DOI: 10.17725/rensit.2020.12.145

Перспективы рентгеновской рефлектометрии с использованием лабораторных источников для анализа структуры тонких плёнок на поверхности многокомпонентных жидкостей

[1]Асадчиков В.Е., [1]Волков Ю.О., [1]Нуждин А.Д., [1]Рощин Б.С., [2,3]Тихонов А.М.

[1]ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, http://crys.ras.ru/
Москва 119333, Российская Федерация
[2]Институт физики твёрдого тела РАН, http://issp.ac.ru/
г. Черноголовка, Московская область 142432, Российская Федерация
[3]Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, http://kapitza.ras.ru/
Москва 119334, Российская Федерация

E-mail: asad@crys.ras.ru, neko.crys@gmail.com, nuzhdin.a@crys.ras.ru, ross@crys.ras.ru, tikhonov@kapitza.ras.ru
Поступила 23.01.2020, рецензирована 30.01.2020, принята 04.02.2020

Аннотация. **В статье представлен обзор проведённых авторами систематических исследований структуры макроскопических тонких плёнок на границе раздела воздух-жидкость (вода, раствор обогащённый щёлочью и кремнезёмный гидрозоль). Общей особенностью рассмотренных работ является применение безмодельного подхода к анализу данных рентгеновской рефлектометрии, не требующего априорных предположений о структуре исследуемого объекта. Показано, что экспериментальные результаты, полученные на лабораторном источнике, в ряде случаев качественно не уступают результатам измерений, проведённых на источниках синхротронного излучения. Продемонстрирована воспроизводимость эффекта спонтанного упорядочения в плёнках амфифильных органических молекул (фосфолипидов) на поверхности коллоидного раствора наночастиц кремния. Также обсуждается возможность влияния на кинетику формирования плёнки фосфолипида in situ посредством обогащения жидкой подложки ионами щелочных металлов.**

Ключевые слова: **рентгеновская рефлектометрия, фосфолипиды, ленгмюровские пленки**

УДК 538.975, 539.266

Благодарности. Авторы выражают благодарность Ю.А. Ермакову и А.М. Нестеренко за участие и помощь в работе. Исследования были выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

Для цитирования: Асадчиков В.Е., Волков Ю.О., Нуждин А.Д., Рощин Б.С., Тихонов А.М. Перспективы рентгеновской рефлектометрии с использованием лабораторных источников для анализа структуры тонких плёнок на поверхности многокомпонентных жидкостей. *РЭНСИТ,* 2020, 12(1):145-152; DOI: 10.17725/rensit.2020.12.145.

Perspectives for X-ray reflectometry with laboratory sources applied to the analysis of thin films at the surface of multicomponent liquids

Viktor E. Asadchikov, Yuri O. Volkov, Alexander D. Nuzhdin, Boris S. Roshchin

Federal Research Center "Crystallography and Photonics" of RAS, http://crys.ras.ru/
Moscow 119333, Russian Federation

E-mail: asad@crys.ras.ru, neko.crys@gmail.com, nuzhdin.a@crys.ras.ru, ross@crys.ras.ru

Alexey M. Tikhonov

Kapitza Institute for Physical Problems of RAS, http://kapitza.ras.ru/
Moscow 119334, Russian Federation

E-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru
Received January 23, 2020; reviewed January 30, 2020; accepted February 04, 2020

Abstract. **The authors present a review of the systematic studies of the structure of macroscopically planar thin films at the air-liquid interface (water, alkali solution and silica hydrosol). A common feature of the considered works is the application of a model-independent approach to the analysis of X-ray reflectometry data, which does not require a priori assumptions about the structure of the object under study. It is shown that the experimental results obtained with the laboratory source in some cases are qualitatively on par with the results of those obtained with the use of synchrotron radiation source. The reproducibility of the effect of spontaneous ordering in films of amphiphilic organic molecules (phospholipids) at the surface of the colloidal solution of silica nanoparticles is demonstrated. The possibility of influencing the kinetics of the in situ formation of a phospholipid film by enriching the liquid substrate with alkali metal ions is also discussed.**

Keywords: **X-ray reflectometry, phospholipids, Langmuir films**
PACS 61.10.Kw

Acknowledgements: The authors are grateful to Yu.A. Ermakov and A.M. Nesterenko for fruitful discussions, useful comments, and help with the experiments. The work has been supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the State assignment of FSRC "Crystallography and Photonics" RAS and IPP RAS.

For citation: Viktor E. Asadchikov, Yuri O. Volkov, Alexander D. Nuzhdin, Boris S. Roshchin, Alexey M. Tikhonov. Perspectives for X-ray reflectometry with laboratory sources applied to the analysis of thin films at the surface of multicomponent liquids. *RENSIT,* 2020, 12(1):145-152; DOI: 10.17725/rensit.2020.12.145.

Содержание

1. **Введение (146)**
2. **Постановка эксперимента и обработка данных (147)**
3. **Структурные эффекты на поверхности кремнезоля (148)**
4. **Мультислои фосфолипидов на поверхности жидкости (149)**
5. **Заключение (151)**

Литература (151)

1. ВВЕДЕНИЕ

Фосфолипиды на водной поверхности могут образовывать планарную плёночную систему — монослой Ленгмюра — которая представляет собой простейшую модель клеточной мембраны для биофизических исследований [1]. Основным методом для изучения структуры таких систем традиционно являются рефлектометрия и рассеяние рентгеновского излучения в условиях скользящего падения, ввиду своего неразрушающего характера и высокой чувствительности к поверхностным эффектам. В литературе исследованиям ленгмюровских монослоёв липидов на поверхности воды рентгеновскими методами посвящено значительное число публикаций, начиная с классических работ [2, 3]; более подробный обзор темы можно найти, например, в [4].

Однако исследования таких образцов ограничены рядом особенностей. Прежде всего, контраст — соотношение плотностей липидной мезофазы и водной подложки — в рентгеновских экспериментах находится в пределах 0.95-1.05 [5], что приводит к необходимости высокой интенсивности зондирующего пучка и низкой экспериментальной погрешности сигнала. Как следствие, эксперименты по рефлектометрии и рассеянию от ленгмюровских систем проводятся на специализируемых синхротронных станциях. Далее, необходимость горизонтального расположения исследуемого объекта накладывает ограничения на конструкцию оптического тракта рентгеновской станции. В то же время малая область засветки образца синхротронным пучком в сочетании с высокой интенсивностью излучения вызывает деградацию исследуемой плёнки за время, сопоставимое со временем единичного измерения [6].

Особую проблему представляет приготовление образцов более сложных липидных структур, в частности бислоёв и мультислоёв. Характерный радиус спонтанной

кривизны липидного бислоя в водном окружении составляет порядка 50 мкм, что приводит к формированию макроскопических трёхмерных агрегатов (липосом и везикул). Вследствие этого, работы по структурному анализу многослойных липидных мембран ограничены образцами везикулярных ламелл на твёрдых подложках [7, 8]. В то же время ранее сообщалось о возможности формирования упорядоченных липидных плёнок на сильно поляризованной поверхности водных растворов макроэлектролитов [9].

В настоящей работе представлен обзор проведённых авторами систематических исследований макроскопических липидных плёнок на подложках кремнезёмных гидрозолей методом рентгеновской рефлектометрии. Ключевой особенностью данных работ является проведение экспериментальных измерений рефлектометрии на лабораторном рентгеновском дифрактометре с подвижной системой излучатель-детектор и горизонтальным расположением образца [10]. Возможность взаимно независимого перемещения источника и детектора при неподвижном образце позволила значительно упростить конструкцию оптической системы. Вторая существенная особенность заключается в применении авторами модельно-независимого подхода к обработке и анализу данных рентгеновской рефлектометрии и рассеяния [11, 12].

2. ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Жидкие подложки приготавливались во фторопластовой тарелке диаметром 100 мм, установленной в герметизируемой ячейке с рентгенопрозрачными окнами, в соответствии с методикой, описанной в [9]. Фиксированный объём раствора фосфолипида в хлороформе (~ 50 ммоль/л) наносился на поверхность подложки методом капли при помощи калиброванного шприца Hamilton. Необходимый объём раствора (~ 10 мкл) был рассчитан, чтобы при полном растекании по поверхности количество вещества в плёнке было достаточным для образования не более 10 монослоёв липида. Изменение поверхностного натяжения γ с 74 мН/м до ~ 50 мН/м, сопровождающее процесс растекания капли, регистрировалось методом Вильгельми (NIMA PS-2). После приготовления каждый образец выдерживался при комнатной температуре (T = 295 K) в течение не менее часа для приведения в термодинамическое равновесие.

Конструкция лабораторного дифрактометра широкого назначения с подвижной системой излучатель-детектор (ДРШ) подробно описана в публикации [10]. В качестве источника излучения была использована широкофокусная (12×2 мм) рентгеновская трубка с медным анодом. Подготовка зондирующего излучения осуществлялась кристаллом-монохроматором однократного отражения Si(111), настроенным на $K_{\alpha 1}$-линию меди (энергия фотонов E ≈ 8048 эВ, длина волны λ = 1.5405 ± 0.0001 Å), и вакуумированной трёхщелевой системы коллимации, что позволило достичь линейной ширины пучка (распределения интенсивности в плоскости зеркального отражения) d ≈ 0.55 мм при интегральной интенсивности $3 \cdot 10^6$ имп/с. Для регистрации сигнала был использован сцинтилляционный детектор Radicon SCSD-4 (уровень шума 0.1 имп/с). Таким образом, диапазон измерений по падению интенсивности сигнала R_{max}/R_{min} составлял 7-8 порядков, что сопоставимо с измерениями на синхротронных источниках II поколения. На **рис. 1** представлен пример экспериментальных угловых зависимостей коэффициента зеркального отражения $R(q_z)$, полученных на дифрактометре ДРШ (рис. 1, кривая1) и синхротронной станции ID31 Европейского источника синхротронного излучения ESRF, Гренобль, Франция (E = 71069 эВ) (рис. 1, кривая 2). Более подробно методика проведения измерений и обработки полученных данных изложена, например, в [13].

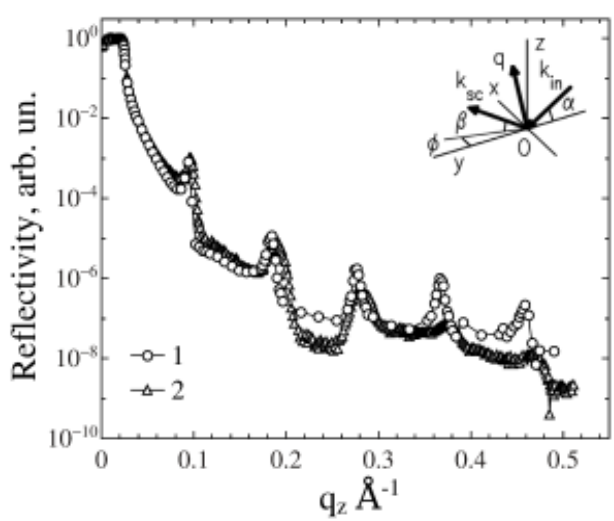

Рис. 1. *Кривые отражения $R(q_z)$, измеренные на дифрактометре ДРШ (1) и синхротронной станции ID31 (2). Данные приведены из работ* [21,22]. *Вставка: геометрия рассеяния рентгеновского излучения поверхностью.*

Кинематику рассеяния рентгеновского излучения от макроскопически плоской горизонтальной поверхности в скользящем падении удобно описать в системе координат, в которой центр области засветки соответствует началу *O*, плоскость *xy* совпадает с границей раздела воздух-образец, а ось *Oz* направлена по нормали к поверхности (см. вставку на рис. 1). Здесь $\mathbf{k}_{in}$ и $\mathbf{k}_{sc}$ – волновые вектора падающего и рассеянного в направлении точки наблюдении лучей, α и β – углы скольжения и рассеяния ($\alpha, \beta << 1$), ϕ – угол азимутального отклонения рассеянного луча. В условиях зеркального отражения ($\alpha = \beta$ и $\phi = 0$) вектор рассеяния имеет единственную компоненту $q_z = |\mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{sc}| = (4\pi/\lambda)\sin\alpha$. Угловая зависимость коэффициента зеркального отражения от поверхности, в свою очередь, имеет вид $R(q_z) = R_{F(q_z)} |\Phi(q_z)|^2$ – отражение от идеальной границы раздела воздух-вещество, а $\Phi(q) = \frac{1}{\rho_w}\int_{-\infty}^{+\infty}\left\langle\frac{d\rho(z)}{dz}\right\rangle \exp(iqz)dz$ – структурный фактор распределения электронной концентрации ρ по глубине вдоль оси *Oz*, усреднённой по области засветки.

Для анализа экспериментальных кривых зеркального отражения $R(q_z)$ и реконструкции по ним распределения электронной концентрации $\rho(z)$ мы применяли модельно-независимый подход, разработанный в [11] и основанный на экстраполяции асимптотической компоненты коэффициента отражения *R* в область больших углов ($q_z > q_{max}$). В отличие от классических подходов, основанных на оптимизации параметров теоретической модели искомого объекта, модельно-независимый подход не требует никаких априорных предположений об исследуемой структуре и позволяет рассчитать непосредственно распределение диэлектрической проницаемости ε(z) (и, соответственно, объёмной электронной концентрации $\rho(z) = \pi(1 - \varepsilon(z))/(r_o\lambda^2)$, где r_o — классический радиус электрона) по глубине в направлении, нормальном к плоскости границы раздела. Особенности подхода, проблема единственности решения обратной задачи рефлектометрии и расчётный алгоритм подробно изложены в [12].

3. СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗОЛЯ

Строение переходного слоя на поверхности кремнезёмного гидрозоля – коллоидного раствора наночастиц SiO_2 в воде, стабилизированного щёлочью (NaOH) – ранее было исследовано одним из авторов в [14, 15], но в рамках аналитической модели. Граница раздела воздух-кремнезоль в такой системе сильно поляризована в направлении, нормальном к поверхности, вследствие разницы в потенциалах сил "электрического изображения" для макроионов-наночастиц, несущих большой заряд (~10^3 электронов), и щелочных ионов Na^+. Это приводит к различным положениям плоскостей наименьшего сближения с поверхностью для ионов и наночастиц.

В публикации [16] мы рассмотрели структуру приповерхностного расслоения для коллоидных растворов Ludox SM-30 (30% SiO_2 и 0.2% Na^+ по массе) и TM-50 (50% SiO_2 и 0.3% Na^+ по массе), а также эффект перестройки структуры при нанесении на поверхность модельного липида 1,2-дистеароил-sn-глицеро-3-фосфохолина (DSPC). Отметим, что характерный диаметр частиц оксида кремния, предварительно рассчитанный по данным малоуглового рассеяния, составил ~ 12 нм для раствора SM-30 и ~ 27 нм для раствора TM-50. Пример кривой отражения рентгеновского излучения $R(q_z)$, измеренной от раствора SM-30, приведён на **рис. 2***a* (кружки — экспериментальные точки, сплошная линия иллюстрирует точность реконструкции). Расчётное модельно-независимое распределение электронной концентрации $\rho(z)$, нормированное на объёмную электронную концентрацию для деионизированной воды $\rho_w = 0.333 Å^{-3}$, (сплошная линия на рис. 2*b*), хорошо согласуется с аналитической моделью из работы [14]: в структуре присутствует слой "подвешенных ионов" Na^+ на поверхности, обеднённый слой воды и "ионная стенка" наночастиц SiO_2 (пунктирные линии на рис. 2*b*).

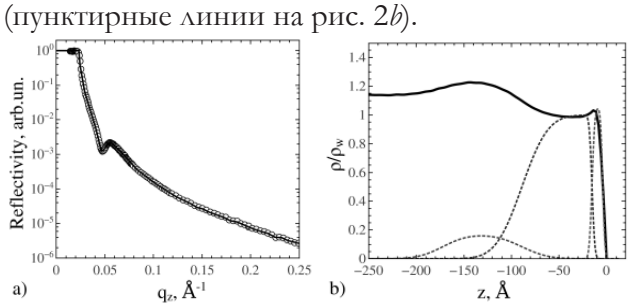

Рис. 2. *(a) Кривая отражения $R(q_z)$ от поверхности кремнезоля SM-30. (b) Нормированный профиль $\rho(z)/\rho_w$ (сплошная линия) и декомпозиция модели (пунктир). Данные приведены из работы* [16].

Отметим, что существенное влияние на динамику поверхностных процессов может оказывать шероховатость границы раздела. В работе [17] мы провели комплексное исследование структуры поверхности кремнезоля ТМ-50 с учётом поверхностной шероховатости методом диффузного рассеяния. Было установлено, что функция статистического распределения шероховатостей *C(ν)* (т. н. спектральная плотность мощности высоты рельефа [18]), рассчитанная из углового распределения рассеянного излучения, существенно отличается от теоретических предсказаний теории капиллярных волн, широко используемой в литературе [19] (**рис. 3**). Мы предполагаем, что этот эффект обусловлен влиянием вязкости коллоидного раствора в приповерхностной области. Данное предположение более подробно обсуждается в [20], где нами были проведены наблюдения эффекта шепчущей галереи на воде и кремнезолях, а также проанализирована динамика эффективности переноса интенсивности вдоль мениска жидкости в зависимости от шероховатости поверхности.

4. МУЛЬТИСЛОИ ФОСФОЛИПИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

Кинетика спонтанного упорядочения мультислоёв фосфолипида на поверхности кремнезоля рассмотрена нами в работах [21,22]. В качестве модельных липидов были использованы 1,2-дистеароил-sn-глицеро-3-фосфохолин (DSPC) и 1-стеароил-2-олеоил-sn-глицеро-3-фосфохолин (SOPC), наносимые на поверхность золей FM-16 (16% SiO_2 и 0.2% Na^+ по массе, характерный диаметр наночастиц 5 нм) и SM-30. Отметим, что липиды DSPC и SOPC имеют различные температуры фазового перехода T_c, связанного с плавлением углеводородных цепей (chain-melting transition) [1]: при комнатной температуре (295 K) DSPC находится в фазе геля, а SOPC — в жидкой фазе. При выдержке плёнки DSPC в термодинамическом равновесии в течение порядка 24 часов на угловой зависимости коэффициента отражения (кривая 1 на **рис. 4***a*) возникает регулярный набор дифракционных пиков с периодом $\Delta q_z = 2\pi/d$, где значение характерной толщины структурного элемента мультислоя d соответствует толщине липидного бислоя DSPC в кристаллической фазе $L \approx 68$ Å, известной в литературе.

Согласно реконструированному профилю электронной концентрации $\rho(z)$, нормированному на электронную концентрацию деионизированной воды $\rho_w = 0.333$Å^{-3} (рис. 4*b*), общая толщина структуры хорошо согласуется с дебаевской длиной экранирования в объёме кремнезоля $\Lambda_D \sim 500$ Å. В то же время электронная

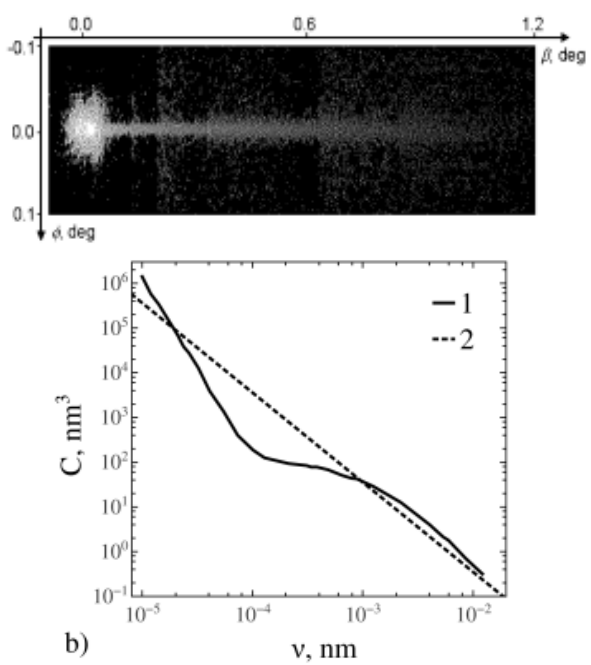

Рис. 3. *(a) Двумерное распределение диффузного рассеяния от поверхности кремнезоля ТМ-50. (b) Расчётная функция C(ν)* (1) *и теоретическая оценка в рамках модели капиллярных шероховатостей* $C_{cap}(\nu)$ (2). *Данные приведены из работы* [17].

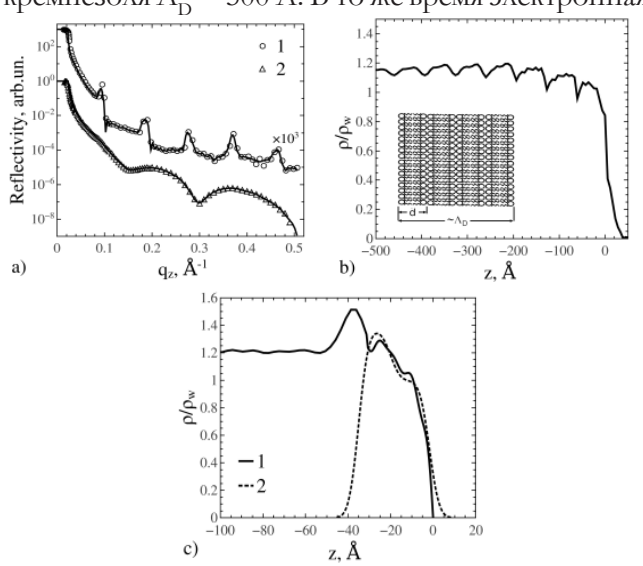

Рис. 4.*(a)Кривые отражения R(q*$_z$*) для плёнки DSPC на поверхности чистого кремнезоля SM-30 (1) и обогащённого NaOH (2). (b) Нормированный профиль* $\rho(z)/\rho_w$ *для плёнки DSPC на чистом кремнезоле SM-30. Вставка: структура липидного мультислоя. (c) Нормированный профиль* $\rho(z)/\rho_w$ *для плёнки DSPC на кремнезоле, обогащённом NaOH (1), и теоретический профиль для ленгмюровского монослоя DSPC (2). Данные приведены из работ* [21,22].

концентрация в каждом из периодических слоёв превосходит теоретическое значение для распределения плотности вдоль молекулы липида. Ранее рядом авторов по результатам молекулярно-динамического моделирования предполагалось, что дополнительный потенциал в липидной мембране может возникать за счёт проникновения в неё ионов Na^+ из объёма подложки [23]. Предполагая, что молекулы DSPC в бислоях находятся в трёхмерной кристаллической фазе с наиболее плотной упаковкой, соответствующей удельной площади на молекулу A = 41.6 Å^2, расчётное значение избыточной электронной концентрации в мультислое соответствует ~9 ионам Na^+ на каждую молекулу липида. Однако, исходя из времени формирования упорядоченной структуры в плёнке, оценка удельного сопротивления мультислоя на единицу площади на 4-5 порядков меньше значений, известных в литературе из измерений ионной проводимости липидных плёнок на воде и твёрдых подложках. В [22] мы предполагаем, что более эффективный перенос ионов из объёма кремнезоля в мультислой обусловлен электропорацией липидной плёнки под воздействием электрического поля на поверхности золя, существенно превышающего теоретические предельные значения для её электрической устойчивости.

Также в работе [21] рассмотрено влияние состава кремнезольной подложки на структуру и свойства формирующейся липидной мембраны. В частности, обогащение подложки SM-30 щелочными ионами (до 1.3% NaOH по массе) перед нанесением на неё липидной плёнки приводит к исчезновению дифракционных пиков на кривой зеркального отражения $R(q_z)$ (кривая 2 на рис. 4a), что соответствует коллапсу липидной структуры до состояния монослоя и конденсации на ней наночастиц из объёма (профиль 1 на рис. 4c). Избыток липида на поверхности при этом формирует макроскопические объёмные агрегаты, находящиеся в равновесии с липидной плёнкой и конденсируемые на границах мениска. Сокращение толщины липидного слоя также согласуется с расчётным уменьшением дебаевской длины экранирования Λ_D (до ~ 100 Å) в обогащённом щёлочью растворе. Оценочное значение удельной площади на молекулу липида A, рассчитанное из интегральной электронной плотности, составляет 45±2 Å^2, что соответствует значению для ленгмюровских монослоёв, находящихся в двумерной жидкокристаллической фазе [9,24]. Таким образом, в [21] была показана возможность управления толщиной и фазовым состоянием липидной плёнки посредством изменения концентрации щелочных ионов в жидкой подложке.

Следует отметить, что плёнки насыщенных фосфолипидов проявляют фазовый переход первого рода между состояниями "расширенной жидкости" (*liquid expanded* — LE) и "двумерного жидкого кристалла" (*liquid condensed* — LC) при изменении поверхностных условий, в частности, латерального давления [24]. Вследствие этого для корректной интерпретации структуры моно- и бислоёв необходимо привлекать различные методы исследования, в том числе предоставляющие качественную модель структуры. В работах [25,26] мы исследовали фазовый переход сжатия LE-LC в монослое 1,2-димиристойл-sn-глицеро-3-фосфо-L-серина (DMPS) на поверхности раствора KCl (~10 ммоль/л) в деионизованной воде с применением комплексного подхода, включающего как методы рентгеновской рефлектометрии, так и молекулярно-динамическое (МД) моделирование структуры.

В качестве примера на **рис. 5***a* приведена угловая зависимость коэффициента отражения для сжатого монослоя DMPS в жидкокристаллической фазе с оценочной удельной площадью на молекулу $A \approx 45$ Å^2. На рис. 5*b* представлены профиль электронной концентрации $\rho(z)$, рассчитанный по модельно-независимому методу (сплошная линия), и профили декомпозиции структурных элементов теоретической модели монослоя (пунктирные линии). В области молекулярных "хвостов" липида, прилегающей непосредственно к поверхности, распределение $\rho(z)$ с хорошей точностью соответствуют высоко

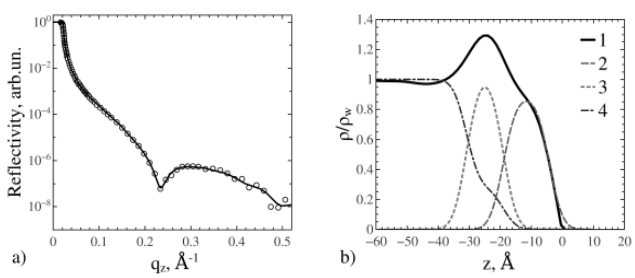

Рис. 5. *(a) Кривая отражения $R(q_z)$ от монослоя DMPS в LC-фазе на поверхности воды. (b) Нормированный профиль $\rho(z)/\rho_w$ (1) и декомпозиция теоретической модели МД: слой углеводородных "хвостов" (2), слой полярных групп липида (3), вода (4). Данные приведены из работы* [26].

упорядоченной структуре углеводородных цепей с углом отклонения от нормали к поверхности $\theta \approx 26°$. Однако в области полярных групп фосфатидилсерина (максимум $\rho(z)$ на рис. 5*b* интегральная электронная концентрация для модельно-независимого расчёта почти на 30% превышает теоретическое значение. Этот эффект, предположительно, обусловлен гидратацией полярных групп; расчёт избыточного количества электронов соответствует ~5 молекулам H_2O на каждую молекулу липида. Отметим, что эта оценка практически совпадает с моделированием распределения воды в структуре липидной мембраны по данным МД расчётов. В [26] более подробно обсуждается эффекты гидратации липидной плёнки для различных значений площади на молекулу A в процессе сжатия.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в ряде публикаций [13,16,17,21,22,25,26] нами систематически продемонстрированы возможности изучения структуры макроскопически плоских фосфолипидных плёнок на границах раздела воздух-жидкость методом рентгеновской рефлектометрии на лабораторном источнике. Ключевой особенностью перечисленных работ является анализ экспериментальных данных в рамках модельно-независимого подхода, позволяющего получать непосредственную информацию о поперечном строении плёнок без привлечения априорных моделей. Неоднократно воспроизведено формирование мультислойной липидной мембраны на поверхности коллоидных растворов (кремнезолей); исследованы динамика спонтанного упорядочения мультислоя со временем, а также возможность влияния на электрические свойства границы раздела воздух-кремнезоль и структуру формируемой мембраны посредством обогащения подложки ионами щелочных металлов. Также впервые продемонстрирован эффект шепчущей галереи на жидких образцах и рассмотрено отклонение статистических параметров шероховатости поверхности жидкости от теоретических предсказаний теории капиллярных волн.

Как было показано, применение модельно-независимого метода реконструкции структуры может служить независимым подтверждением корректности математического моделирования таких плёнок, в том числе, например, методами молекулярной динамики. В совокупности с неразрушающим характером проведения измерений (по сравнению с синхротронными источниками), при сопоставимых диапазонах падения измеряемой интенсивности сигнала ($R_{max}/R_{min} \sim 10^8$) и векторов рассеяния ($q_{max} \approx 0.5$ Å^{-1}), проведение экспериментов по рефлектометрии в лабораторных условиях является перспективным для *in situ* исследования структуры органических плёнок на поверхности жидких подложек. Так, мы полагаем, что комбинирование применённого нами подхода одновременно с иными экспериментальными и теоретическими методиками целесообразно использовать, например, для изучения процессов адсорбции макромолекул (белков либо полимеров) на фосфолипидной мембране, что может стать важным шагом в понимании механизмов функционирования биологических мембран.

ЛИТЕРАТУРА

1. Small DM. *The Physical Chemistry of Lipids*. NY, Plenum Press, 1986.
2. Möhwald H. Phospholipid and phospholipid-protein monolayers at the air/water interface. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1990, 41:441.
3. Kaganer VM, Möhwald H and Dutta P. Structure and phase transitions in Langmuir monolayers. *Rev. Mod. Phys.*, 1999, 71:779.
4. Delcea M, Helm CA. X-ray and neutron reflectometry of thin films at liquid interfaces. *Langmuir*, 2019, 35(26):8519-30.
5. Kucerka N, Nagle J, Sachs JN, Feller SE, Pencer J, Jackson A, Katsaras J. Lipid bilayer structure determined by the simultaneous analysis of neutron and X-ray scattering data. *Biophys. J.*, 2008, 95:2356.
6. Danauskas SM, Ratajczak MK, Ishitsuka Yu, Gebhardt J, Schultz D, Meron M, Yee K, Leea C, Lin B. Monitoring x-ray beam damage on lipid films by an integrated Brewster angle microscope/x-ray diffractometer. *Rev. Sci. Instr.*, 2007, 78:103705.
7. Nagle J, Zhang R, Tristram-Nagle S, Sun W, Petrache HI, Suter RM. X-ray structure determination of fully hydrated L-alpha phase dipalmitoylphosphatidylcholine bilayers. *Biophys. J.,* 1996, 70:1419.
8. Forster G, Schwieger C, Faber F, Weber T, Blume A. Influence of poly(L-lysine) on the structure of dipalmitoylphosphatidylglycerol/water dispersions studied by X-ray scattering. *Eur. Biophys. J.,* 2007, 36:425-35.
9. Tikhonov AM. Multilayer of phospholipid membranes on a hydrosol substrate. *JETP Lett.*, 2010, 92(5):356-9.
10. Asadchikov VE, Babak VG, Buzmakov AV,

Dorokhin YP, Glagolev IP, Zanevskii YV, Zryuev VN, Krivonosov YS, Mamich VF, Moseiko LA, Moseiko NI, Mchedlishvili BV, Savel'ev SV, Senin RA, Smykov LP, Tudosi GA, Fateev VD, Chernenko SP, Cheremukhina GA, Cheremukhin EA, Chulichkov AI, Shilin YN, Shishkov VA. An X-ray diffractometer with a mobile emitter-detector system. *Instrum. Exper. Tech.,* 2005, 48(3):364-72.

11. Kozhevnikov IV. Physical analysis of the inverse problem of X-ray reflectometry. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, 2003, 508:519.
12. Kozhevnikov IV, Peverini L, Ziegler E. Development of a self-consistent free-form approach for studying the three-dimensional morphology of a thin film. *Phys. Rev. B,* 2012, 85:125439.
13. Asadchikov VE, Tikhonov AM, Volkov YO, Roshchin BS, Ermakov YA, Rudakova EB, D'yachkova IG, Nuzhdin AD. X-ray study of the structure of phospholipid monolayers on the water surface. *JETP Lett.,* 2017, 106(8):534-9.
14. Tikhonov AM. Compact layer of alkali ions at the surface of colloidal silica. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111:930.
15. Tikhonov AM. Ion-size effect at the surface of a silica hydrosol. *J. Chem. Phys.,* 2009, 130:024512.
16. Asadchikov VE, Volkov VV, Volkov YO, Dembo KA, Kozhevnikov IV, Roshchin BS, Frolov DA, Tikhonov AM. Condensation of silica nanoparticles on a phospholipid membrane. *JETP Lett.,* 2011, 94(7):585-587.
17. Tikhonov AM, Asadchikov VE, Volkov YO, Roshchin BS, Honkimäki V, Blanco M. Model-independent X-ray scattering study of a silica sol surface. *JETP Lett.,* 2018, 107(6):384-389.
18. Palasantzas G. Roughness spectrum and surface width of self-affine fractal surfaces via the K-correlation model. *Phys. Rev. B,* 1993, 48:14472.
19. Braslau A, Pershan PS, Swislow G, Ocko BM, Als-Nielsen J. Capillary waves on the surface of simple liquids measured by X-ray reflectivity. *Phys. Rev. A,* 1988, 38:2457.
20. Goray LI, Asadchikov VE, Roshchin BS, Volkov YO, Tikhonov AM. First detection of x-ray whispering gallery modes at the surface meniscus of a rotating liquid. *OSA Continuum,* 2019, 2:460.
21. Tikhonov AM, Asadchikov VE, Volkov YO. On the formation of a macroscopically flat phospholipid membrane on a hydrosol substrate. JETP Lett., 2015, 102(7):478-82.
22. Tikhonov AM, Asadchikov VE, Volkov YO, Roshchin BS, Monakhov IS, Smirnov IS. Kinetics of the formation of a phospholipid multilayer on a silica sol surface. *JETP Lett.,* 2016, 104(12):873-9.
23. Pandit SA and Berkowitz ML. Molecular dynamics simulation of dipalmitoylphosphatidylserine bilayer with Na^+ counterions. *Biophys. J.,* 2002, 82:1818-27.
24. Ermakov YA, Kamaraju K, Sengupta K and Sukharev S. Gadolinium ions block mechanosensitive channels by altering the packing and lateral pressure of anionic lipids. *Biophys. J.,* 2010, 98:1018.
25. Tikhonov AM, Asadchikov VE, Volkov YO, Roshchin BS, Ermakov YA. X-ray reflectometry of DMPS monolayers on a water substrate. *JETP,* 2017, 152(6):1051-7.
26. Ermakov YA, Asadchikov VE, Roshchin BS, Volkov YO, Khomich DA, Nesterenko AM and Tikhonov AM. Comprehensive study of the Liquid Expanded–Liquid Condensed phase transition in 1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phospho-L-serine monolayers: surface pressure, Volta potential, X-ray reflectivity, and molecular dynamics modeling. *Langmuir,* 2019, 35:12326-38.

Асадчиков Виктор Евгеньевич
д.ф.-м.н.
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН
59, Ленинский пр-т, Москва 119333, Россия
asad@crys.ras.ru

Волков Юрий Олегович
к.ф.-м.н.
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН
59, Ленинский пр-т, Москва 119333, Россия
neko.crys@gmail.com

Нуждин Александр Дмитриевич
инженер
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН
59, Ленинский пр-т, Москва 119333, Россия
nuzhdin.a@crys.ras.ru

Рощин Борис Сергеевич
к.ф.-м.н.
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН
59, Ленинский пр-т, Москва 119333, Россия
ross@crys.ras.ru

Тихонов Алексей Михайлович
д.ф.-м.н.
Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН
2, ул. Косыгина, Москва 119334, Россия
tikhonov@kapitza.ras.ru.