На правах рукописи

Малышев Максим Дмитриевич

МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕТЧАТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Тверь – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тверской государственный университет» на кафедре физической химии.

Научный руководитель	доктор физико-математических наук, доцент, **Комаров Павел Вячеславович**,
Официальные оппоненты:	**Люлин Сергей Владимирович**, доктор физико-математических наук, чл.-корр. РАН, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, заведующий лабораторией теории и моделирования полимерных систем
	Рудов Андрей Андреевич, кандидат физико-математических наук, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», научный сотрудник лаборатории теории полимерных систем и «мягких» сред
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Защита состоится «1» декабря 2022 года в __:__ час. на заседании диссертационного совета 24.2.411.02 (Д 212.263.02) при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, д. 16/31 и на сайте ТвГУ http://dissertations.tversu.ru.

Автореферат разослан «____»_____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Барабанова Е. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Молекулярные системы с сетчатой структурой, к которым относятся сшитые полимеры и супрамолекулярные гели, являются востребованными материалами для широкого спектра применений: в качестве удерживающих и связующих матриц, армирующих структур, суперабсорбентов, систем хранения, доставки активных веществ и др. Молекулярные сетки можно рассматривать как единые макромолекулы или агрегаты, состоящие из отдельных цепных, стержнеобразных или иных линейных сегментов, соединенных друг с другом в точках, называемых узлами. Несмотря на большие усилия, затраченные на изучение сетчатых систем, в настоящее время нет универсальных теорий, позволяющих точно предсказывать их структуру и свойства, исходя из химического строения исходных реагентов. Прежде всего, это связано с тем, что молекулярные сетки представляют собой объекты, образованные случайным образом из множества химически связанных элементов. Тем самым, такие материалы можно сравнить с «черными ящиками», поскольку их точная структура и топология неизвестны и часто зависят от предыстории получения конкретного образца.

Быстрое развитие методологии компьютерного моделирования (КМ) к настоящему времени позволило значительно продвинуться в понимании свойств полимерных и супраполимерных сеток, поскольку появилась возможность контролировать все детали молекулярных структур и изучать влияние внешних воздействий систематическим образом. Это, например, возможно в рамках метода полноатомной молекулярной динамики. Хоть данный метод и является наиболее точным в области молекулярного моделирования, но из-за стохастической природы процесса формирования и большой пространственной неоднородности сетчатых структур его использование не всегда является приемлемым. Например, если отталкиваться от характерных размеров ячеек гель-сеток некоторых супрамолекулярных гидрогелей (порядка 100 нм и больше) или размеров наночастиц, используемых в качестве наполнителей сетчатых полимеров (25–500 нм), то это приводит к необходимости построения моделей, содержащих порядка миллиарда атомов. Поэтому при моделировании таких систем, а также при использовании КМ для интерпретации экспериментальных данных делают ряд упрощений и предположений относительно молекулярных механизмов, ответственных за возникновение исследуемых свойств. Это лежит в основе построения мезо- и многомасштабных моделей, которые обеспечивают приемлемую скорость расчетов при компромиссном выборе уровня детализации изучаемой системы.

Таким образом, актуальность диссертационной работы следует из необходимости целенаправленного развития методов компьютерного моделирования, способных воспроизводить структуру и предсказывать свойства материалов с сетчатой структурой. При этом поиск упрощенных подходов, способных быстро выполнять предсказательные расчеты для таких систем, является отдельной актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования. Экспериментальные исследования водных растворов серосодержащих аминокислот и солей металлов проводятся на кафедре физической химии Тверского государственного университета под руководством проф. П. М. Пахомова. Теоретические исследования цистеин-серебряного раствора (ЦСР) с использованием квантово-механического, атомистического и мезомасштабного моделирования впервые были представлены в докторской диссертации научного руководителя П. В. Комарова [1]. В этой работе на основе моделирования относительно небольших систем и обобщения экспериментальных данных была сформулирована феноменологическая модель, объясняющая причины гелеобразования в ЦСР. Однако, работоспособность выявленных принципов самосборки низкомолекулярных компонент ЦСР была продемонстрирована только на мезомасштабном уровне при фиксированной концентрации электролита (инициатора гелеобразования). Теоретическое изучение гелеобразования в водных растворах производных L-цистеина (N-ацетил-L-цистеина, 3-меркаптопропионовой кислоты и цистеамина) с нитратом серебра ранее никем не проводилось.

К настоящему времени опубликовано большое количество экспериментальных и теоретических работ по изучению растворов фуллеренов в воде и неорганических растворителях. Исследование смесей производных фуллеренов, а именно метилового эфира фенил-C_{61}-масляной кислоты и фенил-C_{71}-масляной кислоты в растворителях на основе октана было инициировано проф. Ш.-Х. Тунгом (S.-H. Tung) из Национального Тайваньского университета, группа которого впервые обнаружила структурообразование в этих смесях.

Наполненные эпоксидные смолы находятся в фокусе внимания многих исследований в силу высокой прикладной значимости материалов на их основе. В частности, такие системы неоднократно изучались с использованием методов компьютерного моделирования, включая мезомасштабные методы. Так, в работе [2] была предложена мезомасштабная модель, нацеленная на предсказание структурных и механических свойств эпоксидных нанокомпозитов. Однако, данная модель, как и множество других описанных в литературе, не учитывает явно наличие поверхностного модификатора у наночастиц. Также в научной литературе мало представлено теоретических работ по изучению зависимости свойств нанокомпозитов от формы наночастиц.

Цель работы: развитие методологии моделирования сетчатых молекулярных систем с разными механизмами взаимодействия между образующими их компонентами для предсказания физико-химических свойств материалов на их основе в зависимости от изменения ключевых параметров.

В работе были поставлены следующие **основные задачи**:

1. Исследовать механизм самосборки супрамолекулярных агрегатов, возникающих в водных растворах на основе нитрата серебра и L-цистеина, с применением полноатомного и мезомасштабного моделирования.

2. Разработать метод для предсказания гелеобразующих свойств водных растворов нитрата серебра с N-ацетил-L-цистеином, 3-меркаптопропионовой кислотой и цистеамином.

3. Исследовать структурообразование в растворах производных фуллеренов (метилового эфира фенил-C_{61}-масляной кислоты и фенил-C_{71}-масляной кислоты) с 1,8-октандитиолом для выявления типа структурных упорядочений в этих системах.

4. Разработать мезомасштабную модель нанокомпозита с учетом особенностей формы наночастиц и наличия поверхностного модификатора, способного формировать перекрестные связи с полимерной матрицей, для изучения влияния наполнителей на свойства нанокомпозитов.

5. Исследовать механизм механического отклика в нанокомпозитах на основе сильно сшитых полимерных матриц, наполненных наночастицами.

Объекты исследования: механизмы формирования сетчатой структуры надмолекулярной организации в водных растворах серосодержащих аминокислот с электролитами (солями металлов) и растворах фуллеренов в органических растворителях, а также взаимосвязь структуры наполненных полимеров на основе эпоксидных смол с механическим откликом на внешнее воздействие.

Основными предметами исследования являются молекулярные системы на основе сетчатых структур различной химической природы: водные растворы на основе L-цистеина и его производных (N-ацетил-L-цистеина, 3-меркаптопропионовой кислоты, цистеамина) с нитратом серебра; растворы производных фуллеренов метилового эфира фенил-C_{61}-масляной кислоты ($PC_{61}BM$) и фенил-C_{71}-масляной кислоты ($PC_{71}BM$) с 1,8-октандитиолом (ОДТ) и нанокомпозит на основе диглицидилового эфира бисфенола А (эпоксидная смола) и трикарбоновой жирной кислоты (отвердитель). Выбранные системы интересны с точки зрения расширения фундаментальных знаний о механизмах формирования молекулярных сеток, взаимосвязи между структурой молекулярных сеток и макроскопическими свойствами материалов.

Научная новизна. В ходе проведённых исследований были получены следующие новые результаты:

1. Впервые реализовано крупномасштабное молекулярно-динамическое моделирование водных растворов на основе L-цистеина и нитрата серебра в рамках полноатомных моделей, содержащих порядка миллиона атомов на интервале времени 0.2 мкс. Полученные результаты позволили проанализировать морфологию формирующихся супрамолекулярных агрегатов и выделить из них супрамономеры, отвечающие за формирование надмолекулярных структур в созревшем цистеин-серебряном растворе.

2. Изучена структура супрамономеров, образующихся в созревших водных растворах L-цистеина и нитрата серебра.

3. Разработана мезомасштабная модель, которая качественно воспроизводит все особенности структурообразования в растворах L-цистеина и нитрата серебра в зависимости от концентрации электролита.

4. Разработан метод анализа водных растворов на основе нитрата серебра и серосодержащих аминокислот для предсказания их способности к гелеобразованию.

5. Дано объяснение причин отсутствия пространственной гель-сетки в системах на основе 3-меркаптопропионовой кислоты и цистеамина.

6. Впервые выполнено сравнительное молекулярно-динамическое моделирование растворов $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$ в 1,8-октандитиоле. Полученные результаты позволили проинтерпретировать экспериментальные данные, указывающие на структурообразование в смесях $PC_{71}BM$ с 1,8-октандитиолом. Показано, что в этой системе формируются трехмерные биконтинуальные сетчатые структуры из фуллеренов и молекул растворителя.

7. Разработана мезомасштабная модель нанокомпозита на основе сшитых полимерных сеток с внедренными наночастицами глины для прогнозирования изменения механического отклика в зависимости от формы наполнителя и его степени сшитости с полимерной матрицей.

8. Показано, что при моделировании нанокомпозитов на основе сильно сшитых полимерных матриц основную роль в формировании механического отклика играют несущие нагрузку цепи. Они представляют собой простые циклы, замыкающиеся через периодические граничные условия. Определение плотности числа несущих нагрузку цепей позволяет предсказывать основные тенденции изменения модуля упругости без расчета кривых “напряжение-деформация”.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные результаты по моделированию водных растворов нитрата серебра и серосодержащих аминокислот позволяют расширить представления о влиянии строения молекул на гелеобразующие свойства низкомолекулярных систем. Предложенный способ анализа структуры кластеров, образующихся из серосодержащих аминокислот, позволяет предсказывать возможность формирования крупномасштабных супрамолекулярных агрегатов на их основе. Это может быть использовано для разработки способов конструирования новых низкомолекулярных загустителей.

Выявленные сетчатые агрегаты производных фуллеренов в растворителях на основе октана позволяют расширить теоретические представления о влиянии высококипящих добавок в составе комбинированных растворителей на свойства фотоактивного слоя полимерных солнечных батарей. Это позволяет объяснить механизм улучшения КПД полимерных солнечных батарей (в основе которого лежит формирование биконтинуальной сетки транспортных путей для носителей зарядов в объеме материала), что является важным для разработки технологических процессов получения высокоэффективных солнечных батарей нового поколения.

Предложенная мезомасштабная модель нанокомпозита на основе эпоксидных смол с модифицированными наночастицами может служить для объяснения деталей механизма механического отклика наполненных сетчатых полимеров. Учет поверхностного модификатора на наночастицах позволяет

расширить границы области применения метода диссипативной динамики частиц на моделирование органо-неорганических нанокомпозитов. Разработанная методика построения моделей наноматериалов может быть использована для быстрого прогнозирования изменения механических свойств наполненных эпоксидных смол при проведении научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по созданию новых материалов.

Методология и методы исследования, достоверность результатов. Для достижения цели и решения задач диссертационной работы использовалось компьютерное моделирование. Разработанные модели выбранных молекулярных систем были реализованы в рамках методов: квантовой химии (теория функционала электронной плотности), молекулярной механики (атомистической и крупнозернистой молекулярной динамики), а также метода диссипативной динамики частиц. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных и хорошо проверенных программных пакетов, тщательным тестированием построенных моделей, а также сопоставлением с теоретическими и экспериментальными результатами других работ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Главной структурной субъединицей созревшего цистеин-серебряного раствора (ЦСР), из которой формируется гель-сетка, является положительно заряженный кластер цистеината серебра со структурой “ядро-оболочка”. При этом в “ядре” кластера преимущественно сосредоточены группы атомов -SAg, а на поверхности расположены NH_3^+ и $C(O)O^-$ группы.

2. Прогнозирование способности к гелеобразованию растворов нитрата серебра и серосодержащих аминокислот можно производить на основе анализа строения формируемых ими кластеров по наличию/отсутствию на поверхности комплементарных функциональных групп, способных образовывать перекрестные водородные связи. В случае N-ацетил-L-цистеина такими группами являются NHCO и $C(O)O^-$ (гель образуется), а у кластеров на основе 3-меркаптопропионовой кислоты и цистеамина комплементарные группы отсутствуют (гели не образуются).

3. В растворах метилового эфира фенил-C_{71}-масляной кислоты с органическим высококипящим растворителем (1,8-октандитиолом) формируются непрерывные биконтинуальные сетчатые структуры из молекул фуллеренов. Они возникают в результате баланса соотношения размеров и особенностей межмолекулярного взаимодействия фуллеренов и растворителя.

4. Основную роль в механическом отклике полимерных нанокомпозитов на основе сильно сшитых полимеров (эпоксидных смол) играют несущие нагрузку цепи. Поэтому с помощью топологического анализа структуры нанокомпозитов посредством определения плотности числа несущих нагрузку цепей можно предсказывать основные тенденции изменения модуля упругости без расчета кривых “напряжение-деформация”.

Основное содержание работы опубликовано в 14 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК, из них 5 работ в изданиях, индексируемых в базах

данных WoS и Scopus.

Личный вклад автора. Все основные результаты диссертационной работы получены лично автором. Постановка задач и обсуждение результатов осуществлялись совместно с научным руководителем. Автор самостоятельно определил способы реализации проводимых исследований, выполнил все расчеты с использованием методов компьютерного моделирования (Монте-Карло, функционала электронной плотности, атомистической и крупнозернистой молекулярной динамики, метода диссипативной динамики частиц), а также произвел обработку и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными.

Результаты экспериментов, приводимые во второй и третьей главе, были получены соавторами публикаций по соответствующим разделам диссертации.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность своему научному руководителю П. В. Комарову за поддержку и помощь, оказанную при работе над диссертацией. Автор также признателен П. М. Пахомову, С. Д. Хижняк, Л. В. Жеренковой и В. В. Василевской за обсуждение материалов диссертационной работы, полезные советы и замечания. Автор выражает благодарность П. Г. Халатуру за программы топологического анализа и DPD_chem, А. А. Гаврилову за программу dpdBig, а также суперкомпьютерному центру МГУ им. М. В. Ломоносова за доступ к суперкомпьютеру «Ломоносов-2», на котором были выполнены основные вычисления.

Апробация работы. Исследования по теме диссертационной работы выполнялись при поддержке РФФИ (проекты №18–33-00146 и №19-53-52004) и Минобрнауки РФ («Фундаментальные основы создания безотходных производств полимеров и полимерных материалов с программируемым сроком службы, отвечающих современным экологическим требованиям (Полимеры будущего)», соглашение №075-15-2020-794).

Основные результаты диссертационной работы представлялись и докладывались на: XXIII, XXIV, XXV, XXVI, XXVII и XXVIII Всероссийских научно-технических конференциях молодых учёных «Физика, химия и новые технологии» (Тверь, 2016, 2017, 2019, 2020, 2021, 2022); XIII и XV Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2016, 2018); XXVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2017); VII всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2017» (Москва, 2017); Международном симпозиуме «Molecular mobility and order in polymer systems» (Санкт-Петербург, 2017); XXIV и XXV Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Республика Марий Эл, 2017, 2018); Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2019, 2021); 8, 9 и 11 Международных научных конференциях «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2018, 2019 и Великий Новгород, 2021);

Восьмой всероссийской Каргинской конференции Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры — 2020» (Москва, 2020); II Коршаковской всероссийской конференции (Москва, 2021) и III Международной конференции для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы» (Казань, 2021).

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, основных результатов и выводов, списка литературы (включающего 196 наименований), а также списка опубликованных по теме диссертации работ. Работа содержит 159 страниц основного текста, включая 53 рисунка и 2 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и основные задачи, отмечена научная новизна полученных результатов, продемонстрирована их теоретическая и практическая значимость, а также приведены положения, выносимые на защиту, и представлено описание апробации полученных результатов.

В **первой главе** «Методы компьютерного моделирования» излагается обзор основных методов моделирования, применяемых в физической химии для предсказания результатов эволюции и физико-химических свойств молекулярных систем.

Во **второй главе** «Многомасштабное моделирование водных растворов нитрата серебра с серосодержащими аминокислотами» описаны результаты атомистического и мезомасштабного моделирования водных растворов нитрата серебра с L-цистеином (ЦСР) и его производными (N-ацетил-L-цистеином, 3-меркаптопропионовой кислоты и цистеамином), а также выполнено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными. Основное внимание уделено исследованию механизма самосборки в растворах с участием серосодержащих аминокислот.

Интерес к изучению этих систем продиктован тем, что при введении электролитов (инициаторов гелеобразования) в некоторые созревшие растворы (т. е. выдержанные в течение длительного времени) на основе нитрата серебра и серосодержащих аминокислот в узком диапазоне концентраций инициатора образуется тиксотропный гидрогель. При этом гели могут формировать только отдельные серосодержащие аминокислоты и их производные (например, L-цистеин), что требует адекватного объяснения.

С целью изучения первичного этапа созревания ЦСР (который рассматривался как реперная система) была разработана крупномасштабная модель, реализованная в рамках метода полноатомной молекулярной динамики. Модель включает следующие компоненты: цвиттер-ионы цистеината серебра (ЦС), ионы NO_3^-, Ag^+, H_3O^+ и молекулы воды. Для определения количественного состава модели использовалось экспериментальное значение концентрации реагентов (L-цистеин: $AgNO_3$ = 3.0 : 3.75 мМ) при котором на основе созревшего ЦСР формируется наиболее прочный гидрогель [3].

На рис. 1 представлены мгновенные снимки модели водного раствора L-цистеина и нитрата серебра, полученные на разных этапах продуктивного счета. Из рисунка видно, что на ранних этапах созревания раствора образуются небольшие кластеры ЦС, которые постепенно объединяются в один большой агрегат вытянутой формы (рис. 1).

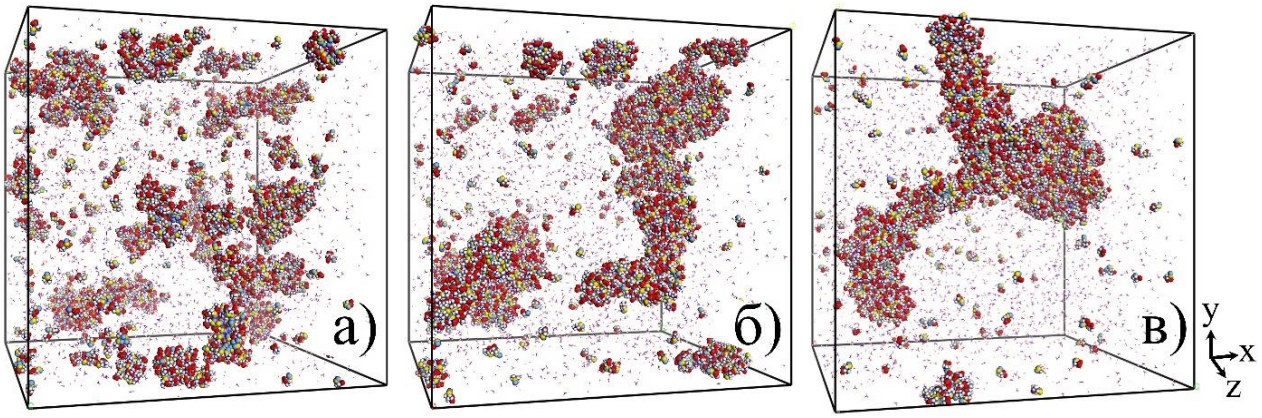

Рис. 1. Мгновенные снимки модели водного раствора L-цистеина и $AgNO_3$ показывают характерный вид агрегатов из ЦС, образующихся на разных временных промежутках моделирования: а) 28 нс, б) 110 нс, в) 220 нс. Молекулы воды удалены для облегчения визуализации. Размер ребра ячейки моделирования составляет 21.5 нм.

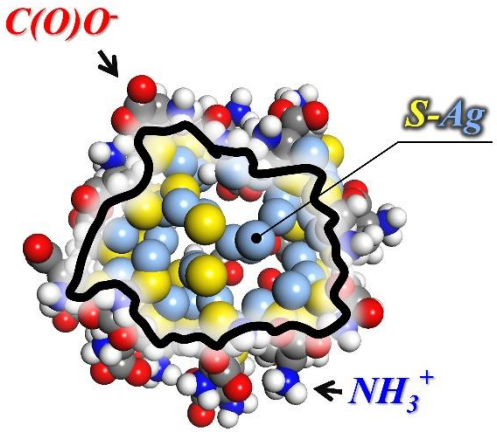

Рис. 2. Пример вида типичного кластера ЦС в разрезе, сформировавшегося по завершению 28 нс моделирования.

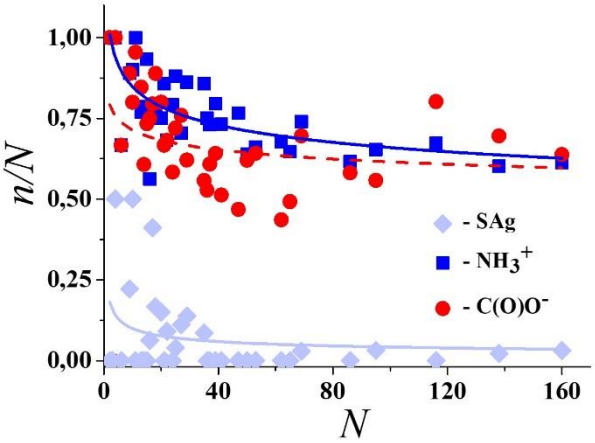

Рис. 3. Приведенное число *n/N* для групп атомов NH_3^+, $C(O)O^-$ и SAg на поверхности кластера ЦС как функция количества цвиттер-ионов цистеината серебра *N* в его составе.

В ходе анализа строения кластеров ЦС, образующихся на начальных этапах вычислений (5–28 нс), установлено, что они организованы по принципу “ядро-оболочка” (рис. 2). Внутренняя структура кластеров стабилизируется за счет тиол-серебряных олигомерных цепочек, в то время как NH_3^+ и $C(O)O^-$ группы локализуются на поверхности, что позволяет им контактировать с растворителем. Это подтверждается анализом распределения функциональных NH_3^+, $C(O)O^-$ и SAg групп в выделенных кластерах с использованием поверхностей Коннолли (рис. 3).

На представленном рис. 4 хорошо видно, что полученный в результате молекулярно-динамического моделирования супрамолекулярный агрегат состоит из множества отдельных кластеров ЦС разного размера (рис. 4 а). При этом структура кластеров “ядро-оболочка”, формируемая на ранних этапах созревания раствора, сохраняется практически без изменений (рис. 4 б и 4 г).

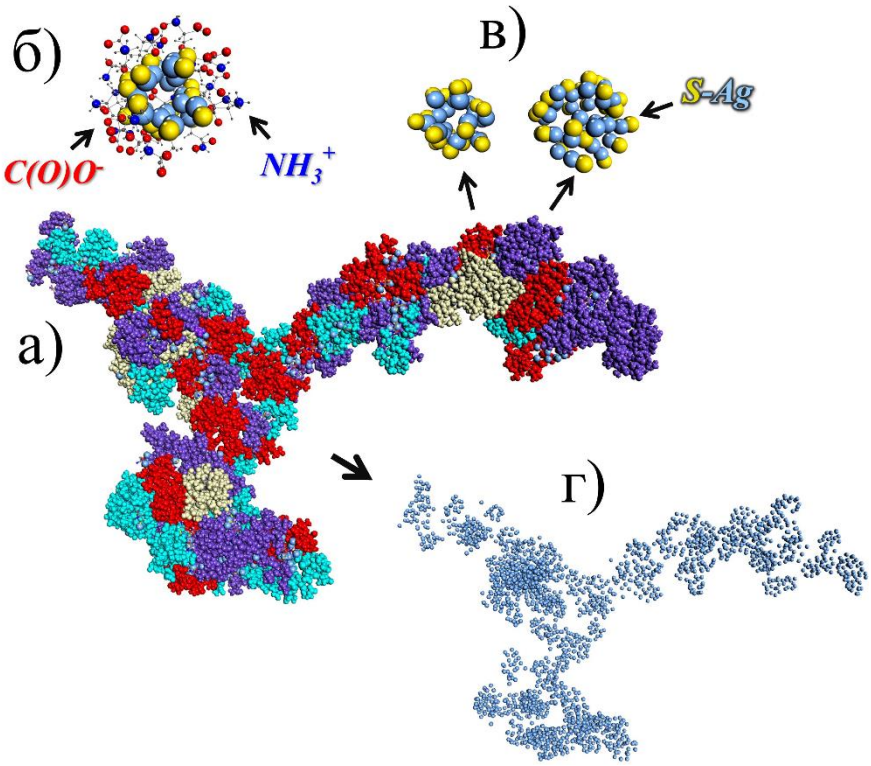

Рис. 4. Структурные особенности супрамолекулярного агрегата и кластеров ЦС в его составе: а) мгновенный снимок агрегата после процедуры разбиения на кластеры; б) кластер цистеината серебра в разрезе; в) фрагмент цепного агрегата, состоящий из двух кластеров ЦС; г) распределение атомов серебра в составе агрегата.

Для изучения особенностей межмолекулярных взаимодействий в ЦСР дополнительно были выполнены квантово-механические расчеты. С их помощью было изучено комплексообразование цвиттер-ионов ЦС друг с другом, ионами NO_3^-, Ag^+ и воды. Полученные результаты и выявленная структура кластеров цистеината серебра позволяют сделать вывод, что в основе механизма самосборки кластеров ЦС в крупномасштабные агрегаты лежит слипание кластеров за счет множественных перекрестных водородных связей между NH_3^+ и $C(O)O^-$ группами на их поверхности. Это хорошо видно на рис. 4 в, где представлен фрагмент супрамолекулярного агрегата, в котором удалены части цвиттер-ионов ЦС, образующих поверхность. Также рис. 4 г явно показывает обособленные ядра кластеров, разделенные хорошо выраженными пространственными зазорами, отвечающих локализации фрагментов $CH_2CH(NH_3^+)C(O)O^-$ цистеината серебра. Таким образом, крупномасштабные агрегаты, формирующиеся в ЦСР, можно рассматривать как агрегаты, состоящие из относительно небольших супрамономеров.

На рис. 5 представлена оценка величины заряда Q/e (рис. 5 а) и радиусов инерции R_i (рис. 5 б) образующих его кластеров в зависимости от числа цвиттер-ионов цистеината серебра N в их составе. Выполненные оценки показывают, что средний R_i равен 7.0 ± 1.8 Å, а среднее значение заряда составляет 3 ± 2.8 e (e – элементарный заряд). Возникновение положительного заряда обусловлено включением избыточных ионов Ag^+ (образованных при диссоциации нитрата серебра) в состав кластеров ЦС, что обеспечивает электростатическую стабилизацию ЦСР.

Выявленные представления о механизме самосборки в ЦСР были заложены в мезомасштабную модель “липких сфер”. В модели предполагается, что созревший ЦСР представляет собой стабилизированную коллоидную дисперсию из кластеров ЦС. Для простоты кластеры ЦС рассматриваются как бесструктурные сферические частицы (супрамономеры) одинакового диаметра $\sigma = 1.4$ нм с положительным зарядом $q = 3e$, взаимодействующие посредством короткодействующего парного потенциала. При этом растворитель и низкомолекулярные ионы учитываются неявно через параметры среды - диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_B = 78.54$, коэффициент трения и Дебаевский радиус экранирования. Таким образом, поведение системы контролировалось двумя параметрами: энергией парного взаимодействия (ε) и концентрацией электролита инициатора гелеобразования (κ).

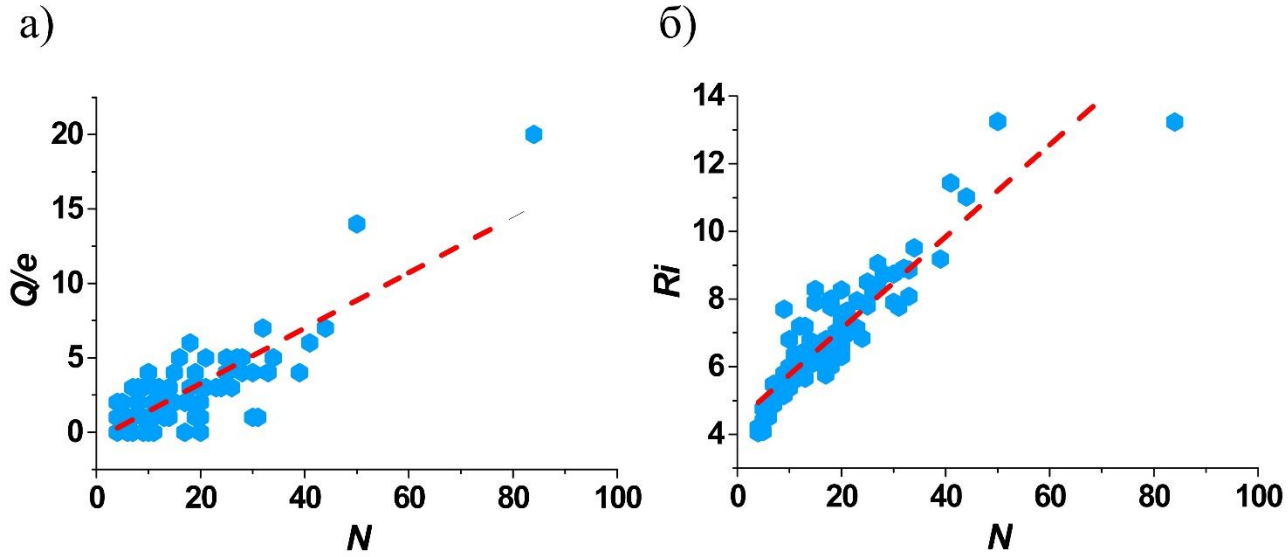

Рис. 5. а) Заряд (Q/e) кластеров и б) их радиус инерции (R_i) как функция числа цвиттер-ионов цистеината серебра (N). Пунктирная линия отвечает линейной аппроксимации.

Разработанная мезомасштабная модель демонстрирует способность качественно воспроизводить процессы структурной организации реального ЦСР, согласующиеся с экспериментальными данными [3]. На рис. 6 представлена диаграмма состояний, которая показывает локализацию структур, формируемых кластерами ЦС при варьировании ключевых параметров (ε и κ).

Как видно из рис. 6, при малых значениях концентрации электролита состояние системы соответствует стабилизированной коллоидной дисперсии. С увеличением κ супрамономеры начинают укрупняться с последующим

формированием нитевидных агрегатов. Их возникновение отождествляется с переходом системы в гелеобразное состояние. Таким образом, введение электролита (инициатора гелеобразования) нарушает электростатическую стабилизацию системы, а в узкой области концентраций наблюдается рост нитеобразных агрегатов, что приводит к переходу ЦСР в гелеобразное состояние. Дальнейший рост концентрации электролита, и, следовательно, увеличение радиуса экранирования электростатического взаимодействия снова приводят к формированию стабилизированной коллоидной дисперсии из агрегатов бóльших размеров. При достижении порога критической концентрации электролита цистеинат серебра формирует один большой агрегат, что в эксперименте соответствует выпадению осадка. Следует отметить, что изменение параметра ε производилось с целью проверки влияния ошибки параметризации короткодействующего потенциала на поведение системы.

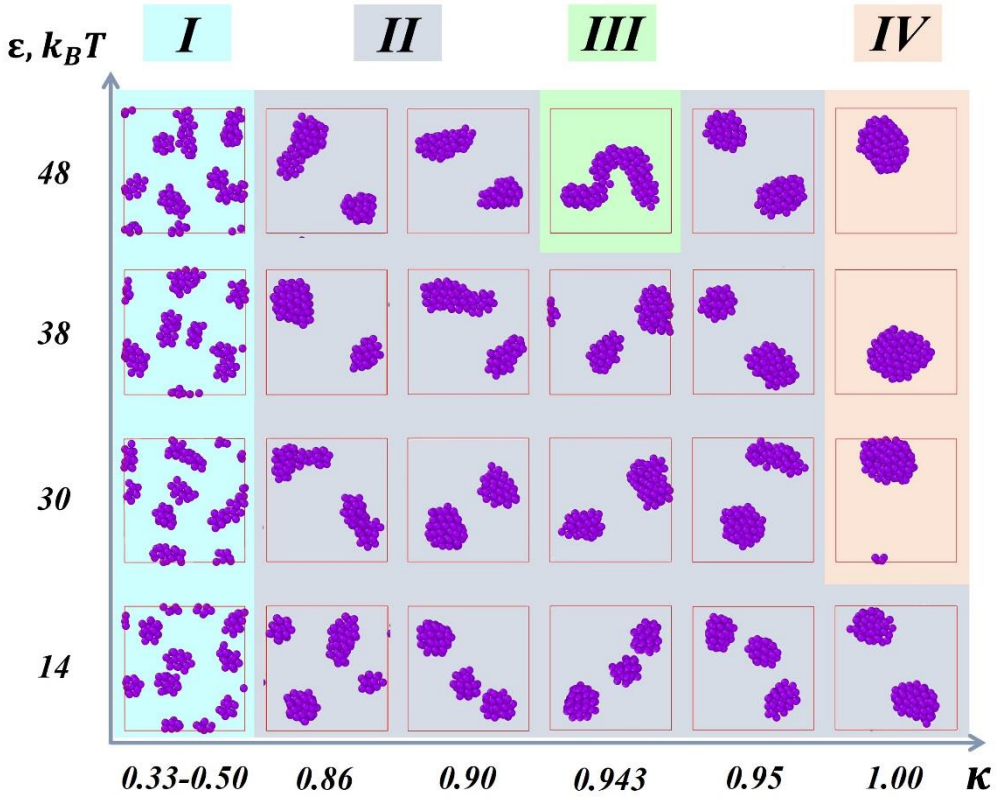

Рис. 6. Диаграмма состояний ЦСР в координатах ε и κ. Соответствие областей следующее: I - высокодисперсное состояние; II – стабилизированная коллоидная дисперсия кластеров ЦС; III – нитевидный агрегат; IV – выпадение системы в осадок (макрофазное расслоение).

Также в данной главе на основе результатов изучения ЦСР и отработанного механизма гелеобразования предложен метод анализа и предсказания гелеобразующих способностей растворов на основе нитрата серебра и производных L-цистеина (N-ацетил-L-цистеин, 3-меркаптопропионовая кислота и цистеамин). Данный метод основан на анализе свойств кластеров, которые можно получить с использованием пошагового построения или с помощью моделирования малых объемов вещества. Выполненный анализ показывает, что

внутренняя структура кластеров N-ацетил-L-цистеина и 3-меркаптопропионовой кислоты стабилизируется посредством связывания SAg и $C(O)O^-$ групп, а в случае цистеамина только SAg групп (рис. 7).

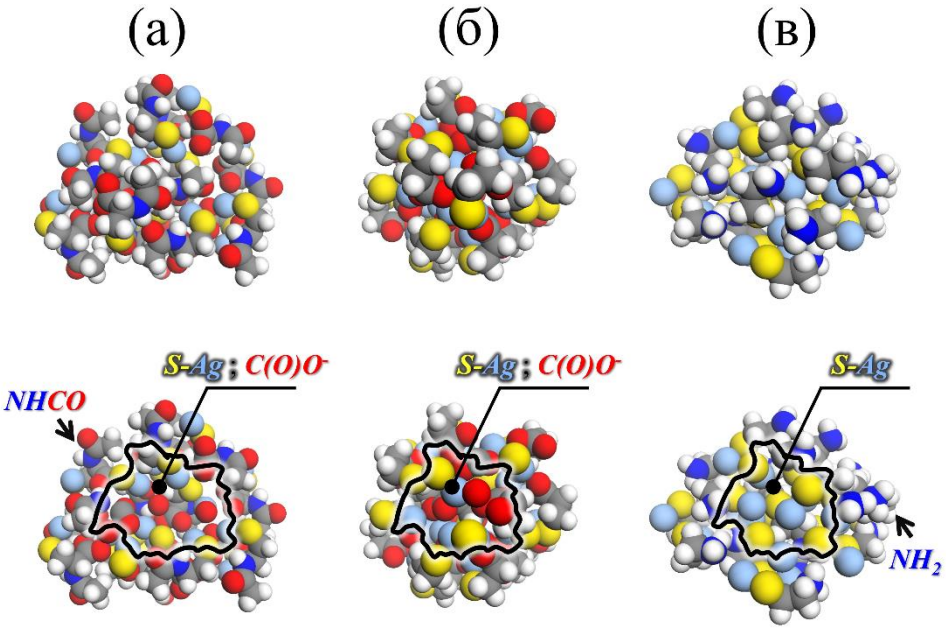

Рис. 7. Строение кластеров производных L-цистеина для N = 22: (а) N-ацетил-L-цистеин, (б) 3-меркаптопропионовая кислота и (в) цистеамин. Верхний ряд иллюстрирует общий вид сформированных кластеров, в нижнем ряду кластеры показаны в разрезе.

Как и в случае цистеината серебра, на поверхности формирующихся кластеров могут содержаться различные функциональные группы (SAg, $C(O)O^-$, NHCO и NH_2). При этом только наличие пар комплементарных функциональных групп может обеспечить их связывание (т. е. позволяет их рассматривать в качестве супрамономеров), необходимое для формирования крупномасштабных надмолекулярных агрегатов. Наличие заряда у супрамономеров может обуславливать линейный рост надмолекулярных структур.

В начале **третьей главы** «Атомистическое моделирование смесей модифицированных фуллеренов с высококипящим растворителем» представлены экспериментальные исследования группы проф. Ш.-Х. Тунга, выявившие признаки структурообразования в смесях $PC_{71}BM$ с 1,8-октандитиолом (ОДТ), 1,8-дибромоктаном (ДБО) и 1,8-дииодоктаном (ДИО) [4]. Следует отметить, что структурообразование в таких системах ранее никем не исследовалось.

Для интерпретации экспериментальных данных было выполнено сравнительное молекулярно-динамическое моделирование структурообразования в растворах $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$ в ОДТ. На основе выполненных расчетов впервые удалось установить факт молекулярной самосборки молекул модифицированного фуллерена $PC_{71}BM$ в смесях с высококипящим растворителем 1,8-октандитиолом, что позволило проинтерпретировать наблюдаемую экспериментальную картину, полученную с использованием рентгеноструктурных и калориметрических методов [4].

На рис. 8 продемонстрированы мгновенные снимки состояния образцов смесей $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$ с ОДТ, из которых видно, что в случае $PC_{61}BM$ в ячейке моделирования наблюдается хорошо выраженное разделение фаз растворителя и фуллеренов (рис. 8 а, б). Распределение молекул в образцах с $PC_{71}BM$ указывает на формирование трехмерных биконтинуальных сетчатых структур из фуллеренов (рис. 8 в, г).

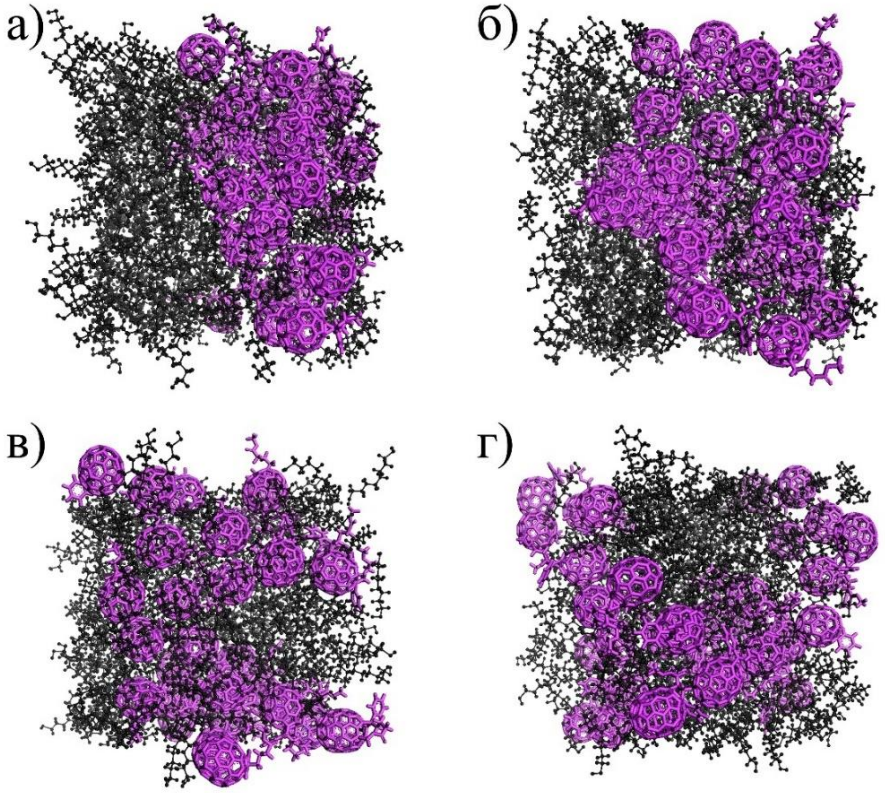

Рис. 8. Мгновенные снимки модельных образцов $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$ по завершению 200 нс: а, б – $PC_{61}BM$ /ОДТ; в, г – $PC_{71}BM$ /ОДТ.

Формирование трехмерных биконтинуальных сетчатых структур из фуллеренов $PC_{71}BM$ подтверждается расчетами парциальных структурных факторов $S(q)$ для всех атомов, кроме водорода (рис. 9 а), и $S_{c5}(q)$ для атомов пятичленных циклов сфероида фуллерена (рис. 9 б). Положение максимумов на $S(q)$ в большеугловой области q = 0.5–2.5 Å^{-1} (рис. 9 а) согласуется с положением множественных дифракционных пиков на экспериментальных профилях WAXS [4]. Также на рис. 9 а хорошо виден максимум в малоугловой области q ~ 0.30 Å^{-1}, соответствующий расстояниям ~ 20.3 Å, что близко к положению пика при ~ 0.33 Å^{-1} (19.0 Å) для смесей с ОДТ на экспериментальных профилях SAXS [4]. Полученные характерные масштабы длин структурных неоднородностей в объеме ячейки моделирования соответствуют средним поперечным сечениям образуемых фуллеренами волокон сетчатой структуры. Анализ структуры агрегатов и радиальных функций распределения различных атомных группировок свидетельствуют о том, что сетчатые агрегаты возникают благодаря амфифильной природе $PC_{71}BM$ и 1,8-октандитиола, и тонкому балансу отношения их размеров.

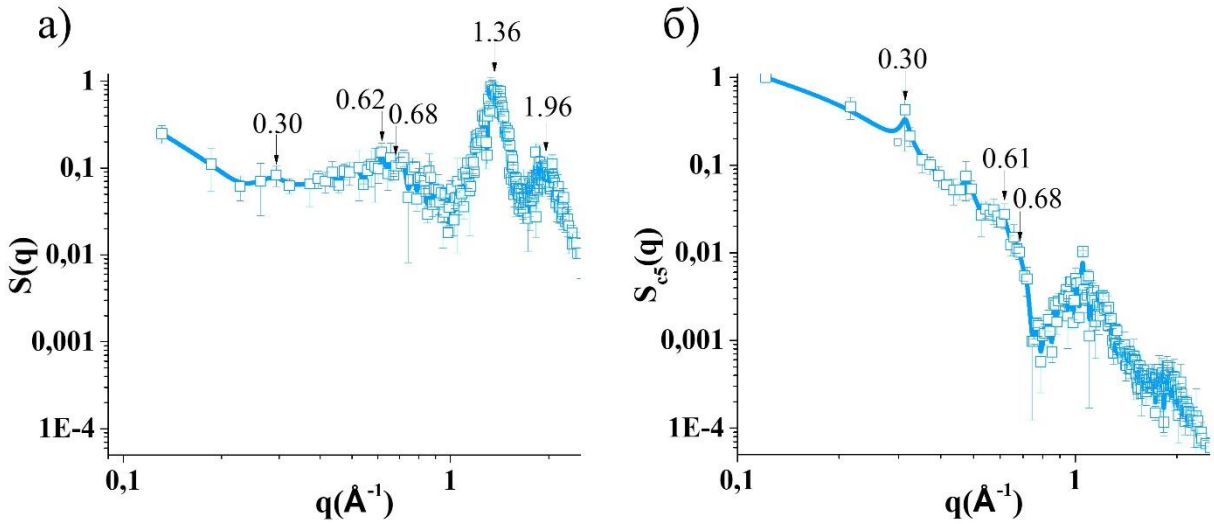

Рис. 9. Статические структурные факторы, рассчитанные на разных интервалах продуктивной МД траектории для смеси $PC_{71}BM$ / ОДТ: а) *S(q)* получен с учетом всех атомов, кроме водорода; б) $S_{c5}(q)$ рассчитан для атомов в составе пятичленных циклов сфероида фуллерена. Амплитуда структурных факторов нормировалась на величину наибольшего рефлекса *S(q*)* и $S_{c5}(q^*)$ соответственно. Структурные факторы получены путем усреднения в течение 10 нс.

В **четвертой главе** «Мезомасштабное моделирование механического отклика нанокомпозита на основе эпоксидной смолы» рассматривается влияние геометрических размеров и формы наполнителя, а также поверхностной модификации наполнителя на механические свойства высокосшитых эпоксидных нанокомпозитов.

Интерес к изучению таких материалов определяется прежде всего тем, что эпоксидные смолы широко используются в качестве основы многих конструкционных материалов. Поэтому создание методов быстрого прогнозирования свойств наполненных сетчатых материалов и расширения теоретических представлений о взаимосвязи структуры исходных реагентов и свойств наночастиц со свойствами материалов является важной задачей для развития физико-химических основ нанотехнологий.

В главе приведена разработанная мезомасштабная модель на основе диссипативной динамики частиц (ДДЧ) [5]. В качестве реального прототипа полимерной матрицы выбран сетчатый полимер, получаемый на основе эпоксидной смолы диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) и отвердителя трикарбоновой жирной кислоты (ТЖК). В качестве наполнителя выбраны наночастицы (НЧ) глины.

Моделирование реакции отверждения эпоксидной смолы базируется на концепции мезомасштабной химии [2,6,7]. Сомономеры полимерной матрицы, как и поверхность НЧ, были сконструированы из составных ДДЧ частиц и присоединенных к ним линкеров, которые соответствуют реакционоспособным группам в исходных химических структурах (рис. 10). В отличие от ДДЧ частиц, линкеры могут формировать новые ковалентные связи и участвуют только во взаимодействиях, описывающих деформации связей и углов. Посредством

изменения числа линкеров на НЧ, которым “разрешено” вступать в химическую реакцию, в данной модели можно варьировать степень сшитости НЧ с полимером, которая определяется как отношение $DCN = n/N$ (n – число прореагировавших мономеров, N – количество линкеров на поверхности НЧ).

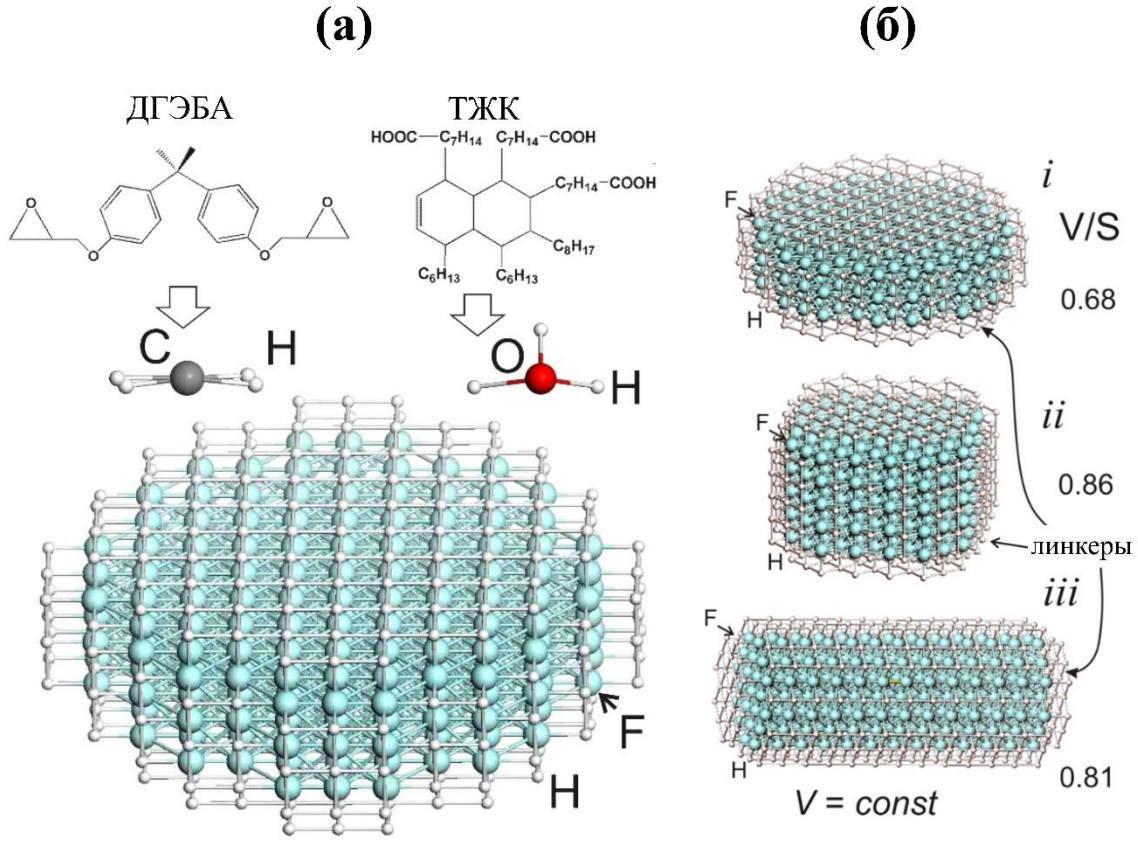

Рис. 10. (а) Компоненты мезоскопической модели нанокомпозита: атомистическое и крупнозернистое представление мономера эпоксидной смолы ДГЭБА, отвердителя ТЖК и крупнозернистая модель наночастиц глины. (б) Сконструированные наночастицы трех типов с разным соотношением сторон. Буквами C, O и F обозначены соответствующие этим подсистемам ДДЧ частицы. Буквой H обозначены линкеры.

Для изучения влияния формы наполнителя сконструированы три типа НЧ: в форме диска (тип *i*), цилиндра (*ii*) и стержня (*iii*) (рис. 10 б). При построении объем НЧ сохранялся постоянным (V = const). Фактически, НЧ различались только соотношением сторон, которое иначе можно было бы охарактеризовать отношением их объема V к площади поверхности S (за исключением линкеров). Стоит отметить, что, конечно, большинство глин в слоистом состоянии образуют пластинчатые НЧ [8-10]. Тем не менее наночастицы минерала, такого как галлуазит [11], представляют собой нанотрубки, образованные слоем свернутого силиката. Таким образом, построенные модели наполнителя первого и третьего типа условно можно отождествить с НЧ глины разных минералов. Наночастицы второго типа с наибольшим значением V/S (наименьшей площадью поверхности) рассматривались в качестве эталонных.

Структурные свойства подготовленных образцов были изучены с использованием топологического анализа согласно методикам, описанным в работах [2,6]. При проведении анализа полимерные сетки преобразуются в набор

идентичных вершин, соединенных двунаправленными ребрами. Это позволяет рассматривать их как неориентированные графы. В сильно сшитых системах топологические структуры, такие как “простые циклы” [6], играют ключевую роль в формировании механического отклика системы [2]. Простой цикл определялся как кольцо с кратчайшими топологическими расстояниями между вершинами графа, сопоставляемыми ДДЧ частицам в сформировавшейся сетчатой структуре. Если простой цикл проходит через всю ячейку моделирования и замыкается через периодические граничные условия, его называют несущей нагрузку цепью (ННЦ) [6]. Именно эти структуры вносят основной вклад в формирование механического отклика модельных сильно сшитых систем, поскольку они отвечают за передачу нагрузки через объем ячейки моделирования. Поэтому чем больше ННЦ в системе, тем большую нагрузку необходимо приложить для ее деформации.

На рис. 11 показаны значения для средней плотности числа ННЦ $<n>$, усредненной по трем направлениям (x, y, z), для ненаполненного полимера и нанокомпозитов с разным *DCN*. Как видно из рис. 11 для ненаполненной системы величина $<n>$ примерно в 1.7 раза выше в сравнении с нанокомпозитом при *DCN*=0. Это отражает тот факт, что НЧ в процессе реакции сшивания ДГЭБА и ТЖК играют роль препятствий, уменьшающих количество ННЦ [2]. По мере роста значения *DCN* наблюдается постепенное возрастание плотности числа ННЦ (см. рис. 11), и при $DCN > 0.6$ эта величина становится больше, чем в ненаполненном полимере. В этом случае НЧ играют роль физических сшивок, поэтому количество ННЦ в системе возрастает.

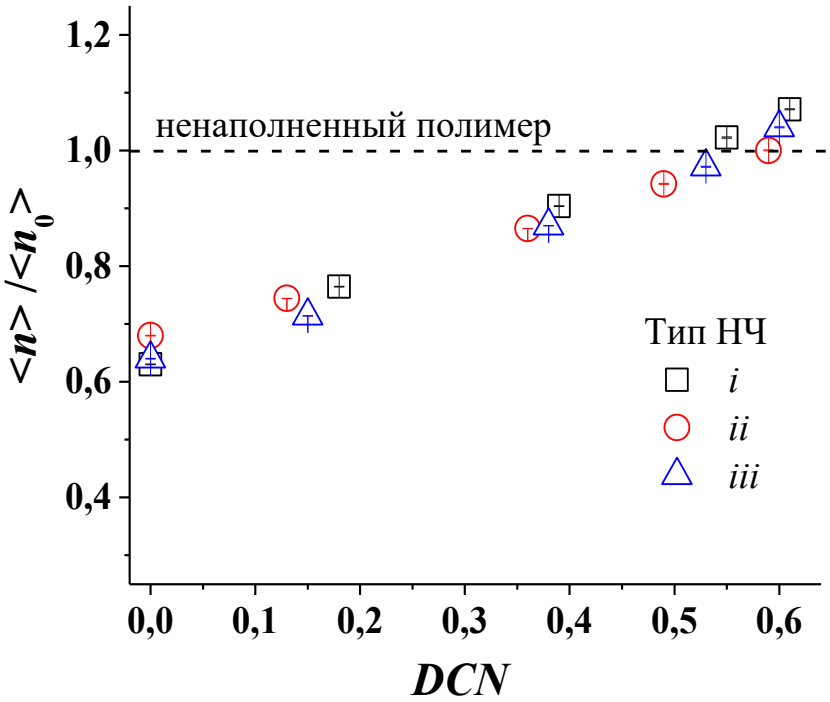

Рис. 11. Нормированная усредненная плотность несущих нагрузку цепей $<n>/<n_0>$. Здесь $<n>$ - среднее значение n_α ($\alpha = x, y, z$) для нанокомпозитов с наночастицами *i, ii и iii* типов. Контрольное значение $<n_0> = 1.67 \pm 0.03$ - это усредненное значение n_α для ненаполненной полимерной сетки. Пунктирная линия соответствует ненаполненному полимеру.

Для оценки жесткости построенных образцов были рассчитаны зависимости “напряжение−деформация” (рис. 12) и соответствующие им модули упругости E_α (на линейном участке при малых значениях коэффициента деформации λ ~ 1) для аффинной одноосной деформации ячейки моделирования в трех независимых направлениях (x, y, z) с использованием методики, описанной в работе [12]. Усредненные значения E_α показаны на рис. 13, из которого видно, что модуль упругости для системы с немодифицированными НЧ меньше, чем для ненаполненной матрицы. Это согласуется с выводом работы [2], что несшитые с полимером НЧ уменьшают число несущих нагрузку цепей. Как следствие, система становится менее жесткой. Падение модуля упругости при введении немодифицированных НЧ глины отмечено и в работе [13]. В то же время с увеличением степени сшитости НЧ с полимером модули упругости значительно возрастают, что коррелирует с увеличением плотности ННЦ (см. рис. 11). Значительное увеличение (более 50%) модуля упругости при использовании поверхностно модифицированных силикатов также отмечается в экспериментальных работах [14,15], где показано, что модификация поверхности НЧ повышает их совместимость с эпоксидной матрицей.

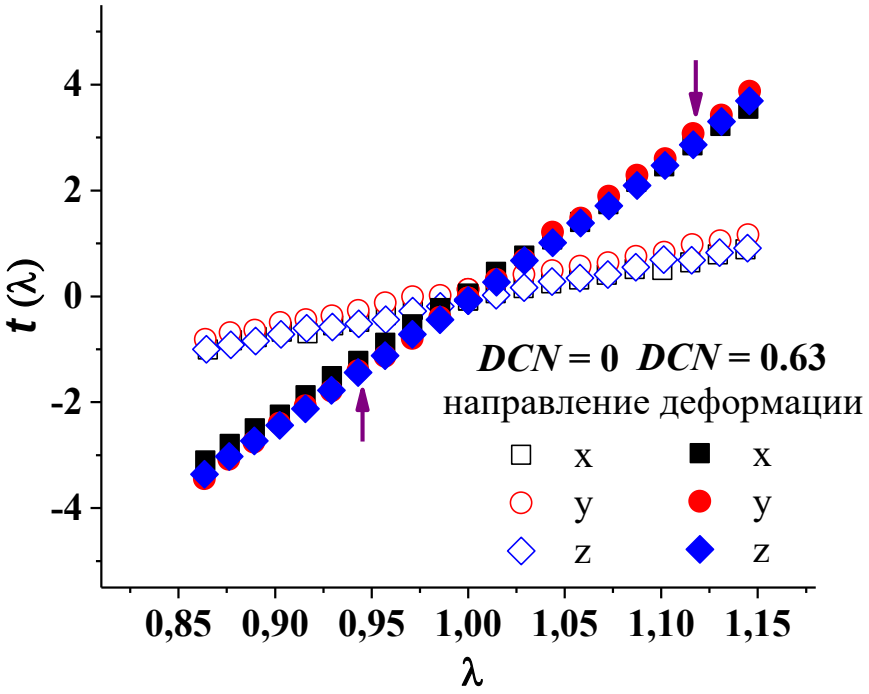

Рис. 12. Примеры зависимостей “напряжение-деформация” для малых значений деформации вдоль направлений x, y и z для двух значений DCN. Стрелки указывают начало нелинейного поведения истинного напряжения t_α в зависимости от коэффициента деформации λ.

Таким образом, полученные результаты показывают, что значение модуля упругости хорошо коррелирует с плотностью ННЦ в системе. Чем больше ННЦ в системе, тем большую нагрузку надо приложить, чтобы вызвать деформацию образца материала. При этом если НЧ не сшиты с матрицей, наблюдается падение модуля упругости, т. к. в этом случае НЧ играют роль препятствий на пути формирования ННЦ.

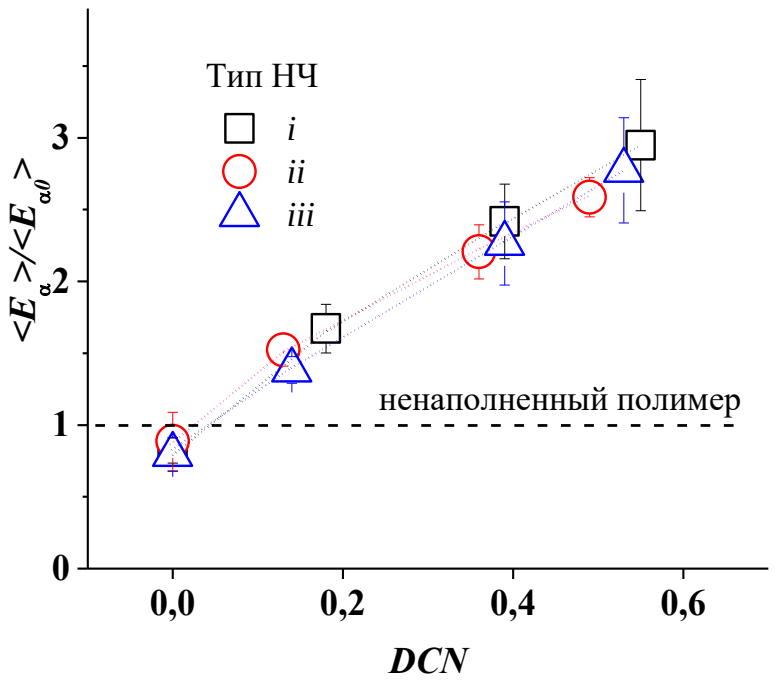

Рис. 13. Нормированный усредненный модуль упругости $<E_\alpha>/<E_{\alpha 0}>$ для нанокомпозитов с наночастицами *i, ii и iii* типов. Здесь $<E_\alpha>$ - среднее значение E_α при разной степени сшитости НЧ с матрицами. Среднее значение модулей упругости ненаполненного полимера используется в качестве эталонного значения $<E_{\alpha 0}> = 8.04 \pm 0.27$ единиц ДДЧ. Усреднение производилось с использованием значений E_α полученных для деформаций растяжение/сжатие по направлениям *x*, *y*, *z*. Пунктирная линия соответствует ненаполненному полимеру.

Использование механизма перекрестного связывания НЧ с матрицей также дает косвенную возможность учитывать действие поверхностных сил, которые можно оценить из полноатомного моделирования, что расширяет возможности метода ДДЧ для изучения систем, в которых межфазное взаимодействие полимер/НЧ играет большую роль в формировании свойств системы.

Основные результаты и выводы

В ходе работы над диссертацией изучен ряд сетчатых молекулярных систем различной химической природы. Выполнено исследование механизма самосборки супрамолекулярных агрегатов, возникающих в водных растворах на основе нитрата серебра и L-цистеина (ЦСР), с применением полноатомного и мезомасштабного моделирования. Выявление механизма гелеобразования в ЦСР позволило разработать метод предсказания гелеобразующих свойств водных растворов нитрата серебра с серосодержащими аминокислотами.

В рамках полноатомного моделирования впервые выполнено исследование растворов метилового эфира фенил-C_{61}-масляной кислоты ($PC_{61}BM$) и фенил-C_{71}-масляной кислоты ($PC_{71}BM$) в 1,8-октандитиоле (ОДТ). Показано, что молекулы $PC_{71}BM$ в отличие от $PC_{61}BM$ формируют сетчатые 3D периодические агрегаты.

Выполнена разработка мезомасштабной модели нанокомпозита на основе высокосшитых полимерных матриц и наночастиц глины. Модель позволяет предсказывать тенденции изменения механического отклика в зависимости от формы наполнителя и его степени сшитости с полимерной матрицей.

На основе полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. В основе механизма гелеобразования созревшего ЦСР лежит формирование супрамономеров (первичные супрамолекулярные агрегаты) из цистеината серебра и ионов серебра. Супрамономеры имеют структуру “ядро-оболочка”. Ядро состоит из -SAg групп цвиттер-ионов цистеината серебра и ионов серебра, отвечающих за положительный заряд агрегата. На поверхности супрамономеров преимущественно располагаются депротонированные карбоксильные и протонированные аминогруппы. Благодаря их комплементарности, супрамономеры могут формировать вторичные супрамолекулярные агрегаты.

2. Наличие положительного заряда супрамономеров обеспечивает стабилизацию созревшего ЦСР и приводит к формированию вторичных надмолекулярных структур вытянутой формы. Введение электролитов (инициаторов гелеобразования) нарушает стабилизацию и в узком диапазоне концентраций электролита приводит к возникновению гель-сетки.

3. Растворы нитрата серебра и серосодержащих аминокислот могут обладать гелеобразующими свойствами если молекулы образующихся меркаптидов (тиолятов) серебра могут формировать супрамономеры имеющие сходное строение с супрамономерами из цистеината серебра.

4. Экспериментальные данные, указывающие на формирование характерных структурных масштабов порядка 19–25 Å в смесях метилового эфира фенил-C_{71}-масляной кислоты с высококипящими растворителями на основе октана объясняются тем, что фуллерены формируют 3D периодические сетчатые структуры. Наблюдаемые в эксперименте структурные масштабы отвечают толщине поперечного сечения волокна сетчатой структуры.

5. Механизм увеличения КПД пластиковых солнечных батарей на основе сопряженных полимеров и фуллеренов может быть объяснен формированием взаимопроникающей 3D непрерывной сетчатой структуры из донорной и акцепторной фаз. Наличие именно такой структуры в объеме материала фотоактивного слоя является наиболее благоприятной для транспорта носителей зарядов к электродам.

6. Основную роль в усилении эпоксидных смол и нанокомпозитов на их основе играют несущие нагрузку цепи. Они представляют собой простые циклы, образованные из цепочек химически сшитых сомономеров и наночастиц, замыкающиеся через периодические граничные условия.

7. С помощью топологического анализа структуры нанокомпозитов посредством определения плотности числа несущих нагрузку цепей можно предсказывать основные тенденции изменения модуля упругости без расчета кривых “напряжение-деформация”.

8. Использование сшивания наночастиц с полимером позволяет косвенно учитывать адгезию полимера к наполнителю в мезомасштабных моделях наноматериалов, реализуемых в рамках метода диссипативной динамики частиц.

Список цитируемых публикаций

1. **Комаров, П.В.** Многомасштабное моделирование нанодисперсных полимерных систем: дис. док. физ.-мат. наук: 02.00.04: защищена 19.06.2014 / Комаров Павел Вячеславович. – Тверь, 2014. – 300 с.

2. **Komarov, P.V.** Magnetoresponsive smart nanocomposites with highly cross-linked polymer matrix / P.V. Komarov, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov // Polymers Advanced Technologies. - 2021. – V. 32. – I. 10. – P. 3922-3933.

3. **Khizhnyak, S.D.** Mechanism of gelation in low-concentration aqueous solutions of silver nitrate with L-cysteine and its derivatives / S.D. Khizhnyak, P.V. Komarov, M.M. Ovchinnikov, L.V. Zherenkova, P.M. Pakhomov // Soft Matter. – 2017. – V. 13. – I. 30. – P. 5168-5184.

4. **Komarov, P.V.** Additive-induced ordered structures formed by $PC_{71}BM$ fullerene derivative / P.V. Komarov, M.D. Malyshev, T. Yang, C. Chiang, H. Liao, D.V. Guseva, V.Y. Rudyak, V. Ivanov, S. Tung // Soft Matter. - 2021. - V. 17. - I. 4. – P. 810-814.

5. **Groot, R.D.** Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation / R.D. Groot, T.J. Madden // The Journal of Chemical Physics. – 1997. – V. 107. – I. 11. – P. 4423-4435.

6. **Gavrilov, A.A.** Thermal properties and topology of epoxy networks: a multiscale simulation methodology / A.A. Gavrilov, P.V. Komarov, P.G. Khalatur // Macromolecules. - 2015. - V. 48. – I. 1. - P. 206–212.

7. Пакет DPD_chem для моделирования полимеров и расплавов с использованием реакционной версии диссипативной динамики частиц. – Режим доступа: https://www.researchgate.net/project/DPDChem-Software. – 01.10.2021.

8. **Bhattacharya, M.** Polymer nanocomposites-a comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers / M. Bhattacharya // Materials. – 2016. -V. 9. – I. 262.

9. **Ray, S.S.** Recent trends and future outlooks in the field of clay-containing polymer nanocomposites / S.S. Ray // Macromolecular Chemistry and Physics. - 2014. - V. 215. – I. 12. - P. 1162-1179.

10. **Jeyakumar, R.** Structural, morphological and mechanical behaviour of glass fibre reinforced epoxy nanoclay composites / R. Jeyakumar, P.S. Sampath, R. Ramamoorthi, T. Ramakrishnan // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2017. – V. 93. – P. 527-535.

11. **Joussein, E.** Halloysite clay minerals-a review / E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, et al. // Clay Minerals. – 2005. – V. 40. – P. 383-426.

12. **Gavrilov, A.A.** Effect of nanotube size on the mechanical properties of elastomeric composites / A.A. Gavrilov, A.V. Chertovich, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov // Soft Matter. - 2013. - V. 9. – I. 15. - P. 4067−4072.

13. **Bharadwaj, R.K.** Structure–property relationships in cross-linked polyester–clay nanocomposites / R.K. Bharadwaj, A.R. Mehrabi, C. Hamilton, et al. // Polymer. – 2002. - V. 43. – I. 13. - P. 3699-3705.

14. **Zaman, I.** Influence of interface on epoxy/clay nanocomposites: mechanical and thermal dynamic properties / I. Zaman, F.M. Nor, B. Manshoor, A. Khalid, S. Araby // Procedia Manufacturing. – 2015. – V. 2. – P. 23-27.
15. **Zabihi, O.** Self-assembly of quaternized chitosan nanoparticles within nanoclay layers for enhancement of interfacial properties in toughened polymer nanocomposites / O. Zabihi, M. Ahmadi, M. Naebe // Materials and Design. – 2017. – V. 119. – P. 277-289.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. **Малышев, М.Д.** Особенности взаимодействия молекул меркаптида серебра / **М.Д. Малышев**, П.В. Комаров, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Вестник Тверского государственного университета, Серия «Химия». - 2016. - № 3 - С. 75–82.
2. **Малышев, М.Д.** Моделирование структуры кластеров меркаптида серебра / **М.Д. Малышев**, П.В. Комаров, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Вестник Тверского государственного университета, Серия «Химия». - 2017. - №1. - С. 103–113.
3. Бабуркин, П.О. Компьютерное моделирование структурообразования в водных растворах L-цистеина и нитрата серебра под влиянием соли-инициатора / П.О. Бабуркин, П.В. Комаров, **М.Д. Малышев**, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Коллоидный журнал. – 2017. - Т. 79. – №. 5. – С. 577–587.
4. **Малышев, М.Д.** Изучение комплексообразования меркаптида серебра в цистеин-серебряном растворе / **М.Д. Малышев**, П.О. Бабуркин, П.М. Пахомов, П.В. Комаров // Вестник Тверского государственного университета, Серия «Химия». - 2018. - № 4. - С. 88–93.
5. **Малышев, М.Д.** Моделирование процесса созревания цистеин-серебряного раствора / **М.Д. Малышев**, П.О. Бабуркин, А.Н. Адамян, П.М. Пахомов, П.В. Комаров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2018. - №10. - С. 453–459.
6. **Малышев, М.Д.** Молекулярно–динамическое моделирование процесса созревания цистеин-серебряного раствора / **М.Д. Малышев**, П.О. Бабуркин, А.Н. Адамян, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов, П.В. Комаров // Журнал структурной химии. – 2019. - Т 60. - №8. - С. 1396–1403.
7. **Малышев, М.Д.** К вопросу о базовых принципах построения мезоскопической модели цистеин-серебряного раствора / **М.Д. Малышев**, П.О. Бабуркин, Л.В. Жеренкова, П.М. Пахомов, П.В. Комаров // Вестник Тверского государственного университета, Серия «Химия». - 2020. - № 1 - С. 7–17.
8. **Малышев, М.Д.** Использование модели липких сфер для качественного воспроизведения основных фазовых переходов цистеин-серебряного раствора / **М.Д. Малышев**, П.М. Пахомов, П.В. Комаров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2020. - №. 12. - С. 252-259.
9. Komarov, P.V. Additive-induced ordered structures formed by $PC_{71}BM$ fullerene derivative / P.V. Komarov, **M.D. Malyshev**, T. Yang, C. Chiang, H. Liao, D.V. Guseva, V.Y. Rudyak, V. Ivanov, S. Tung // Soft Matter. - 2021. - V. 17. - I. 4. – P. 810-814.

10. **Малышев, М.Д.** Мезоскопическое моделирование структурных переходов в цистеин-серебряном растворе / **М.Д. Малышев**, П.М. Пахомов, П.В. Комаров // Вестник Тверского государственного университета, Серия «Химия». - 2021. - № 2. - С. 80–94.
11. **Malyshev, M.D.** Effect of nanoparticles surface bonding and aspect ratio on mechanical properties of highly cross-linked epoxy nanocomposites: mesoscopic simulations / **M.D. Malyshev**, D.V. Guseva, V.V. Vasilevskaya, P.V. Komarov // Materials. - 2021. – V. 14. – P. 6637.
12. **Malyshev, M.D.** Effect of surface modification of nanoparticles on the mechanical properties of highly crosslinked epoxy nanocomposites: mesoscopic simulation / **M.D. Malyshev**, D.V. Guseva, P.V. Komarov // Doklady Physical Chemistry. – 2021. – V. 500. – P. 92-96.
13. **Малышев, М.Д.** Мезоскопическое моделирование витримера на основе диглицидилового эфира бисфенола А / **М.Д. Малышев**, П.В. Комаров // Вестник Тверского государственного университета, Серия «Химия». - 2021. - № 4. - С. 105–117.
14. **Малышев, М.Д.** Молекулярно-динамическое моделирование смесей модифицированных фуллеренов и 1,8-октандитиола / **М.Д. Малышев**, S.-H. Tung, П.В. Комаров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2021. - №13. - С. 453–459.

Подписано в печать 19.09.2022. Формат 60 x 84 $^{1}/_{16}$.
Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ № 194.
Издательство Тверского государственного университета
Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер., 12, корпус Б.
Тел.: (4822) 35-60-63.