измеренная угловая зависимость коэффициента отражения

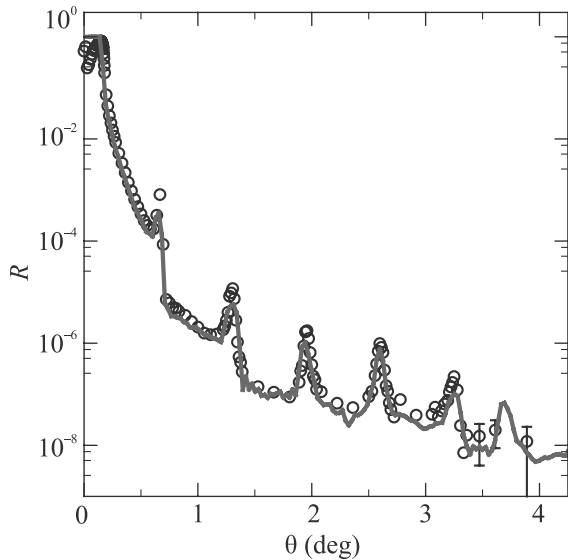


Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимость коэффициента отражения  $R$  от угла скольжения  $\theta$  для мультислоя DSPC на поверхности гидрозоля 12-нм наночастиц  $\text{SiO}_2$ . Кружки – экспериментальные точки. Сплошная линия – расчет в рамках безмодельного подхода

ния  $R(\theta)$ . На рисунке 2а–д приведены угловые распределения диффузного (незеркального) рассеяния  $\Phi(\theta_0, \theta)$  при углах скольжения  $\theta_0 = 0.14^\circ, 0.42^\circ, 0.67^\circ$  и  $1.3^\circ$ , соответственно,

$$\Phi(\theta_0, \theta) = \frac{1}{I_0} \frac{dI}{d\theta},$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего луча. Отметим, что значения углов скольжения были выбраны в соответствии с положением критического угла полного внешнего отражения  $\theta_c = \lambda \sqrt{r_e \rho_b / \pi} \simeq 0.17^\circ$  (где  $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$  – классический радиус электрона, а  $\rho_b \approx 0.40 e^- / \text{ \AA}^{-3}$  – средняя электронная концентрация в подложке) и экстремумов зеркального отражения вблизи первых двух брэгговских пиков на кривой  $R(\theta)$ .

Восстановление структуры мультислоя было проведено в рамках модельно-независимого подхода, основанного на асимптотическом продолжении коэффициента отражения  $R(q_z)$  в область больших значений  $q_z = (4\pi/\lambda) \sin \theta$  [5]. Ранее мы успешно применили этот подход к описанию поверхности кремнеземных гидрозолей с нанесенным фосфолипидным монослоем [12]. В этом методе отсутствует необходимость в априорном предположении о форме профиля электронной концентрации поперек поверхности,

которое делается в традиционном модельном подходе [13].

Модельно-независимый подход позволяет непосредственно получить абсолютное распределение поляризуемости среды  $\delta(z)$  и, соответственно, распределение электронной плотности  $\rho(z) \approx \pi \delta(z) / (r_e \lambda^2)$ . В рассматриваемом случае поляризуемость представляется в виде кусочно-непрерывной функции с особыми точками  $\Delta^1(z_j)$ , в которых 1-я производная  $d\delta/dz$  меняется скачкообразно. При этом асимптотика спада кривой отражения на рис. 1 удовлетворяет условию  $R(q_z \rightarrow \infty) \sim 1/q_z^6$ , что отличается от аксиоматически применяемой в прочих рентгеновских подходах асимптотики Порода  $\sim 1/q_z^4$  [14]. Процедура реконструкции профиля, в свою очередь, состоит из численной подгонки расчетной угловой зависимости коэффициента отражения  $R_c(\theta, \rho(z))$  к экспериментально измеренной  $R(\theta)$ , используя положение и значение особых точек  $\Delta^1(z_j)$  в качестве дополнительной регуляризации. Более детально этот метод изложен в работах [5, 15].

На рисунке 3 представлен рассчитанный безмодельный профиль  $\rho(z)$  для мультислоя DSPC с периодом  $d \approx 68 \text{ \AA}$ , нормированный на значение объемной электронной плотности воды  $\rho_w = 0.333 e^- / \text{ \AA}^{-3}$ . Соответствующая ему расчетная кривая отражения показана на рис. 1 сплошной линией.

В общем случае двумерная индикатриса рассеяния от произвольной структуры из  $M$  слоев имеет вид [16]:

$$\Phi(\theta_0, \theta, \varphi) = \frac{k^4}{(4\pi)^2 \sin \theta_0} \sum_{i,j=1}^{M+1} a_i(\theta_0, \theta) a_j^*(\theta_0, \theta) \times \text{PSD}^{ij}(\nu), \quad (1)$$

где

$$a_j(\theta_0, \theta) = (\delta_{j-1} - \delta_j) \psi(z_j, \theta_0) \psi(z_j, \theta);$$

$$\delta_0 = 0, \quad \delta_{M+1} = \delta_+,$$

$\delta_j$  – поляризуемость  $j$ -го слоя,  $\delta_+$  – поляризуемость подложки,  $\psi(z, \theta)$  – волновая амплитуда в среде,  $k = 2\pi/\lambda$  – волновое число, суммирование ведется по всем парам границ раздела структуры, а кросс-корреляционные функции

$$\text{PSD}^{ij}(\nu) = \int^S \langle \zeta_i(\mathbf{p}) \zeta_j(\mathbf{p} + \mathbf{p}') \rangle \exp(i\nu \mathbf{p}) d^2 \mathbf{p},$$

где  $\mathbf{p} = (x, y)$  – латеральный вектор,  $S$  – площадь облучаемой поверхности,  $\zeta_j(\mathbf{p})$  – функция высоты рельефа  $j$ -й границы раздела, и  $\nu = k|\cos \theta - \cos \theta_0|$  – пространственная частота. Очевидно, точный анализ рассеяния требует учета  $2^M + 1$  кросс-

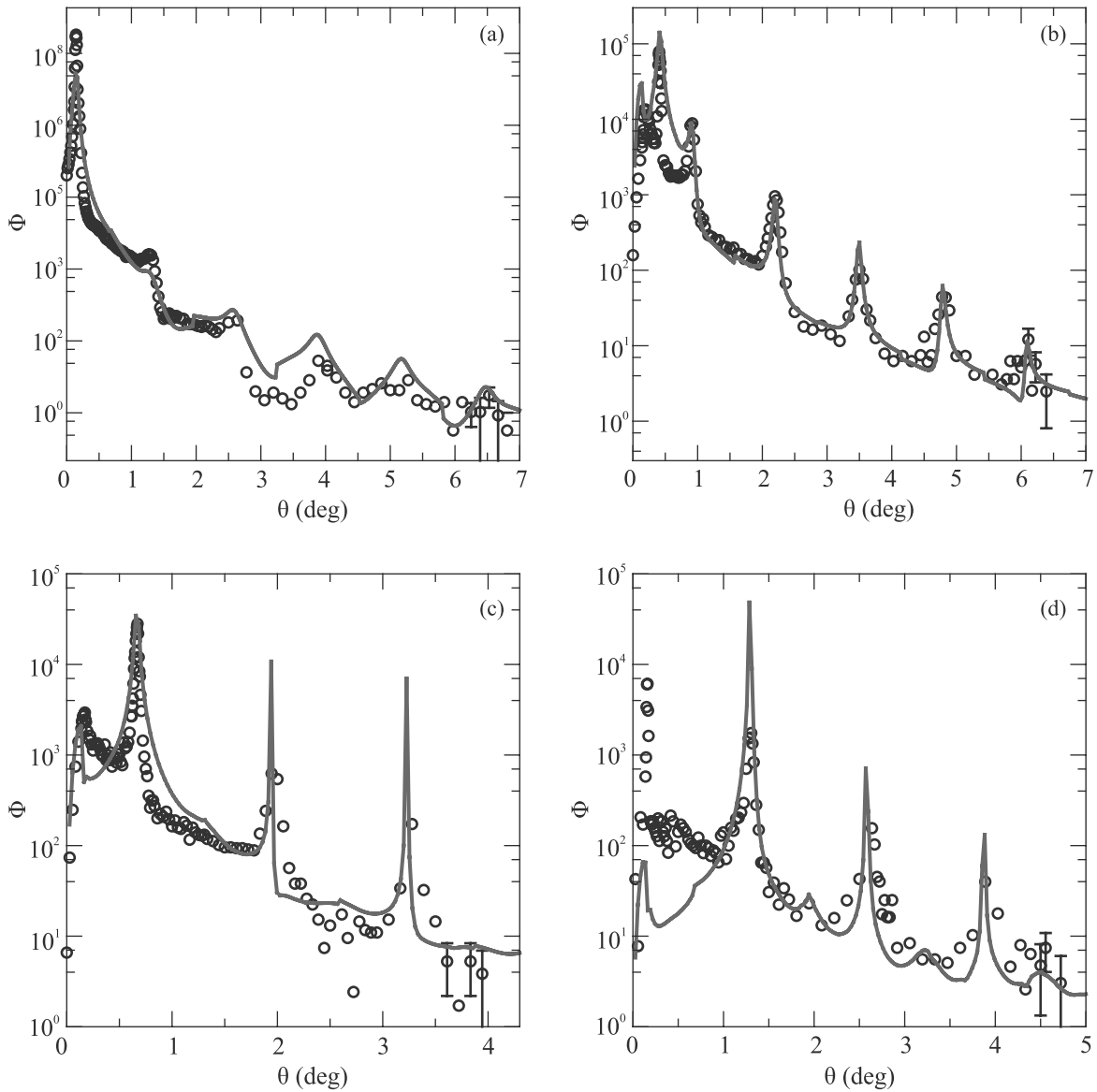


Рис. 2. (Цветной онлайн) Индикатрисы рассеяния  $\Phi(\theta_0, \theta)$  от мультислоя DSPC при углах скольжения  $\theta_0$ : (a)  $0.14^\circ$ , (b)  $0.42^\circ$ , (c)  $0.67^\circ$  и (d)  $1.31^\circ$ . Кружки – экспериментальные точки. Сплошные линии – расчет в рамках безмодельного подхода

корреляционных функций  $PSD^{(ij)}$ , что делает эту задачу плохо обусловленной применительно к системе с большим числом слоев.

Для дальнейшего рассмотрения были приняты следующие упрощающие предположения:

- все слои в структуре описываются одной и той же моделью липидного бислоя [3];
- шероховатости всех границ раздела полностью коррелированы, т. е.  $\langle \zeta(\mathbf{p}, z)\zeta(\mathbf{p}, z + d) \rangle = 1$ ;
- шероховатости всех границ раздела описываются одной и той же функцией спектральной

плотности мощности высоты шероховатостей (корреляционным спектром)  $PSD(\nu)$ ;

- шероховатости всех границ раздела являются изотропными, т.е. спектр шероховатостей  $PSD$  зависит только от модуля пространственной частоты  $\nu \equiv 2\pi/|\mathbf{p}|$ .

В рамках этих предположений возможно вычисление индикатрисы рассеяния по упрощенному алгоритму [17].

Пусть внутри периодической полубесконечной структуры распределение поля подчиняется следующему условию [18]:

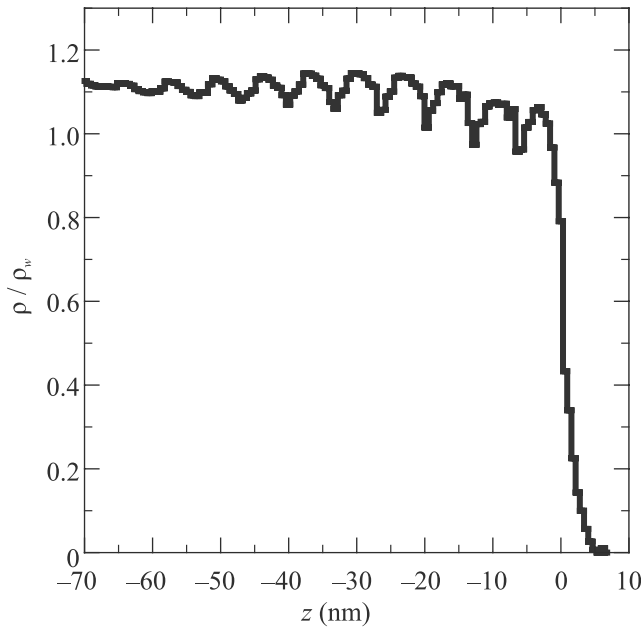


Рис. 3. Распределение электронной плотности  $\rho(z)$  по глубине, нормированное на электронную плотность воды  $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^{-3}$ , для мультислоя DSPC на поверхности гидрозолья 12-нм наночастиц  $\text{SiO}_2$ , которое рассчитано в рамках модельно-независимого подхода

$$\psi(z, \theta) = e^{i\eta(\theta)z} \cdot u(z, \theta), \quad (2)$$

где  $u(z, \theta)$  – периодическая функция с регулярным интервалом  $d$ . Тогда достаточно вычислить значения функции  $u(z)$  только в точках  $z = 0$  и  $z = \Gamma d$ , где  $\Gamma$  – толщинный параметр, соответствующий положению границы раздела между элементами периодического слоя. В свою очередь, зная модель периодического слоя и амплитудный коэффициент отражения  $r(\theta)$  от всей структуры, можно рассчитать функции  $u(0, \theta) = 1 + r(\theta)$ ,  $u(\Gamma d, \theta) = \psi(\Gamma d, \theta)e^{-i\eta(\theta)\Gamma d}$  и  $e^{-i\eta(\theta)d} = \psi(d, \theta)/u(0, \theta)$  в явном виде по методике, детально изложенной в [17]. Окончательное выражение для индикатрисы рассеяния от такой периодической структуры имеет вид:

$$\Phi(\theta_0, \theta) = \frac{k^4}{4 \sin \theta_0} \text{PSD}(\nu) \times \left| \frac{(\delta_2 - \delta_1) [\omega(0)e^{i\chi} - \omega(\Gamma d)e^{i\chi\Gamma}]}{1 - e^{i\chi}} + \delta_1 \omega(0) \right|^2, \quad (3)$$

где

$$\omega(z) = u(z, \theta_0)u(z, \theta)$$

и

$$\chi = \eta(\theta_0)d + \eta(\theta)d$$

в случае полностью коррелированных шероховатостей разных границ раздела с одной и той же функ-

цией  $\text{PSD}(\nu)$ . Отметим, что первое слагаемое под модулем в (3) описывает суммарное рассеяние от всех внутренних границ раздела, а второе слагаемое – рассеяние от внешней поверхности структуры.

В свою очередь, для количественного описания шероховатости стохастической поверхности (изотропной) удобно использовать трехпараметрическую  $K$ -корреляционную функцию [19]:

$$\text{PSD}(\nu) = \frac{\sigma^2 \zeta_c^2 h}{\pi(1 + \zeta_c^2 \nu^2)^{1+h}}, \quad (4)$$

где  $\sigma$  – среднеквадратичная высота шероховатости,  $\zeta_c$  – характерный корреляционный радиус,  $h$  – параметр фрактальной размерности рельефа.

Далее задача характеризации рассеяния в рамках принятых упрощенных предположений сводится к нахождению этих трех параметров путем одновременной численной подгонки расчетных индикатрис рассеяния  $\Phi(\theta_0, \theta, \text{PSD})$  к экспериментальным зависимостям для различных значений  $\theta_0$  (рис. 2).

Границы интервала пространственных частот  $\nu_{\min} \dots \nu_{\max}$ , задействованных в эксперименте рассеяния, определяются максимальным значением угла  $\theta' \approx 7^\circ$ , при котором возможно разделить поверхностное рассеяние от объемного фона, и угловым разрешением детектора  $\Delta\theta$ . Таким образом,  $\nu_{\max} \sim k(1 - \cos \theta') \sim 0.3 \text{ нм}^{-1}$ , а  $\nu_{\min} \sim k \sin \theta' \Delta\theta \sim 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ .

Найденные параметры составили  $\sigma = 8.1 \text{ \AA}$ ,  $\zeta_c = 0.43 \text{ мкм}$ ,  $h = 0.23$ ; соответствующая им  $K$ -корреляционная функция приведена на рис. 4. Расчетные индикатрисы рассеяния  $\Phi(\theta_0, \theta, \text{PSD})$  показаны на рис. 2 сплошными линиями.

Относительно большая величина параметра  $\sigma$  связана с особенностями процесса упорядочения ламеллярной структуры, который происходит в условиях транспорта ионов электролита и гидратной воды [20]. Последний возникает благодаря явлению электропорации липидного бислоя (диэлектрической неустойчивости) [21, 22] в электрическом поле на поверхности гидрозолья и неизбежно приводит к образованию множества дефектов структуры, проявляющихся в некапиллярно-волновом уширении границ между липидными слоями.

В работе [3] анализ данных проведен из предположения, что спектр  $\text{PSD}(\nu)$  корреляционной функции высот описывается капиллярно-волновой моделью [23]

$$\text{PSD}(\nu) = \frac{k_B T}{4\pi\gamma} \cdot \frac{1}{\nu^2 + \rho g/\gamma}, \quad (5)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\gamma$  – поверхностное натяжение,  $\rho$  – плотность жид-

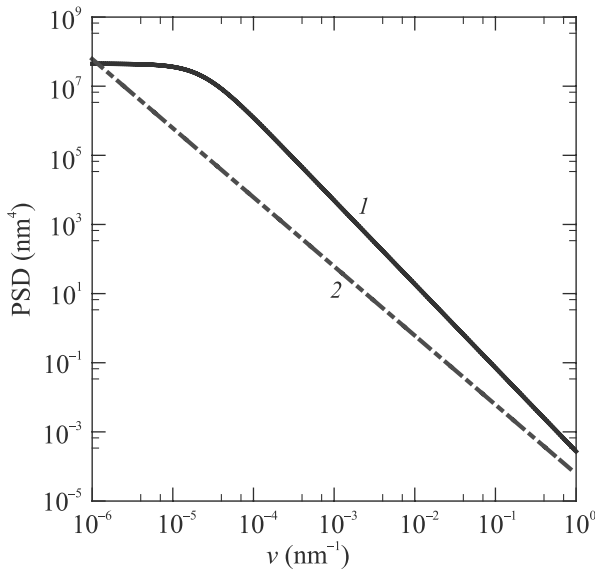


Рис. 4. (Цветной онлайн) Функция спектральной плотности мощности шероховатостей межслойных границ  $PSD(\nu)$ . Непрерывная линия 1 – расчет по (4) при  $\sigma = 8.1 \text{ \AA}$ ,  $\zeta_c = 0.43 \text{ мкм}$ ,  $h = 0.23$ . Штрих-пунктирная линия 2 – спектр корреляционной функции капиллярных волн, рассчитанный по (5) при  $\gamma = 42 \text{ мН/м}$

кости,  $g = 9.81 \text{ м/с}^2$  – ускорение свободного падения. На рисунке 4 штрих-пунктирной линией показан спектр (5), соответствующий характерной для липидной пленки DSPC величине  $\gamma = 42 \text{ мН/м}$  ( $\sigma = 3.5 \text{ \AA}$ ).

Хотя приведенная ранее в [3] оценка для шероховатости (интегральная величина)  $\sigma = 5\text{--}7 \text{ \AA}$  близка к полученной в рамках безмодельного расчета, однако она соответствует капиллярно-волновой структуре с  $\gamma$ , лежащем в физически недостижимом диапазоне ( $\gamma < 10 \text{ мН/м}$ ). Это отражает принципиальное отличие спектральных зависимостей (4) и (5) во всем рассмотренном интервале пространственных частот. Так, более быстрый спад PSD-функции с увеличением пространственной частоты указывает на меньший вклад, по сравнению с модельным спектром капиллярных волн (5), латеральных возмущений плотности в шероховатость (однородные ориентированные бислои). Схожие выводы были получены ранее в работах [24, 25] для бислоев DMPC и DPPC в рамках теории смектических жидких кристаллов. Однако непосредственно статистика шероховатости авторами в этих публикациях не обсуждается, а рассмотрение ламеллярных структур ограничивается только модельно-зависимыми оценками для таких величин липидного бислоя, как модуль изгиба и сжатия.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках

выполнения работ по Государственному заданию институтов РАН. Измерения в лабораторных условиях выполнены при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 19-29-12045-мк. Теоретическая часть работы выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект # 18-12-00108). Участие Ю. А. Ермакова поддержано грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 19-04-00242-а. Авторы благодарны компании Grace Davison за предоставление растворов коллоидного кремнезема.

1. M. Tolan, *X-ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*, Springer Tracts in Modern Physics, Springer, Berlin, Heidelberg (1999), v. 148.
2. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **92**, 394 (2010).
3. А. М. Тихонов, ЖЭТФ **158**, 821 (2020).
4. S.K. Sinha, E.B. Sirota, S. Garoff, and H.B. Stanley, *Phys. Rev. B* **38**, 2297 (1988).
5. I. V. Kozhevnikov, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **508**, 519 (2003).
6. А. М. Тихонов, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, Б. С. Роцин, В. Хонкимаки, М. Бланко, ЖЭТФ **159**, 5 (2021).
7. А. М. Tikhonov, *J. Chem. Phys.* **130**, 024512 (2009).
8. А. М. Тихонов, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, А. Д. Нуждин, Б. С. Роцин, ПТЭ **1**, 146 (2021).
9. T. Graham, *Trans. Roy. Soc. (London)* **151**, 183 (1861).
10. J. W. Ryznar, *Colloidal Chemistry: Theoretical and Applied*, ed. by J. V. Alexander, Reinhold Publishing Corporation, N.Y., USA (1946), v. VI.
11. В. Е. Асадчиков, В. Г. Бабак, А. В. Бузмаков и др. (Collaboration), ПТЭ **3**, 99 (2005).
12. В. Е. Асадчиков, В. В. Волков, Ю. О. Волков, К. А. Дембо, И. В. Кожевников, Б. С. Роцин, Д. А. Фролов, А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **94**, 625 (2011).
13. L. Hanley, Y. Choi, E.R. Fuoco, F.A. Akin, M.B.J. Wijesundara, M. Li, A.M. Tikhonov, and M.L. Schlossman, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **203**, 116 (2003).
14. P. Z. Wong, *Phys. Rev. B* **32**, 7417 (1985).
15. I. V. Kozhevnikov, L. Peverini, and E. Ziegler, *Phys. Rev. B* **85**, 125439 (2012).
16. А. В. Виноградов, И. В. Кожевников, *Отражение и рассеяние рентгеновского излучения от шероховатых поверхностей*, Труды ФИАН, Наука, М. (1989), т. 196, с. 18–46.
17. I. V. Kozhevnikov, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **498**, 482 (2003).
18. В. А. Якубович, В. М. Старжинский, *Линейные дифференциальные уравнения с периодическими коэффициентами*, Наука, М. (1972).

19. G. Palasantzas, Phys. Rev. B **48**, 14472 (1993).
20. А. М. Тихонов, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, Б. С. Роцин, И. С. Монахов, И. С. Смирнов, Письма в ЖЭТФ **104**, 880 (2016).
21. J. M. Crowley, Biophys. J. **13**, 711 (1973).
22. К. С. Melikov, V. A. Frolov, A. Shcherbakov, A. V. Samsonov, Yu. A. Chizmadzhev, and L. V. Chernomordik, Biophys. J. **80**, 1829 (2001).
23. A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko, and J. Als-Nielsen, Phys. Rev. A **38**, 2457 (1988).
24. R. Zhang, S. Tristram-Nagle, W. Sun, R. L. Headrick, T. C. Irving, R. M. Suter, and J. F. Nagle, Biophys. J. **70**, 349 (1996).
25. H. Petrache, N. Gouliaev, S. Tristram-Nagle, R. Zhang, R. M. Suter, and J. F. Nagle, Phys. Rev. E **57**, 7014 (1998).