

УДК 539.26:548.73

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СЛАБО УПОРЯДОЧЕННЫХ СЛОЕВ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ И ДИФРАКЦИИ СКОЛЬЗЯЩЕГО ПАДЕНИЯ

© 2021 г. С. Б. Астафьев^а, *, Л. Г. Янусова^а

^аИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

*e-mail: bard@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 15.11.2020 г.

После доработки 18.01.2021 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

Предложен способ определения структурных параметров молекулярного лентгюровского слоя по данным рентгеновской рефлектометрии и дифракции скользящего падения. Эти методы взаимно дополняют друг друга, поскольку одним методом измеряют рассеяние в плоскости слоя, а вторым — в его поперечном сечении. Реализован метод поиска параметров решетки в слабо упорядоченных слоях путем минимизации невязки между экспериментальными и расчетными положениями пиков на кривых дифракции скользящего падения и сопоставления результатов двух методов измерений. Предполагается возможность проверки как соответствия одновременно всех рефлексов одной структуре, так и отнесения отдельных рефлексов к разным вариантам упаковок и последующего выбора наиболее адекватных решений. Приводится пример использования метода для индцирования пиков на кривой интенсивности дифракции скользящего падения и определения параметров структур, формирующихся в подобном лентгюровском слое.

Ключевые слова: дифракция скользящего падения, рентгеновская рефлектометрия, малоинформативные дифрактограммы, межплоскостные расстояния, параметры ячейки, индексы Миллера, лентгюровские пленки, поверхности, слабо упорядоченные слои, вейвлет-анализ, компьютерное моделирование.

DOI: 10.31857/S1028096021070049

ВВЕДЕНИЕ

Рентгенодифракционный анализ является прямым методом исследования структуры и характеризуется высокой достоверностью. Он основан на способности рентгеновских лучей рассеиваться на плоских атомных сетках в кристаллической решетке материала. В результате интерференции рассеянных волн возникают дифракционные максимумы, каждый из которых характеризуется определенным межплоскостным расстоянием и интенсивностью. Интерференция возникает согласно закону Брэгга–Вульфа [1]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1)$$

где n — целое число, описывающее порядок дифракционного отражения, λ — длина волны, d — межплоскостное расстояние (расстояние между отражающими плоскостями), θ — угол, который составляет падающий или дифрагированный луч с отражающей плоскостью (угол дифракции).

При исследовании тонких слоев на жидкой субфазе рентгеновский пучок падает на поверх-

ность жидкости под малым углом, меньше критического угла полного внешнего отражения. В условиях полного внешнего отражения рассеяние излучения на особенностях подложки (жидкости) минимизируется, и благодаря этому многократно увеличивается отношение сигнал/шум. Улучшенное отношение сигнал/шум дает возможность измерить слабый сигнал дифракционного рассеяния на упорядоченном монослое. Сочетание таких рентгенодифракционных методов, как рентгеновская рефлектометрия [2] и дифракция скользящего падения [3], наиболее целесообразно при исследовании структурных особенностей слабо упорядоченных пленок на жидкой субфазе. Оба метода применимы для достаточно тонких слоев [4]. В то же время методы взаимно дополняют друг друга, поскольку одним методом измеряют рассеяние в поперечном сечении слоя, а вторым — в плоскости слоя [5]. Важным преимуществом методов является возможность использовать для исследования достаточно малое количество вещества.

ОСОБЕННОСТИ СЛАБО УПОРЯДОЧЕННЫХ СЛОЕВ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ И ДИФРАКЦИИ СКОЛЬЗЯЩЕГО ПАДЕНИЯ

При формировании слоя на поверхности жидкой субфазы амфифильные молекулы, образующие пленку на границе раздела (например, вода–воздух), первоначально слабо упорядочены. При поджатию такого монослоя молекулы могут выталкиваться из него, создавая объемные двухслойные или многослойные структуры [6]. Однако строгая периодичность характерна в основном для длинноцепочечных органических слоев и ламеллярных бислоев (например, жирных кислот и липидных мембран). Если пленка формируется из молекул сравнительно небольших размеров и в отсутствие сильного межмолекулярного взаимодействия, то хорошо упорядоченные слои могут не образовываться. Под давлением движущегося барьера молекулы могут сближаться и объединяться в агрегаты, обладающие дальним порядком на расстояниях, много больших межмолекулярных, подобно двумерным кристаллам [7]. Наличие дальнего порядка обусловлено каким-либо типом взаимодействия между молекулами и характеризуется такими признаками, как симметрия и закономерность в расположении частиц. Если размер таких агрегатов гораздо меньше общей площади слоя, то его можно рассматривать как аморфную среду из разориентированных элементарных частичек с вкраплениями двумерных кристаллитов, образующих упаковку одного или нескольких типов. В таком случае структура агрегатов может быть представлена в виде кристаллической решетки, состоящей из элементарных ячеек с параметрами a , b , c и углами α , β , γ . Для исследования этих слоев должны быть применимы используемые в кристаллографии методы дифракционного анализа.

Метод рентгеновской рефлектометрии позволяет исследовать структурные особенности в поперечном сечении пленки, поскольку основан на измерении интенсивности зеркального отражения рентгеновских лучей от поверхности и границ раздела слоев разной плотности. При зеркальном отражении рентгеновского излучения от слоистой пленки согласно закону Брэгга–Вульфа на соответствующей рефлектометрической кривой (кривой зависимости интенсивности рассеяния I от z -координаты вектора рассеяния q_z) проявляются четкие дифракционные пики, позволяющие определить периоды слоевой упорядоченности $q_z = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ по глубине пленки.

В жидких слоях зачастую отсутствует стабильная слоевая упорядоченность по нормали к поверхности, а, следовательно, не наблюдаются и

четкие брэгговские рефлексы. Однако в этом случае можно попытаться путем компьютерного моделирования решить обратную задачу рефлектометрии для кривой рассеяния, измеренной в заданном интервале, и получить наиболее вероятный профиль электронной плотности в поперечном сечении [8]. Кроме того, проведение дополнительного вейвлет-анализа кривых рентгеновской рефлектометрии может выявить характерные особенности электронного профиля пленки и тем самым оценить адекватность результирующей модели или помочь выбрать оптимальную стартовую модель для расчета. Так, на вейвлетограммах кривых интенсивности рассеяния (например, $q_z^4 I(q_z)$ или $q_z^6 I(q_z)$) часто можно наблюдать полосы интенсивности, соответствующие характерным для структуры межплоскостным периодам [9].

Метод дифракции скользящего падения позволяет выявить дальний порядок в упаковке молекул или его отсутствие непосредственно в плоскости слоя, поскольку при облучении монохроматическим рентгеновским пучком даже маленькие кристаллиты с ребром в три–четыре периода решетки, образовавшиеся в слое, могут дать кривую интенсивности с максимумами, соответствующими “отражению” от узловых плоскостей. Если слой состоит из отдельных разориентированных кристаллитов, то дифракционные максимумы могут образовываться при отражении от систем атомных плоскостей с различными межатомными расстояниями (аналогично порошковой дифракции).

Используя основные соотношения структурной кристаллографии [10], можно осуществить поиск элементарной ячейки решетки, характеризующей упаковку молекул в агрегатах слоя. Межплоскостные расстояния для серии плоскостей решетки вычисляются с помощью квадратичных форм, определяющих соотношения между параметрами кристаллической решетки:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} [b^2 c^2 h^2 \sin^2 \alpha + c^2 a^2 k^2 \sin^2 \beta + a^2 b^2 l^2 \sin^2 \gamma + 2abc^2 hk (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2cba^2 lk (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2acb^2 hl (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)], \quad (2)$$

где hkl – индексы Миллера, d_{hkl} – межплоскостные расстояния для серии кристаллографических плоскостей (hkl) прямой решетки, a, b, c и α, β, γ – параметры элементарной ячейки кристаллической решетки.

Если заранее оценить диапазон возможных размеров и форму элементарной ячейки, то структурную упаковку агрегатов в слое можно попытаться подобрать путем подгонки. Перебирая

варианты ожидаемых параметров ячейки и вычисляя для них возможные межатомные расстояния, необходимо сравнивать их со значениями на экспериментальной кривой и минимизировать полученные разности. Задача осложняется тем, что о размерах, а тем более о вариантах возможной упаковки молекул в слое порой можно судить только в достаточно широких пределах. Особенно это характерно для органических молекул, для которых слои на жидкой субфазе еще слабо изучены. Кроме того, из-за малой толщины слоя и низкой степени преимущественной ориентации кристаллитов получаемые дифракционные картины бывают малоинформативными — зачастую на них проявляются лишь отражения различных порядков от одного семейства кристаллографических плоскостей. Эти факты объясняют невозможность использования имеющихся стандартных программ расчета параметров решетки, работоспособных только при наличии на дифрактограмме достаточно большого количества рефлексов (20–30) от одной структуры, и заставляют искать пути упрощения задачи, пригодные для малоинформативных кривых.

Амфифильные молекулы часто формируют на поверхности воды в ленгмюровской ванне слои, которые при поджати барьера (т.е. при уменьшении площади на молекулу) ориентируются преимущественно по нормали к поверхности субфазы, что соответствует элементарной ячейке с углами $\alpha = \beta = \pi/2$. Рентгеновский луч, падающий в скользящей геометрии почти параллельно поверхности слоя, при отражении от нормальных к поверхности атомных плоскостей будет давать дифракционные максимумы в экваториальной плоскости сферы отражения. Координаты векторов рассеяния таких рефлексов фиксируются исключительно в нулевом сечении ($q_z = 0$) двумерной картины дифракции. Это позволяет ограничиться поиском трех параметров a , b , γ плоской двумерной сетки и существенно уменьшает количество возможных вариантов. Отметим, что отсутствие в данных дифракции скользящего падения сведений о параметре c трехмерной элементарной ячейки в направлении, перпендикулярном поверхности субфазы, может быть скомпенсировано использованием данных рентгеновской рефлектометрии, содержащих информацию о структуре в поперечном сечении того же слоя.

В случае двумерной сетки элементарная ячейка задается сторонами a , b и углом γ между ними, а формула (2) для определения межплоскостных расстояний d_i существенно упрощается:

$$\frac{1}{d_{hko}^2} = \frac{1}{(ab \sin \gamma)^2} \{b^2 h^2 + a^2 k^2 - 2ab h k \cos \gamma\}. \quad (3)$$

Поиск параметров структурной упаковки осуществляется подгонкой параметров элементар-

ной ячейки, для которых расчетные значения векторов рассеяния, соответствующих ожидаемым дифракционным максимумам, наиболее близки к экспериментальным. В аналитическом программном пакете BARD [11] для решения этой задачи реализован процесс минимизации с использованием метода отжига [12]. Достаточно задать координаты рефлексов, которые присутствуют на экспериментальной кривой рассеяния и, по мнению исследователя, могут относиться к агрегатам с одной и той же структурной упаковкой. Предполагая существование нескольких модификаций упаковки в одном слое, можно проводить поиски параметров ячейки для отдельных наборов рефлексов, пытаясь выявить наиболее приемлемые решения.

ПРИМЕР ПОИСКА СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ СЛОЯ НА ВОДЕ

Для демонстрации применения метода анализа слабо упорядоченных слоев рассмотрим процесс поиска возможной упаковки гидрофобных органических молекул в ленгмюровском слое. Поскольку данный метод не требует информации о составе и химических свойствах вещества, образующего молекулярный слой, не будем отвлекаться на описание конкретного вещества. Достаточно знать, что слой сформирован на водной субфазе органическими молекулами, пространственное строение которых в равновесном состоянии может быть представлено моделью параллелепипеда с размерами сторон в пределах $9 \leq a = b \leq 11 \text{ \AA}$ и существенно меньшей стороной c . Априори известно, что молекулы гидрофобны по периметру основания и имеют тенденцию к “слипанию” по плоскости основания с образованием прямых стопок наподобие кубиков.

Задавая двигающимися барьерами в ленгмюровской ванне определенное поверхностное давление, можно создать концентрацию молекул в слое, достаточную для их взаимодействия, приводящего к самоорганизации. На экспериментально полученной для такого слоя двумерной картине дифракции скользящего падения можно заметить в экваториальной области три слегка размытых дифракционных рефлекса (рис. 1).

На кривой $I(q_{xy})$, являющейся сечением двумерной картины дифракции, при $q_z = 0$ (рис. 2) присутствует широкий максимум, соответствующий усредненной дифракции между молекулами вещества субфазы (межмолекулярные расстояния для H_2O составляют $2\text{--}3 \text{ \AA}$). На этом размытом базовом пике наблюдаются три узких дифракционных пика с координатами $q_{xy}^{\text{exp}} = \{1.36\}, \{1.52\text{--}1.55\}, \{1.91\text{--}1.94\} \text{ \AA}^{-1}$ (табл. 1).

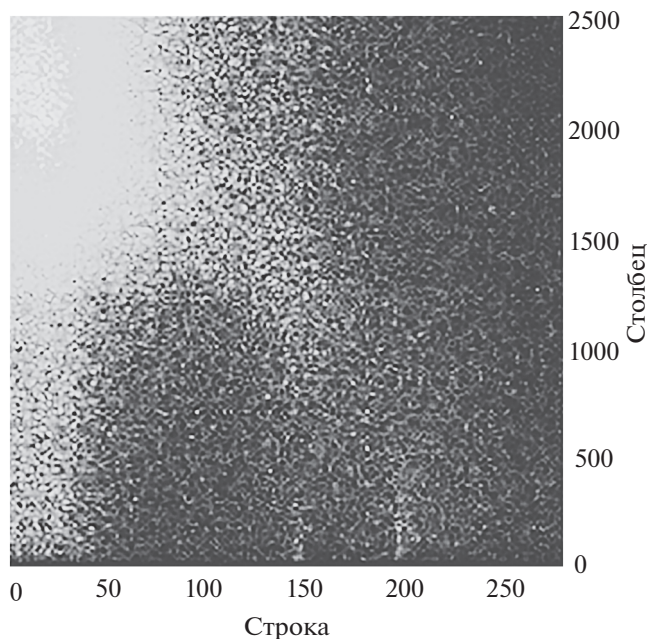


Рис. 1. Двумерная картина рентгеновской дифракции, полученная в геометрии скользящего падения рентгеновского луча на ленгмюровский слой, сформированный органическими молекулами на поверхности воды.

Наличие на кривой дифракционных пиков указывает на присутствие в слое структурированных агрегатов, в пределах которых молекулы образуют упорядоченные решетки. Пики выглядят асимметричными или, возможно, раздваивающимися. Основываясь на этих наблюдениях, можно предположить два варианта упаковки (табл. 1). В первом варианте все три пика соответствуют одной решетке. В этом случае наблюдаемые уширение и искажение пиков можно объяснить некоторой нестабильностью параметров решетки в разных островках. Возможно также, что

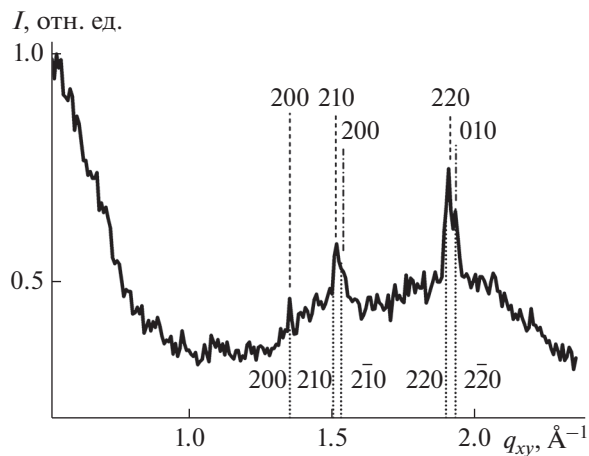


Рис. 2. График экваториального сечения двумерной картины дифракции. Вертикальными линиями отмечены координаты векторов рассеяния, соответствующие дифракционным отражениям, для элементарных ячеек, предложенных для описания структурной упаковки: упаковка I: ячейка-1 с параметрами $a = b = 9.25 \text{ \AA}$, $c \cong 3-5 \text{ \AA}$, $\gamma \cong 89^\circ$ (пунктирные линии); упаковка II, ячейки двух типов: ячейка-2a с параметрами $a = b = 9.25 \text{ \AA}$, $c \cong 3-5 \text{ \AA}$, $\gamma \cong 90^\circ$ (штриховые линии), ячейка-2б с параметрами $a = 9.25 \text{ \AA}$, $b = 3.69 \text{ \AA}$, $c = 9.25 \text{ \AA}$, $\gamma \cong 61.5^\circ$ (штрихпунктирные линии).

за счет поджатия слоя в молекулярной решетке возникают деформации, приводящие к расщеплению некоторых пиков. Второй вариант структурной упаковки предполагает, что наблюдаемые пики являются результатом наложения как минимум двух наборов близко расположенных пиков, соответствующих разным решеткам, одновременно присутствующим в слое.

Факт, что рефлексы наблюдаются только в экваториальной плоскости, указывает на то, что отражающими являются плоскости, нормальные к

Таблица 1. Параметры дифракционных отражений на экспериментальной кривой и индексы Миллера, соответствующие найденным вариантам упаковки молекул

Эксперимент	$q_{xy}^{exp}, \text{ \AA}^{-1}$	1.36	1.526–1.55	1.92–1.94
Упаковка I				
Ячейка-1: $a = 9.25 \text{ \AA}$, $b = 9.25 \text{ \AA}$, $\gamma = 89.0^\circ$	$q_{xy}^{calc}, \text{ \AA}^{-1}$	1.359	1.52–1.53	1.91–1.94
	hkl	020	210– $\bar{2}10$	220– $\bar{2}20$
Упаковка II				
Ячейка-2a: $a = 9.25 \text{ \AA}$, $b = 9.25 \text{ \AA}$, $\gamma = 90.0^\circ$	$q_{xy}^{calc}, \text{ \AA}^{-1}$	1.36	1.52	1.92
	hkl	020	210	220
Ячейка-2б: $a = 3.69 \text{ \AA}$, $b = 9.25 \text{ \AA}$, $\gamma = 61.5^\circ$	$q_{xy}^{calc}, \text{ \AA}^{-1}$	–	1.55	1.94
	hkl	–	020	010

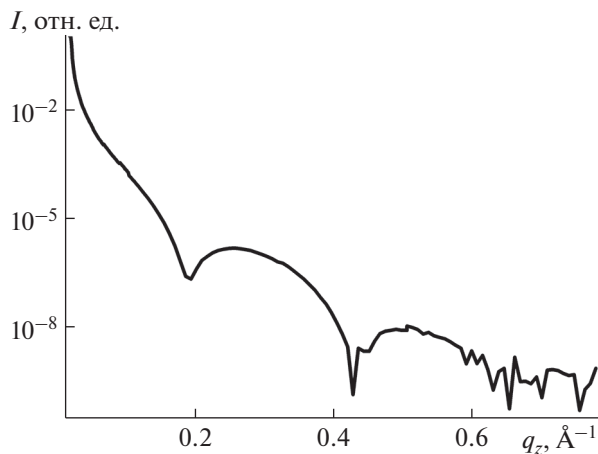


Рис. 3. Экспериментальная рефлектограмма анализируемого лэнгмюровского слоя на водной субфазе.

поверхности субфазы. Это означает, что молекулы в агрегатах образуют трехмерную решетку с осью c ячейки, нормальной к осям a и b ($\alpha = \beta = 0$), и позволяет исключить из рассмотрения ячейки, относящиеся к триклинной сингонии [10]. На основании сказанного достаточно ограничиться поиском параметров a , b и γ плоской двумерной сетки.

Поиск структурных параметров для предложенных моделей осуществлялся путем минимизации невязок между экспериментальными и расчетными координатами дифракционных рефлексов [12]. Процесс минимизации проводили по параметрам a , b в диапазоне значений 9–11 Å для обоих предложенных ранее вариантов упаковки. Для найденного набора параметров программа вычисляла индексы Миллера соответствующих основных рефлексов. Результаты расчета представлены в табл. 1.

В первом случае наилучшим вариантом оказалась слегка деформированная квадратная ячейка-1, лежащая в плоскости воды. Данная упаковка имеет псевдотетрагональную симметрию: из-за отклонения угла между сторонами основания в пределах всего 1° симметрия упаковки понижается с тетрагональной до моноклинной, в результате часть рефлексов гаснет, а некоторые раздваиваются (пунктирные линии на рис. 2). Во втором случае были подобраны упаковки двух типов, отвечающих двум наборам пиков (рис. 2, штриховые и штрихпунктирные линии соответственно). Причем, если для первого набора рефлексов найдена ячейка-2а с параметрами, близкими к параметрам ячейки-1, то при подгонке рефлексов второго набора была найдена ячейка-2б, образующая в основании косоугольную плоскую сетку. Такая сетка может быть образована молекулами, расположенными на ребре ячейки перпендику-

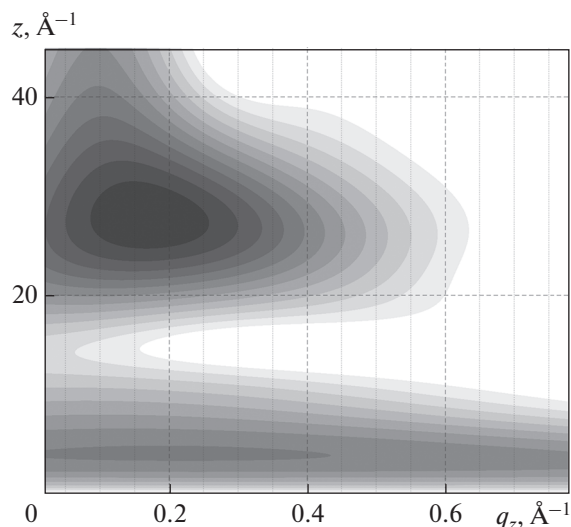


Рис. 4. График вейвлет-преобразования (вейвлет Morlet) для рефлектометрической кривой, представленной на рис. 3.

лярно поверхности воды, но сдвинутыми друг относительно друга так, что основание ячейки образует ромб с углом $\gamma = 61.5^\circ$ между сторонами.

Вопрос о возможности реального существования того или иного варианта упаковки уже требует привлечения дополнительных данных. Для этого были использованы данные рентгеновской рефлектометрии того же слоя. Экспериментальная рефлектометрическая кривая исследуемого слоя приведена на рис. 3. Для задачи выбора структурной упаковки в слое не потребовалось заниматься поиском профиля электронной плотности в поперечном сечении пленки, поскольку оказалось достаточно провести вейвлет-преобразование кривой рентгеновской рефлектометрии [13]. Анализируя вейвлетограмму рефлектометрической кривой (рис. 4), наблюдаем пик, соответствующий общей толщине слоя, и более слабый продольный рефлекс, указывающий на периодичность порядка 3–5 Å по нормали к поверхности слоя. Это означает, что если молекулы образуют агрегаты с параметрами ячеек a и b в плоскости слоя, то сторона c ячейки ориентирована по нормали к слою и имеет размер в пределах 3–5 Å.

Сравнивая этот результат с двумя найденными ранее вариантами ячеек (ячейка-1: $a = b = 9.25 \text{ \AA}$, $c < a$), ячейка-2: $a = 9.25 \text{ \AA}$, $b = 3.69 \text{ \AA}$, $c = 9.25 \text{ \AA}$), понимаем, что в случае ячейки второго типа на вейвлетограмме должна была бы наблюдаться периодичность порядка 9–10 Å, что не соответствует параметру, выявленному на экспериментальной кривой. В то же время параметры ячейки-1 удовлетворяют экспериментальным данным, по-

лученным как методом дифракции скользящего падения, так и рентгеновской рефлектометрии, и тем самым подтверждают адекватность полученного решения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, совместный анализ данных, полученных методами дифракции скользящего падения и рентгеновской рефлектометрии, позволяет определить ожидаемые параметры структурной организации молекулярных агрегатов в исследуемом слое даже в случаях, когда исследуемое вещество заранее неизвестно. Однако для окончательного подтверждения адекватности полученного решения потребуются сведения о химическом составе анализируемого молекулярного слоя и проверка реализуемости предложенной структурной упаковки для данного вещества.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Китайгородский А.И.* Рентгеноструктурный анализ. М.—Л.: Гостехиздат, 1950. 651 с.
2. *Daillant J., Gibaud A.* X-Ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications. Lect. Notes Phys. 770. Springer, 2009. 364 p.
3. *Als-Nielsen J., Jacquemain D., Kjaer K., Leveiller F., Lahav M., Leiserowitz L.* // Phys. Rep. 1994. V. 246. P. 251.
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(94\)90046-9](https://doi.org/10.1016/0370-1573(94)90046-9)
4. *Berkholz M.* Thin Film Analysis by X-Ray Scattering. Wiley-VCH, 2006. 356 p.
5. *Holy V., Pietsch U., Baumbach T.* High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers. Series: Springer Tracts in Modern Physics. Springer, 1999. V. 149. 258 p.
6. *Roberts G.G.* Langmuir–Blodgett Films. Springer, 1990. 425 p.
7. *Блинов Л.М.* // Успехи физических наук. 1988. Т. 155. С. 443.
<https://doi.org/10.3367/UFN.198807c.0443>
8. *Parratt L.G.* // Phys. Rev. 1954. V. 95. P. 359.
9. *Астафьев С.Б., Шедрин Б.М., Янусова Л.Г.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 773.
<https://doi.org/10.1134/S002347611805003X>
10. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. М.: Высшая школа, 1984. 376 с.
11. *Астафьев С.Б., Шедрин Б.М., Янусова Л.Г.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. С. 141.
<https://doi.org/10.1134/S1063774511040031>
12. *Astaf'ev S.B., Shchedrin B.M., Yanusova L.G.* // Comput. Math. Model. 2014. V. 25. P. 500.
<https://doi.org/10.1007/s10598-014-9244-z>
13. *Mallat S.* A Wavelet Tour of Signal Processing. Academic Press, 2008. 851 p.

Analysis of Structural Features of Weakly Ordered Layers According to X-Ray Reflectometry and Grazing Incidence X-Ray Diffraction

S. B. Astaf'ev^{1,*}, L. G. Yanusova¹

¹*Shubnikov Institute of Crystallography FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, 119333 Russia*

*e-mail: bard@crys.ras.ru

A method is proposed for determining the structural parameters of the molecular Langmuir layer from X-ray reflectometry and grazing incidence X-ray diffraction. These techniques complement each other, since one technique is used to measure the scattering in the plane of the layer, and the second in its cross section. A method is implemented to search for lattice parameters in poorly ordered layers by minimizing the residuals between the experimental and calculated positions of the peaks on the grazing incidence diffraction curves and comparing the results of the two measurement techniques. It is assumed that it is possible to check both the correspondence of all reflections to one structure at the same time, as well as to assign individual reflections to different packaging options and then select the most adequate solutions. An example of using the method to indicate peaks on the grazing incidence diffraction intensity curve and to determine the parameters of structures formed in such a Langmuir layer is given.

Keywords: grazing incidence X-ray diffraction, X-ray reflectometry, uninformative diffractograms, interplanar distances, cell parameters, Miller indices, Langmuir films, poorly ordered layers, wavelet analysis, computer simulation.