

Моделирование гироидной кубической структуры нанопористого материала на основе данных малоуглового рентгеновского рассеяния.

Б. И. Зимка¹, К. Н. Графская¹, Д. В. Анохин^{1,2}, Д. А. Иванов^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Нанопористые материалы находят широкое применение в современных технологиях, например, в мембранах топливных элементов [1]. Один из способов их получения основан на самоорганизации амфифильных молекул. Основным его преимуществом по сравнению с другими методами является возможность изменения структуры материала с помощью внешних факторов: температуры, pH, влажности окружающей среды.

Для исследования и характеристики объектов масштаба 1-100 нм часто применяется метод малоуглового рентгеновского рассеяния. В большинстве случаев с его помощью можно установить группу симметрии и параметр решетки, однако можно получить более детальную информацию, если имеется модель структуры материала.

В данной работе разработан и реализован алгоритм расчета структуры гироидных жидкокристаллических фаз на основе малоуглового рассеяния. Алгоритм использован для материала, построенного из амфифильных молекул-мезогенов. Вычислены параметры структуры – фазовые объемы и электронные плотности компонент элементарной ячейки, на их основе – радиус каналов и их длина, отношение молекул воды к мезогенам.

Для описания структуры используется трехкомпонентная модель: водный канал, стенки канала из полярных групп и алкильная периферия. Каждая фаза имеет постоянную электронную плотность. Каждая из границ фаз описывается поверхностью гироида. Для задания модели используются 4 параметра. Первые два — объемные доли водной компоненты и полярных стенок каналов. Еще один параметр задает электронную плотность стенок каналов. Для электронных плотностей двух других компонент — воды и алифатических цепей — используются табличные данные. Последний параметр — температурный фактор, аналогичный фактору Дебая-Уоллера в кристаллах. Для каждой точки из пространства параметров рассчитывается электронная плотность

$$\rho = f(\varphi_{\text{воды}}, \varphi_{\text{каналов}}, \rho_{\text{воды}}, \rho_{\text{стенки}}, \rho_{\text{алкил}}) \quad (1)$$

и модельный профиль рассеяния

$$I(\vec{q}) = \left| \int \rho(\vec{r}) e^{-i2\pi(\vec{q}, \vec{r})} d\vec{r} \right|^2 e^{-(d|q|)^2} \quad (2),$$

где d – параметр Дебая-Уоллера. Далее вычисляется невязка с экспериментальным профилем и строятся зависимости ошибки от параметров. Алгоритм реализован на языке программирования Python на основе библиотеки NumPy.

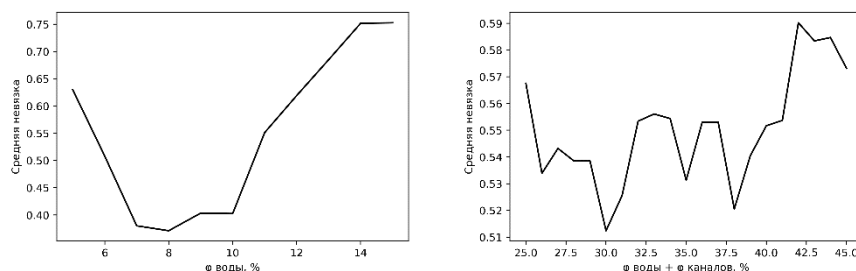


Рисунок 1. Зависимости усредненной невязки от фазового объема воды (слева) и фазового объема полярных голов вместе с водным каналом (справа)

Из расчетов следует, что лучше всего экспериментальным данным соответствует модель ячейки со следующими параметрами: 8 % водной фазы, 22 % стенок, 70 % алкильных цепей, электронная плотность стенок каналов $0.2 \text{ e}/\text{Å}^3$, фактор Дебая — 0.3 ед. обратной решетки (Рис. 1). При этом для зависимости ошибки от фазового объема каналов нет явного минимума.

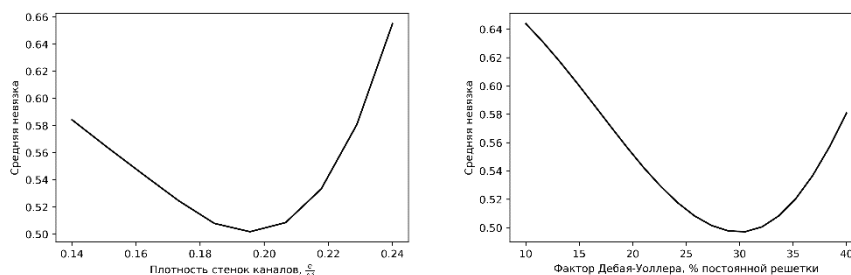


Рисунок 2. Зависимости усредненной ошибки от электронной плотности полярных головок-стенок канала (слева) и от фактора Дебая (справа).

Для этого набора параметров невязка с экспериментом составляет 6% (Рис. 2). Длина каналов в элементарной ячейке $L \approx 11a \approx 155$ нм, где a — параметр решетки (около 14 нм). Средний радиус каналов $R \approx 0.05a \approx 0.7$ нм. Отношение числа молекул воды к числу мезогенов $\lambda \approx 6$, что качественно согласуется с экспериментальными оценками этой величины 3.7-8.6 [2]

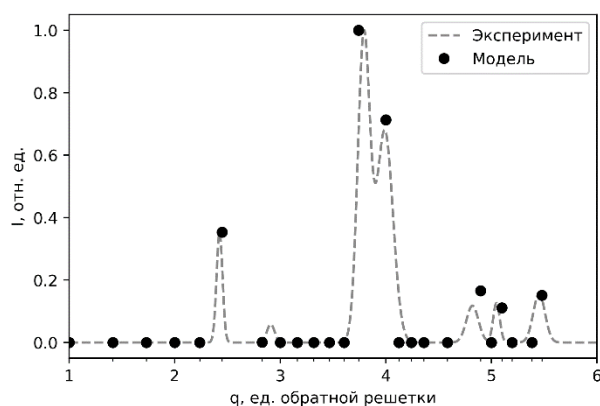


Рисунок 3. Сравнение наблюдаемой в эксперименте дифрактограммы и рассчитанной на модели. Модель соответствует фазовому объему воды 8 %, фазовому объему полярных головок 18%, электронной плотности стенок каналов $0.23 \text{ e}/\text{Å}^3$, фактору Дебая — 0.27 ед. обратной решетки. Невязка составляет 0.063

Авторы благодарны Министерству Образования и Науки Российской Федерации (соглашение № № 14.575.21.0093 (RFMEFI57514X0093)) за финансовую поддержку.

Литература

- [1] N. Li, M. D. Guiver, *Macromolecules*, 2014,47, 2175–2198
 [2] Chen, Ying, et al., *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 3207-3217.