

---

---

ПОВЕРХНОСТЬ,  
ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

---

---

УДК 538.87.91.97

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ФОРМАЛИЗМ ДЛЯ АНАЛИЗА ДИФРАКЦИОННОГО  
РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ  
НА ДВУМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ**

© 2020 г. М. А. Чуев<sup>1</sup>, Г. В. Пруцков<sup>2</sup>, Н. Н. Новикова<sup>2,\*</sup>, Э. М. Пашаев<sup>2</sup>, О. В. Коновалов<sup>3</sup>,  
Н. Д. Степина<sup>4</sup>, А. В. Рогачев<sup>2</sup>, С. Н. Якунин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>3</sup> Европейский центр синхротронного излучения (ESRF), Гренобль, Франция

<sup>4</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*E-mail: nn-novikova07@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.04.2020 г.

После доработки 27.04.2020 г.

Принята к публикации 12.05.2020 г.

Разработан теоретический формализм для количественного описания рентгеновской дифракции в условиях полного внешнего отражения на ленгмюровских монослоях. Предложенный подход основан на использовании приближения искаженной волны и позволяет включать в рассмотрение физические механизмы формирования кривых и карт (в обратном пространстве) дифракции для реальных монослоев, а также самосогласованно описывать особенности брэгговских пиков. Результирующий алгоритм легко реализуется на персональном компьютере, что дает возможность проводить численное моделирование экспериментальных двумерных карт дифракционного рассеяния и надежно определять как средние значения структурных параметров исследуемых слоев, так и их среднеквадратичные отклонения.

DOI: 10.31857/S0023476120050045

## ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства синхротронного излучения, в первую очередь высокая интенсивность и когерентность, дают возможность значительно увеличить пространственное разрешение, чувствительность и точность рентгеновских исследований. Современные поверхностно-чувствительные методы позволяют получать структурную информацию о границах раздела и поверхностях отдельных нанообъектов, а также изучать кинетику процессов структурообразования в двумерных ансамблях различной природы. Эти исследования не только существенно расширяют знания о строении наноразмерных систем, но и способствуют взрывному развитию технологического прогресса, поскольку границы раздела и ультратонкие слои становятся ключевыми элементами перспективных функциональных материалов и наностроительств.

Особый интерес к двумерным ансамблям на жидких границах раздела связан с тем, что в этом случае наблюдается высокая подвижность ионов, молекул и наночастиц вблизи поверхности. Используя принципы самосборки, можно формиро-

вать на поверхности жидкости сложноорганизованные ультратонкие пленки и регулировать наноразмерную архитектуру подобных систем на молекулярном уровне. Параметры таких пленок можно модифицировать в широких пределах, изменяя химические и физические характеристики жидкой субфазы, что позволяет контролируемым образом создавать принципиально новые, не существующие в природе биоорганические наноматериалы. Основные функциональные свойства таких материалов (оптические, электрические, магнитные и другие) определяются коллективной динамикой молекул на межфазных границах, поэтому выявление иерархических взаимосвязей между химией молекулярного уровня и структурообразованием в двумерных системах на жидкости имеет важное значение для разработки новых методов целенаправленного “конструирования” нанообъектов [1, 2].

Изучение механизмов, управляющих процессами самоорганизации молекул на жидких границах раздела, остается одним из приоритетных направлений фундаментальных исследований для целого ряда наук, в том числе для коллоидной химии, физики конденсированного состояния, фи-

зической химии поверхностей [3, 4]. В последние годы в биомедицинских исследованиях резко вырос интерес к биоорганическим наносистемам на жидкости. Согласно современным представлениям реальная биохимия в клетке чаще всего протекает не в трехмерном, а в двумерном пространстве [5]. Различные микро- и наноструктуры в клетке организованы таким образом, что на них или постоянно закреплены биомакромолекулы, или эти молекулы оседают на поверхностях, образуя двумерные супрамолекулярные ансамбли. Структуру и функции таких природных систем можно изучать в экспериментах *in vitro*, используя белково-липидные пленки на жидкости в качестве модельных объектов.

Ключевыми проблемами при исследовании двумерных наносистем на жидких границах раздела остаются разработка и адаптация структурных рентгеновских методик для изучения таких систем, а также развитие адекватных методов анализа и интерпретации экспериментальных данных. В настоящей работе предложен теоретический формализм для количественного описания рассеяния рентгеновского излучения на ленгмюровских пленках. Метод Ленгмюра–Блуджетт относится к наиболее эффективным способам формирования двумерных наносистем на жидких поверхностях и широко применяется как для создания функциональных материалов, так и в научных исследованиях. Поскольку толщина ленгмюровских пленок не превышает несколько нанометров, для получения структурной информации о таких системах используют методики, естественным образом ограничивающие глубину проникновения излучения в исследуемый образец, в частности, в условиях скользящего падения рентгеновских лучей. К числу наиболее информативных методов анализа структуры молекулярных пленок относится рентгеновская дифракция в скользящей геометрии, когда в случае идеальной двумерной кристаллической решетки и произвольного направления падения рентгеновских лучей образуется целая совокупность дифрагированных волн [6, 7]. Для адекватного анализа экспериментальных двумерных карт дифракционного рассеяния необходимо разработать формализм реализации численных процедур усреднения интенсивности дифракционного отражения по хаотической ориентации кристаллитов в плоскости пленки. Решению этой задачи посвящена настоящая работа.

### ПРИБЛИЖЕНИЕ ИСКАЖЕННОЙ ВОЛНЫ В УСЛОВИЯХ ПОЛНОГО ВНЕШНЕГО ОТРАЖЕНИЯ

Качественные особенности метода рентгеновской дифракции в скользящей геометрии хорошо

известны [6–9]. Поскольку в этом случае компонента вектора рассеяния  $\mathbf{q}_z$  вдоль нормали к пленке ничем не ограничена, дифракционное рассеяние имеет место вдоль непрерывных линий (брэгговских стержней), проходящих через узлы двумерной обратной решетки перпендикулярно поверхности пленки, а брэгговские пики определяются “двумерным” условием Вульфа–Брэгга:

$$2d_{hk} \sin \theta_{hk} = \lambda, \quad (1)$$

где  $d_{hk}$  – расстояние между соответствующими цепочками атомов в двумерной кристаллической решетке,  $\theta_{hk}$  – угол Брэгга в плоскости пленки,  $\lambda$  – длина волны излучения.

Формирование кривых рентгеновской дифракции в условиях полного внешнего отражения от мономолекулярных слоев обычно описывают простейшей моделью. Каждый домен монослоя рассматривают как двумерный кристалл, состоящий из одинаково ориентированных жестких молекул. Дифракционная картина в обратном пространстве определяется произведением двух факторов: структурным фактором вследствие трансляционной симметрии центров молекул в плоскости монослоя и формфактором индивидуальной молекулы. Такой подход к анализу экспериментальных данных в целом позволяет оценивать средние значения структурных характеристик этих монослоев, и в силу своей простоты он получил довольно широкое распространение [8]. Однако используемая в этом подходе стандартная теория дифракции на малых кристаллитах в борновском приближении (рассеяния на отдельных атомах) не адекватна сути самого экспериментального метода, поскольку в этом случае дифракция в кристаллитах существенно ограничена эффектом полного внешнего отражения, который обусловлен как раз многократным рассеянием. В принципе проблему можно решить в рамках динамической теории рассеяния рентгеновских лучей. Однако в условиях скользящего падения эту теорию несложно реализовать лишь в случае совершенных кристаллов. При ее применении в реальной ситуации (в частности, для описания дифракции на мономолекулярных слоях) сложность конкретной реализации сильно перевешивает простоту самого экспериментального метода [7, 9].

Для количественного описания экспериментальных кривых рентгеновской дифракции в условиях полного внешнего отражения от монослоев разумно использовать приближение искаженной волны [10]. В этом приближении диэлектрическая проницаемость среды представляется в виде

$$\delta(\mathbf{r}) = \delta_1(\mathbf{r}) + \delta_2(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где  $\delta_1(\mathbf{r})$  характеризует среднюю восприимчивость среды, а  $\delta_2(\mathbf{r})$  описывает среду на атомном уровне. На первом этапе находим решение уравнений Максвелла в условиях полного внешнего отражения, т.е. решаем стандартную задачу рентгеновской рефлектометрии – задачу падения плоской волны на границу вакуум–диэлектрическая среда с проницаемостью  $\delta_1(\mathbf{r})$ . Затем решаем задачу рассеяния параметризованной в однородном материале искаженной волны в среде, заданной распределением диэлектрической проницаемости  $\delta_2(\mathbf{r})$  на атомном уровне.

В наиболее общем случае многоатомной кристаллической пленки с элементарной ячейкой, характеризуемой базисом  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ , в котором векторы  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  лежат в плоскости кристаллической пленки

$$(\mathbf{a}_1 \mathbf{n}_z) = (\mathbf{a}_2 \mathbf{n}_z) = 0, \quad (3)$$

$\mathbf{n}_z$  – единичный вектор вдоль нормали к пленке, средние положения  $j$ -го атома в ячейке определяются выражением

$$\mathbf{r}_j = c_{j1}\mathbf{a}_1 + c_{j2}\mathbf{a}_2 + c_{j3}\mathbf{a}_3. \quad (4)$$

Интенсивность дифракционного отражения каждого кристаллита пленки может быть рассчитана как

$$I(\mathbf{q}') = \left| \frac{e_0^2 \exp(-i\omega t) (\tilde{I} - \mathbf{s} \times \mathbf{s})}{m_e c^2 R} E_0' \right|^2 M(\mathbf{q}') |F(\mathbf{q}')|^2 \times \\ \times \frac{N_{3z}^2}{1 + 4N_{3z}^2 \sin^2 \tilde{\varphi}_3} \prod_{i=1}^2 \frac{\sin^2 \left( \frac{\varphi_i N_i}{2} \right)}{\sin^2(\varphi_i)}, \quad (5)$$

где  $e_0$  и  $m_e$  – заряд и масса электрона,  $c$  – скорость света,  $\omega$  – частота излучения,  $t$  – время,  $\tilde{I}$  – единичный тензор,  $\mathbf{s}$  – единичный вектор в направлении рассеяния,  $\mathbf{s} \times \mathbf{s}$  – диадное произведение векторов,  $E_0'$  – амплитуда искаженной волны,  $M = \frac{1}{2} \langle (q'u)^2 \rangle$  – эффективный фактор Дебая–Валлера, учитывающий тепловые колебания атомов относительно положения равновесия,  $N_{1,2}$  – количество молекул в кристаллите вдоль направлений  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  соответственно,  $N_{3z}$  – эффективное число кристаллографических плоскостей в направлении нормали к поверхности, образуемых атомами молекул слоя с учетом ограниченной глубины проникновения рентгеновских лучей в условиях полного внешнего отражения

$$N_{3z} = \frac{1}{k a_{3z}}. \quad (6)$$

Множитель  $F(\mathbf{q}')$  – структурный фактор для эффективного вектора рассеяния  $\mathbf{q}'$ :

$$F(\mathbf{q}') = \sum_{j=1}^m f_j \exp(i\mathbf{q}' \mathbf{r}_j) = \\ = \sum_{j=1}^m f_j \exp(i(c_1^j \varphi_2 + c_2^j \varphi_2 + c_3^j \tilde{\varphi}_3)), \quad (7)$$

где  $f_j$  – фактор рассеяния  $j$ -го атома;  $c_{1,2,3}^j$  – положения  $j$ -го атома вдоль базисных направлений  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ . Как видно из (7), основное отличие от борновского приближения заключается в модифицированном структурном факторе. Эффективный вектор рассеяния можно представить как

$$\mathbf{q}' = \tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{k}' = \tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{k}_s, \quad (8)$$

он определяется компонентами волнового вектора искаженной волны

$$q'_{x,y} = q_{x,y} = k_{x,y} - k'_{x,y}, \quad (9a)$$

$$q'_z = i\tilde{k} - k'_z, \quad (9b)$$

$$\tilde{k} = k \sqrt{\alpha_c^2 - \alpha^2}, \quad (10)$$

где  $\alpha_c$  – критический угол полного внешнего отражения,  $\alpha$  – угол скольжения рентгеновского излучения. В то же время  $\mathbf{q}'$  можно определить через отклонение  $\Delta \mathbf{q}$  от вектора дифракции  $\mathbf{q}_{hk}$  для выбранного отражения  $hk$ , поэтому компоненты  $\varphi_1, \varphi_2, \tilde{\varphi}_3$  могут быть выражены как

$$\varphi_1 = q_x a_{1x} + q_y a_{1y} = \\ = 2\pi h^* \Delta q_x a_{1x} + \Delta q_y a_{1y}, \quad (11a)$$

$$\varphi_2 = q_x a_{2x} + q_y a_{2y} = \\ = 2\pi h^* \Delta q_x a_{2x} + \Delta q_y a_{2y}, \quad (11b)$$

$$\tilde{\varphi}_3 = \pi l + q_x a_{3x} + q_y a_{3y} - k s_z a_{3z} = \\ = \Delta q_x a_{3x} + \Delta q_y a_{3y} - \Delta q_z a_{3z}. \quad (11b)$$

Из (5) следует, что профили интенсивности в плоскости пленки  $xu$  представляют собой брэгговские пики в двумерном обратном пространстве с центрами в узлах обратной решетки

$$\mathbf{q}_{hk} = \left( \frac{2\pi(ha_{2y} - ka_{1y})}{a_{1x}a_{2y} - a_{2x}a_{1y}}, \frac{2\pi(ha_{1x} - ka_{2x})}{a_{1x}a_{2y} - a_{2x}a_{1y}} \right) \quad (12)$$

с пиковой интенсивностью, пропорциональной  $N_1^2 N_2^2$ , а нормальные компоненты брэгговских пиков в обратном пространстве определяются выражением

$$k s_{hklz} = \frac{q_{hkx} + q_{hky} a_{3y} - \pi l}{a_{3z}}. \quad (13)$$

Поскольку ленгмюровские монослои фактически представляют собой 2D “порошок”, т.е. суперпозицию двумерных кристаллитов, равномерно ориентированных на поверхности воды, при измерении дифракционной картины проводится сканирование только по углу  $2\theta$  в плоскости пленки (или  $q_{xy}$ -сканирование). В этом случае качественный анализ дифракционной картины осуществляют по схеме стандартной (трехмерной) порошковой дифракции, когда угловые положения брэгговских пиков  $2\theta_{hk}$ , соответствующие векторам двумерной обратной решетки (13), определяют расстояния между цепочками атомов  $d_{hk}$  двумерной кристаллической решетки. Скорректированная на аппаратную функцию ширина наблюдаемого брэгговского пика  $\Delta\theta_{hk}$  в плоскости двумерной решетки определяет среднюю длину когерентности  $L$  двумерных кристаллитов по формуле Шеррера.

Однако для количественного анализа кривых и карт дифракции на мономолекулярных слоях в условиях полного внешнего отражения рентгеновских лучей такой подход не годится как в силу весьма приближенного характера самой формулы Шеррера, так и из-за ее полного несоответствия в случае эффективного вектора рассеяния (8) и (9). Необходимо разработать формализм для реализации численных процедур усреднения интенсивности дифракционного отражения (5) по хаотической ориентации кристаллитов в плоскости пленки и учета аппаратной функции рентгеновского дифрактометра.

### УСРЕДНЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ДИФРАКЦИОННОГО ОТРАЖЕНИЯ ПО ХАОТИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ КРИСТАЛЛИТОВ

Усреднить интенсивность дифракционного отражения можно, если перейти в приведенных выше формулах от представления в терминах компонент эффективного вектора рассеяния к угловому представлению. Согласно (11) интенсивность дифракционного отражения  $hk$  может быть рассчитана через отклонение вектора рассеяния от вектора обратной решетки  $\mathbf{q}_{hkl}$ . В силу узости распределения интенсивности отражения (5) в окрестности брэгговских пиков (12) (с шириной распределения вдоль базисных векторов решетки  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$ , обратно пропорциональных  $N_1$  и  $N_2$ ) расчеты карт поверхностной дифракции можно проводить только в ближайшей окрестности  $\Delta\mathbf{q}'$  этих пиков, так что интенсивность дифракционного отражения можно представить в виде суммы по брэгговским пикам:

$$I(\mathbf{q}') = \sum_{hkl} I_{hkl}(\mathbf{q}_{hkl} + \Delta\mathbf{q}'). \quad (14)$$

При хаотической ориентации кристаллитов в плоскости пленки в любом направлении скользящего падения рентгеновского излучения найдется кристаллит, для которого будет выполняться условие дифракции (12). С учетом (13) проекцию волнового вектора в направлении дифракционного рассеяния на плоскость пленки для заданного отражения

$$k'_{hk lxy} = k\sqrt{1 - s_{hklz}^2} \quad (15)$$

и условие дифракции этого отражения

$$\mathbf{k}'_{xy} = \mathbf{k} + \mathbf{q}_{hk} \quad (16)$$

можно записать в угловом представлении:

$$k \cos \theta_{hk} = k'_{hk lxy} \cos \theta'_{hk}, \quad (17a)$$

$$k \sin \theta_{hk} + k'_{hk lxy} \sin \theta'_{hk} = q_{hk}. \quad (17b)$$

С учетом очевидного условия

$$k'_{hk lxy} \sin \theta'_{hk} = k\sqrt{\sin^2 \theta_{hk} - s_{hklz}^2} \quad (18)$$

выражения (17) позволяют определить угол Брэгга  $\theta_{hk}$  (угол между волновым вектором  $\mathbf{k}$  и нормалью к вектору обратной решетки (12) для заданного отражения) по формуле

$$\sin \theta_{hk} = \frac{q_{hk}^2 + k^2 s_{hklz}^2}{2kq_{hk}}, \quad (19a)$$

а также соответствующий (17) угол  $\theta'_{hk}$  между волновым вектором  $\mathbf{k}'_{xy}$  и нормалью к вектору обратной решетки (14a):

$$\sin \theta'_{hk} = \frac{q_{hk}^2 - k^2 s_{hklz}^2}{2k'_{hk lxy} q_{hk}}. \quad (19b)$$

С помощью набора формул (17)–(19) можно провести учет хаотической ориентации кристаллитов в плоскости пленки, переписав выражения (5) и (14) в угловом представлении, удобном для сравнения и подгонки теории и эксперимента:

$$I(\mathbf{q}) = \sum_{hkl} \int_{-\pi}^{\pi} I_{hkl}(\mathbf{q}_{hkl} + \Delta\mathbf{q}_{xy}(\Delta\theta_{xy}, \theta) + \Delta\mathbf{q}_z(\Delta\theta_z) \mathbf{n}_z) d\theta, \quad (20)$$

где введен угол  $\theta_z$  между волновым вектором рассеянного излучения и нормалью к поверхности пленки, а также угол отклонения  $\theta_{xy}$  волнового вектора рассеянного излучения от волнового вектора падающего излучения в плоскости пленки. Данные углы соответствуют разным значениям вектора рассеяния  $\mathbf{q}$  в лабораторной системе координат. Углы отклонения вектора рассеяния от соответствующего вектора обратной решетки (заданного в (12)) определяются выражениями:

$$\Delta\theta_{xy} \equiv \Delta\theta_{hkxy} = \theta_{xy} - \theta_{hk} - \theta'_{hk}, \quad (21a)$$

$$\Delta\theta_z \equiv \Delta\theta_{hkz} = \theta_z - \cos^{-1} s_{hklz}, \quad (21b)$$

$\Delta q_{xy}(\Delta\theta_{xy}, \theta) \equiv \Delta q_{hkxy}(\Delta\theta_{xy}, \theta)$  — дополнительный вектор рассеяния, обусловленный как отклонением вектора рассеяния от соответствующего вектора обратной решетки, так и поворотом на угол  $\theta$  вектора обратной решетки (12) в кристаллитах с другой ориентацией, и заданный компонентами, продольными и перпендикулярными вектору  $\mathbf{q}_{hk} = (\mathbf{q}_{hk} \mathbf{n}_{\perp} = 0)$ :

$$\Delta q_{xy}(\Delta\theta_{xy}, \theta) = \Delta q_{hkl}(\Delta\theta_{xy}, \theta) \frac{\mathbf{q}_{hk}}{q_{hk}} + \Delta q_{\perp}(\Delta\theta_{xy}, \theta) \mathbf{n}_{\perp}, \quad (22a)$$

$$\Delta q_{hkl}(\Delta\theta_{xy}, \theta) = k'_{hkly} [\sin(\theta'_{hk} + \Delta\theta_{xy} - \theta) - \sin \theta'_{hk}] + k [\sin(\theta_{hk} + \theta) - \sin \theta_{hk}], \quad (22b)$$

$$\Delta q_{\perp}(\Delta\theta_{xy}, \theta) = k_{hkly} \cos(\theta'_{hk} + \Delta\theta_{hk} - \theta) - k \cos(\theta_{hk} + \theta). \quad (22b)$$

Эти выражения фактически определяют значения  $\Delta q_x$  и  $\Delta q_y$  при переходе в молекулярную систему координат с помощью (12):

$$\Delta q_{x,y} \equiv \Delta q_{hkx}(\Delta\theta_{xy}, \theta) = \Delta q_{hkl}(\Delta\theta_{xy}, \theta) \frac{q_{hkx,y}}{q_{hk}} \pm \Delta q_{\perp}(\Delta\theta_{xy}, \theta) \frac{q_{hky,x}}{q_{hk}}. \quad (23)$$

И снова в силу узости распределения интенсивности отражения (5) в окрестности брэгговских пиков (11) интегралы по углу  $\theta$  в (19) можно брать лишь в узкой угловой области в окрестности соответствующего вектора обратной решетки.

Представленные формулы позволяют моделировать карты дифракционного рассеяния на двумерных ансамблях молекул цилиндрической формы в условиях полного внешнего отражения рентгеновских лучей и проводить численный анализ экспериментальных данных исследования ленгмюровских монослоев методом дифракции в скользящей геометрии.

#### ПРИМЕР АНАЛИЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ КАРТЫ ДИФРАКЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРЕДЛОЖЕННОГО ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ФОРМАЛИЗМА

На основе описанного формализма разработана программа для обработки экспериментальных двумерных карт дифракционного рассеяния. Изменение параметров модели ленгмюровской пленки, таких как размеры элементарной ячейки, наклоны и повороты молекул, размеры областей когерентного рассеяния и среднеквадратичные смещения атомов из положения равновесия, позволяет проводить количественный анализ экспериментальных результатов и получать численные значения структурных параметров монослоя.

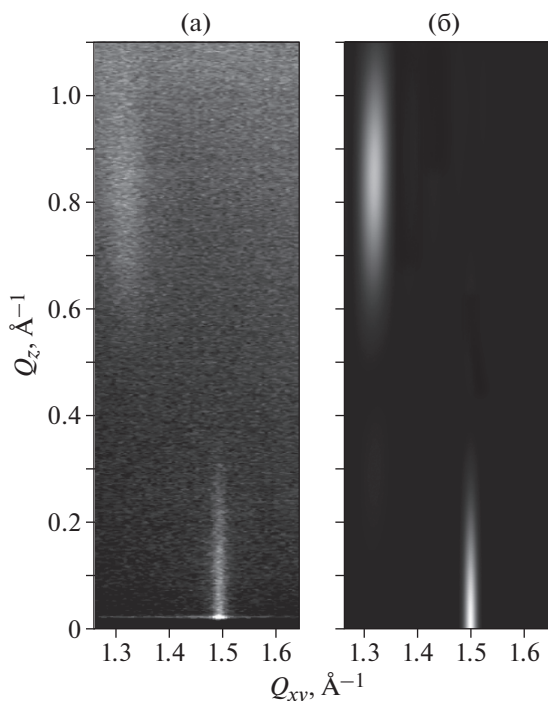
Возможности разработанной программы продемонстрированы на примере анализа экспериментальных карт рассеяния для липидного монослоя, сформированного на поверхности жидкой субфазы при различном поверхностном давлении. В качестве тестового объекта выбран монослой фосфолипида дипальмитоилфосфатидилхолин (ДПФХ) — 1,2-Dipalmitoyl-sn-glycero-3-phospho-choline (Sigma).

Для приготовления всех растворов была использована вода высокой степени очистки (сопротивление более 18 мОм/см), полученная на установке Millipore Corp. Все измерения проводили при температуре 21°C. Для формирования фосфолипидного монослоя раствор ДПФХ в хлороформе (концентрации 0.45 мг/мл) наносили на поверхность водной субфазы в ленгмюровской ванне и поджимали до рабочего давления, которое поддерживали постоянным в процессе рентгеновских измерений. Было выполнено несколько измерений при различных значениях поверхностного давления.

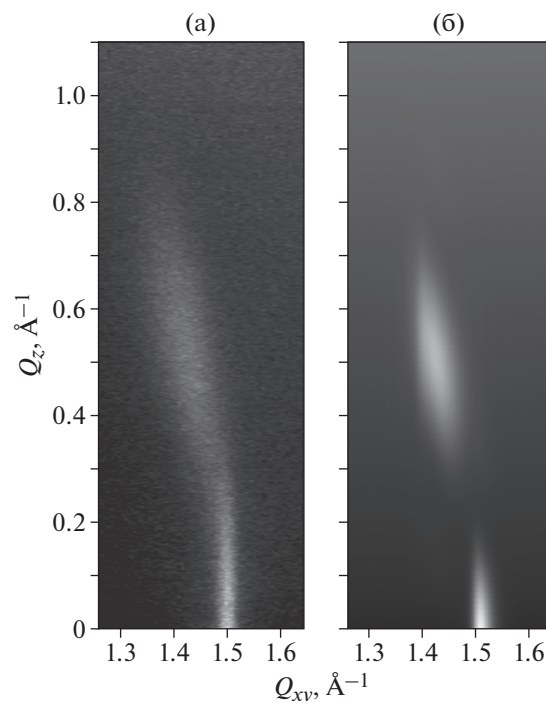
Измерения проведены на станции ID10 (ESRF), оборудованной ленгмюровской ванной и предназначенной для исследований на поверхности жидкости [11]. Использовано излучение с длиной волны 0.564 Å. При измерении картин двумерной дифракции угол падения излучения на поверхность воды составлял  $0.8\theta_c$  ( $\theta_c$  — критический угол полного внешнего отражения для воды). Интенсивность дифракционного отражения в направлении  $q_z$  регистрировали с помощью линейного позиционно-чувствительного детектора (Mythen 1K, Dectris) с вертикальным размером стрипа 50 мкм.

Экспериментальные и расчетные карты дифракционного рассеяния на монослое ДПФХ при давлении  $\pi = 5$  и 25 мН/м представлены на рис. 1 и 2 соответственно. При моделировании двумерных карт дифракционного рассеяния учитывали аппаратные поправки — дисперсию длин волн и уширение пиков на щелях Соллера. Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что при увеличении поверхностного давления изменяются положения рефлексов как по оси  $q_{xy}$ , так и по оси  $q_z$ . Смещение пиков в область больших  $q_{xy}$  однозначно указывает на уменьшение параметров двумерной решетки при увеличении давления в ленгмюровском слое. Сдвиг пиков 10 и 01 в сторону меньших  $q_z$  связан с уменьшением угла наклона молекул ДПФХ. Основные средние параметры двумерной решетки так же, как тип и угол наклона молекул, могут быть получены простым преобразованием координат рефлексов в обратном пространстве [12]. Для анализа тонких эффектов на картине дифракции на двумерной решетке требуется проведение моделирования распределения интенсивности рассеяния в обратном пространстве.

Принципиальное различие экспериментальных данных, представленных на рис. 1 и 2, состоит в заметном изменении формы рефлексов 10 и



**Рис. 1.** Двумерная карта дифракционного рассеяния на монослое ДПФХ, сформированном на поверхности водной субфазы при давлении  $\pi = 5$  мН/м: а – экспериментальные данные, б – численное моделирование.



**Рис. 2.** Двумерная карта дифракционного рассеяния на монослое ДПФХ, сформированном на поверхности водной субфазы при давлении  $\pi = 25$  мН/м: а – экспериментальные данные, б – численное моделирование.

01: на рис. 1 (низкое давление) брэгговский стержень при  $q_z \neq 0$  расположен практически вертикально, тогда как на рис. 2 (высокое давление) он становится наклонным и вытянутым в направлении рефлекса  $1\bar{1}$  при  $q_z = 0$ .

Математическое моделирование двумерных карт дифракционного рассеяния с использованием представленного теоретического формализма позволяет получить хорошее качественное совпадение с экспериментом, соответствующие структурные параметры монослоя представлены в табл. 1. Согласно полученным данным параметры упорядоченной фазы монослоя ДПФХ при низком давлении соответствуют искаженной гексагональной решетке с параметрами  $a = 5.28 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 69.6^\circ$ , угол наклона углеводородных цепей относительно нормали к плоскости пленки  $\chi = 39.3^\circ$ , азимут  $55.2^\circ$ , молекулы наклонены в сторону следующего ближайшего соседа (обозначения параметров элементарной решетки приведены на рис. 3). Форма рефлексов (в частности, характерные размеры в направлениях  $q_z$  и  $q_{xy}$ ) эффективно регулируется длиной молекул и размером областей когерентного рассеяния, которые были заданы как 25 и 95  $\text{\AA}$  соответственно. Для монослоя ДПФХ при повышенном давлении была использована модель более плотной упаковки молекул с решеткой, близкой к гексагональной, с параметрами  $a = 5.05 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 64.4^\circ$ . Угол наклона углеводородных цепочек заметно умень-

шился и составил  $\chi = 27.6^\circ$ . Для моделирования специфичной формы рефлексов 10 и 01 использована модель ленгмюровского слоя, которая предполагает наличие кристаллитов с некоторой дисперсией параметров решетки и углов наклона молекул и подчиняется закону нормального распределения. В таком случае результирующая картина дифракции будет представлять собой суперпозицию интенсивностей дифракции на кристаллитах с различными параметрами решетки, взятую с соответствующим весовым коэффициентом. Наилучшее согласие расчетной дифракционной картины с экспериментальной было получено при использовании полуширины распределения параметра решетки  $\Delta a \sim 0.18 \text{ \AA}$  и дисперсии угла наклона хвостов  $\Delta \chi \sim 11^\circ$ .

Большой разброс параметра решетки и углов наклона углеводородных цепочек молекул ДПФХ, наблюдаемый при поджатии монослоя, можно объяснить особенностями структурообразования монослоя этого фосфолипида. Известно, что в монослое ДПФХ при малых давлениях реализуется фазовый переход из состояния “растянутой” жидкости в конденсированную фазу. На изотерме сжатия наблюдается характерное плато – при уменьшении площади слоя давление в монослое остается постоянным. Многочисленные исследования монослоя ДПФХ методом брестерской микроскопии показали, что при фазовом переходе в монослое ДПФХ одновременно существуют

**Таблица 1.** Сравнение параметров кристаллической решетки монослоя ДПФХ при различных значениях поверхностного давления  $\pi$

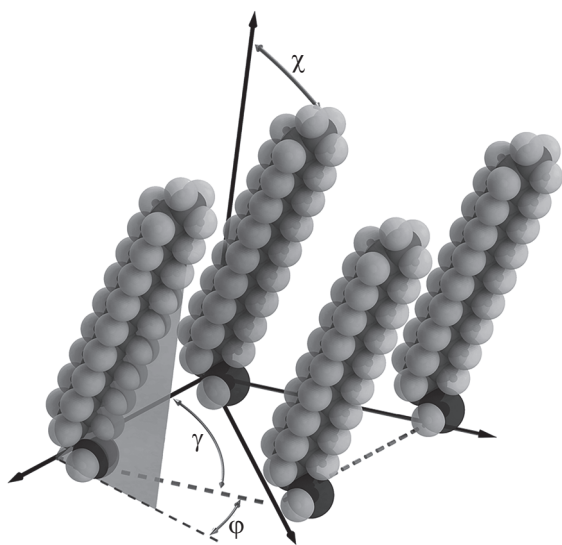
$\pi$ , мН/м	$a_1 = a_2$ , Å	$\gamma$ , град	$\chi$ , град	$\phi$ , град	Площадь на углеводородную цепь, Å <sup>2</sup>
5	5.28	69.6°	39.3°	-55.2	26.1
25	5.05	64.4°	27.6°	-57.8	23

Примечание.  $\chi$  – угол наклона углеводородных цепей относительно нормали к плоскости пленки,  $\phi$  – азимутальный угол поворота углеводородных цепей в плоскости пленки.

две фазы – жидкая (неупорядоченная) и конденсированная (упорядоченная). На начальной стадии фазового перехода в жидкой фазе образуются отдельные домены упорядоченной фазы размером 10 мкм, по мере уменьшения площади монослоя упорядоченные домены растут и достигают размеров 40–50 мкм [13]. При дальнейшем сжатии слоя домены сливаются друг с другом, фракция упорядоченной фазы в монослое заметно увеличивается, на изотерме наблюдается резкий рост давления. Понятно, что такие сложные процессы носят неравновесный характер и могут заметно повлиять на упаковку молекул ДПФХ: при увеличении давления в монослое негидростатическое давление соседних кристаллитов друг на друга приводит к дефектам упаковки, которые выражаются в разбросе угла наклонов молекул и их азимутов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан теоретический формализм для количественного описания экспериментальных карт дифракционного рассеяния на двумерных кристаллах. Использовано приближение иска-



**Рис. 3.** Схематическое изображение элементарной ячейки монослоя амфифильных молекул.

женной волны, которое, с одной стороны, существенно проще в практической реализации, чем решение задачи в рамках динамической теории рассеяния рентгеновских лучей; с другой стороны, оно позволяет надежно определять при моделировании экспериментальных данных как средние значения структурных параметров, так и их среднеквадратичные отклонения. В рамках предложенного подхода рассеивающая среда на первом этапе характеризуется более простым, однородным распределением рассеивающих атомов, что позволяет точно рассчитать волновое поле внутри материала в условиях полного внешнего отражения рентгеновских лучей. На втором этапе рассматривается рассеяние именно этого поля (т.е. искаженной волны) на всех атомах реально исследуемой структуры. Используя полученные в работе формулы, можно проводить самосогласованный расчет интенсивности дифракционного отражения в условиях полного внешнего отражения от лентмюровских монослоев и выполнять количественный анализ экспериментальных данных, полученных для таких систем методом дифракции в скользящей геометрии.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ (тема № 0066-2019-0004). Анализ экспериментальных данных проведен в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hinderhofer A., Heinemeyer U., Gerlach A. et al.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. P. 194705.
2. *Yang S., Yan Y., Huang J. et al.* // Nat. Commun. 2017. V. 8. № 1. P. 1.
3. *Stefaniu C., Brezesinski G., Möhwald H.* // Adv. Colloid Int. Sci. 2014. V. 208. P. 197.
4. *Zheludeva S.I., Novikova N.N., Kononov O.V. et al.* // X-Ray Standing Wave Technique: Principles and Applications. N. Y.: World Scientific Publishing, 2013. V. 1. P. 355.
5. *Minsky A., Shimoni E., Frenkiel-Krispin D.* // Nat. Rev. Mol. Cell Biol. 2002. V. 3. P. 50.
6. *Pershan P.S., Schlossman M.* Liquid Surfaces and Interfaces: Synchrotron X-ray Methods. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. 315 p.
7. *Daillant J., Alba M.* // Rep. Prog. Phys. 2000. V. 63. № 10. P. 1725.
8. *Kaganer V.M., Möhwald H., Dutta P.* // Rev. Mod. Phys. 1999. V. 71. P. 779.
9. *Cantin S., Pignat J., Daillant J. et al.* // Soft Matter. 2010. V. 6. P. 1923.
10. *Vineyard J.H.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. № 8. P. 4146.
11. *Smilgies D.M., Boudet N., Struth B. et al.* // J. Synchrotron Rad. 2005. V. 12. P. 329.
12. *Kjaer K.* // Physica B. 1994. V. 198. P. 100.
13. *Kim K., Choi S.Q., Zell Z.A. et al.* // PNAS. 2013. V. 110. P. 3054.