Рентгеновское исследование структуры монослоев фосфолипида на поверхности воды

В. Е. Асадчиков[*], А. М. Тихонов[+1)], Ю. О. Волков[*], Б. С. Рощин[*], Ю. А. Ермаков[×], Е. Б. Рудакова[*], И. Г. Дьячкова[*], А. Д. Нуждин[*]

[+]*Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, 119334 Москва, Россия*

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

[×]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 сентября 2017 г.

На примере монослоев фосфолипида димиристоил фосфатидилсерина (DMPS) на поверхности воды показана возможность изучения их структурной организации в различных фазовых состояниях с использованием метода рентгеновской рефлектометрии в лабораторных условиях.

DOI: 10.7868/S0370274X17200103

Интерес к исследованиям различных систем на основе фосфолипидов обусловлен как фундаментальными аспектами физики конденсированного состояния, так и тем, что они являются основой биологических мембран [1]. Однако приготовление на твердых подложках макроскопических образцов фосфолипидных бислоев либо мультислоев ограничено тем обстоятельством, что радиус спонтанной кривизны липидного бислоя в водной среде составляет менее 50 мкм [2]. Как следствие, работы по анализу структурной организации липидного бислоя в водной среде методом рентгеновского и нейтронного малоуглового рассеяния ограничены исследованиями трехмерных агрегатов (везикул) [3–6]. Рентгеновские исследования макроскопически плоских монослойных и многослойных липидных структур на протяженной горизонтальной поверхности жидких подложек в этой связи представляют безусловный интерес.

Изучение пространственной структуры таких образцов методом рентгеновской рефлектометрии обычно проводится на специализированных синхротронных станциях. Специфика постановки эксперимента для жидких образцов (в частности, необходимость горизонтального расположения образца) существенно усложняет конструкцию оптического тракта и дефлекторной системы синхротронного пучка. Как следствие, количество станций, оборудованных для изучения границ раздела жидкостей, сравнительно мало, а их рабочая загрузка высока. Кроме того, интенсивность синхротронного пучка зачастую оказывается настолько высокой, что может вызвать деградацию липидных пленок за время, соизмеримое с длительностью одного измерения угловой зависимости отраженного излучения [7].

Ранее нами был создан рентгеновский дифрактометр с горизонтальным расположением образца и подвижной системой излучатель – детектор [8]. Такая конструкция прибора позволяет проводить рентгеновские исследования жидких образцов методом рентгеновской рефлектометрии. Возможность изучения на данном приборе структуры фосфолипидных мультислоев, нанесенных на жидкую кремнезольную подложку, была нами показана в [9, 10]. Следует, однако, отметить, что образование фосфолипидных монослоев и их структура на поверхности воды (что, возможно, в большей мере моделирует биологические мембраны) отличается от исследованных нами ранее.

Кроме того, контраст в рентгеновских экспериментах в значительной мере определяется соотношением электронных плотностей пленки и подложки. Например, по литературным данным [6], это соотношение плотностей липидной мезофазы и воды лежит в интервале 0.95–1.05. Для подобных низкоконтрастных систем значимое изменение кривых отражения и рассеяния может быть сопоставимо по порядку величины с экспериментальной погрешностью регистрируемого сигнала. Таким образом, проведение рефлектометрических экспериментов при исследовании липидных слоев на воде накладывает дополнительные требования к уровню паразитного шума прибора.

1)e-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru

Отметим также, что решение обратной задачи рентгеновской рефлектометрии, т.е. восстановления плотности структуры образца в направлении, перпендикулярном его поверхности, становится тем лучше определенным, чем в большем интервале углов скольжения проведен эксперимент. При этом, естественно, уменьшается и отраженный сигнал. Для аналогичных экспериментов, проводимых на синхротронных станциях, удается зарегистрировать отраженное излучение при падении его интенсивности относительно первичного пучка на 8–10 порядков.

В данной работе мы показываем на примере исследования монослоев димиристоил фосфатидилсерина (DMPS) на водных подложках, что сравнимые по качеству результаты могут быть получены и в лабораторных экспериментах. Созданная нами установка и разработанные методы анализа данных позволяют регистрировать структурные эффекты в тонких плоских слоях на поверхности жидкостей, в том числе и в присутствии поверхностно-активных соединений, к которым относятся и фосфолипиды. Представленные результаты позволяют оценить геометрические факторы, отражающие изменения в молекулах фосфолипида DMPS при фазовом переходе в монослое на поверхности воды из состояния "расширенной жидкости" в гелевое, жидкокристаллическое.

Образцы монослоев фосфолипида DMPS приготавливались и изучались при комнатной температуре T в герметичной ячейке с рентгенопрозрачными окнами в соответствии с методикой, описанной в [10, 11]. На поверхность жидкой подложки (раствор KCl в деионизованной воде при pH ≈ 7), помещенной во фторопластовую тарелку диаметром $D = 100$ мм, с помощью микрошприца наносился калиброванный объем раствора фосфолипида в смеси хлороформметанол 5:1. Концентрация липида в этом растворе составляла 0.5 мг/мл. В работе в качестве примера проведен анализ данных, полученных для двух монослоев DMPS на поверхности фонового электролита KCl 10 и 100 ммоль/л. Для первого образца (образец "a") расчетное значение удельной площади A на молекулу в монослое составляет 100 Å^2, а для второго $A = 46$ Å^2 (образец "b"). Согласно изученной ранее зависимости поверхностного давления $\Pi(A)$, монослой "a" находится в состоянии "расширенной жидкости"; монослой "b", по-видимому, представляет собой пространственно-неоднородную структуру, состоящую из равновесной смеси доменов жидкой и гелевой фаз [12–15].

Измерение угловой зависимости интенсивности отраженного излучения проведено нами в два этапа. На первом этапе режим трубки выбирается таким, чтобы интенсивность отраженного излучения не превышала 10^4 имп./с во избежание просчетов детектора. По мере увеличения угла и спада интенсивности до значений менее 10 имп./с, режим трубки устанавливается на максимальные значения и измерение продолжается с перекрытием углового диапазона предыдущего этапа на 0.1 град. Оценочное значение интенсивности падающего пучка при максимальной мощности на трубке составляет $\sim 10^6$ имп./с, а собственный фон детектора составляет 10^{-1} имп./с. Таким образом, диапазон измерений достигает 7 порядков по падению интенсивности сигнала.

Если $\mathbf{k}_{\rm in}$, $\mathbf{k}_{\rm sc}$ – волновые вектора падающего и рассеянного лучей в направлении точки наблюдения, соответственно, то вектор рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\rm in} - \mathbf{k}_{\rm sc}$ при зеркальном отражении имеет только одну ненулевую компоненту $q_z = (4\pi/\lambda)\sin\alpha$, где α – угол скольжения в плоскости, нормальной к поверхности (см. вставку на рис. 1). Значение угла полного внешнего отражения для поверхности воды $\alpha_c \approx \lambda\sqrt{r_e\rho_w/\pi} \approx$ ≈ 0.15 град ($q_c = (4\pi/\lambda)\sin\alpha_c \approx 0.022$ Å^{-1}) фиксируется объемной электронной концентрацией в ней $\rho_w \approx 0.333\, e^-/$Å^3, где $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5}$ Å – классический радиус электрона.

На примененном в работе рентгеновском дифрактометре подготовка рентгеновского излучения осуществляется с помощью трехщелевой системы коллимации и кристалла-монохроматора однократного отражения Si(111). Для повышения интегральной интенсивности рентгеновского пучка использована широкофокусная (12×2 мм) трубка с медным анодом. За счет большего диаметра нити накала трубки ее максимальная разрешенная мощность оказывается на 20 % выше, но интенсивность распределяется по большей площади, что в результате сказывается на увеличении ширины падающего пучка и обуславливает необходимость введения геометрического фактора. Кристалл-монохроматор настроен на линию K_{α_1} (энергия фотонов $E \approx 8048$ эВ, длина волны $\lambda = 1.5405 \pm 0.0001$ Å). За ширину пучка d принимается расстояние между точками на распределении интенсивности, где она оказывается на порядок ниже максимума. В нашем случае значение d составляло около 0.55 мм. Оценка размера области засветки $s = d/\tan\alpha$ показывает, что на первом этапе измерений угловой зависимости интенсивности отраженного излучения при этом значении d и при углах $\alpha \sim \alpha_c$ область засветки рентгеновским пучком оказывается существенно больше площади поверхности образца.

Для точной коррекции искажений измеренной зависимости перед каждым экспериментом проводится съемка профиля прямого пучка $I_0(\beta)$, где β – угло-

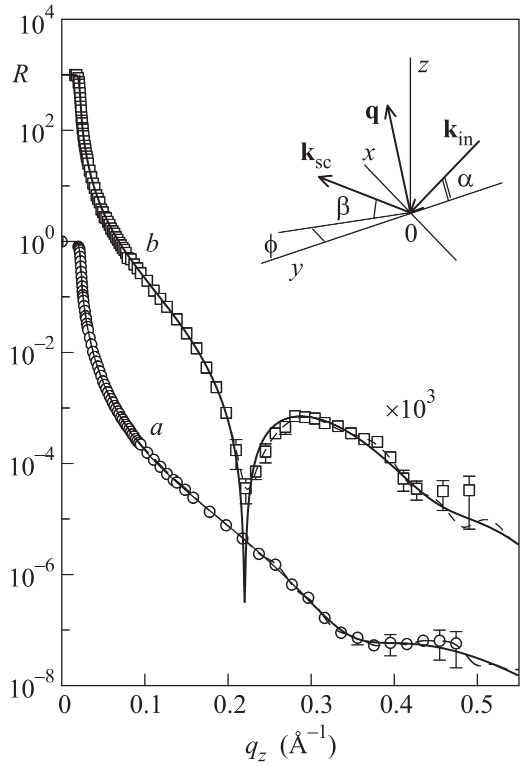

Рис. 1. Зависимость $R(q_z)$ для монослоя DMPS на поверхности воды для различных значений площади на молекулу: кружки – $A = 100$ Å^2 при концентрации KCl в подложке 10 ммоль/л; квадраты – $A = 46$ Å^2 при концентрации KCl в подложке 100 ммоль/л. Непрерывные линии – двухслойная модель монослоя (2), штриховые линии – результат "безмодельного" подхода при восстановлении профилей электронной концентрации. Их различие становится заметным при больших углах скольжения. Вставка: кинематика рассеяния описана в системе координат, в которой плоскость xy совпадает с границей между монослоем и водой, ось Ox перпендикулярна к направлению луча, а ось Oz направлена по нормали к поверхности противоположно силе тяжести. В эксперименте рефлектометрии, в вертикальной плоскости yz углы $\alpha = \beta$, а в горизонтальной плоскости xy угол $\phi = 0$

вое положение детектора в вертикальной плоскости, в отсутствие образца при фиксированном положении источника $\alpha = 0$.

Линейный размер пучка в вертикальной плоскости вдоль оси Oz определяется расстоянием l_0 от оси вращения ($l_0 \approx 570$ мм). Тогда пусть $z = l_0 \tan\beta$. Длина проекции образца l на плоскость, перпендикулярную направлению распространения пучка $l = L \sin\alpha$, где $L \approx D$ – размер образца вдоль пучка.

Геометрический фактор вводится как соотношение интегральной интенсивности всего падающего пучка к доле интенсивности его сечения, попадающей в пределы поверхности образца, в предположении, что максимум пучка попадает в центр образца:

$$\Pi(\alpha) = \frac{\int\limits_{-d}^{d} I_0(z)dz}{\int\limits_{-l/2}^{l/2} I_0(z)dz}. \qquad (1)$$

Наконец, коэффициент зеркального отражения, с учетом вычисленного значения геометрического фактора, $R(\alpha) = I(\alpha)/[I_0\Pi(\alpha)]$, где $I(\alpha)$ и I_0 – интенсивности отраженного и падающего пучков, соответственно.

Полученную таким образом угловую зависимость коэффициента отражения можно рассматривать в представлении бесконечной протяженности исследуемого образца в латеральном направлении. Отметим, что учет зависимости $\Pi(\alpha)$ дает поправку к величине $R \sim 8\,\%$ при $\alpha = 2\alpha_c$ и менее $2\,\%$ при $\alpha = 3\alpha_c$.

На втором этапе, начиная с углов $\alpha > 8\alpha_c$, измерения интенсивности отражения проводятся не только при угле скольжения α, но также при углах $\alpha - \Delta\beta$ и $\alpha + \Delta\beta$, где сдвиг $\Delta\beta$ равен удвоенной угловой ширине отраженного пучка и составляет ≈ 400 угл. с. Это необходимо для дискриминаций вклада паразитного фона рассеяния в объеме в измеряемую детектором интенсивность. Результирующая отраженная интенсивность $I'(\alpha)$ вычисляется по трем полученным значениям $I(\alpha)$ с помощью формулы $I'(\alpha) = I(\alpha) - (I(\alpha - \Delta\beta) + I(\alpha + \Delta\beta))/2$. Таким образом, $R(\alpha) = I'(\alpha)/I_0$.

Программное обеспечение дифрактометра позволяет задавать переменный угловой шаг, ширину щели детектора и время экспозиции, что позволяет оптимизировать измерение быстро спадающего с увеличением α коэффициента отражения R. При измерениях шаг в изменении α определяется характером измеряемой зависимости и обычно варьируется в пределах от 10 до 500 угл. с.

Описанный подход к учету фона на больших углах и учету геометрического фактора на малых углах позволяет в результате получить угловую зависимость коэффициента отражения рентгеновских лучей в диапазоне от 1 до 10^{-8}, что сопоставимо с результатами, достигаемыми на современных синхротронных станциях [11, 16–21]. Такой результат, конечно, достигается не только путем совершенствования методики эксперимента, но и за счет увеличения его времени, которое, впрочем, не превышает 10 ч.

Полученные экспериментальные зависимости коэффициента отражения представлены на рис. 1. Кривая для образца "a" заметно отличается от зависимости $R(q_z)$ образца "b" и обе содержат выраженные экстремумы. Последнее обстоятельство прямо указывает на неравномерность распределения отражающей плотности по глубине приповерхностного слоя.

Нахождение этого распределения (т.е. решение обратной задачи) было проведено двумя различными способами. Первый из них (модельный) учитывает данные о строении молекулы изучаемого липида. Известно, что молекула исследуемого липида состоит из плотной "головы" (фосфатидилсериновой группы) и менее плотных углеводородных хвостов. В процессе перехода жидкость–гель углеводородные хвосты упорядочиваются, а головная часть де-гидратируется, что также приводит к изменению ее электронной плотности.

По этой причине липидный монослой логично моделировать в виде двуслойной структуры на поверхности воды с плавными границами раздела [22]:

$$\rho = \frac{1}{2}\rho_0 + \frac{1}{2}\sum_{j=0}^{2}(\rho_{j+1}-\rho_j)\mathrm{erf}\left(\frac{l_j}{\sigma_0\sqrt{2}}\right),$$
$$l_j = z + \sum_{n=0}^{j} L_n, \tag{2}$$
$$\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \exp(-y^2)dy,$$

где $\rho_0 \equiv \rho_w$, $L_0 \equiv 0$ – положение границы вода–слой полярных групп ($z = 0$), L_1, ρ_1 и L_2, ρ_2 – толщина и электронная плотность полярных групп фосфатидилсерина и углеводородных хвостов соответственно, а $\rho_3 \approx 0$ – объемная электронная концентрация в воздухе.

Величина σ_0, определяющая ширину границ раздела, фиксировалась равной значению "капиллярной ширины" $\sigma_0^2 = (k_\mathrm{B}T/2\pi\gamma)\ln(Q_{\max}/Q_{\min})$ (k_B – постоянная Больцмана, поверхностное натяжение подложки $\gamma = 50 - 70$ мН/м), которая задается коротковолновым пределом в спектре капиллярных волн $Q_{\max} = 2\pi/a$ ($a \approx 10$ Å – по порядку величины межмолекулярное расстояние) и $Q_{\min} = q_z^{\max}\Delta\beta$ ($2\Delta\beta \approx \approx 1.7\cdot 10^{-3}$ рад – угловое разрешение детектора, а $q_z^{\max} \approx 0.5$ Å^{-1}) [23–28]. В этом представлении теоретическое значение σ_0 для выбранных нами значений A составляет $2.7 - 3.2$ Å. Отражение рентгеновских лучей $R(q_z)$ от заданной таким образом двуслойной модели легко может быть рассчитано, например, в рамках борновского приближения искаженных волн [29]. Далее искомая структура находится путем минимизации невязки между расчетной кривой и экспериментальными данными, при этом подгоночными параметрами являются толщины и электронные плотности обеих частей модели липидного слоя.

Вычисление коэффициента отражения $R(q_z)$ и подгонка параметров модельного профиля проводились в среде C-PLOT (разработчик – Certified Scientific Software) с помощью одной из стандартных функций. При этом погрешности в определении параметров модели могут быть установлены с использованием стандартного критерия χ^2.

Второй подход основан на экстраполяции асимптотического поведения кривой отражения $R(q_z)$ в область больших q_z, и при этом не используется никаких априорных предположений о поперечной структуре поверхности [30, 31]. Этот подход условно можно назвать "безмодельным". В рамках подхода предполагается, что распределение поляризуемости по глубине $\delta(z)$ содержит особые точки z_j, в которых значение поляризуемости (либо ее n-й производной) меняется скачкообразно:

$$\Delta^n(z_j) \equiv \frac{d^n\delta\,(z_j+0)}{dz^n} - \frac{d^n\delta\,(z_j-0)}{dz^n}. \tag{3}$$

Сочетание таких особых точек однозначно определяет асимптотическое поведение амплитудного коэффициента отражения $r(q_z)$ при $q_z \to \infty$ ($R(q_z) \equiv \equiv |r(q_z)|^2)$). Расположение z_j можно определить из экспериментальной кривой $R(q_z)$, измеренной в ограниченном интервале значений q_z, с помощью процедуры модифицированного Фурье-преобразования, которая подробно изложена в [30].

В общем случае существует всего два физически разумных распределения $\delta(z)$, удовлетворяющих одновременно экспериментальным значениям коэффициента отражения $R(q_z)$ и заданному сочетанию особых точек $\Delta^n(z_j)$ в профиле поляризуемости, и различающихся только порядком их расположения относительно подложки. Искомый профиль δ_z, разбитый на $M \sim 100$ тонких слоев, описывается ступенчатой функцией вида $\sum_{m=1}^{M}\Delta^n(z_m)H(z-z_m)$, где $H(z)$ – функция Хэвисайда [32], с фиксированным положением особых точек $\Delta^1(z_j)$. В свою очередь, отражение $R(q_z, \delta(z_1)...\delta(z_M))$ от такой структуры можно рассчитать в рамках формализма рекуррентных соотношений Парратта [33]. Минимизация невязки между расчетной и эксперимертальной кривыми отражения и подгонка модельного профиля $\delta(z_1...z_M)$ проводилась в среде языка Python с использованием пакета библиотек Scientific Python, реализующих стандартный алгоритм Левенберга–Марквардта [34]. Наконец, для слабопоглощающих веществ в жесткой области спектра рентгеновского излучения из восстановленных распределений оптической постоянной $\delta(z)$ возможно рассчитать модельно-независимые профили электронной концентрации по глубине $\rho(z) \simeq \pi\delta(z)/(r_0\lambda^2)$ [35].

Сопоставление расчетных и экспериментальных кривых отражения (см. рис. 1) показывает достаточно хорошее согласие между собой для обоих образцов. Распределение электронной плотности в липидном монослое, полученное с использованием обоих методов восстановления, представлено на рис. 2, на

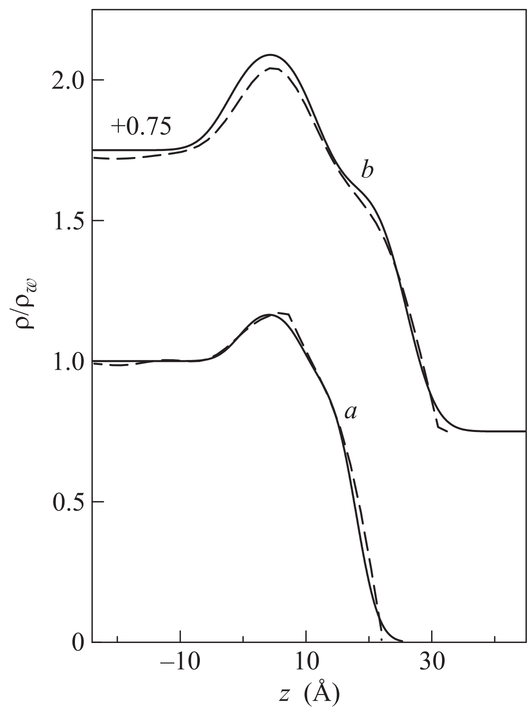

Рис. 2. Профили распределения, нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях, $\rho_w \approx 0.333\,e^-/\text{Å}^3$: непрерывные линии – для "модельного" подхода (см. (2)), штриховые линии – "безмодельного". Для удобства сравнения кривые для образца "b" смещены вдоль ординаты на 0.75 относительно кривых для образца "a". Положение границы полярной области молекул липида с водой выбрано при $z = 0$

котором видно, что выбранная нами двухслойная модель структуры хорошо согласуется с профилем электронной концентрации, полученным независимо в рамках безмодельного подхода; это свидетельствует о корректности как выбранной модели монослоя в целом, так и рассчитанных параметров его структурных компонент.

Для липидной пленки "a" общая толщина модельной структуры $L_1 + L_2 \approx 20$ Å и расстояние между особыми точками в профиле $\rho(z)$ безмодельного подхода ≈ 16 Å заметно меньше длины молекулы липида ≈ 27 Å. Данный факт свидетельствует о том, что углеводородные цепи молекулярных хвостов разупорядочены относительно нормали к поверхности. По данным для второго образца толщина второго слоя $L_2 \approx 15$ Å и примерно соответствует расчетной длине углеводородных хвостов $-C_{14}H_{27}$ у молекулы DMPS 16.7 Å ($\approx 12 \times 1.27$ Å(C–C) + 1.5 Å($-CH_3$)). Концентрация $\rho_2 \approx 0.9\rho_w$ и площадь на углеводородную цепь ≈ 17 Å^2 у образца "b" ($L_1 + L_2 \approx 27$ Å) соответствуют кристаллической фазе высокомолекулярного предельного углеводорода [2]. Оценочное значение угла θ отклонения оси молекулярных хвостов от нормали к поверхности составляет $\theta = \arccos(15/16.7) \approx 30$ град. В свою очередь, толщина слоя полярных голов L_1 находится для обоих образцов в интервале 10–12 Å. При этом электронная концентрация ρ_1 возрастает с $\sim 1.2\rho_w$ у образца "a", до $\sim 1.4\rho_w$ у образца "b". Такое различие связано с изменением в степени гидратации полярных групп фосфолипидов при сжатии монослоя [12].

Итак, в настоящей работе нами экспериментально обоснована возможность исследования слоев на водных подложках методом рентгеновской рефлектометрии в лабораторных условиях. Собранные на созданном нами дифрактометре данные для коэффициента отражения $R(q_z)$ по пространственному разрешению $2\pi/q_z^{\max} \approx 10$ Å сопоставимы с полученными ранее результатами при использовании синхротронного излучения. Описаны методические особенности организации эксперимента, позволившие добиться такого результата. Наконец, получены данные о структурной организации монослоев липида DMPS на водной подложке в различных фазовых состояниях.

Мы полагаем, что применение описанной выше методики измерений к монослоям различного типа и разработанный нами способ их анализа в комбинации с молекулярно-динамическими вычислениями позволят уточнить особенности взаимодействия фосфолипидов с водным окружением и геометрические факторы, которые в значительной мере влияют на распределение электрических полей в липидных мембранах и их окрестности [36].

Работа поддержана частично (Ю.А. Ермаков) грантом РФФИ 16-4-00556а.

1. E. Gorter and F. Grendel, J. Exp. Med. **41**, 439 (1925).
2. D. M. Small, *The Physical Chemistry of Lipids*, Plenum Press, N.Y. (1986).
3. J. Nagle, R. Zhang, S. Tristram-Nagle, W. Sun, H.I. Petrache, and R.M. Suter, Biophys. J. **70**, 1419 (1996).

4. H.I. Petrache, N. Gouliaev, S. Tristram-Nagle, R. Zhang, R.M. Suter, and J.F. Nagle, Phys. Rev. E **57**, 7014 (1998).
5. G. Forster, C. Schwieger, F. Faber, T. Weber, and A. Blume, Eur. Biophys. J. **36**, 425 (2007).
6. N. Kucerka, J. Nagle, J.N. Sachs, S.E. Feller, J. Pencer, A. Jackson, and J. Katsaras, Biophys. J. **95**, 2356 (2008).
7. S. M. Danauskas, M. K. Ratajczak, Yu. Ishitsuka, J. Gebhardt, D. Schultz, M. Meron, K. Yee, C. Leea, and B. Lin, Rev. Sc. Instr. **78**, 103705 (2007).
8. В. Е. Асадчиков, В. Г. Бабак, А. В. Бузмаков и др. (Collaboration), Приборы и техника эксперимента **3**, 99 (2005).
9. В.Е. Асадчиков, В.В. Волков, Ю.О. Волков, К.А. Дембо, И.В. Кожевников, Б.С. Рощин, Д.А. Фролов, А.М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **94**, 625 (2011).
10. А.М. Тихонов, В.Е. Асадчиков, Ю.О. Волков, Б.С. Рощин, И.С. Монахов, И.С. Смирнов, Письма в ЖЭТФ **104**, 880 (2016).
11. А.М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **92**, 394 (2010).
12. H. Mohwald, Annu. Rev. Phys. Chem. **41**, 441 (1990).
13. H.M. McConnell, Annu. Rev. Phys. Chem. **42**, 171 (1991).
14. Y.A. Ermakov, K. Kamaraju, K. Sengupta, and S. Sukharev, Biophys J. **98**, 1018 (2010).
15. Ю.А. Ермаков, Биол. мембраны **28**, 408 (2011).
16. M.L. Schlossman, M. Li, D.M. Mitrinovic, and A.M. Tikhonov, High Performance Polymers **12**, 551 (2000).
17. 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).
18. A.M. Tikhonov, J. Phys. Chem. B **110**, 2746 (2006).
19. A. M. Tikhonov, J. Phys. Chem. C **111**, 930 (2007).
20. A.M. Tikhonov and M.L. Schlossman, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 375101 (2007).
21. А. М. Тихонов, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, Письма в ЖЭТФ **102**, 536 (2015).
22. F. P. Buff, R. A. Lovett, and F. H. Stillinger, Phys. Rev. Lett. **15**, 621 (1965).
23. A. Braslau, M. Deutsch, P.S. Pershan, A.H. Weiss, J. Als-Nielsen, and J. Bohr, Phys. Rev. Lett. **54**, 114 (1985).
24. A. Braslau, P.S. Pershan, G. Swislow, B.M. Ocko, and J. Als-Nielsen, Phys. Rev. A **38**, 2457 (1988).
25. 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).
26. J. Daillant, L. Bosio, B. Harzallah, and J. J. Benattar, J. Phys. II **1**, 149 (1991).
27. M. Tolan, *X-ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*, Springer Tracts in Modern Physics 148, Springer (1999).
28. A. M. Tikhonov, J. Chem. Phys **124**, 164704 (2006).
29. S.K. Sinha, E.B. Sirota, S. Garoff, and H.B. Stanley, Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988).
30. I. V. Kozhevnikov, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **508**, 519 (2003).
31. I.V. Kozhevnikov, L. Peverini, and E. Ziegler, Phys. Rev. B **85**, 125439 (2012).
32. R. Kanwal, *Generalized Functions: Theory and Technique*, 2nd ed., Birkhauser (1998).
33. L. G. Parratt, Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
34. J. Nocedal and S. Wright, *Numerical Optimization*, 2nd ed., Springer (2006).
35. B.L. Henke, E.M. Gullikson, and J.C. Davis, Atomic Data and Nuclear Data Tables **54**, 181 (1993).
36. А. М. Нестеренко, Ю. А. Ермаков, Биол. Мембраны **29**, 374 (2012).