Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 10, с. 674 – 679 © 2021 г. 25 ноября

О спектре межслойных шероховатостей в фосфолипидном мультислое

А. М. Тихонов[*1)], *В. Е. Асадчиков*[+], *Ю. О. Волков*[+×1)], *Б. С. Рощин*[+], *Ю. А. Ермаков*[∘]

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

[+]*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Федерального научно-исследовательского центра "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333 Москва, Россия*

[×]*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[∘]*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 цвиттерионных 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 границ [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 ~ 100 мм [8], помещенной в герметичный контейнер с рентгенопрозрачными окнами. В качестве подложки использовались растворы аморфных наночастиц кремнезема диаметром ≈ 12 нм (Grace Davison, Ludox HS-40, pH ≈ 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 Kα-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 θ проводились сцинтилляционным детектором SCSD-4 (Radicon) с угловым разрешением $\Delta\theta \sim 2 \cdot 10^{-4}$ рад.

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

На рисунке 1 показана экспериментально измеренная угловая зависимость коэффициента отражения $R(\theta)$. На рисунке 2a–d приведены угловые распределения диффузного (незеркального) рассеяния $\Phi(\theta_0, \theta)$ при углах скольжения $\theta_0 = 0.14°$, $0.42°$, $0.67°$ и $1.3°$, соответственно,

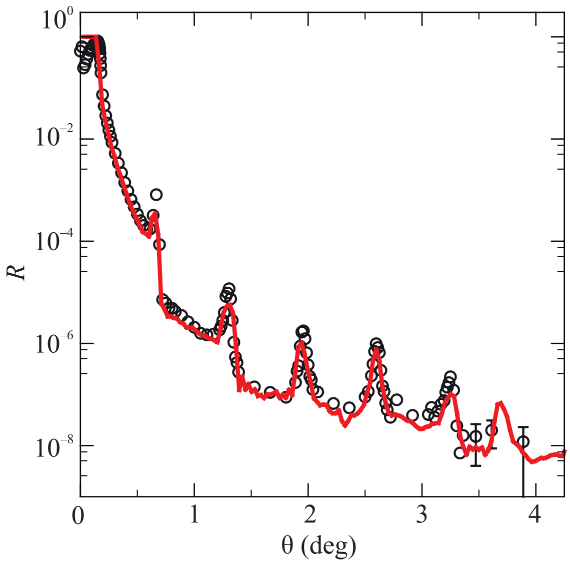

Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимость коэффициента отражения R от угла скольжения θ для мультислоя DSPC на поверхности гидрозоля 12-нм наночастиц SiO_2. Кружки – экспериментальные точки. Сплошная линия – расчет в рамках безмодельного подхода

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

где I_0 – интенсивность падающего луча. Отметим, что значения углов скольжения были выбраны в соответствии с положением критического угла полного внешнего отражения $\theta_c = \lambda\sqrt{r_e\rho_b/\pi} \simeq 0.17°$ (где $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5}$ Å – классический радиус электрона, а $\rho_b \approx 0.40\, e^-/\text{Å}^{-3}$ – 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 $R(q_z \to \infty) \sim 1/q_z^6$, 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 $d \approx 68$ Å, нормированный на значение объемной электронной плотности воды $\rho_w = 0.333\, e^-/\text{Å}^{-3}$. 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]:

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

где

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

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

δ_j – поляризуемость j-го слоя, δ_+ – 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

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

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-

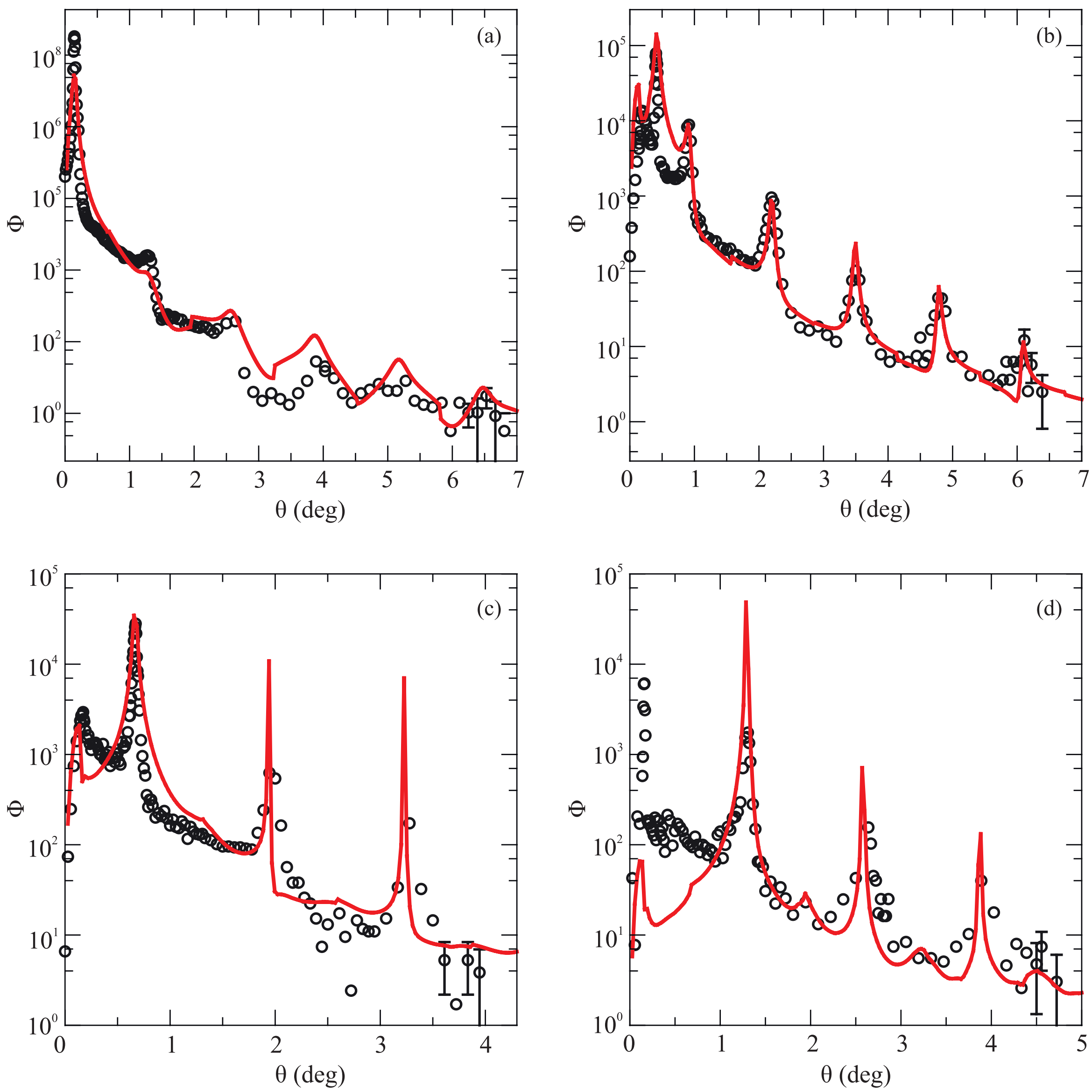

Рис. 2. (Цветной онлайн) Индикатрисы рассеяния $\Phi(\theta_0, \theta)$ от мультислоя DSPC при углах скольжения θ_0: (a) – 0.14°, (b) – 0.42°, (c) – 0.67° и (d) – 1.31°. Кружки – экспериментальные точки. Сплошные линии – расчет в рамках безмодельного подхода

корреляционных функций $\mathrm{PSD}^{(ij)}$, 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) $\mathrm{PSD}(\nu)$;
- 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]:

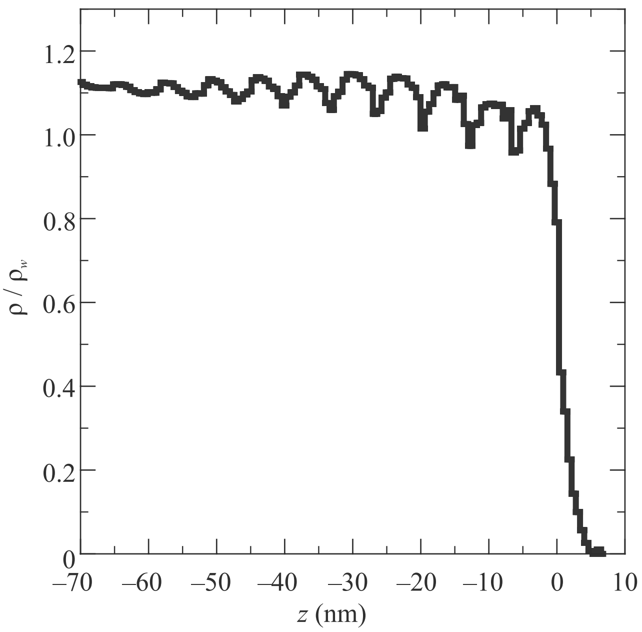

Рис. 3. Распределение электронной плотности $\rho(z)$ по глубине, нормированное на электронную плотность воды $\rho_w = 0.333\, e^-/\text{Å}^{-3}$, для мультислоя DSPC на поверхности гидрозоля 12-нм наночастиц SiO_2, которое рассчитано в рамках модельно-независимого подхода

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

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 Γ – 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:

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

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 функцией $\mathrm{PSD}(\nu)$. 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]:

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

где σ – среднеквадратичная высота шероховатости, ζ_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 $\Phi(\theta_0,\theta,\mathrm{PSD})$ к экспериментальным зависимостям для различных значений θ_0 (рис. 2).

Границы интервала пространственных частот $\nu_{\min}\ldots\nu_{\max}$, задействованных в эксперименте рассеяния, определяются максимальным значением угла $\theta' \approx 7°$, 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 $\sigma = 8.1\,\text{Å}$, $\zeta_c = 0.43\,\text{мкм}$, $h = 0.23$; соответствующая им K-корреляционная функция приведена на рис. 4. Расчетные индикатрисы рассеяния $\Phi(\theta_0,\theta,\mathrm{PSD})$ показаны на рис. 2 сплошными линиями.

Относительно большая величина параметра σ 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 гидрозоля 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 $\mathrm{PSD}(\nu)$ корреляционной функции высот описывается капиллярно-волновой моделью [23]

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

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура, γ – поверхностное натяжение, ρ – плотность жид-

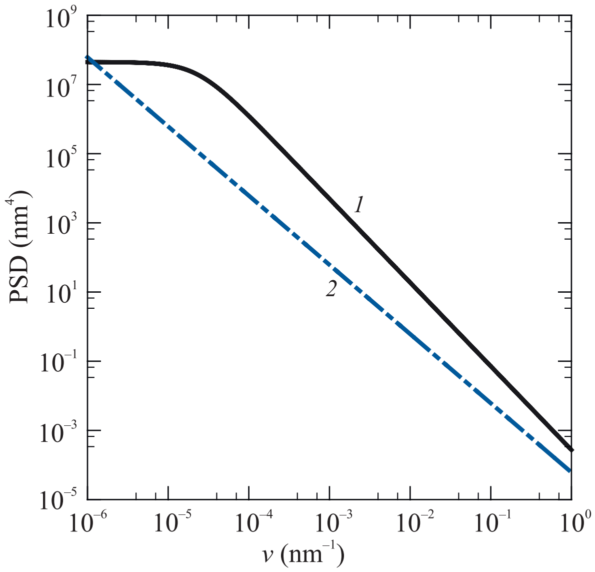

Рис. 4. (Цветной онлайн) Функция спектральной плотности мощности шероховатостей межслойных границ PSD(ν). Непрерывная линия *1* – расчет по (4) при $\sigma = 8.1$ Å, $\zeta_c = 0.43$ мкм, $h = 0.23$. Штрих-пунктирная линия *2* – спектр корреляционной функции капиллярных волн, рассчитанный по (5) при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

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

Хотя приведенная ранее в [3] оценка для шероховатости (интегральная величина) $\sigma = 5{-}7$ Å близка к полученной в рамках безмодельного расчета, однако она соответствует капиллярно-волновой структуре с γ, лежащем в физически недостижимом диапазоне ($\gamma < 10$ 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. Рощин, В. Хонкимаки, М. Бланко, ЖЭТФ **159**, 5 (2021).
7. A. M. Tikhonov, J. Chem. Phys. **130**, 024512 (2009).
8. А. М. Тихонов, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, А. Д. Нуждин, Б. С. Рощин, 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. B. 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. Рощин, 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. Рощин, И. С. Монахов, И. С. Смирнов, Письма в ЖЭТФ **104**, 880 (2016).
21. J. M. Crowley, Biophys. J. **13**, 711 (1973).
22. K. C. 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).