

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 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 ~ 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, $pH \approx 9.7$) 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 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

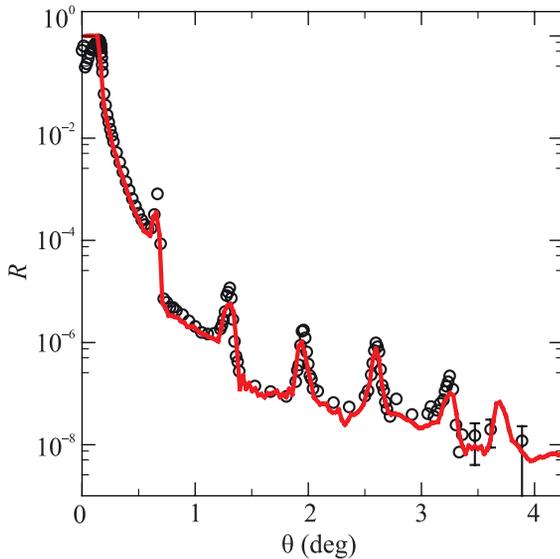


Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимость коэффициента отражения R от угла скольжения θ для мультислоя DSPC на поверхности гидрозоля 12-нм наночастиц SiO_2 . Кружки – экспериментальные точки. Сплошная линия – расчет в рамках безмодельного подхода

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° , 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

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

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

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

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

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-

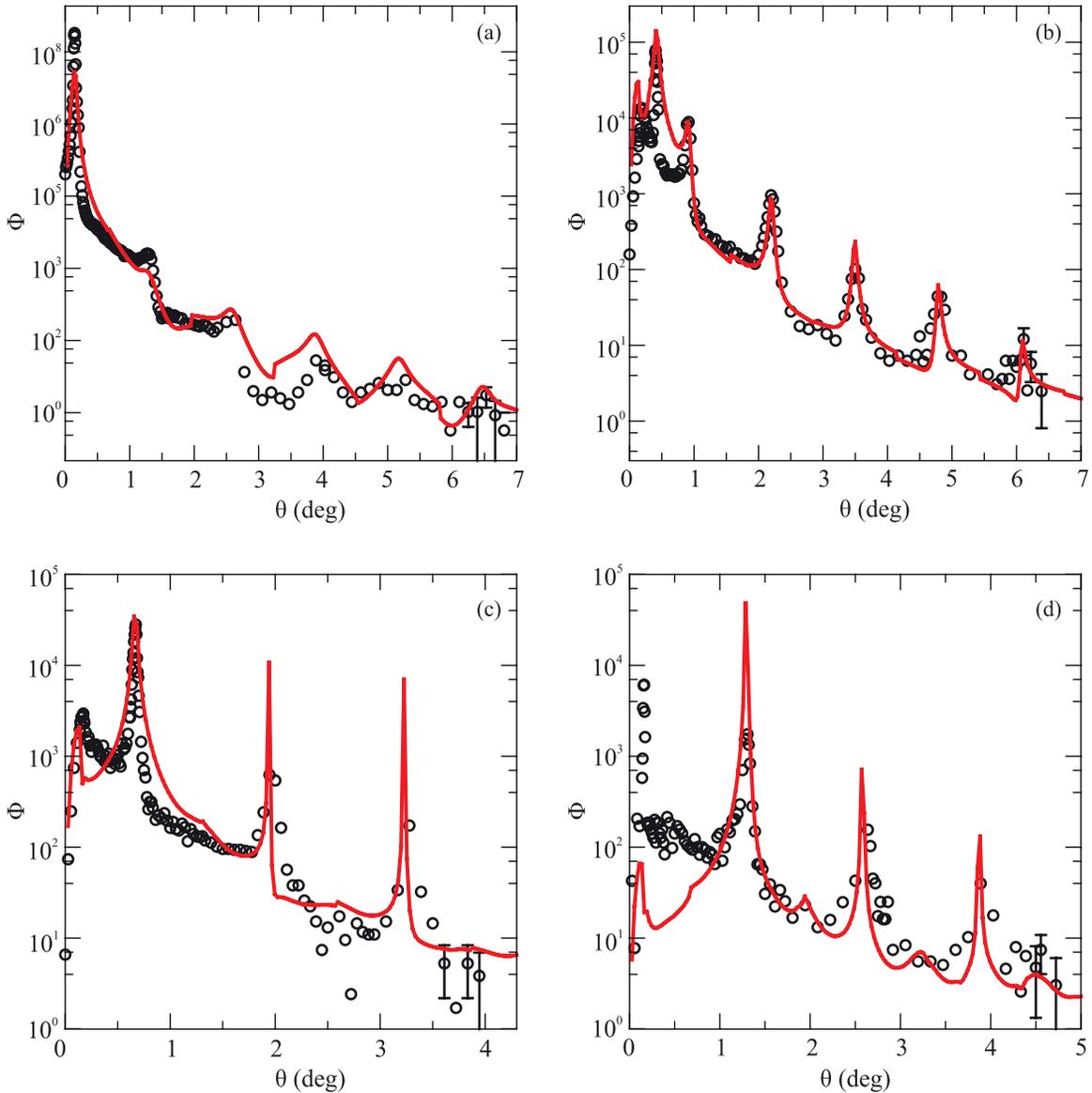


Рис. 2. (Цветной онлайн) Индикатрисы рассеяния $\Phi(\theta_0, \theta)$ от мультислоя DSPC при углах скольжения θ_0 : (a) – 0.14° , (b) – 0.42° , (c) – 0.67° и (d) – 1.31° . Кружки – экспериментальные точки. Сплошные линии – расчет в рамках безмодельного подхода

корреляционных функций $PSD^{(ij)}$, 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]:

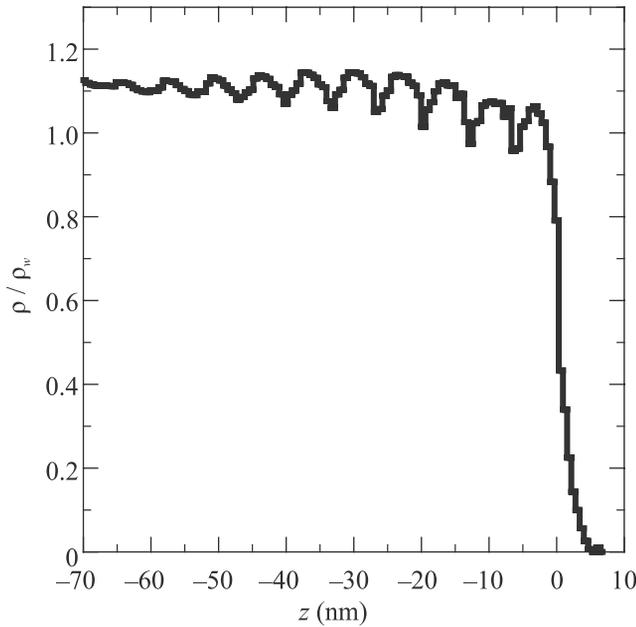


Рис. 3. Распределение электронной плотности $\rho(z)$ по глубине, нормированное на электронную плотность воды $\rho_w = 0.333 \text{ e}^-/\text{\AA}^{-3}$, для мультислоя DSPC на поверхности гидрозолья 12-нм наночастиц SiO_2 , которое рассчитано в рамках модельно-независимого подхода

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

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 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:

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

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 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 $\Phi(\theta_0, \theta, \text{PSD})$ к экспериментальным зависимостям для различных значений θ_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 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 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, γ – поверхностное натяжение, ρ – плотность жид-

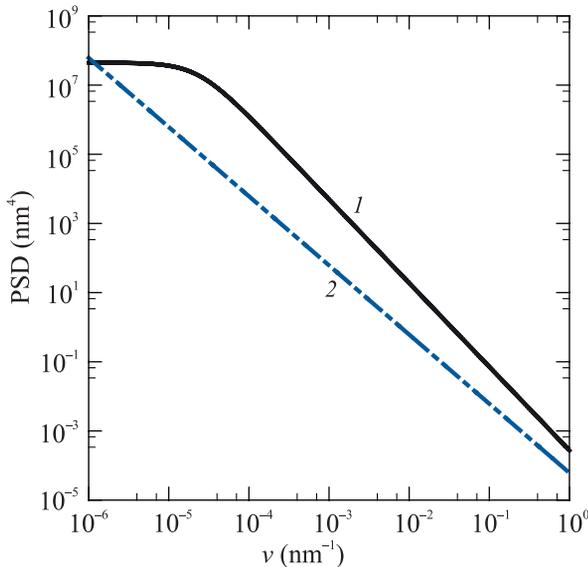


Рис. 4. (Цветной онлайн) Функция спектральной плотности мощности шероховатостей межслойных границ $PSD(\nu)$. Непрерывная линия 1 – расчет по (4) при $\sigma = 8.1 \text{ \AA}$, $\zeta_c = 0.43 \text{ мкм}$, $h = 0.23$. Штрих-пунктирная линия 2 – спектр корреляционной функции капиллярных волн, рассчитанный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