

УДК 541.64:539.2

СТРОЕНИЕ ГИРОИДНОЙ МЕЗОФАЗЫ, ОБРАЗОВАННОЙ МОНОДЕНДРОНАМИ С ФТОРИРОВАННЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ ОКОНЧАНИЯМИ¹

© 2007 г. С. Н. Чвалун*, М. А. Щербина*, А. Н. Якунин**,
J. Blackwell***, V. Percec****

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

***Case Western Reserve University
Cleveland, OH 44106-7202 USA

****University of Pennsylvania
Philadelphia, PA 19104-6323 USA

Поступила в редакцию 16.05.2006 г.
Принята в печать 05.09.2006 г.

Методами малоугловой рентгеновской дифракции и восстановления карт распределения электронной плотности кубической ячейки исследовано строение трехмерной мезофазы, существующей в широком температурном диапазоне с двумерной колончатой фазой, в ориентированных образцах на основе монодендронов с частично фторированными алкильными окончаниями. Эпитаксиальные соотношения между плоскостями (10) гексагональной и (211) кубической решеток приводят к десятиточечному азимутальному распределению интенсивности для первого рефлекса 211 и шеститочечному для второго рефлекса 220. Наблюдаемая 12-точечная картина рефлекса 220 формируется из-за наличия двойниковых “кристаллитов” трехмерной фазы, в которых ось [110] параллельна оси цилиндров колончатой фазы. Полученные карты распределения электронной плотности показали, что области повышенной электронной плотности, состоящие из фторированных алифатических окончаний, образуют двойную гироидную спираль.

ВВЕДЕНИЕ

Супрамолекулярная химия и химическая нанотехнология относятся к важнейшим направлениям современной науки о материалах. Молекулярное распознавание эндо- и экзорецепторов, их упорядочение и самосборка составляющих элементов приводят к спонтанному образованию функциональных надмолекулярных структур вследствие слабых нековалентных взаимодействий между ними, таких как ван-дер-ваальсовы и электростатические силы, водородные связи и т.п. Направленное манипулирование такими взаимодействиями, чувствительными к изменению

температуры и давления, электрического или магнитного поля, к химическому составу окружающей среды и т.д., делает возможной супрамолекулярную инженерию молекулярных ансамблей и полимеров и ведет к развитию супрамолекулярного материаловедения.

Использование жестких секторообразных и конических дендронов на основе галловой кислоты в процессах самоорганизации и самосборки [1–3] является перспективным для выявления общих принципов супрамолекулярного дизайна и разработки методов направленного синтеза самособирающихся систем. Фазовое поведение таких материалов (температурные области существования двумерных колончатых или трехмерных кубических фаз различной степени упорядоченности, параметры решетки и их

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32904).

E-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru (Чвалун Сергей Николаевич).

температурные зависимости, размеры супрамолекулярных агрегатов вблизи точек фазовых переходов) является функцией химического строения и длины боковых заместителей [4–8].

Особый интерес представляют соединения с частично фторированными алкильными окончаниями. В них стабилизируются как упорядоченная, так и неупорядоченная колончатая фаза, изменяется внутренняя структура цилиндров и тип кристаллической решетки [9]. В синтезированном макромономере F6H4-ABG-4EO-OH на основе объемного секторообразного 3,4,5-три(децилоксибензилокси)бензоата с фторированными алкильными окончаниями при температурах, близких к температуре изотропизации, наблюдался термотропный фазовый переход из гексагональной в кубическую фазу симметрии $Ia\bar{3}d$. Однозначное определение пространственной группы возможно благодаря характерному виду малоугловых рентгенограмм – первые, наиболее сильные рефлексы 211 и 220, имеют соответственно десяти- и шеститочечное азимутальное распределение интенсивности. Дополнительным подтверждением симметрии служат обнаруженные эпитаксиальные соотношения при переходе между колончатой и $Ia\bar{3}d$ фазами: ориентация цилиндров в гексагональной фазе совпадает с направлением [111] в кубической решетке, при этом межплоскостные расстояния d_{211} кубической фазы и d_{10} гексагональной фазы одинаковы.

Детальное исследование подобных фазовых переходов при изменении температуры или состава было выполнено для ряда двойных и тройных блок-сополимеров, например полизопрен–полистирол [10], полизопрен–полистирол–поливинилпиридин [11]. Наряду с известной [12] последовательностью фазовых превращений (изотропное состояние–кубическая объемноцентрированная–гексагональная–ламелярная фаза) в условиях слабой сегрегации при сложном температурно-механическом воздействии на образцы наблюдали также образование гексагонально перфорированных слоев и би- или триконтических взаимопроникающих кубических структур симметрии $Ia\bar{3}d$ [10, 13]. Эти метастабильные фазы занимали на фазовой диаграмме температура–состав промежуточное положение по

составу между колончатой гексагональной фазой и ламелярной. Движущая сила фазовых переходов в блок-сополимерах – микросегрегация различных компонентов, причем конкуренция энергетического (уменьшение поверхностной энергии на границе раздела фаз) и энтропийного (однородное заполнение пространства) факторов приводят к равновесному радиусу кривизны границы раздела, который является функцией температуры и состава, определяя фазовое поведение системы.

Ранее аналогичные фазовые переходы были обнаружены в водных растворах различных липидов [14]. В таких системах были не только построены фазовые диаграммы, но и восстановлено распределение электронной плотности для шести различных кубических решеток. Для симметрии $Ia\bar{3}d$ фаза одной плотности представляет собой пару взаимопроникающих и взаимонепересекающихся сеток, помещенных в матрицу другой плотности. Основная единица такой сетки – трипод, причем два трипода соединяются таким образом, что их плоскости развернуты относительно друг друга на угол 70.53° .

Кубическая фаза в образцах монодендрона F6H4-ABG-4EO-OH является метастабильной и не исчезает при охлаждении вплоть до комнатной температуры [9]; лишь наложение механического поля приводит к переходу трехмерной фазы в двумерную колончатую. Вещество в кубической фазе обладает отрицательным линейным коэффициентом термического расширения ($-7.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) в широком температурном диапазоне (от комнатной температуры до 85°C), по модулю большим, чем для колончатой фазы в одном и том же образце ($-5.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). Такое поведение является необычным и требует дополнительного изучения.

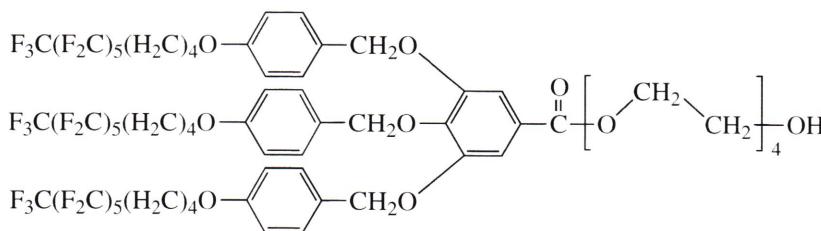
Для исследования строения кубической фазы и ее температурного поведения нами был применен модифицированный метод восстановления распределения электронной плотности [14–17]. Корректное восстановление картины электронной плотности требует измерения интенсивности рентгенографических рефлексов, что влечет за собой решение ряда задач, таких как выделение рефлексов, относящихся к данной фазе, опреде-

ление фактора повторяемости дифракционного пятна и т.д.

Цель настоящей работы – структурное исследование температурного поведения ориентированных образцов на основе монодендронов с частично фторированными алифатическими окончаниями методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служило соединение на основе объемного секторообразного 3,4,5-три(децилоксибензилокси)бензоата с фторированными алкильными окончаниями F6H4-ABG-4EO-OH, химическая формула которого приведена ниже, а методика синтеза детально описана в работе [18].



Исследовали структуру одноосно ориентированных образцов, вытянутых из исходного материала при температурах, соответствующих области существования неупорядоченной колончатой ЖК-фазы [8]. Строение образцов изучали методом рентгеновской дифракции под малыми углами. Для анализа общей картины рентгеновского рассеяния использовали рентгенограммы, полученные на плоскокассетной камере с врачающимся анодом “Elliott GX-13” ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр) с точечной коллимацией пучка, разрешающая способность 100 нм.

Дифрактометрические измерения проводили в малоугловой камере Кратки с высоким угловым разрешением (полуширина первичного пучка $\Delta s = 0.033 \text{ нм}^{-1}$; $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр). Угловой шаг составлял 0.024 нм^{-1} , а в области интенсивных узких максимумов 10 гексагональной и 211 и 220 кубической фазы – 0.012 нм^{-1} . Время накопления выбирали от 100 до 300 с в зависимости от относительной интенсивности рефлексов. Температурный интервал съемок составлял 15–100°C, температуру поддерживали с точностью $\pm 1.0^\circ\text{C}$.

Модуль структурного фактора для каждого из наблюдаемых рефлексов определяли из экспериментальных интенсивностей максимумов рентгеновского рассеяния $I(s_{hkl})$ после деления перекрывающихся рефлексов трехмерной мезофазы и гексагональной фазы методом Решингера [19], внесения поправок на эффект двойникования (см.

ниже), фактор повторяемости и фактор Лоренца [19, 20]. Полученные данные использовали в дальнейшем для расчета карт распределения электронной плотности в элементарной ячейке:

$$I(s_{hkl}) \sim F_{hkl}^2 m L, \quad (1)$$

где $s_{hkl} = 4\pi \sin \theta / \lambda$ – волновой вектор рассеяния от плоскости (hkl) , 2θ – угол рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения, F_{hkl}^2 – квадрат структурного фактора, m – фактор повторяемости, $L \sim s_{hkl}^{-2} / \sin \gamma$ – фактор Лоренца, γ – азимутальный угол между положением пятна и меридианом [19].

Согласно общей теории дифракции [19], электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ в кубической фазе как периодическая функция координат может быть представлена в виде ряда Фурье. Коэффициенты этого ряда являются структурными факторами F_{hkl} индивидуальных рефлексов. В общем случае можно записать

$$\Delta \rho = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0 \sim \sum_{hkl} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2)$$

Здесь ρ_0 – средняя электронная плотность, x, y, z – координаты точки элементарной ячейки, измеряемые в долях ее параметра. Для центрально симметричной ячейки мнимая часть структурного

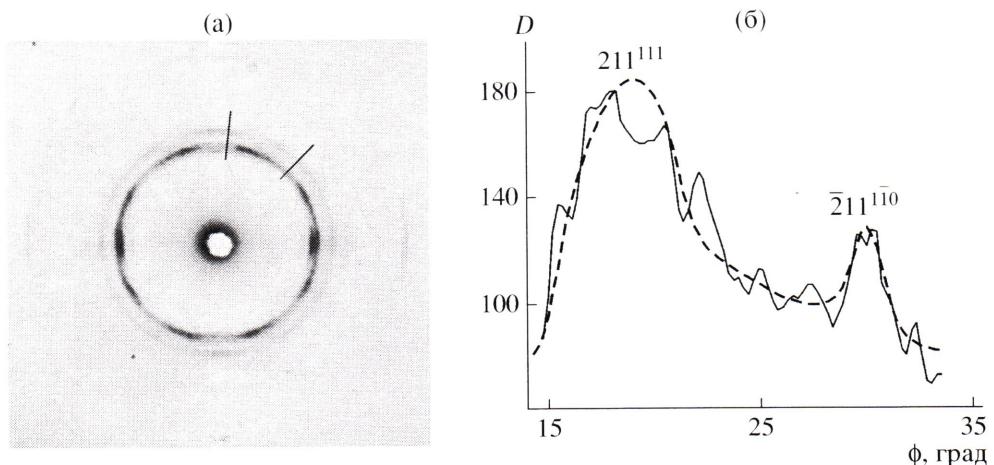


Рис. 1. Малоугловая рентгенограмма образца F6H4-ABG-4EO-OH (а) и азимутальное распределение интенсивности рефлекса 211 в области, отмеченной на рентгенограмме (б). Штриховая линия – огибающая экспериментальной кривой; отмечены дифракционные пятна, полученные отражением от плоскости (211) при ее вращении относительно направления [111] и от плоскости ($\bar{2}1\bar{1}$) при ее вращении относительно направления [$1\bar{1}\bar{0}$].

фактора равна нулю, поэтому формулу (2) можно переписать в виде [15, 19]

$$\Delta\rho \sim \sum_{hkl} (\pm)|F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz)] \quad (3)$$

(знак “плюс” относится к фазе (hkl) , равной нулю, а “минус” – к фазе, равной π).

Корректное определение знакового множителя (или фазы) для каждого из наблюдаемых рефлексов является отдельной структурной задачей. Для ее решения предполагали, что имеется тенденция к фазовому разделению между матрицей низкой плотности и фторированными окончаниями, занимающими $\sim 45\%$ от общего объема, как следует из ван-дер-ваальсовых объемов соответствующих мотивов. Кроме того, для выбора правильной комбинации фаз соответствующих рефлексов использовали метод [14], согласно которому четвертый момент средней флуктуации электронной плотности $\langle(\Delta\rho)^4\rangle$ должен принимать минимальное значение. Этот метод был дополнен методом построения трехмерных периодических поверхностей [16] с целью выявления биконтинуальных структур и уточнения набора знаковых множителей для верной комбинации фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже было отмечено во “Введении”, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о переходе в ориентированных образцах монодендрона с частично фторированными алкильными окончаниями F6H4-ABG-4EO-OH из гексагональной двумерной в кубическую фазу симметрии $Ia\bar{3}d$ при температурах, близких к температуре изотропизации.

Наблюдаемые отношения межплоскостных расстояний, характерное азимутальное распределение интенсивности рефлексов (как угловое положение, так и относительная интенсивность дифракционных пятен) однозначно определяют симметрию $Ia\bar{3}d$ высокотемпературной кубической фазы. Аналогичные метастабильные кубические фазы были описаны в работах, посвященных исследованию блок-сополимеров [10, 21]. Однако существует ряд особенностей рентгеновского рассеяния от образцов F6H4-ABG-4EO-OH, который требует дополнительного изучения.

Обнаруженные ранее [9] эпитаксиальные соотношения между плоскостями (10) двумерной гексагональной и (211) кубической ячеек приводят к совпадению направления осей исходных цилиндров колончатой фазы и пространственных диагоналей [111] в трехмерных “кристаллитах” кубической симметрии, возникших в результате

Межплоскостные расстояния и расположение на малоугловых рентгенограммах рефлексов трехмерно упорядоченной фазы

<i>N</i>	<i>d</i> , нм	$(d_1/d_N)^2$	<i>hkl</i>	γ , град	$I_{\text{отн}}^{\text{эксп}}$	$I_{\text{отн}}^{\text{теор}}$
1	4.98	1	211	20	0.74	0.74
				30*	0.27	0.27
				55*	0.14	0.69
				60	0.56	
				75*	0.52	0.55
				90	1	1
2	4.30	4/3	220	0*	0.88	0.87
				35	0.60	0.60
				60*	0.48	0.48
				90	1	1
3	3.08	8/3	400	55	—	—
4	2.73	10/3	420	40	—	—
				75	—	—
				90	—	—
5	2.6	11/3	332	10	—	—
				60	—	—
				75	—	—

Примечание. *d* – межплоскостное расстояние, γ – азимутальное положение рефлекса (угол между дифракционным пятном и меридианом), приведенное с точностью до 2 градусов. $I_{\text{отн}}^{\text{эксп}}$ и $I_{\text{отн}}^{\text{теор}}$ – интенсивность дифракционных пятен относительно экваториального пятна того же рефлекса, полученная соответственно из денситограммы дифрактограммы образца (рис. 1) и рассчитанная теоретически для двойниковой гироидной текстуры (Приложение) с учетом фактора повторяемости и фактора Лоренца.

фазового перехода. Наблюдаемая десятиточечная картина первого рефлекса 211 на рентгенограммах изученного образца (рис. 1) получается при свободном вращении обратной решетки вокруг направления [111] из-за пересечения со сферой Эвальда семейства плоскостей (211), образующих с пространственной диагональю кубической решетки углы $\pm\alpha$ и $\pm(180 - \alpha)$, где $\alpha = 19.47^\circ$ (4 пятна), 61.87° (4 пятна) и 90° (2 экваториальных пятна).

Для второго разрешенного рефлекса 220 кубической решетки симметрии $Ia\bar{3}d$ характерна шеститочечная картина, так как все плоскости (220) можно разбить на две группы по отношению к направлению [111]: шесть плоскостей с суммой индексов, равной нулю, дают вклад в экваториальную часть рефлекса, в то время как остальные шесть – в четыре дифракционных пятна, расположенных под углами $\pm 35.26^\circ$ и $\pm 180^\circ - 35.26^\circ$ к меридиану. Таким образом, поскольку имеется восемь плоскостей (111), фактор повторяемости для экваториального пятна ($8 \times 6/2 = 24$) в 2 раза больше, чем для диагонального ($8 \times 6/4 = 12$),

и экваториальные дифракционные пятна в $2\sin 35.26^\circ = 2/3^{1/2} \approx 1.155$ раза интенсивнее остальных, согласно формуле (1).

В то же время, как видно из малоугловой рентгенограммы образца F6H4-ABG-4EO-OH (рис. 1) и из ее денситограммы, рефлекс 220 состоит из 12 дифракционных пятен: наблюдаются дополнительные меридиональные пятна, столь же интенсивные, как и экваториальные, и четыре пятна под углами $\pm 60^\circ$ и $\pm 120^\circ$. В картине рассеяния первого рефлекса 211 можно также заметить дополнительные дифракционные пятна. Не совпадающее с расчетным угловое положение максимумов обозначено звездочками в таблице.

Следует отметить, что области трехмерного порядка имеют очень большие размеры, о чем свидетельствует зернистая структура рефлексов на рентгенограмме.

Описанные выше отклонения от предсказанных значений для решетки симметрии $Ia\bar{3}d$ со свободным вращением кристаллитов относительно пространственной диагонали [111] кубической

ячейки можно объяснить наличием в образце дополнительной кристаллографической оси вращения $[1\bar{1}0]$, направленной вдоль оси вытяжки: в материале существуют две текстуры с взаимно перпендикулярным расположением “кристаллических” доменов. Слабые рефлексы 10 гексагональной фазы, которые можно заметить на меридиане рентгенограммы (рис. 1), служат подтверждением предлагаемой схемы.

Аналогично текстуре с осью вращения вокруг направления $[111]$ двойниковая текстура характеризуется специфическим распределением интенсивностей рассеяния, что требует обязательного учета при реконструкции распределения электронной плотности, поэтому ниже большое внимание уделено данному аспекту.

Плоскости $(2\bar{2}0)$ и $(\bar{2}20)$ параллельны оси $[1\bar{1}0]$, (220) и $(\bar{2}\bar{2}0)$ – перпендикулярны, а остальные восемь плоскостей семейства (220) расположены под углами $\pm 60^\circ$ и $\pm 120^\circ$ к меридиану и соответствуют шеститочечной картине, которая наблюдается при гексагональной упаковке цилиндров, перпендикулярных оси вытяжки. Поскольку имеется 12 плоскостей (110) этой текстуры, фактор повторяемости для экваториального и меридионального пятен равен $12 \times 2/2 = 12$, а для диагонального – $12 \times 8/4 = 24$.

Таким же образом был проведен анализ азимутального распределения интенсивностей рефлекса 211 для двойниковой текстуры. Множество плоскостей (211) распадается на четыре подмножества.

1. Нормали к восьми плоскостям с $hk = -2$ ориентированы под углами $\pm 30^\circ$ и $\pm 180^\circ - 30^\circ$ к вектору $[1\bar{1}0]$. Этот рефлекс хорошо заметен на рентгенограмме образца F6H4-ABG-4EO-OH (рис. 1).

2. Четыре плоскости с $hk = -1$ дают при вращении относительно направления $[1\bar{1}0]$ отражения под углами $\pm 54.7^\circ$ и $\pm 180^\circ - 54.7^\circ$ к меридиану. Вследствие их небольшой интенсивности и близости к рефлексу 211, полученному вращением относительно направления $[111]$, эти дифракционные пятна трудно различимы.

3. Восемь плоскостей с $hk = 2$ рассеивают рентгеновские лучи под углами $\pm 73.2^\circ$ и $\pm 180^\circ - 73.2^\circ$ к

меридиану и составляют, как видно из рис. 1, вместе с двумя рефлексами текстуры $[111]$ почти однородную дугу.

4. Остальные четыре плоскости перпендикулярны вектору $1\bar{1}0$. Соответствующие им дифракционные пятна расположены на экваторе рентгенограммы.

Сравнение угловых положений отдельных дифракционных пятен рефлексов 211 и 220 и анализ относительных интенсивностей (см. таблицу и Приложение) показывают хорошее соответствие теоретически рассчитанных для двойниковой гироидной текстуры значений с наблюдаемым рассеянием от образцов F6H4-ABG-4EO-OH.

Наличие дополнительной оси вращения может быть связано с эффектом двойникования “кристаллитов” $Ia\bar{3}d$ -фазы. Как отмечено в работе [9], переход из двумерно упорядоченной колончатой в трехмерную кубическую фазу происходит вследствие возникновения с ростом температуры длинноволновых флуктуаций диаметра цилиндров, которые в свою очередь обусловлены микросегрегацией и взаимным упорядочением фиксированных углеродных атомов в алифатических окончаниях, приводящих к образованию отдельной непрерывной фазы. При этом оси цилиндров, состоящих из ароматических мезогенных групп в исходной двумерной решетке, совпадают с пространственной диагональю $[111]$ кубической ячейки [10], так как это направление обладает наибольшей плотностью заполнения веществом. Однако увеличение амплитуды флуктуаций диаметра цилиндров может привести к нарушению связности колонн вдоль оси вытяжки и формированию протяженных структур в перпендикулярном направлении (рис. 2). Направление $[1\bar{1}0]$ в трехмерной ячейке, перпендикулярное к оси $[111]$ и совпадающее с направлением одной из ветвей трипода, является стерически наиболее выгодным для формирования перпендикулярных к оси вытяжки “цилиндров” и соответственно новых “кристаллитов” $Ia\bar{3}d$ -фазы. В таких “кристалликах” ось $[1\bar{1}0]$ параллельна оси $[111]$ “кристаллитов”, полученных за счет эпитаксиального роста, а произвольное расположение цилиндров в плоскости, перпендикулярной к оси вытяжки, воспринимается как их свободное вращение относитель-

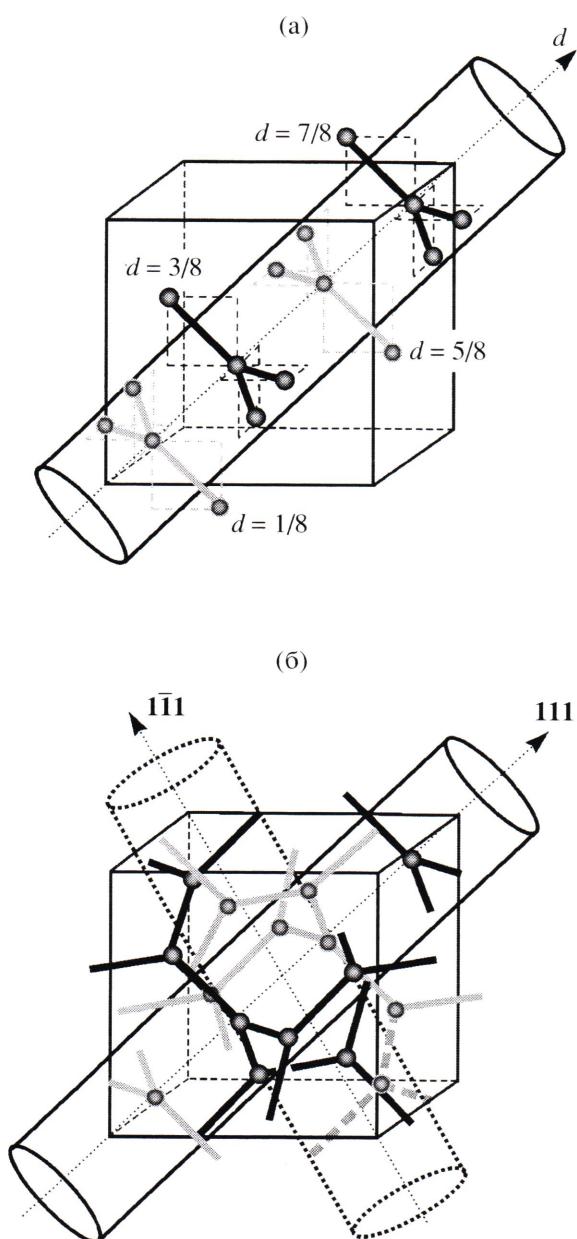


Рис. 2. Механизм двойникования “кристаллитов” гириодной фазы: а – триподы двух взаимо-непересекающихся сеток, расположенные вдоль диагонали куба. Показано взаимное расположение цилиндров колончатой фазы и кристаллической решетки гириодной фазы при эпитаксиальных соотношениях d_{211} (кубическая фаза) = d_{10} (гексагональная фаза); б – морфология гириодной фазы. Трипод, отмеченный пунктиром, при охлаждении может служить причиной образования нового цилиндра, из которого при увеличении температуры формируется двойниковый кристаллит гириодной фазы.

тельным подтверждением предложенного механизма двойникования.

Другой причиной образования сложной текстуры с осью вращения [110] может быть вытяжка исходного изотропного образца – “пластическое” течение цилиндров в одноосном механическом поле приводит к их взаимной ориентации в основном вдоль оси вытяжки. Однако для колонн, образующих значительные углы с осью вытяжки, такой разворот невозможен, и они ориентируются перпендикулярно направлению оси.

Отметим, что на дифрактограммах ориентированных образцов F6H4-ABG-4EO-ОН наблюдалось появление ряда новых узких максимумов (рис. 3а) [9], которые не исчезают при охлаждении вплоть до комнатной температуры. Их интенсивность в последующих циклах нагревание–охлаждение остается практически постоянной. Исключение составляет только пятый рефлекс, интенсивность которого значительно уменьшалась вблизи температуры изотропизации материала. Коэффициент термического расширения, рассчитанный из смещений обнаруженных максимумов, одинаков и составил $\beta \approx -1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, что близко к величине, обнаруженной ранее [9]. Появление дополнительных пиков связано с щелевой коллимацией первичного пучка малоугловой камеры Кратки. Переход в кубическую фазу сопровождается образованием когерентно рассеивающих областей трехмерного порядка очень большого размера, что приводит к зернистой структуре дифракционных пятен на рентгенограммах (рис. 1). Это обуславливает расщепление пика на дифрактограмме, а также значительную разницу между видимым и действительным соотношением интенсивности максимумов. Пример происхождения дополнительных пиков в предположении бесконечной высоты приемной щели показан на рис. 3б, из которого следует, что положения максимумов определяются проекцией неэкваториальных дифракционных пятен рефлекса 211. Для слабо ориентированного образца наблюдается (рис. 3а) широкое гало в области небольших значений волнового вектора s , связанное с дугой пятна 211. На фоне этого гало отчетливо видны пики, обусловленные двойникование кубической фазы и зернистой структурой рефлекса. К сожалению, провести прямое сравнение рентгенограммы и дифрактограммы высокоори-

но направления [110]. Упомянутые выше слабые меридиональные рефлексы, соответствующие гексагональной фазе (рис. 1), служат дополни-

ентированного образца не представляется возможным, однако можно сделать ряд качественных выводов.

Межплоскостные расстояния, полученные из уравнения Брэгга–Вульфа для пятого и шестого пиков, равны межплоскостным расстояниям 211 и 220 кубической решетки симметрии $Ia\bar{3}d$ при 85°C. Поэтому можно предположить, что оба пика соответствуют экваториальным дифракционным пятнам 211 и 220. Дифракционный максимум 2 $\bar{1}\bar{1}$, расположенный под углом 61.87° к меридиану, отделен значительно сильнее от экваториального пятна 211, что действительно свидетельствует о более высокой ориентации данного образца, которая также определяет отсутствие гало на дифрактограмме (рис. 3). В свою очередь первые три пика могут быть связаны с отдельными крупнокристаллическими зернами трехмерной фазы.

Таким образом, для расчета распределения электронной плотности использовали два наиболее сильных рефлекса 211 и 220, принимая интенсивность остальных рефлексов 400, 420 и 332 не выше 3–5% интенсивности рефлекса 211. С учетом фактора повторяемости и наличия двойниковой текстуры и использованием фазовой комбинации – – + для рефлексов (211), (220) и (400) результаты расчета по формуле (3) приводили к минимальному значению четвертого момента флуктуации электронной плотности, равному 1.82. Отметим, что при противоположных знаках фазовых множителей рефлексов 211 и 220 образуется специальный вид гироидной поверхности – G' -поверхность (рис. 4г), описанная теоретически [16], но экспериментально ранее не наблюдавшаяся. Этот факт послужил дополнительным подтверждением правильности выбора комбинации фаз. Подробное описание модифицированной нами методики восстановления распределения электронной плотности выходит за рамки настоящего исследования и готовится к публикации в ближайшее время.

Полученные карты распределения электронной плотности показали, что области повышенной электронной плотности, состоящие из фотированных алифатических окончаний, образуют двойную гироидную спираль (рис. 4а). Ее формирование при температуре, близкой к тем-

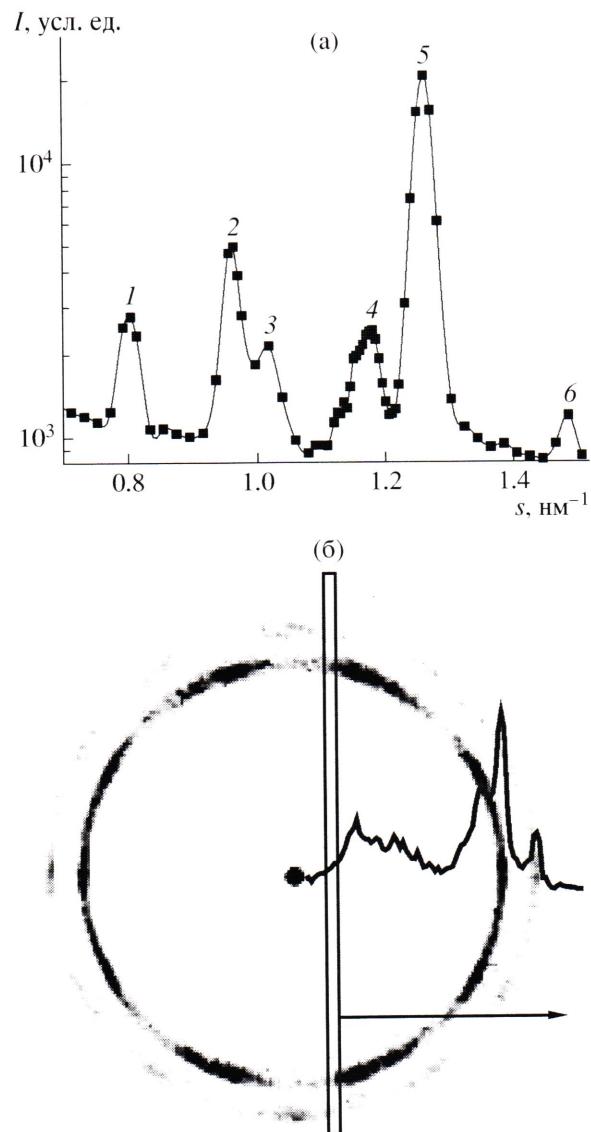


Рис. 3. Малоугловая дифрактограмма высокоориентированного образца F6H4-ABG-4EO-OH (а), а также рентгенограмма образца F6H4-ABG-4EO-OH и ее денситограмма, полученная сканированием вдоль экватора в предположении “бесконечной” высоты щели (черный прямоугольник) и объясняющая образование дополнительных рефлексов (б).

пературе изотропизации, связано с тенденцией к сегрегации фторированных окончаний при нагревании. Распределение областей нулевой и пониженной электронной плотности показано на рис. 4б и 4в соответственно. На рис. 5 приведены проекции распределения электронной плотности на взаимно перпендикулярные плоскости (211) и (111) в кубе, содержащем восемь элементарных ячеек. Полученные проекции распределения

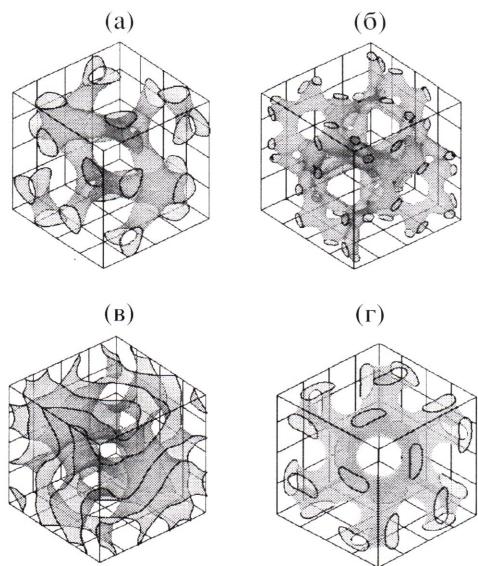


Рис. 4. а – Двойная гироидная спираль, отвечающая областям высокой плотности, которые состоят из фторированных окончаний; б, в – поверхность низкой (б) и близкой к нулевой (в) плотности для фазовой комбинации – – + рефлексов (211), (220) и (400) соответственно, г – G' -поверхность для фазовой комбинации – + + тех же рефлексов, описанная в работе [16] в нодальном приближении как поверхность уровня $F_{211} = -0.32$.

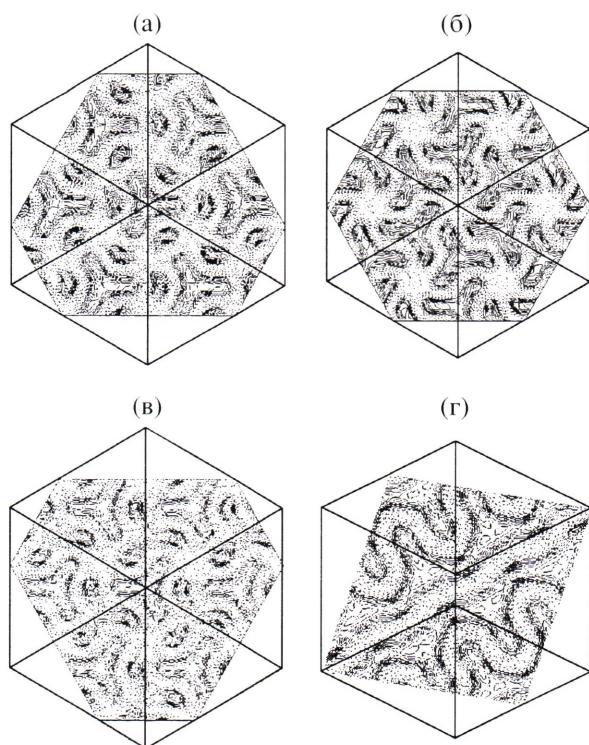


Рис. 5. Изоконтурные линии проекций распределения электронной плотности на взаимно перпендикулярные плоскости (111) (а–в) и (211) (г) для фазовой комбинации – – + рефлексов (211), (220) и (400). Расстояние от начала координат – 3/8 главной диагонали (а), 1/2 (б) и 5/8 (в). Показан куб, содержащий восемь элементарных ячеек.

электронной плотности хорошо соответствуют предложенной модели перехода из колончатой в гироидную фазу в соединении F6H4-ABG-4-EO-OH. Центральные части цилиндров, состоящие из этиленоксидных спейсеров, имеют сравнительно низкую электронную плоскость, в то время как фторированные алкильные окончания, составляющие около 45% объема образца, – высокую. При повышении температуры эти окончания сегрегируют, образуя узлы гироидной решетки. Центральные части цилиндров хорошо видны на проекции электронной плотности на плоскость $2\bar{1}\bar{1}$. Расстояние между ними составляет 6.2 нм, что хорошо соответствует диаметру цилиндра двумерной колончатой фазы [9]. Хотя аксонометрическая проекция немного искажает взаимное расположение точек, на проекции распределения электронной плотности на плоскость 111 легко можно наблюдать гексагональную симметрию областей пониженной электронной плотности.

Образование трехмерно упорядоченных структур ($Pm\bar{3}n$, $I\bar{m}\bar{3}m$ [15, 22], $Ia\bar{3}d$ [9],

$P4_2/mnm$ [23]) обнаружено для большого числа дендронов на основе галловой кислоты. Как показано в работе [24], угол при основании конуса является важнейшим параметром, определяющим размеры формирующейся мицеллы и количество молекул в ней. Так, при повышении температуры возрастает количество *гош*-конформеров в алкильных окончаниях и соответственно уменьшается их длина, что приводит к увеличению эффективного конического угла молекулы – размер мицеллы при нагревании уменьшается. Данный механизм объясняет отрицательный коэффициент температурного расширения кубической мезофазы, который был обнаружен ранее [9]. Для соединения F6H4-ABG-4EO-OH конический угол исходно невелик, поэтому в широком диапазоне температур термодинамически стабильной для него является колончатая фаза. Поскольку этиленоксидные спейсеры расположены у вершины конического угла, образованного молекулой,

электронная плотность здесь высока. Как уже было отмечено выше, при повышении температуры происходит сегрегация фторированных окончаний, что приводит к изменению формы молекулы – угол при основании увеличивается, и в области этиленоксидных спейсеров электронная плотность уменьшается (рис. 5б). Кроме того, уменьшается кривизна межфазной границы. При объемной доле фторированных областей $f \sim 45\%$ это способствует формированию биконтинуальной структуры с нулевой средней кривизной, в которой одна фаза представляет собой пару взаимопроникающих (rod-like) сеток, помещенных в матрицу другой. Увеличение количества фторированных атомов в алкильном окончании, равнозначно изменению энергии межфазного взаимодействия, и соответственно кривизны поверхности (конического угла молекулы) может привести к переходу не в гироидную, а в ламелярную фазу.

ПРИЛОЖЕНИЕ

При анализе интенсивности дифракционных пятен в двойниковой гироидной текстуре со свободным вращением относительно осей [111] и [011̄] учет фактора повторяемости и фактора Лоренца является отдельной задачей. Сложность такого учета заключается в том, что для двойниковых кристаллитов свободное вращение обратной решетки происходит вокруг направления [011̄], которое в свою очередь свободно вращается относительно [111] (рис. 6).

Пусть угол ξ характеризует азимутальное направление на дифракционное пятно относительно оси [011̄]. Тогда косинус угла γ между вектором $(\sin\xi, \cos\xi, 0)$, определяющим это направление, и направлением [111] $(\sin\xi, 0, \sin\xi \operatorname{ctg}\chi)$ равен

$$\cos\gamma = \sin\xi \sin\chi, \quad (4)$$

где ξ принимает значения 0 и π для меридионального рассеяния, $\pi/2$ и $3\pi/2$ для экваториального и $\pi/3, 2\pi/3, 4\pi/3, 5\pi/3$ для диагональных пятен рефлекса 220.

На рис. 7 показаны картины рассеяния от монокристаллов $Ia\bar{3}d$ -фазы при их вращении во-

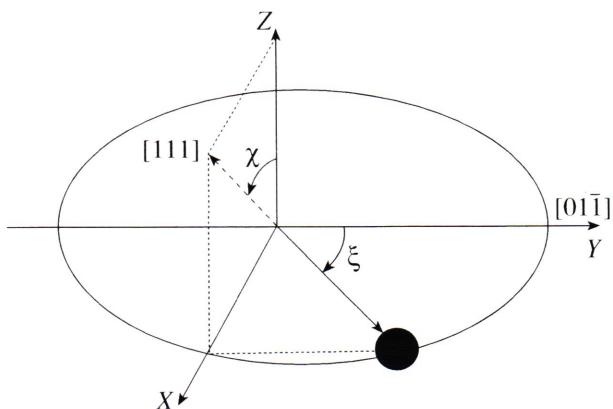


Рис. 6. Взаимное расположение осей свободного вращения в двойниковой гироидной текстуре и используемой системы координат. Угол ξ определяет азимутальное направление на дифракционное пятно рефлекса (220) относительно оси [011̄], угол χ фиксирует поворот вокруг оси второй структуры.

круг оси [011̄]. Последовательные повороты оси [111] на угол $\chi = 0^\circ$ (а), 54.74° (б) и 70.53° (в) обуславливают пересечение всех возможных дифракционных пятен рефлекса 220 со сферой Эвальда.

Два экваториальных рефлекса 022 и $\bar{0}2\bar{2}$ встречаются при повороте на угол 54.74° (рис. 7б), давая вклад в два дифракционных пятна. Так как существует 12 различных плоскостей семейства (110), для каждой из которых справедлив проводимый анализ, интенсивность этих пятен пропорциональна

$$\frac{I_e^{110}}{I_0} = \frac{12 \times 2}{2 \sin(\arccos(\sin(54.74^\circ) \sin(90^\circ)))} = 20.8 \quad (5)$$

Здесь и в дальнейшем принимали фактор Лоренца равным

$$L = \frac{1}{\sin\gamma}, \quad (6)$$

где γ – азимутальное положение дифракционного пятна относительно оси 111, пренебрегая зависимостью от угла рассеяния, поскольку изучаются относительные интенсивности пятен одного и того же рефлекса.

Четыре диагональных пятна образованы отражением от восьми плоскостей (220), четыре из ко-

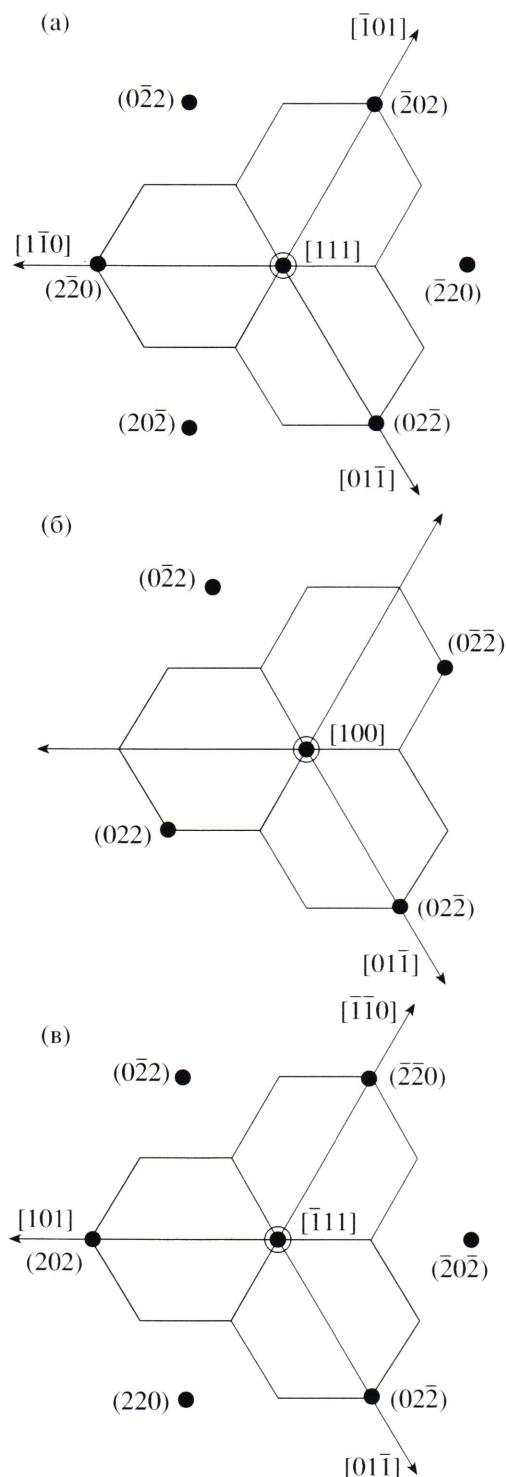


Рис. 7. Последовательные повороты вокруг оси $[01\bar{1}]$, которая перпендикулярна направлению $[111]$, на угол $\chi = 0^\circ$ (а), 54.74° (б) и 70.53° (в). Каждая картина соответствует плоскому сечению кристаллической решетки в обратном пространстве.

торых встречаются на рис. 7а, а четыре – на рис. 7в. Таким образом, для диагональных пятен имеем

$$\frac{I_d^{110}}{I_0} = \frac{12}{4} \left(\frac{4}{\sin(\arccos(\sin(0^\circ)\sin(60^\circ)))} + \frac{4}{\sin(\arccos(\sin(70.53^\circ)\sin(60^\circ)))} \right) = 32.8 \quad (7)$$

Для меридиональных рефлексов $(0\bar{2}\bar{2})$ и $(02\bar{2})$ фактор Лоренца пропорционален [20] величине

$$L = \frac{1}{0.815\beta} \quad (8)$$

(β – азимутальная полуширина дифракционного пятна, выраженная в радианах). Используя денситограмму рентгенограммы на рис. 1, получаем $\beta = 14^\circ = 0.244$ рад, и

$$\frac{I_m^{110}}{I_0} = \frac{12}{0.815\beta} = 60.3 \quad (9)$$

Аналогичный анализ, проведенный для текстуры с вращением относительно оси 111 , дает следующие результаты. Существует восемь плоскостей семейства (111) , при этом шесть плоскостей (220) вносят вклад в два экваториальных пятна, а шесть – в четыре диагональных, расположенных под углами $\pm 35.26^\circ$ и $\pm 180^\circ - 35.26^\circ$ к меридиану. Таким образом,

$$\frac{I_e^{111}}{I_0} = \frac{8 \times 6}{2} = 24 \quad (10)$$

$$\frac{I_d^{111}}{I_0} = \frac{8 \times 6}{4 \sin(35.26^\circ)} = 20.8 \quad (11)$$

Сравнивая выражения (5), (7), (9)–(11) и экспериментально определенные относительные интенсивности дифракционных пятен (таблица), определяли долю x текстуры с вращением относительно оси $[111]$ в общем рассеянии от кристаллитов гироидной фазы. Для диагональных пятен двух текстур получали следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{I_d^{111}}{I_{\text{экв}}} = \frac{x \times 20.8}{I_{\text{экв}}} = 0.6 \\ \frac{I_d^{110}}{I_{\text{экв}}} = \frac{(1-x) \times 32.8}{I_{\text{экв}}} = 0.48, \end{cases} \quad (12)$$

откуда

$$x = 0.66 \quad \text{и} \quad I_{\text{экв}} = 22.98 \quad (13)$$

Относительные интенсивности дифракционных пятен, рассчитанные из параметров (13), приведены в таблице. Такой же анализ был проведен для рефлекса (211). Хорошее соответствие экспериментальных и рассчитанных теоретически интенсивностей дифракционных пятен является дополнительным подтверждением правильности принятой модели строения двойниковой гироидной структуры в образцах дендронов F6H4-ABG-4EO-OH.

Авторы благодарят Ф.А. Максимова и А.В. Миронова за техническую помощь в разработке программы расчета распределения электронной плотности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Percec V., Johansson G., Heck J., Ungar G., Batty S.V. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1993. № 13. P. 1411.
2. Percec V., Heck J., Tomazos D., Falkenberg F., Blackwell H., Ungar G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1993. № 22. P. 2799.
3. Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D. // Macromol. Symp. 1994. V. 77. P. 237.
4. Kwon Y.K., Chvalun S., Schneider A.-I., Blackwell J., Percec V., Heck J.A. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 6129.
5. Kwon Y.-K., Chvalun S.N., Blackwell J., Percec V., Heck J.A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1552.
6. Чвалун С.Н., Квон Я.-К., Blackwell J., Percec V. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 1978.
7. Chvalun S.N., Blackwell J., Cho J.D., Kwon Y.K., Percec V., Heck J.A. // Polymer. 1998. V. 39. № 19. P. 4515.
8. Чвалун С.Н., Щербина М.А., Быкова И.В., Blackwell J., Percec V., Kwon Y.-K., Cho J.D. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 1. С. 40.
9. Чвалун С.Н., Щербина М.А., Быкова И.В., Blackwell J., Percec V. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2134.
10. Förster S., Khandpur A.K., Zhao J., Bates F.S., Hamley I.W., Ryan A.J., Bras W. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 23. P. 6922.
11. Mogi Y., Nomura M., Kotsuji H., Ohnishi K., Matsushita Y., Noda I. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 23. P. 6755.
12. Matsen M.W., Bates F.S. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 4. P. 7641.
13. Hajduk D.A., Harper P.E., Gruner S.M., Honeker C.C., Kim G., Thomas E.L., Fetter L.J. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 13. P. 4063.
14. Mariani P., Luzzati V., Delacroix H. // J. Mol. Biol. 1988. V. 204. P. 165.
15. Balagurusamy V.S.K., Ungar G., Percec V., Johansson G. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 9. P. 1539.
16. Wohlgemuth M., Yufa N., Hoffman J., Thomas E.L. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 17. P. 6083.
17. Yakunin A.N. // Central Eur. J. Phys. 2004. V. 2. № 3. P. 535.
18. Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D., Kawasumi M., Ungar G. // J. Macromol. Sci. A. 1994. V. 31. № 8. P. 1031.
19. Guinier A. Theorie et Technique de la Radiocristallographie. Paris: Dunod, 1956.
20. Alexander L.E. X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science. New York: Wiley, 1969.
21. Vigild M.E., Almdal K., Mortensen K., Hamley I.W., Fairclough J.P.A., Ryan A.J. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5702.
22. Percec V., Cho W.-D., Ungar G., Yeardley D.J.P. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 7. P. 1302.
23. Ungar G., Liu Y., Zeng X., Percec V., Cho W.-D. // Science. 2003. V. 299. № 5610. P. 1208.
24. Ungar G., Percec V., Holerca M.N., Johanson G., Heck J.A. // Chem. Eur. J. 2000. V. 6. № 7. P. 1258.

Structure of Gyroid Mesophase Formed by Monodendrons with Fluorinated Alkyl Tails

S. N. Chvalun^a, M. A. Shcherbina^a, A. N. Yakunin^b, J. Blackwell^c, and V. Percec^d

^a Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

^b Karpov Institute of Physical Chemistry, Federal State Unitary Enterprise,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia

^c Case Western Reserve University,
Cleveland, OH 44106-7202 USA

^d University of Pennsylvania,
Philadelphia, PA 19104-6323 USA
e-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru

Abstract—The structure of a three-dimensional mesophase has been studied by the methods of small-angle X-ray diffraction and reconstruction of electron-density maps of the cubic lattice. In the oriented samples based on monodendrons with partially fluorinated alkyl tails, this mesophase has been shown to coexist with a two-dimensional columnar phase through a wide temperature interval. Epitaxial relationships between (10) planes of the hexagonal lattice and (211) planes of the cubic lattices lead to the ten-point pattern of azimuthal intensity distribution for the first X-ray 211 reflection and to the six-point intensity distribution for the second 220 reflection. The observed 12-point pattern of the 220 reflection is due to the presence of twinning “crystallites” of the three-dimensional phase, and their [110] axis is parallel to the axis of cylinders in the columnar phase. The reconstructed electron-density maps show that the regions with increased electron density, which are composed of fluorinated aliphatic tails, form a bicontinuous gyroid structure.