

Некристаллические материалы, наноструктуры и жидкости

Анализ малоуглового рассеяния нейтронов раствором стеариновой кислоты в бензоле с использованием молекулярно-динамического моделирования

© Р.А. Еремин¹, Х.Т. Холмуродов^{1,2}, В.И. Петренко^{1,3}, L. Rosta⁴, М.В. Авдеев¹

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

² Международный университет «Дубна», Дубна, Россия

³ Киевский национальный университет им. Т. Шевченко, Киев, Украина

⁴ Wigner Research Centre for Physics, Institute for Solid State Physics and Optics, Budapest, Hungary

E-mail: era@jinr.ru

Проведен анализ данных малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) на разбавленном растворе стеариновой кислоты в дейтерированном бензоле. При этом использованы результаты молекулярно-динамического моделирования, с помощью которого рассчитано усредненное по времени распределение плотности длины рассеяния нейтронов на границе раздела молекула кислоты–растворитель. Показано, что организация растворителя на границе раздела с молекулой кислоты приводит к модуляции плотности длины рассеяния нейтронов и вносит существенный вклад в рассеяние. Такой вклад необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных кривых МУРН как для рассматриваемой системы, так и для ее аналогов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-02-00649-а, 12-02-12063-офи_м).

1. Введение

Растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), в частности монокарбоновых кислот, в неполярных растворителях представляют интерес в связи с возможностью их использования при синтезе коллоидных растворов магнитных наночастиц (магнитных жидкостей) [1–3]. Взаимодействие между молекулами кислот в растворе, определяющее их стабилизирующие свойства [4], а также влияние избытка ПАВ на стабильность неполярных магнитных жидкостей [5] сегодня активно изучаются методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Данный метод основан на детектировании уширения пучка тепловых нейтронов, вызванного когерентным рассеянием на неоднородностях плотности длины рассеяния (ПДР) нейтронов в растворах. Для молекул ПАВ с характерными размерами, сравнимыми с размером молекул растворителя, не исключено влияние на малоугловое рассеяние модуляции ПДР на границе раздела ПАВ–растворитель [6,7]. Наряду с когерентным рассеянием нейтронов становится существенным также вклад от некогерентного рассеяния, вызванного преимущественно наличием водорода в составе алкильных групп кислот. Последнее представляет собой аддитивную константу в наблюдаемой интенсивности рассеяния независимо от модуля переданного волнового вектора. Определение данной константы требует определенной

аккуратности, так как вычитание неверно оцененного фона может приводить к существенной систематической ошибке при определении инвариантов рассеяния, таких как параметры Гинье, показатель в степенном спаде и др.

Сегодняшнее развитие компьютерных технологий позволяет надежно моделировать вещество в конденсированном состоянии посредством интегрирования уравнений движения классической механики (молекулярно-динамическое — МД — моделирование) на уровне числа структурных единиц порядка десятков тысяч [8]. Примером может служить МД-моделирование предельных растворов различных молекул [9–11]. МД-моделирование предоставляет информацию о положении каждого атома в системе с течением времени, что дает возможность вычисления пространственного распределения ПДР нейтронов вблизи растворенной частицы и последующего моделирования данных МУРН с выделением некогерентного фона. Данный подход применялся при анализе данных МУРН раствором фуллерена C₆₀ в CS₂ [12], дендримером в водном окружении [13] и малоуглового рентгеновского рассеяния водными растворами лизо-сом [14] и макромолекул YDCK-белка [15].

Цель настоящей работы — проанализировать возможности метода МД при обработке экспериментальных данных МУРН неполярными растворами малых молекул на примере стеариновой кислоты (СК) с акцентом на адекватное определение некогерентного фона. Ука-

занный выше подход применяется для разбавленного раствора СК в дейтерированном бензоле. Молекула насыщенной СК (C18) обладает линейной структурой, что позволяет использовать при расчетах формфактора рассеивающей частицы цилиндрическую симметрию.

2. Эксперимент

СК (99.9%, Merck) была растворена в дейтерированном бензоле C₆D₆ (100%, Sigma-Aldrich) под действием ультразвука. Объемная доля кислоты в исследованном растворе составляла 2%. Выбор этого значения определен, с одной стороны, необходимостью исключения взаимодействия молекул кислот между собой в растворе (верхний предел), а с другой — достаточной интенсивностью сигнала МУРН (нижний предел). Дейтерированный растворитель был выбран для максимально возможного увеличения отношения сигнал/некогерентный фон. Эксперимент по МУРН был проведен на малоугловой установке „Yellow submarine“ (Будапештский нейтронный центр, Венгрия). Измерялось дифференциальное сечение рассеяния на единицу объема образца (далее интенсивность рассеяния) как функция переданного волнового вектора $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, где $\lambda = 0.386$ nm — длина волны нейтронов (степень монохроматизации $\Delta\lambda/\lambda = 20\%$), θ — угол рассеяния. Измерения проводились при двух позициях позиционно-чувствительного детектора (64 × 64 cm) на расстоянии 1.3 и 5.6 m от образца; захватываемый диапазон векторов рассеяния $q = 0.15\text{--}4$ nm⁻¹. Калибровка проводилась на рассеяние 1 mm-водным образцом [16] после коррекции на рассеяние на растворителе и кювете (отдельные дополнительные измерения).

3. Моделирование

Для МД-расчетов был использован код общего назначения DL_POLY 2.20 [17,18]. Молекулы бензола и СК были описаны как жесткие единицы с постоянными в ходе моделирования длинами связей и величинами валентных углов. В качестве начальной конфигурации для бензола было выбрано искусственное кристаллическое состояние (простая тетрагональная решетка, $a = b = 0.8$ nm, $c = 0.4$ nm). Ячейка содержала 1539 молекул C₆D₆ (18 468 атомов), ее размер в начальном состоянии составлял 8 × 8 × 8 nm. Использовались кубические граничные условия. Для моделирования предельного раствора СК в центр ячейки помещалась молекула кислоты и исключались молекулы бензола, пересекающиеся с ней.

Первоначально чистый растворитель и предельный раствор СК (одна молекула кислоты на ячейку) моделировались в *NPT*-ансамбле Хувера (постоянное число частиц, давление и температура; время релаксации баростата и термостата 0.3 ps). В течение 100 ps системы переходили в состояние термодинамического равновесия, о чем свидетельствовало поведение объема МД-ячейки с течением времени. Массовая плотность

чистого дейтерированного бензола в конце указанного периода (0.958 ± 0.004 g/cm³) хорошо согласовывалась с экспериментальными данными при аналогичных условиях. Затем было проведено моделирование в течение 2 ns предельного раствора СК при постоянном объеме (*NVT*-ансамбль Нозе-Хувера; время релаксации термостата 0.01 ps); каждые 1000 шагов (1 ps) записывались координаты всех атомов конфигурации для последующих вычислений распределений ПДР, усредненных по указанному периоду. Шаг интегрирования уравнений движения в каждом из ансамблей составлял 0.001 ps.

Межмолекулярное взаимодействие описывалось суммой ван-дер-ваальсова (потенциал Леннарда-Джонса) и электростатического взаимодействий [19]

$$U = \sum_{ij} \left[4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} \right], \quad (1)$$

где σ_{ij} , ϵ_{ij} — параметры потенциала ван-дер-ваальсова взаимодействия i -го и j -го атомов, r_{ij} — расстояние между ними, Q_i , Q_j — их заряды. Для определения параметров взаимодействия между атомами различного сорта использовалось комбинационное правило Лоренца-Бершелота [19]

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}, \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}. \quad (2)$$

Для атомов в составе молекулы дейтерированного бензола были использованы следующие параметры потенциалов взаимодействия: $\sigma_C = 0.355$ nm, $\epsilon_C = 0.315$ kJ/mol, $Q_C = -0.115$, $\sigma_D = 0.227$ nm, $\epsilon_D = 0.080$ kJ/mol, $Q_D = 0.115$ [20] с поправкой σ_D на экспериментальное значение плотности дейтерированного бензола по методу, изложенному в [21]. Заряды представлены в единицах абсолютного значения заряда электрона. Радиусы отсечения ван-дер-ваальсова и электростатического взаимодействий составляют 1.0 и 1.5 nm соответственно. Параметры потенциала для атомов кислоты следующие [19,22]: $\sigma_C = 0.392$ nm, $\epsilon_C = 0.278$ kJ/mol, $Q_C = -0.123$, $\sigma_H = 0.242$ nm, $\epsilon_H = 0.080$ kJ/mol, $Q_H = 0.085$, $\sigma_O = 0.295$ nm, $\epsilon_O = 0.836$ kJ/mol, $Q_O = -0.340$. Частичные атомные заряды в молекуле СК определены с использованием метода AM1 [23]. Расчет электростатического взаимодействия проводился по методу Эвальда [19].

4. Результаты и их обсуждение

Полученная из эксперимента кривая МУРН для исследуемого раствора представлена на рис. 1. В [4] спектры рассеяния растворами монокарбоновых кислот в дейтерированном бензоле были проанализированы с использованием приближения Гинье с учетом некогерентного фона

$$I(q) = I_0 \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right) + bkg, \quad (3)$$

где I_0 имеет смысл интенсивности когерентного рассеяния в нулевой угол, R_g — радиус инерции рассеивающей

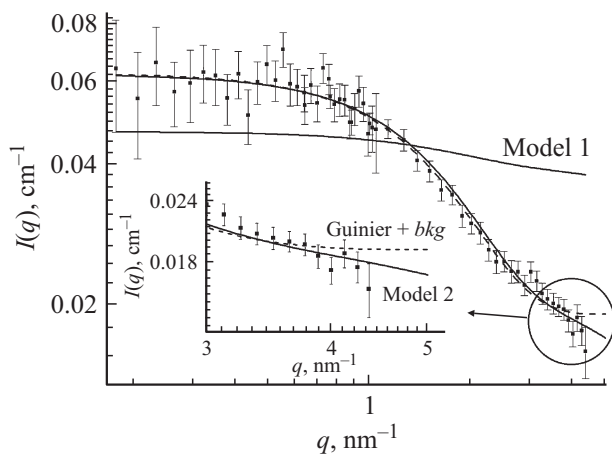


Рис. 1. Экспериментальная кривая МУРН 2% раствором СК в дейтерированном бензоле (точки). Сплошные линии — кривые, рассчитанные в рамках однородной (model 1) и неоднородной (model 2) моделей (см. текст). Штриховая линия — результат подгонки модифицированным законом Гинье (3). На вставке в увеличенном виде представлена область $q = 3-5 \text{ nm}^{-1}$.

частицы, bkg — некогерентный фон. Правомерность использования (3) при подгонке к экспериментальным данным была обусловлена двумя факторами. Во-первых, была получена линейная зависимость параметра фона (bkg) от концентрации кислот, т.е. от концентрации водорода в растворе. Во-вторых, экспериментальные кривые за вычетом фона, нормированные на концентрацию кислоты, совпадали в области больших q , что свидетельствовало о высокой степени однородности рассеивающих частиц в экспериментальном диапазоне q . Подгонка в соответствии с (3) во всем доступном интервале q представлена на рис. 1 штриховой линией. Найденное значение bkg составило 0.019 cm^{-1} .

Далее мы рассматриваем возможность представления исследуемой кислоты в виде однородной частицы исходя из данных МД-моделирования. Аналогично приближению (3) анализ $I(q)$ проводится в виде

$$I(q) = nP(q) + bkg, \quad (4)$$

где n — концентрация рассеивающих частиц, $P(q)$ — формфактор рассеяния, рассчитываемый по данным моделирования МД.

С учетом линейной формы молекулы кислоты для анализа была введена цилиндрическая система координат с началом в центре массы молекулы СК и осью z вдоль алкильной цепи. По данным метода МД-моделирования с шагами $\Delta r = \Delta z = 0.02 \text{ nm}$ и $\Delta \varphi = 5^\circ$ было рассчитано и проанализировано усредненное по времени 2 ns пространственное распределение ПДР как отношение суммы длин рассеяния нейтронов [24] атомами, попавшими в элемент $(r - (r + \Delta r), z - (z + \Delta z), \varphi - (\varphi + \Delta \varphi))$, к его объему и количеству учтенных конфигураций. Полученное распределение ПДР слабо зависело от z

и угла цилиндрической системы координат φ , поэтому было проведено усреднение по цилиндрическому слою. На рис. 2 представлена радиальная зависимость ПДР нейтронов $\rho(r)$ в области границы раздела.

Из области, недоступной для растворителя были получены параметры эффективного однородного цилиндра, описывающего молекулу кислоты: длина $l = 2.56 \text{ nm}$, радиус $R_1 = 0.2 \text{ nm}$, средняя ПДР $\rho = -0.105 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Формфактор цилиндрической частицы представляет собой квадрат амплитуды рассеяния $F_1^2(q, x)$ с усреднением по всем возможным ориентациям [25]

$$P(q) = \int_0^1 F_1^2(q, x) dx. \quad (5)$$

В формуле (5) амплитуда рассеяния однородной цилиндрической частицей может быть записана в виде

$$F_1(q, x) = (\rho_1 - \rho_s) \pi R_1^2 l \Lambda \left[q R_1 \sqrt{1 - x^2} \right] S(q l x / 2), \quad (6)$$

где $\Lambda[\sigma] = 2J_1(\sigma)/\sigma$, $S[\sigma] = \sin(\sigma)/\sigma$, $J_1(\sigma)$ — цилиндрическая функция Бесселя первого рода, $\rho_s = 5.432 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ — ПДР чистого дейтерированного бензола при массовой плотности 0.95 g/cm^3 .

Подгонка (4) с использованием (5) осуществлялась при фиксированных параметрах эффективного цилиндра и варьировании единственного параметра фона bkg . Полученная зависимость (model 1 на рис. 1 с лучшим значением $bkg = 0.035 \text{ cm}^{-1}$) показывает существенное систематическое отклонение от экспериментальной кривой. Модель однородного цилиндра дает хорошее согласие с экспериментальной кривой при варьировании всех ее параметров. Несмотря на слабую согласованность подгонки в этом случае из-за большого числа варьируемых параметров, получаемые значения ($R_1 = 0.575 \text{ nm}$,

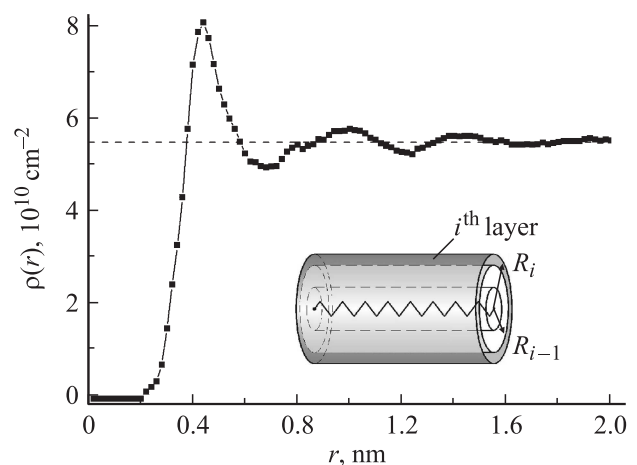


Рис. 2. Радиальная составляющая профиля ПДР нейтронов. На вставке схематично показан слой усреднения значения ПДР в рамках модели цилиндр-многослойная оболочка (model 2). Молекула кислоты изображена пилообразной кривой внутри цилиндра.

$l = 3.349 \text{ nm}$, $\rho = 4.37 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $bkg = 0.015 \text{ cm}^{-1}$) косвенно указывают на необходимость учета неоднородностей на границе раздела кислота–растворитель: размер цилиндра оказывается увеличенным, тогда как ПДР смещена к ρ_s .

Из рис. 2 видно, что существенная модуляция ПДР растворителя в радиальном направлении имеет место вплоть до $r = 1.3 \text{ nm}$. Данная модуляция учитывалась при расчете рассеяния в рамках модели многослойной цилиндрической оболочки, схематично изображенной на вставке к рис. 2. Соответствующая амплитуда рассеяния рассчитывалась по формуле [25]

$$F(q, x) = F_1(q, x) + \sum_{i=2}^{i_{\max}} \left\{ (\rho_i - \rho_s) (\pi(R_i^2 - R_{i-1}^2)l) \times \Psi \left[q, R_i \sqrt{1-x^2}, R_{i-1} \sqrt{1-x^2}, R_i/R_{i-1} \right] S(qlx/2) \right\}, \quad (7)$$

где введено следующее обозначение:

$$\Psi[q, y, z, \gamma] = \frac{1}{1-\gamma^2} (\Lambda[qy] - \gamma^2 \Lambda[qz]).$$

В (7) $F_1(q, x)$ есть амплитуда рассеяния однородным цилиндром, а сумма представляет собой амплитуду рассеяния многослойной оболочки с постоянной толщиной слоев $\Delta r = 0.02 \text{ nm}$ и значениями ρ_i , соответствующими значениям $\rho(R_i)$ на рис. 2, где R_i — радиус i -го слоя оболочки. Усреднение по всем возможным ориентациям проводилось согласно (5). После варьирования только одного свободного параметра bkg расширенная модель (model 2 на рис. 2) дает хорошее согласие с экспериментальной кривой. Полученный при этом фон $bkg = 0.011 \text{ cm}^{-1}$ несколько меньше соответствующего значения, полученного при подгонке модифицированным законом Гинье (3). Более надежное определение данного параметра в расширенной модели подтверждается экстраполяцией модельных кривых в сторону больших q . В частности, несмотря на хорошее согласие приближения Гинье (3) с экспериментом в области измеренного q , поведение соответствующей модельной кривой для больших q явно указывает на завышенное значение bkg в отличие от расширенной модели (см. вставку на рис. 1).

5. Заключение

Метод МД-моделирования применен для анализа данных МУРН разбавленным раствором стеариновой кислоты в дейтерированном бензоле. Исследована модуляция распределения ПДР нейтронов на границе раздела кислота–растворитель и рассмотрено ее влияние на МУРН. Показано, что организация растворителя вносит существенный вклад в рассеяние. Его учет приводит к более правильному описанию кривой МУРН в дополнение к однородному приближению.

Список литературы

- [1] R.E. Rosensweig. Ferrohydrodynamics. Cambridge Univ. Press, Cambridge (1985). 344 p.
- [2] M.T. López-López, J.D.G. Durán, A.V. Delgado, F. González-Caballero. J. Coll. Interface Sci. **291**, 144 (2005).
- [3] M.V. Avdeev, D. Bica, L. Vékás, V.L. Aksenov, A.V. Feoktystov, O. Marinica, L. Rosta, V.M. Garamus, R. Willumeit. J. Coll. Interface Sci. **334**, 3 (2009).
- [4] V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, L. Almásy, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, L. Rosta, V.M. Garamus. J. Col. Surf. A **337**, 91 (2009).
- [5] В.И. Петренко, М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, Л.А. Булавин, Л. Рошта. Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования 2, 92 (2009).
- [6] R.A. Eremin, Kh. Kholmurodov, V.I. Petrenko, L. Rosta, M.V. Avdeev. J. Appl. Cryst. **46**, 372 (2013).
- [7] T. Suzuki, H. Endo, M. Shibayama. Langmuir. **24**, 4537 (2008).
- [8] Kh.T. Kholmurodov. Molecular simulation studies in materials and biological sciences. Int. Workshop. Nova Science Publ., N.Y. (2007) 190 p.
- [9] М.В. Авдеев, И.А. Боднарчук, В.И. Петренко, Х.Т. Холмуродов, С.П. Ярадайкин. ЖФХ **83**, 7, 1275 (2009).
- [10] Р. Еремин, Х. Холмуродов, В. Петренко, М. Авдеев. Препринт ОИЯИ № P17-2012-23. 14 с.
- [11] Р. Еремин, Х. Холмуродов, В. Петренко, М. Авдеев. ЖФХ, **87**, 5, 759 (2013).
- [12] M.V. Avdeev, T.V. Tropin, I.A. Bodnarchuk, S.P. Yaradaikin, L. Rosta, V.L. Aksenov, L.A. Bulavin. J. Chem. Phys. **132**, 164 515 (2010).
- [13] B. Wu, B. Kerkeni, T. Egami, C. Do, Y. Liu, Y. Wang, L. Porcar, K. Hong, S.C. Smith, E.L. Liu, G.S. Smith, W.R. Chen. J. Chem. Phys. **136**, 144 901 (2012).
- [14] T. Oroguchi, M. Ikeguchi. J. Chem. Phys. **134**, 025 102 (2011).
- [15] T. Oroguchi, M. Ikeguchi. Chem. Phys. Lett. **541**, 117 (2012).
- [16] G.D. Wignall, F.S. Bates. J. Appl. Cryst. **20**, 28 (1987).
- [17] W. Smith, T.R. Forester. J. Mol. Graphics **14**, 136 (1996).
- [18] W. Smith, T.R. Forester, I.T. Todorov. The DL_POLY 2 user manual. Version 2.18. STFC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington, Cheshire, UK (2008).
- [19] M.P. Allen, D.J. Tildesley. Computer simulation of liquids. Clarendon, Oxford, UK (1989) 408 p.
- [20] W.L. Jorgensen, D.L. Severance. J. Am. Chem. Soc. **112**, 4768 (1990).
- [21] R. Eremin, Kh. Kholmurodov, M. Avdeev, V. Petrenko, K. Yasuoka. Int. J. Chem. **4**, 14 (2012).
- [22] J.P. Ryckaert, A. Bellemans. Faraday Discuss. Chem. Soc. **66**, 95 (1978).
- [23] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart. J. Am. Chem. Soc. **107**, 3902 (1985).
- [24] V.F. Sears. Neutron News **3**, 29 (1992).
- [25] Д.И. Свєргун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986) 280 с.