

На правах рукописи

УДК 539.2(043)

**РОГАЧЕВ**

Андрей Вячеславович

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ  
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ В РАСТВОРАХ  
ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ  
НЕЙТРОНОВ И РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Дубна – 2012

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка  
Объединенного института ядерных исследований.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук  
Куклин Александр Иванович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
Апель Павел Юрьевич  
(ОИЯИ, г. Дубна)

доктор физико-математических наук, профессор  
Филиппова Ольга Евгеньевна  
(МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва)

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук  
Петербургский институт ядерной физики  
им. Б.П. Константинова

Защита состоится « 11 » \_\_\_\_\_ мая 2012 г. в 15 часов 00 минут на заседании  
диссертационного совета Д.720.001.06 при Лаборатории ядерных реакций  
им. Г.Н. Флерова и Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка  
Объединенного института ядерных исследований по адресу: Московская область,  
г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Объединенного института  
ядерных исследований.

Автореферат разослан « \_\_ » \_\_\_\_\_ 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

кандидат физико-математических наук  
Попеко Андрей Георгиевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность.* Современное развитие ряда прикладных научных направлений связано с созданием наноразмерных структур, получаемых на основе высокофункциональных соединений. Среди таких соединений особое место занимают сверхразветвленные полимеры, получающиеся в результате регулируемого синтеза – дендримеры – древовидные ациклические макромолекулы регулярного строения, относящиеся к классу полимерных материалов, называемому «молекулярными нанообъектами». Одновременно сочетая в себе свойства макромолекулы и частицы (высокую степень ветвления и глобулярность формы), а также обладая хорошей растворимостью и низкой вязкостью в растворах, дендримеры открывают большие перспективы в таких прикладных областях, как биология, медицина, фармакология, катализ и др. К наиболее интересным практическим применениям дендримерных макромолекул можно отнести создание новых типов нанесенных катализаторов, капсулирование и иммобилизация гостевых молекул, в том числе и физиологически активных, что в сочетании с легкостью функционализации поверхности, делает их перспективными носителями лекарственных препаратов.

Для эффективного практического использования дендримеров необходимо знать их молекулярную организацию. Однако общего подхода к ее описанию в настоящее время не существует, а получаемая информация по каждому из типов дендримеров является в большей степени противоречивой. Вопросы о молекулярной организации дендримеров ставят задачу получения информации о распределении мономерных звеньев в объеме макромолекулы в зависимости от степени полимеризации, что позволит предсказывать возможность образования внутримолекулярных полостей, которые могут использоваться для размещения атомов или молекул различного типа. Требуются методы получения информации о локализации терминальных групп, поскольку они определяют как уровень и специфику межмолекулярного взаимодействия дендримеров, так и особенности взаимодействия полимера с растворителями, другими молекулярными объектами и поверхностями. Наиболее перспективными с практической точки зрения являются

дендримеры высоких генераций, поскольку они обладают наибольшим количеством функциональных групп на поверхности. Тем не менее, круг работ по их исследованию достаточно ограничен. Именно отсутствие объективных данных о молекулярной организации дендримеров привело к диаметрально противоположным выводам при описании их свойств как частиц, начиная от модели плотных непроницаемых сфер, до проницаемых структур с гибкими ветвями. В настоящее время эта область научных знаний находится на участке своего развития. Несмотря на это, существующие теоретические работы и работы по численному моделированию конформационных и статистических свойств дендримеров не позволяют обобщить полученные результаты на все разнообразие химической природы дендримеров. По этой причине необходим общий подход к исследованию их молекулярной организации, целью которого является ответ на основной вопрос – как связаны между собой структура и свойства?

Таким образом, представляется важным разработать такой подход к изучению структуры макромолекул дендримеров, который позволит в равной степени получать информацию об особенностях молекулярной организации дендримеров с различной химической структурой и осуществлять прогнозирование свойств конкретных типов дендримеров в зависимости от номера генерации.

Цель диссертационной работы заключалась в проведении систематического исследования кремнийорганических дендримеров от низких до высоких генераций и выявление основных закономерностей их молекулярной организации в зависимости от номера генерации.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1) проведение сравнительного анализа результатов теоретических работ в области описания молекулярной организации сверхразветвленных полимеров с результатами экспериментов по малоугловому рассеянию для нефункциональных кремнийорганических дендримеров низких генераций;

2) получение основной информации о структуре кремнийорганических дендримеров высоких генераций и выяснение ее особенностей, в сравнении с низкими генерациями;

3) получение информации о локализации терминальных групп кремнийорганических дендримеров;

4) комплексный анализ зависимости структуры кремнийорганических дендримеров от стадии роста и выявление закономерностей организации молекулярной структуры кремнийорганических дендримеров.

Научная новизна. Впервые выполнены исследования девятой генерации кремнийорганических дендримеров методом малоуглового рассеяния, определены параметры их структуры и проведен сравнительный анализ структуры высоких и низких генераций дендримеров. Впервые продемонстрировано, что терминальные группы кремнийорганических дендримеров локализованы не только на периферийной части, но и в объеме дендримерной макромолекулы, и получено их радиальное распределение. Впервые выполнена проверка условия выполнения принципов масштабной инвариантности дендримеров с учетом анизотрии формы их макромолекул.

Практическая ценность работы. Полученные в работе результаты могут быть использованы для развития методов синтеза и расширения областей практического применения наноразмерных структур на основе высокофункциональных соединений. Так, информация о локализации терминальных групп позволит прогнозировать возможности создания сеток на основе дендримеров. Информация, полученная о структуре высоких генераций дендримеров, указывает на возможные трудности использования дендримеров высоких генераций для проведения каталитических реакций во внутренней сфере. Методы и подходы, использованные в ходе выполнения исследовательских работ, показали свою универсальность и могут быть использованы для исследования широкого круга высокомолекулярных объектов.

Апробация работы. Основные положения данной работы и ее основные результаты были представлены на XIX Совещании по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (Обнинск, 2006), IV Европейской конференции по нейтронному рассеянию ECNS (Лунд, Швеция, 2007), V Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов

(Москва, 2007), XLII Зимней школе ПИЯФ (Репино, 2008), XX совещании по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (Гатчина, 2008), I Международный форум по нанотехнологиям (Москва, 2008), XIV Международном семинаре по нейтронным исследованиям конденсированных сред (Познань, Польша, 2009), VII Национальной конференции Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов: Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии (Москва, 2009), XIV научной конференции молодых учёных и специалистов ОИЯИ (Дубна, 2010), V Международной конференции «Физика жидких сред: современные проблемы» (Киев, Украина, 2010), I рабочее совещание «Современные ядерно-физические методы исследования в физике конденсированных сред» (Минск, Республика Беларусь, 2011), Совещание пользователей МУРН-ЮМО к старту научных экспериментов ИБР-2М (Дубна, 2011).

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии во всех этапах выполнения работы, результаты которой представлены в диссертации, и включает в себя поиск экспериментальных подходов к решению поставленных задач, планирование и выполнение экспериментальных работ и работ по численному моделированию, обсуждение и оформление полученных результатов.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 работ, включая 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* демонстрируется актуальность исследуемой темы, перечислены основные проблемы, сформулированы цели и практическая ценность работы, представлена научная новизна.

*Первая глава* посвящена обзору экспериментальных и теоретических работ за последние годы по теме диссертационной работы. Обзор содержит основные сведения о структуре, свойствах дендримеров и концепциях их синтеза.

Дендримеры представляют собой регулярно разветвленные, высокоупорядоченные макромолекулы, построенные по закону непрерывно ветвящегося дерева. Дендримеры относятся к особому классу высокомолекулярных соединений, называемому «молекулярными нанообъектами» и являются новой формой организации полимерной материи, главной особенностью которой является сочетание свойств макромолекулы и частицы.

Молекулярные фрагменты дендримеров – это особые типы мономеров, прикрепленные к исходному разветвляющему центру (ядру), и заканчивающиеся точками ветвления, позволяющими осуществлять дальнейший рост макромолекулы (Рис. 1). Структурные единицы макромолекулы дендримера определяют ее характеристики: размер, топологию, гибкость цепей, химические свойства, максимальную молекулярную массу, которой может достичь при своем росте дендример, сохраняя при этом идеальность ветвления.

В обзоре приведены примеры работ посвященных исследованию масштабной инвариантности параметров структуры дендримеров. Показано, что использование при изучении особенностей молекулярной организации дендримерных полимеров масштабной инвариантности, предоставляет новые возможности сравнения

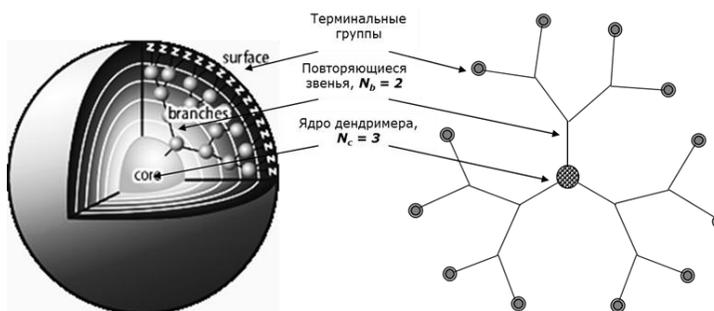


Рис. 1. Схематическое изображение дендримерной макромолекулы.

между собой таких систем. Представлен обзор работ по изучению распределения мономеров в объеме макромолекулы дендримера и локализации терминальных групп. Демонстрируется, что к настоящему времени объективные данные о молекулярной организации дендримеров отсутствуют, а реализованные исследования приводят к некоторым крайностям в описании свойств дендримеров как частиц, начиная от модели плотных непроницаемых сфер, до проницаемых структур с гибкими ветвями. В обзоре освещены и другие открытые вопросы молекулярной организации дендримеров.

Во *второй главе* приведены описания материалов и методов, использованных в настоящей работе. Рассмотрены теоретические основы метода малоуглового рассеяния. Подробно описаны исследуемые образцы – поликарбосилановые дендримеры. В главе представлены характеристики и схемы экспериментальных установок, на которых были проведены основные экспериментальные работы.

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов осуществлены на спектрометре малоуглового рассеяния ЮМО (четвертый канал импульсного реактора ИБР-2, ОИЯИ, Дубна, Россия), в двухдетекторном варианте по методу времени пролета.

Эксперименты по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей выполнены на малоугловом рентгеновском спектрометре Molecular Metrology SAXS System (Institute of Macromolecular Chemistry Czech Academician of Science, Prague, Czech Republic) с генератором микрофокусного рентгеновского излучения  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda=0.154$  нм) Osmic MicroMax 002.

*Третья глава* посвящена исследованию масштабной инвариантности параметров структуры кремнийорганических дендримеров.

Дендримеры, как и большинство высокомолекулярных соединений, обладают многоуровневой структурой (химической, топологической, надмолекулярной), элементы которой взаимосвязаны, и каждый последующий масштабный уровень организации полимера может зависеть определенным образом от предыдущего. Представляется важным установить связь между уровнем локального порядка и показателем скейлинга, то есть провести анализ масштабной инвариантности параметров структуры макромолекул дендримера.

Результаты анализа полученных нами экспериментальных данных малоуглового рассеяния нейтронов на растворах кремнийорганических дендримеров показывают, что этот тип дендримеров обладает геометрией, отличающейся от геометрии идеального шара. В настоящей работе предложено использовать для описания данных малоуглового рассеяния модель эллипсоида вращения. Результаты зависимости параметра эллиптичности от номера генерации представлены на Рис. 2. Представленная зависимость демонстрирует, что по мере роста номера генерации форма дендримера становится менее анизометричной. На представленной зависимости имеются две основных области: область резкого падения анизометрии для генераций 4-6 и область выхода на плато для генераций 7-9.

В работе к рассмотрению предложена зависимость степени полимеризации (количества мономерных звеньев, входящих в состав макромолекулы) кремнийорганических дендримеров как функция значений радиуса инерции. Мы предполагаем, что зависимость числа мономеров в единице объема  $\rho$  дендримера от радиуса  $r$ , носит степенной характер. Тогда, в случае фрактального агрегата, зависимость его массы от размера также является степенной функцией, а функция плотности имеет вид:

$$\rho(r) = Cr^\alpha, \quad (1)$$

где  $C$  и  $\alpha$  – параметры.

В работе получены выражения зависимости степени полимеризации  $N$  от радиуса инерции  $R_g$  для сферически симметричной (2) и анизометричной модели дендримера (3):

$$N(R_g) = \frac{4\pi C}{D} \left( \frac{D+2}{D} \right)^{D/2} R_g^D. \quad (2)$$

$$N(R_g) = \frac{4\pi C}{D} \left( \frac{D+2}{D} \right)^{D/2} \left( R_g \sqrt{\frac{3}{2+\kappa^2}} \right)^D, \quad (3)$$

где  $D = \alpha + 3$  и  $C$  – параметры,  $\kappa$  – параметр эллиптичности (Рис. 2).

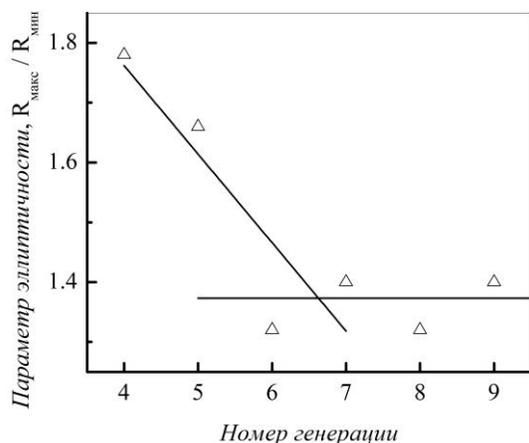


Рис. 2. Параметр эллиптичности моделей кремнийорганических дендримеров в зависимости от номера генерации. По данным малоуглового рассеяния нейтронов.

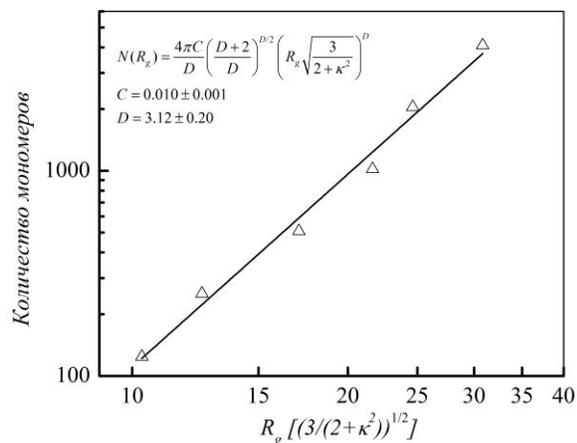


Рис. 3. Зависимость  $R_g$  от степени полимеризации  $N$  для анизометричной модели и ее аппроксимация функцией (3)

Зависимость  $R_g$  от степени полимеризации  $N$  для анизометричной модели и ее аппроксимация функцией (3) представлена на Рис. 3. Параметры аппроксимации  $C = 0.010 \pm 0.001$ ,  $D = 3.12 \pm 0.20$ .

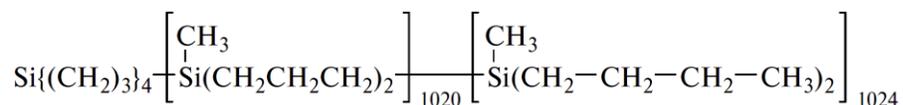
Вычислено значение показателя степени в выражении (1):  $\alpha = 0.12 (\pm 0.2)$ . То есть в пределах ошибки можно считать  $\alpha \approx 0$ , что означает постоянство числа мономеров в единице объема дендримера  $\rho(r) = Cr^0 = const$ . Представленная оценка значения показателя степенной зависимости согласуется с результатами, полученными в данной работе с использованием метода вариации контраста для малоуглового рассеяния нейтронов на растворах кремнийорганических дендримеров. Согласно этим результатам, кремнийорганические дендримеры имеют равномерное распределение рассеивающей плотности в объеме макромолекулы.

Представленные зависимости показывают, что принцип масштабной инвариантности четко выполняется. Показатель скейлинга  $d = D = 3.12 \pm 0.20$ , связан с критическим показателем, определяющим способ распределения массы макромолекулы в пространстве:  $\nu = 1/d = 0.32 \approx 1/3$  – это соответствует показателю статистической глобулы, для которой, характерна весьма плотная конформация с отсутствием обширных «пустот». Однако такая конформация не

характерна для случая локализации терминальных групп в поверхностном слое. Поэтому локализация терминальных групп требует отдельного изучения.

*Четвертая глава* посвящена исследованию молекулярной организации кремнийорганических дендримеров высоких генераций. В работе de Gennes и Hervet [de Gennes, P.G. and H. Hervet, J. Physique Lett., 1983. 44(9): p. 351-360] предсказывается возможность образования закрытых полостей и прекращение дальнейшего регулярного роста ввиду пространственного переполнения в растущем поверхностном слое макромолекул сверхразветвленных полимеров. Для дендримеров такой эффект экспериментально может наблюдаться на высоких генерациях. Поэтому изучение высоких генераций дендримеров представляет интерес с точки зрения выявления особенностей организации их внутренней структуры.

В качестве объекта для исследования структуры высоких генерации дендримеров выбраны полибутилкарбосилановые дендримеры девятой генерации с четырехфункциональным ядром. Химическая структура полибутилкарбосиланового дендримера 9-ой генерации:



Этот дендример является стабильным нефункциональным производным хлорсилового карбосиланового дендримера. Ввиду отсутствия реакционной способности концевых групп, такие дендримеры устойчивы к воздействию окружающей среды и обеспечивают долговременную стабильность химической структуры в условиях эксперимента.

Для получения деталей структуры исследуемого типа дендримеров использован метод малоуглового рассеяния нейтронов, а также метод малоуглового рассеяния нейтронов с применением вариации контраста.

Исследуемые образцы представляли собой дисперсную систему, в которой дисперсионной средой являлась смесь  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ , со следующими весовыми процентными соотношениями (%/%) : 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100. Концентрация дендримера в растворах составляла 20 мг/см<sup>3</sup>. Растворы

дендримеров были помещены в кварцевые кюветы (Hellma) толщиной 1 мм. Измерения проводились в термостатируемом боксе при температуре 20°C.

Экспериментально полученные кривые малоуглового рассеяния нейтронов на растворах полибутилкарбосилановых дендримеров представлены на Рис. 4.

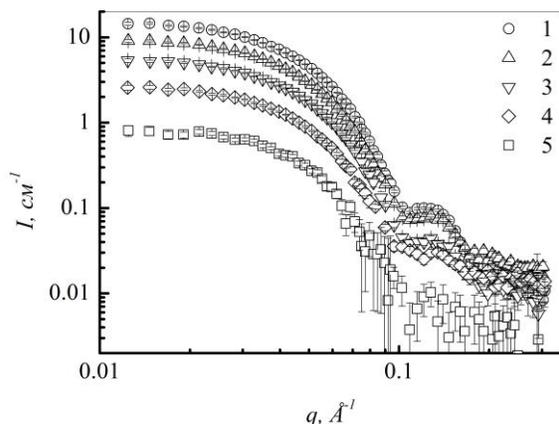


Рис. 4. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов на растворах полибутилкарбосилановых дендримеров девятой генерации: C6D6/C6H6 (%/%) 1 - 100/0, 2 - 75/25, 3 - 50/50, 4 - 25/75, 5 - 0/100.

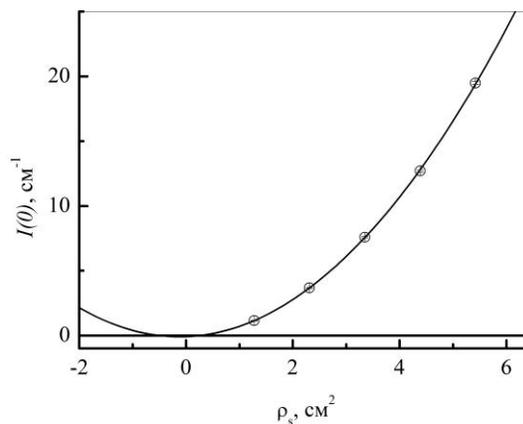


Рис. 5. Зависимость значения интенсивности рассеяния в нулевой угол  $I(0)$  от плотности амплитуды рассеяния растворителя  $\rho_s$ , по данным малоуглового рассеяния на растворах полибутилкарбосилановых дендримеров девятой генерации.

Для изучения влияния растворителя проведена аппроксимация экспериментальных данных малоуглового рассеяния нейтронов модельными кривыми рассеяния на однородных глобулярных частицах простой формы – шара и эллипсоида вращения. В качестве критерия значимости моделей использовался  $\chi^2$ -критерий. Получено, что степень дейтерирования растворителя не оказывает существенного влияния на параметры аппроксимирующих моделей. По критерию  $\chi^2$ , наибольшее согласие модельных кривых и данных эксперимента достигается для модели эллипсоида вращения.

Однако, применение приближения однородных глобулярных частиц оправдано только для случая отсутствия неоднородностей во внутренней структуре исследуемых полибутилкарбосилановых дендримеров девятой генерации.

Для интерпретации результатов в качестве исходной предложена

пространственная модель дендримера, представляющая собой структуру, состоящую из шаровых секторов, с общей вершиной. Количество секторов выбирается исходя из функциональности ядра дендримера. Представлено математическое описание модели и выполнена аппроксимация экспериментальных данных модельными кривыми. Получены усредненные характеристики модели и показано, что модель качественно описывает экспериментальные данные, и косвенно подтверждает ряд предположений о структуре: внутренняя сфера дендримера является проницаемой для растворителя (объемная доля полостей составляет 18% от габаритного объема макромолекулы); в объеме макромолекулы дендримера имеются полости; плотность амплитуды рассеяния полостей имеет значение, отличающееся от значений плотности амплитуды рассеяния кремнийорганического скелета и растворителя. Наблюдаемое отличие модельной кривой от экспериментальных данных мы объясняем более сложным, чем в данной модели, пространственным распределением мономеров как в объеме, так и в поверхностном слое макромолекулы дендримера.

Был выполнен анализ зависимости геометрических и весовых инвариантов от контраста  $\Delta\rho = \bar{\rho} - \rho_s$ .

Проанализирована зависимость значения интенсивности рассеяния в нулевой угол  $I(0)$  от плотности амплитуды рассеяния растворителя  $\rho_s$ . Аппроксимация этой зависимости функцией параболы (Рис. 5) показывает, что вершина параболы в пределах доверительного интервала находится на оси абсцисс, что является свидетельством монодисперсности исследуемых макромолекул дендримеров как по размерам, так и по распределению плотности амплитуды рассеяния в объеме макромолекулы.

Отсутствие в пределах экспериментальной ошибки зависимости значений  $R_g^2$  от  $1/\Delta\rho$  (Рис. 6) позволяет сделать заключение о равномерности распределения рассеивающей плотности в объеме исследуемых дендримеров.

Нами было выполнено моделирование с применением метода Монте-Карло для первоначального определения структуры с низким разрешением по данным малоуглового рассеяния. Восстановленные структуры для различных значений контрастов представлены на Рис. 7. В рамках полученных моделей рассчитаны

рассеивающий объем и объем поверхности, с эквивалентными габаритными размерами (оболочки). Получены параметры анизотрии оболочки – отношение длин большой и малой полуоси эллипсоида вращения. Среднее значение объема оболочки составило  $4.29 (\pm 0.05) \times 10^5 \text{ \AA}^3$ . Сопоставление этого значения с исключенным объемом модельной структуры позволяет сделать заключение о наличии в пределах габаритного объема кремнийорганических дендримеров девятой генерации областей, доступных для проникновения растворителя. Объемная доля таких областей составляет около 20%. Этот результат коррелирует с полученными в работе данными с применением модели шаровых секторов с общей вершиной.

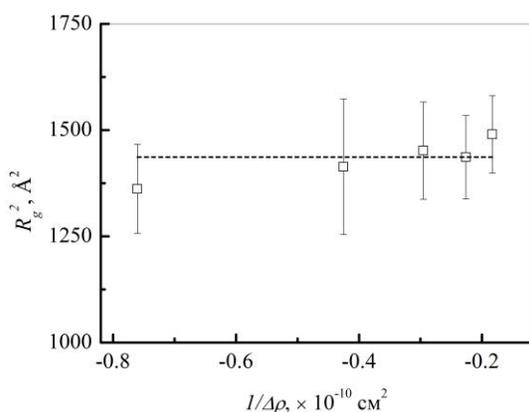


Рис. 6. Зависимость значения квадрата радиуса инерции  $R_g^2$  от величины, обратной контрасту  $1/\Delta\rho$  и его среднее значение, по данным малоуглового рассеяния на растворах полибутилкарбосилановых дендримеров девятой генерации.

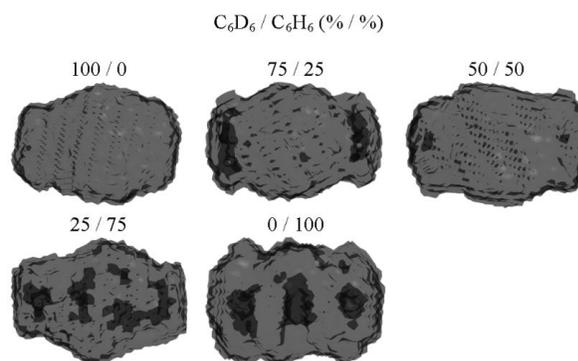


Рис. 7. Восстановленные модельные структуры в зависимости от степени дейтерирования растворителя. Представление в полупрозрачном виде. По данным малоуглового рассеяния на растворах полибутилкарбосилановых дендримеров девятой генерации.

Таким образом, нами показано, что исследованные кремнийорганические дендримеры девятой генерации имеют общие черты с дендримерами низких генераций: глобулярность, монодисперсность и анизотрия формы. Как и дендримеры низких генераций, исследуемые дендримеры, имеют идентичное распределение рассеивающей плотности. Однако, полученная доля объема доступная проникновению растворителя, является меньшей, чем для дендримеров низких генераций. Этот результат является подтверждением, что высокие

генерации дендримеров в растворе имеют более плотную структуру, чем дендримеры низких генераций.

В пятой главе представлено исследование локализации терминальных групп кремнийорганических дендримеров.

Для изучения локализации терминальных групп методами рассеяния необходимо, чтобы поверхностный слой макромолекул имел значение плотности амплитуды рассеяния отличное от таковой для всей макромолекулы. Исследование карбосилановых дендримеров с модифицированным поверхностным слоем позволяет выделить составляющую в интенсивности рассеяния, отвечающую рассеянию на терминальных группах. С этой целью использованы карбосилановые дендримеры с фторуглеродными заместителями у атомов кремния во внешнем слое молекулярной структуры, хорошо растворимые в органических растворителях. Структурная формула исследуемого дендримера представлена на Рис. 8.

Использование метода вариации контраста позволяет разделить информацию о частице как целом и ее внутренних неоднородностях, а также позволяет находить важные характеристики ее внутреннего строения.

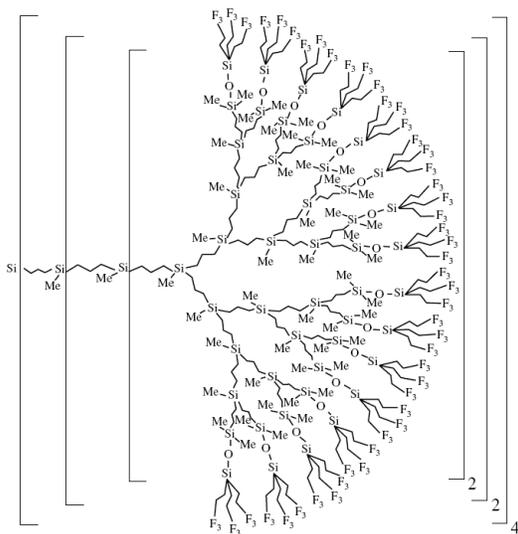


Рис. 8. Структурная формула кремнийорганического дендримера генерации 7.5 с фторуглеродными заместителями у атомов кремния во внешнем слое молекулярной структуры.

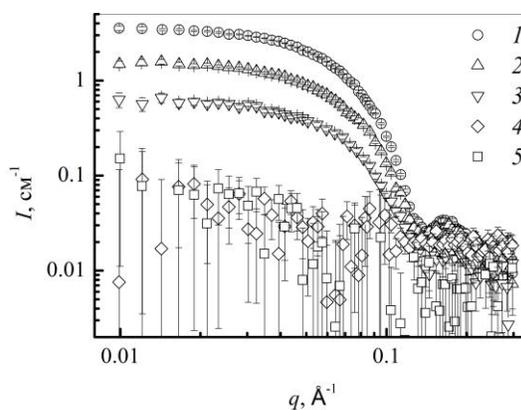


Рис. 9. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов на растворах кремнийорганических дендримеров G7.5(F): Ацетон-д6/Ацетон (%/%) 1 - 100/0, 2 - 75/25, 3 - 50/50, 4 - 25/75, 5 - 0/100.

Объект исследования – кремнийорганический дендример поколения 7.5 с фторуглеродными заместителями у атомов кремния во внешнем слое молекулярной структуры – был диспергирован с концентрацией  $20 \text{ мг/см}^3$  в смеси ацетон-дб/ацетон с весовыми процентными соотношениями (%/%) : 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100.

Кривые спада интенсивности рассеянного излучения от модуля вектора рассеяния  $q$  для дисперсий дендримеров G7.5(F) представлены на Рис. 9.

Анализ результатов по применению метода вариации контраста для малоуглового рассеяния нейтронов показал отсутствие полидисперсности в исследуемых кремнийорганических дендримерах, и их идентичность по распределению плотности амплитуды рассеяния. Анализ зависимости значений  $R_g^2$  от величины, обратной контрасту  $1/\Delta\rho$  не позволяет однозначно указать на особенности распределения рассеивающей плотности в объеме исследуемого дендримера. Однако тот факт, что в широком диапазоне контрастов для исследуемых дендримеров эта зависимость не носит ярко выраженный квадратичный характер показывает, что фторуглеродные терминальные группы являются локализованными не только на периферийной части макромолекулы.

Для получения более детальной информации применено контрастирование к системе путем подбора растворителя, имеющего значение плотности амплитуды рассеяния равное плотности амплитуды рассеяния кремний-углеродного скелета. В этом случае результаты малоуглового рассеяния можно интерпретировать как рассеяние, в котором определяющий вклад вносит рассеяние фторуглеродных терминальных групп. Подход реализован с применением метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Кремнийорганические дендримеры поколения 7.5 с фторуглеродными заместителями у атомов кремния во внешнем слое молекулярной структуры были диспергированы в тетрагидрофуране с весовыми концентрациями 200, 100, 50, 20  $\text{мг/см}^3$ . Дисперсии были помещены в капилляры из боросиликатного стекла с внутренним диаметром 1.5 мм и толщиной стенки 0.01 мм. Измерения проведены при комнатной температуре. Кривая малоуглового рассеяния, полученная в

результате экстраполяции кривых рассеяния к бесконечному разбавлению, представлена на Рис. 11.

Для полученной кривой рассеяния выполнен расчет функции распределения по расстояниям  $p(r) = r^2\gamma(r)$ , непосредственно связанной с геометрией частицы. Здесь  $\gamma(r)$  – корреляционная функция частицы (усредненное значение произведения двух флуктуаций плотности в точках, отстоящих на расстояние  $r$ ), которая может быть рассчитана из малоугловой кривой.

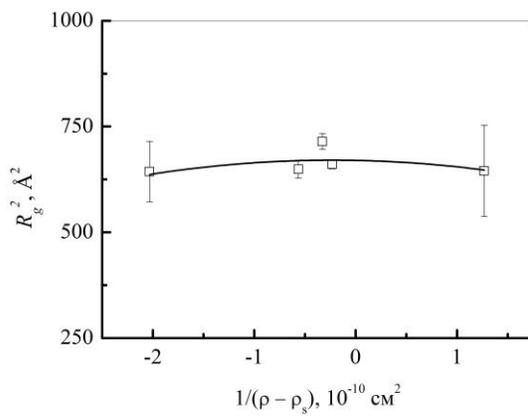


Рис. 10. Зависимость значения квадрата радиуса инерции  $R_g^2$  от величины, обратной контрасту  $1/\Delta\rho$  и аппроксимация функцией параболы, по данным малоуглового рассеяния нейтронов на растворах карбосиловых дендримеров генерации 7.5 с фторуглеродными заместителями у атомов кремния во внешнем слое молекулярной структуры.

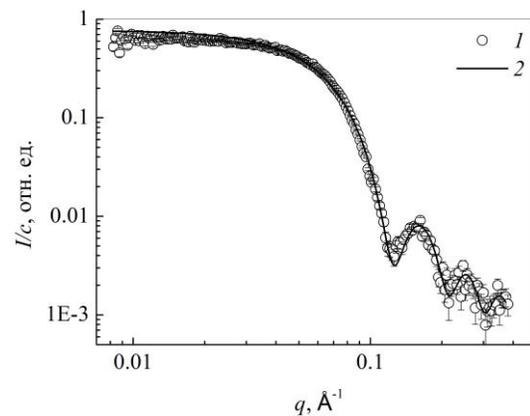


Рис. 11. 1 - Кривая малоуглового рассеяния, полученная линейной экстраполяцией кривых к бесконечному разбавлению, в области малых векторов рассеяния, отвечающих разным концентрациям суспензий дендримеров; 2 – восстановленная функция интенсивности рассеяния  $I(q)$  по найденной функции  $p(r)$ .

Отвечающая такой функции  $p(r)$  модельная интенсивность рассеяния  $I_{теор}(q)$ , найденная из  $p(r)$  по формуле обратного Фурье-преобразования, представлена сплошной линией на Рис. 11.

На основе полученных данных выполнено моделирование с применением метода Монте-Карло для первоначального определения структуры с низким разрешением. Форма моделей восстанавливалась без каких-либо начальных ограничений их симметрии на конечное решение (точечная группа симметрии  $P1$ ). Восстановленная структура, представляющая собой набор модельных атомов, представлена на Рис. 12.

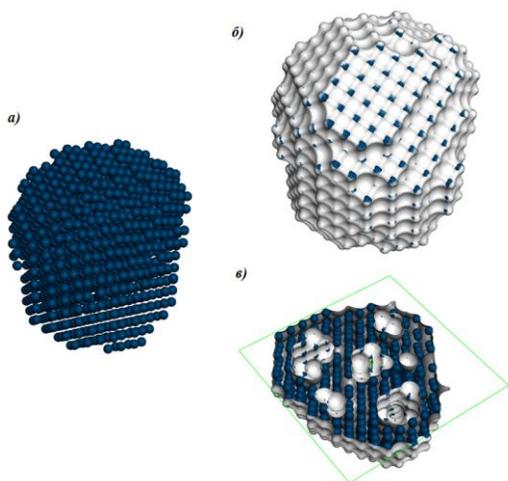


Рис. 12. а) – восстановленная модельная структура, состоящая из модельных атомов; б) – визуализация модели с использованием поверхности, получаемой на основании расчета методом Конолли; в) – сечение модели плоскостью.

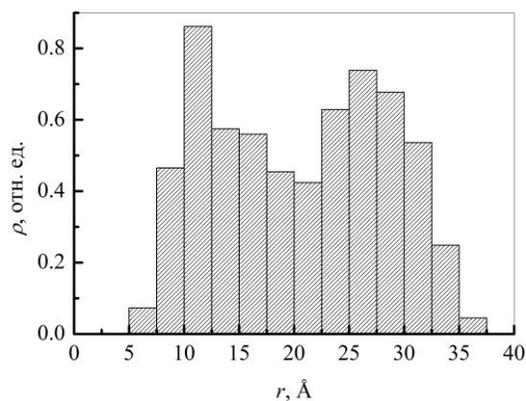


Рис. 13. Радиальная функция распределения плотности  $\rho(r)$  в модели.

К особенностям модельной структуры можно отнести анизометрию формы, отсутствие выделенной локализации модельных атомов в объеме и наличие незаполненных областей. Анизометрия формы является характерной для кремнийорганических дендримеров и согласуется с результатами, полученными в наших работах. Анализ срезов модели показывает, что незаполненные области присутствуют в центральной части модели, а также на удалении от центра.

Для восстановленной системы модельных атомов нами было произведено вычисление радиальной функции распределения плотности  $\rho(r)$  в модели.

Гистограмма, демонстрирующая поведение радиальной функции распределения плотности  $\rho(r)$  в модели представлена на Рис. 13, и качественно согласуется с результатами, полученными другими авторами в работах с использованием моделирования методами броуновской динамики и методом Монте-Карло.

Результаты показывают, что терминальные группы кремнийорганических дендримеров локализованы в объеме макромолекулы, а не только на ее периферийной части, как это предсказывалось в теоретических моделях de Gennes и Hervet.

Полученная информация о локализации терминальных групп кремнийорганических дендримеров подтверждает модель равномерного распределения мономерных звеньев в объеме макромолекулы и представление о макромолекуле дендримера, как о компактной глобулярной частице анизометричной формы.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведен анализ зависимости параметров структуры кремнийорганических дендримеров в растворе от степени полимеризации (номера генерации). Показано, что увеличение степени полимеризации приводит к изменению параметра анизотрии формы дендримера. Демонстрируется существование нижнего предела степени несферичности макромолекул кремнийорганических дендримеров.
2. Установлено выполнение принципа масштабной инвариантности параметров структуры кремнийорганических дендримеров. Получено значение показателя скейлинга, рассчитан критический показатель, соответствующий показателю статистической глобулы. Установлено постоянство числа мономеров в единице объема кремнийорганических дендримеров.
3. Исследована структура высоких генераций кремнийорганических дендримеров в растворе. Определены габаритные размеры макромолекул, их объем. Установлено, что высокие генерации кремнийорганических дендримеров имеют общие черты с кремнийорганическими дендримерами низких генераций: глобулярность, монодисперстность, анизотрия формы.
4. Показано, что кремнийорганические дендримеры высоких генераций имеют более плотную структуру, чем дендримеры низких генераций. Обнаружено, что в пределах габаритного объема макромолекул девятой генерации кремнийорганических дендримеров имеются области, доступные проникновению растворителя, доля которых меньше, чем для низких генераций.
5. Исследована локализация терминальных групп кремнийорганических дендримеров. Показано, что терминальные группы кремнийорганических дендримеров локализованы не только на периферийной части, но и в объеме макромолекулы. Рассчитано радиальное распределение терминальных групп.

**МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАННЫ В СЛЕДУЮЩИХ  
РАБОТАХ:**

1. А.В. Рогачев, А.Ю. Черный, А.Н. Озерин, В.И. Горделий, А.И. Куклин (2007) Модель шаровых секторов для описания экспериментальных данных малоуглового рассеяния нейтронов на дендримерах. Кристаллография, Т.52, №3, 546-550.
2. A.V. Rogachev, A.Yu. Cherny, A.N. Ozerin, A.M. Muzafarov, E.A. Tatarinova, A.Kh. Islamov, V.I. Gordeliy, A.I. Kuklin (2008) Revealing inner structure of the polycarbosilane dendrimers from small-angle neutron scattering data. J. Phys.: Conf. Ser., 129, 012041.
3. А.В. Рогачев, А.И. Куклин, А.Ю. Черный, А.Н. Озерин, А.М. Музафаров, Е.А. Татарина, В.И. Горделий (2010) Структура кремнийорганических дендримеров высоких генераций, Физика твердого тела, Т.52, №5, 979-983.
4. A.I. Kuklin, A.V. Rogachev, A.Yu. Cherny, E.B. Dokukin, A.Kh. Islamov, Yu.S. Kovalev, T.N. Murugova, D.V. Soloviev, O.I. Ivankov, A.G. Soloviev, V.I. Gordeliy (2011) Do the size effects exist? Romanian Journal of Physics, V.56, N.1-2, 134-140.
5. А.В. Белушкин, Д.П. Козленко, А.В. Рогачев Синхротронные и нейтронные методы исследования свойств конденсированных сред. Соперничество или сотрудничество? (2011) Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 9, 18-46.
6. A. Rogachev, A. Cherny, A. Ozerin, A. Islamov, V. Gordeliy, A. Kuklin (2007) The Spherical Cone Model for Small Angle Neutron Scattering Dendrimers Curves Data Treatment. 4-th European Conference on Neutron Scattering. Lund, Sweden. Book of abstract: 356.
7. А.В. Рогачев, А.Ю. Черный, А.Н. Озерин, А.М. Музафаров, В.И. Горделий, А.И. Куклин (2007) Структура кремнийорганических дендримеров в растворе из данных МУРН: новые модели. VI национальной конференции по применению рентгеновского,

- синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. Москва, Россия. Тезисы докладов: 329.
8. А.В. Рогачев, А.Н. Озерин, А. Ю. Черный, А.М. Музафаров, Е.А. Татарина, В.И. Горделий, А.И. Куклин (2008) Внутренняя структура поликарбосилановых дендримеров. XX совещания по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (РНИКС-2008). Гатчина, Россия. Тезисы докладов: 75.
  9. А.В. Рогачев, А.Н. Озерин, А. Ю. Черный, А.М. Музафаров, Е.А. Татарина, А.Х. Исламов, В.И. Горделий, А.И. Куклин (2009) Сравнительный анализ структуры поликарбосилановых дендримеров нескольких поколений. VII национальной конференции «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии. Москва, Россия. Тезисы докладов: 233.
  10. А.В. Рогачев, А.И. Куклин, А.Ю. Черный, А.Н. Озерин, А.М. Музафаров, Е.А. Татарина, В.И. Горделий (2010) Изучение структуры дендримеров, как новой формы организации полимерной материи. XIV конференция молодых ученых и специалистов ОИЯИ. Дубна, Россия. Труды конференции: 178-181.
  11. A.V. Rogachev, A.Yu. Cherny, A.N. Ozerin, A.M. Muzafarov, E.A. Tatarinova, V.I. Gordeliy, J. Plestil, A.I. Kuklin (2010) Investigation of the dendrimer solutions by small angle scattering method. 5th International Conference "Physics of liquid matter: modern problems". Kyiv, Ukraine. Book of abstract: 269.
  12. A.V. Rogachev, A. Yu. Cherny, A.N. Ozerin, A.M. Muzafarov, N.A. Shumilkina, V.I. Gordeliy, A.I. Kuklin (2011) The terminal group localization of organosilicon dendrimers. SANS-YuMO usermeeting at the start-up of scientific experiments on IBR-2M devoted to the 75th anniversary of Yu.M. Ostanevich's birth. Dubna, Russia. Book of abstract: 74.