

УДК: 539.23, 539.266

Нуждин А. Д.<sup>1</sup>, Волков Ю. О.<sup>1</sup>, Рощин Б. С.<sup>1</sup>, Асадчиков В. Е.<sup>1</sup>, Тихонов А. М.<sup>2</sup>

**ПРИКЛАДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ  
МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ  
В ИССЛЕДОВАНИИ ЧАСТИЧНО УПОРЯДОЧЕННЫХ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЁНОК НА ЖИДКОФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА**

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»  
РАН 119333, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, 119334, Москва, Россия

Предоставлен краткий обзор проведенных исследований многослойных структур фосфолипидов на поверхности гидрозоля и границ раздела жидкость-жидкость методом рентгеновской рефлектометрии. Сопоставлены достоинства и недостатки применения для этих целей лабораторных и синхротронных источников. Показано, что в ряде экспериментов эти методы позволяют получить результаты на лабораторном источнике, качественно сопоставимые с измерениями на синхротронных источниках. Описана проблема применения лабораторных источников для исследований структуры границ раздела жидкость-жидкость.

Метод рентгеновской рефлектометрии хорошо зарекомендовал себя в области исследований границ раздела и наноразмерных тонких пленок и стал незаменимым инструментом при их комплексном изучении в жидкой среде, о чем говорит значительное увеличение количества публикаций в данном направлении за последние годы. Метод основан на анализе угловой зависимости зеркального отражения рентгеновского излучения от исследуемой структуры и позволяет определить пропорциональное плотности распределение действительной части диэлектрической проницаемости по глубине образца с разрешением на уровне до 1 Å. Общее описание метода можно найти в работе [1]. Применительно к частично упорядоченным пленочным структурам для интерпретации результатов перспективно использование модельно-независимого подхода, не требующего априорных предположений о структуре исследуемого объекта [2].

Одним из наиболее значимых применений рентгеновской рефлектометрии в изучении жидкофазных интерфейсов стало исследование пленок фосфолипидов, представляющих интерес в первую очередь в биофизике, в качестве простейших моделей клеточных мембран, а также в физике конденсированного состояния в рамках изучения границ раздела и фазовых переходов, что обусловлено возможностями их применения в современной органической химии и нанотехнологии. Существует несколько подходов к получению фосфолипидных пленок, наиболее распространенным является их формирование на подготовленных подложках методом Ленгмюра-Блоджетт, накладывающим ряд ограничений на структуру и состав формируемой пленки [3]. Использование в качестве подложек кремнезёмных гидрозолей открыло новые возможности – их поверхность обладает специфическими граничными условиями, приводящими к упорядочиванию фосфолипидов с образованием мульти- и бислоев [4]. С помощью рентгеновской рефлектометрии для такой системы прослежен процесс упорядочения мультислоя из бислоев фосфолипида DSPC на кремнезёмной подложке [5], и уточнены параметры структуры пленок фосфолипидов DPPC и DSPC [6]. Другой интересной возможностью стало изучение температурных фазовых переходов фосфолипидов. Для этих целей была разработана и сконструирована специальная термостатная камера [7]. С её использованием было исследовано изменение структуры упорядоченных многослойных ламеллярных плёнок фосфолипидов DSPC и DMPS, сформированных на поверхности коллоидного раствора кремнезёма, в ходе термотропного фазового перехода плавления [8].

Проведение измерений на жидкости накладывает ряд требований к оборудованию и параметрам зондирующего излучения, одно из которых — неподвижность поверхности образца с одновременным независимым перемещением зондирующего пучка и детектора вокруг нее, что существенно усложняет конструкцию оптической системы. Для данного типа экспериментов использование синхротронных источников влечет как преимущества, так и недо-

статки. Прежде всего, высокая яркость позволяет получать кривые отражения с большим порядком падения интенсивности, что имеет важное значение для дальнейшего восстановления структурных данных. Также за счет яркости синхротронный источник имеет большую производительность, требуется меньше времени для измерения, что позволяет изучать динамику быстрых процессов. К недостаткам можно отнести радиационное повреждение исследуемой структуры вследствие высокой лучевой нагрузки, и что также существенно, меньшую доступность по сравнению с лабораторными источниками. В то же время тип конструкции лабораторного рентгеновского дифрактометра [9], применительно к измерению жидкофазных поверхностей, по ряду параметров качественно сопоставим с синхротронными станциями II и III поколений. В некоторых случаях данные, независимо полученные на синхротроне и лабораторном источнике, систематизировались, проверялись на воспроизводимость, и при сопоставлении [10] показывали хорошее взаимное соответствие (рисунок 1).

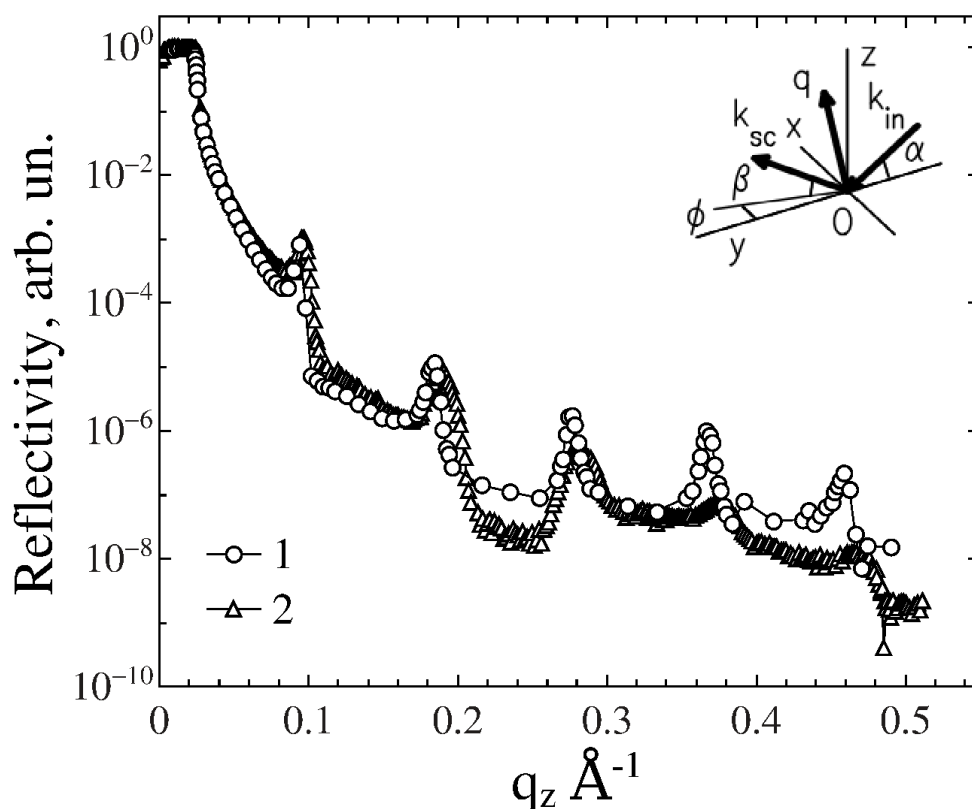


Рисунок 1 – Угловые зависимости коэффициента отражения  $R(q_z)$  от липидного мультислоя, измеренные на лабораторном дифрактометре ДРШ, ФНИЦ КиФ РАН (1) и синхротронной станции ID31, ESRF (2). Врезка: схема отражения и рассеяния рентгеновского пучка от поверхности.

Применение лабораторных источников могло бы ускорить прогресс в области исследований жидкофазных плёнок и границ раздела. Тем более что, в настоящий момент использование синхротронных источников и проведение там экспериментов затруднительно. В частности, это касается и экспериментов по изучению границ раздела жидкость — жидкость. Примеры представлены, например, в работах [11-12], где изучалась динамика упорядочения длинноцепочечных спиртов на границах раздела углеводород-вода. В работе [13] применительно к исследованию структуры адсорбционной пленки октадеканамида на планарной межфазной границе толуол-вода была хорошо обозначена проблема использования лабораторных источников — их малая яркость. Основной причиной этого является недостаточный сигнал, обусловленный сильным поглощением в объёме среды, что приводит к значительной неоднозначности при восстановлении распределений диэлектрической проницаемости. Однако увеличение жесткости излучения приводит к уменьшению яркости, и единственным путем к решению данной проблемы является разработка и производство компактных источников с более высокой яркостью и энергией.

#### Секция 4. Прикладные проблемы физики конденсированного состояния

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части проведения рентгеновских рефлектометрических исследований.

#### Список литературы

1. Tolan M. X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films. // Berlin: Springer-Verlag, 1999. — Vol. 148 of Springer Tracts in Modern Physics. — 197 p.
2. I.V. Kozhevnikov. Physical analysis of the inverse problem of X-ray reflectometry // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2003. – Vol. 508. – P. 519–541.
3. Luke A. Clifton, Richard A. Campbell, Federica Sebastiani, José Campos-Terán, Juan F. Gonzalez-Martinez, Sebastian Björklund, Javier Sotres, Marité Cárdenas. Design and use of model membranes to study biomolecular interactions using complementary surface-sensitive techniques // Advances in Colloid and Interface Science – 2020 – V. 277 – P. 102118.
4. Тихонов А.М. Мультислой фосфолипидных мембран на гидрозольной подложке. // Письма в ЖЭТФ — 2010 – Т. 92 – С. 394.
5. Тихонов А.М., Асадчиков В.Е., Волков Ю.О., Роцин Б.С., Монахов И.С., Смирнов И.С. Кинетика формирования фосфолипидного мультислоя на поверхности кремнезоля // Письма в ЖЭТФ – 2016 – Т. 104, вып. 12 – С. 880-887.
6. Тихонов А.М. Незеркальное рентгеновское рассеяние на планарном фосфолипидном мультислое // ЖЭТФ – 2020 – Т. 158, вып. 5 (11) – С. 821-831.
7. Тихонов А.М., Асадчиков В. Е., Волков Ю.О., Нуждин А.Д., Роцин Б.С. Термостатная камера для рентгеновских исследований тонкопленочных структур на жидких подложках // Приборы и техника эксперимента – 2021 – № 1 – С. 146-150.
8. Волков Ю.О., Асадчиков В.Е., Роцин Б.С., Нуждин А.Д., Тихонов А.М. Динамика структуры ламеллярных мультислоёв фосфолипидов на жидкости по данным синхротронной рентгеновской рефлектометрии // Успехи в химии и химической технологии – 2022 – Т. XXXVI. № 7 – С. 28-30.
9. Krivonosov Yu.S., Mamich V.F., Moseiko L.A., Moseiko N.I., Mchedlishvili B.V., Savel'ev S.V., Senin R.A., Smykov L.P., Tudosi G.A., Fateev V.D., Chernenko S.P., Cheremukhina G.A., Cheremukhin E.A., Chulichkov A.I., Shilin Yu.N., Shishkov V.A. An X-ray Diffractometer with a Mobile Emitter–Detector System // Instruments and Experimental Techniques – 2005 – V. 48 (3) – P. 364-372.
10. Асадчиков В.Е., Волков Ю.О., Нуждин А.Д., Роцин Б.С., Тихонов А.М. Перспективы рентгеновской рефлектометрии с использованием лабораторных источников для анализа структуры тонких плёнок на поверхности многокомпонентных жидкостей // РЭНСИТ – 2020 – Т. 12, № 1 – С. 145-152.
11. Aleksey M. Tikhonov and Mark L. Schlossman. Vaporization and layering of alkanols at the oil/water interface // J. Phys.: Condens. Matter – 2007 – V. 19 – P. 375101.
12. Тихонов А. М. Термотропный фазовый переход в адсорбционной пленке триаконолановой кислоты на границе н-гексан – вода // Письма в ЖЭТФ – 2017 – Т. 105, вып. 12 – С. 737-743.
13. Тихонов А.М., Волков Ю.О. Рентгеновская рефлектометрия адсорбционной пленки октадеканамида на границе толуол–вода// ЖЭТФ – 2019 – Т. 156, вып. 3 (9) – С. 440-448.