МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Малышев Максим Дмитриевич

МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕТЧАТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Специальность 1.4.4 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, доцент
Комаров Павел Вячеславович

Тверь – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 4
Глава 1. Методы компьютерного моделирования 16
1.1. Квантово-механический уровень 16
1.1.1. Метод функционала электронной плотности 17
1.2. Атомистический уровень 18
1.2.1. Метод Монте-Карло 18
1.2.2. Метод молекулярной динамики 19
1.3. Мезомасштабный уровень 23
1.3.1. Ланжевенова динамика 24
1.3.2. Метод диссипативной динамики частиц 25
1.4. Мультимасштабное моделирование 27
1.5. Заключение 28
Глава 2. Многомасштабное моделирование водных растворов нитрата серебра с серосодержащими аминокислотами 30
2.1. Введение и обзор литературных данных 30
2.2. Атомистическое моделирование 35
2.2.1. Стадия созревания цистеин-серебряного раствора 35
2.2.2. Комплексообразование цистеината серебра 41
2.2.3. Структура кластеров цистеината серебра 45
2.2.4. Структура супрамолекулярного агрегата цистеината серебра 50
2.3. Мезомасштабное моделирование 53
2.3.1. Модель на основе диссипативной динамики частиц 54
2.3.2. Модель липких сфер 63
2.4. Моделирование растворов на основе производных L-цистеина 71
2.4.1. Принципы самосборки в цистеин-серебряном растворе 71
2.4.2. Структурообразование в растворах нитрата серебра и производных L-цистеина 73
2.4.3. Схема анализа самосборки серосодержащих аминокислот 74
2.4.4. Анализ строения кластеров производных L-цистеина 75

2.4.5. Взаимодействие кластеров производных L-цистеина 79
2.5. Заключение 80
Глава 3. Атомистическое моделирование смесей модифицированных фуллеренов с высококипящим растворителем 83
3.1. Введение и обзор литературных данных 83
3.2. Модель и методика моделирования 88
3.3. Результаты и их обсуждение 91
3.3.1. Параметры растворимости 91
3.3.2. Особенности структурной организации фуллеренов 94
3.4. Заключение 102
Глава 4. Мезомасштабное моделирование механического отклика нанокомпозита на основе эпоксидной смолы 104
4.1. Введение и обзор литературных данных 104
4.2. Модель и методика моделирования 106
4.3. Результаты и их обсуждение 116
4.3.1. Топологический анализ 116
4.3.2. Оценки модуля упругости 121
4.4. Роль перекрестного связывания наночастиц и полимера 126
4.5. Заключение 128
Основные результаты и выводы 131
Список опубликованных по теме диссертации работ 133
Список литературы 139

ВВЕДЕНИЕ

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. Дополнительно они могут состоять из трехмерных ансамблей, переплетенных и вложенных друг в друга структур. Полимерные сетки классифицируют по типу связей образующих их субъединиц на «химические» и «физические». В то время как химические сетки образуются за счет ковалентных связей между образующими их мономерами (выступающих в качестве элементарных субъединиц), физические сетки формируются за счет нековалентных межмолекулярных взаимодействий между субъединицами, называющимися супрамономерами. В зависимости от типа и количества межмолекулярных связей между супрамономерами физические гели могут быть очень прочными и напоминать поведение ковалентно связанных сеток. При этом слабые физические сетки получаются за счет короткоживущих связей и могут разрушаться, восстанавливаться и перестраиваться. Последнее открывает путь к созданию самовосстанавливающихся, самозалечивающихся и легко перерабатываемых материалов. В то же время химические сетки могут служить основой высокопрочных материалов.

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.

К настоящему времени быстрое развитие методологии компьютерного моделирования 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. В то же время, из-за стохастической природы процесса формирования и больших размеров пространственной неоднородности сетчатых структур, использование традиционных методов молекулярного моделирования не всегда является приемлемым. Поэтому при разработке моделей таких систем, а также при 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. При этом поиск упрощенных подходов, способных быстро выполнять предсказательные расчеты для таких систем, является отдельной актуальной задачей.

В диссертационной работе с применением методов компьютерного моделирования исследуются три разные сетчатые молекулярные системы: водные растворы серосодержащих аминокислот, растворы фуллеренов в органическом растворителе и нанокомпозит на основе сильно сшитых полимерных матриц. Остановимся на актуальности исследования каждой из выбранных систем и сформулируем цель и задачи данной работы.

Водные растворы серосодержащих аминокислот с солями металлов при благоприятных условиях способны образовывать тиксотропные супрамолекулярные гидрогели с сетчатым армирующим каркасом из длинных переплетенных волокон. По своему составу такие системы являются достаточно простыми, однако интерпретация механизма формирования

волокон гель-сетки до сих пор не получила надежной физико-химической основы. Кроме этого, изучение водных растворов серосодержащих аминокислот интересно с точки зрения расширения фундаментальных знаний о механизмах самосборки низкомолекулярных веществ. Решение этой задачи имеет прикладную значимость для конструирования новых низкомолекулярных загустителей, а также полимерных материалов с программируемым сроком службы и возможностью к многократной переработке.

Исследование растворов фуллеренов в органическом растворителе напрямую связано с разработкой высокоэффективных органических солнечных батарей, рассматриваемых в качестве альтернативы традиционным на основе кремния. Основанием для этого служат следующие обстоятельства. Достигнутое недавно повышение параметра эффективности преобразования солнечной энергии в органических фотоэлементах до уровня более 10% в результате использования комбинированных растворителей, содержащих высококипящие добавки, требует теоретического объяснения. Дело в том, что механизм влияния добавок к растворителям на молекулярном уровне до конца не изучен. Таким образом, исследование механизма структурной организации модифицированных фуллеренов в присутствии высококипящих растворителей является актуальной задачей. Ее решение может способствовать развитию универсальной стратегии оптимизации производительности органических солнечных батарей. Как оказалось в ходе выполненных исследований, в основе структурной организации этой системы также лежит формирование сетчатой супрамолекулярной структуры.

Полимерные нанокомпозитные материалы обладают большим потенциалом для применения в области высоких технологий. Однако, разработка и производство нанокомпозитов с заданными свойствами остаются сложной задачей из-за большого объема работ, связанных с лабораторными исследованиями. Это обусловлено необходимостью учитывать все факторы, играющие важную роль в формировании свойств наноматериала, такие как

тип полимерных матриц, наночастиц (НЧ) наполнителя, тип модификатора поверхности НЧ, состав материала, способ его приготовления и условия обработки. Другая проблема заключается в том, что нет полного понимания того, как межфазное взаимодействие и структура нанокомпозитных материалов приводят к формированию механического отклика, ударной вязкости, эластичности, температуры стеклования и других физических свойств. В этом случае компьютерное моделирование является удобным инструментом, который позволяет изучать роль межфазного взаимодействия и структуры полимерной сетки в механизме формирования свойств нанокомпозита.

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.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие 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 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 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-меркаптоприоновой 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. Список публикаций приведен в конце диссертации.

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 всероссийских и международных конференциях: 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). Список тезисов докладов приведен в конце диссертации.

Структура и объем диссертации. 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.

Глава 1. Методы компьютерного моделирования

Методы компьютерного моделирования, используемые для изучения свойств веществ (материалов) в зависимости от области пространственно-временных масштабов, в которых они применяются, можно разделить на несколько групп, условно называемых уровнями моделирования:

1) *квантово-механический*, молекулярные системы рассматриваются из первых принципов с учетом состояния и строения электронных оболочек (распределения электронных плотностей) отдельных атомов;

2) *молекулярно-механический*, построение изучаемых систем производится с точностью до отдельного атома, а эволюция систем подчиняется законам статистической механики;

3) *мезомасштабный*, используются модели, построенные из крупнозернистых частиц, каждая из которых сопоставляется выделенным группам атомов, отдельным молекулам или их фрагментам;

4) *макроуровень*, в основе моделей лежат дифференциальные уравнения с частными производными, а также интегральные уравнения, которые возникают при постановке краевых задач прикладной и математической физики.

Опишем основные черты 1 – 3 из перечисленных уровней моделирования, которые были непосредственно задействованы в диссертационной работе.

1.1. Квантово-механический уровень

Методы квантовой механики (КМ) являются наиболее точными методами описания молекулярных систем. Они основаны на решении уравнения Шредингера, что позволяет рассчитывать молекулярные электронные спектры, энергетические характеристики внутри и межмолекулярного взаимодействия и другие свойства. Наиболее эффективной для описания основного состояния молекулярной системы считается теория функционала электронной плотности, поскольку она обеспечивает

компромисс между точностью и трудоемкостью проведения расчетов. Однако, применение методов КМ ограничено относительно небольшими системами (из нескольких тысяч атомов) на временных масштабах до 0.1 нс.

1.1.1. Метод функционала электронной плотности

Основная идея метода функционала электронной плотности (МФП) [3,4] состоит в том, чтобы описать систему взаимодействующих атомов через электронную плотность, а не с помощью многоэлектронной волновой функции. Согласно первой теореме Хоэнберга и Кона [5], электронная плотность является функцией только трех пространственных координат (x, y, z), в отличие от полной волновой функции, которая зависит не только от пространственных координат электронов, но также от их энергии, момента импульсов, спинов и от их проекций на выделенные направления. Согласно такому предположению энергия системы, $E(\rho)$, строится в виде функционала электронной плотности и представляет собой сумму трех слагаемых:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_e(\rho) + E_{Ne}(\rho) \tag{1.1}$$

где $T(\rho)$ - кинетическая энергия (невзаимодействующих) электронов; $E_e(\rho)$ - классическая электростатическая энергия, обусловленная кулоновскими взаимодействиями между частицами; $E_N(\rho)$ - обменная и корреляционная энергии.

Вторая теорема Хоэнберга и Кона [5] представляет собой вариационный принцип для определения функционала плотности и утверждает, что минимум энергии электронной подсистемы равен энергии основного состояния. При этом плотность электронов выражается в виде суммы одноэлектронных орбиталей $\psi_i(r)$ [6]

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{i=n} |\psi_i(r)|^2 \,. \tag{1.2}$$

Благодаря такому упрощению значительно снижаются общие вычислительные издержки на проведение необходимых расчетов.

1.2. Атомистический уровень

В настоящее время в рамках атомистического моделирования стало доступным изучать эволюцию систем, состоящих из нескольких миллионов атомов на интервалах времени порядка микросекунды, и достаточно точно предсказывать большое число физико-химических свойств молекулярных систем. Наиболее популярными методами атомистического моделирования являются методы Монте-Карло (МК) [7] и молекулярной динамики (МД) [8].

1.2.1. Метод Монте-Карло

Метод Монте-Карло [7] представляет собой стохастический метод в основе которого лежит генерация репрезентативной выборки конфигураций изучаемой системы, на основе которой можно вычислить интересующие свойства с использованием усреднения по сгенерированным макросостояниям. Метод Монте-Карло наиболее естественно реализуется в условиях NVT ансамбля, где каждая новая молекулярная конфигурация (микросостояние) определяется случайным или систематическим сдвигом случайно выбранных атомов (частиц) из некоторого старого положения i в новое положение j. На основе этого вычисляется изменение энергии системы: $\Delta E = E(j) - E(i)$, где $E(j)$ и $E(i)$ – энергия новой и исходной конфигурации. В данном методе новая конфигурация принимается или отклоняется в соответствии со следующими правилами: (1) если $\Delta E < 0$, то переход приведет систему в состояние с более низкой энергией и, следовательно, переход считается энергетически выгодным и немедленно принимается; (2) если $\Delta E \geq 0$, то переход может произойти только с определенной вероятностью $p_{i\to j}$

$$p_{i\to j} \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \tag{1.3}$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. При конкретной реализации, например, при использовании метода Метрополиса [7], генерируется случайное число ξ в интервале от 0 до 1. Если $\xi \leq p_{i\to j}$, то новое

состояние системы принимается. При $\xi > p_{i\to j}$ переход отвергается. Конфигурация системы по результату этой процедуры отвечает микрошагу расчетной схемы. Генерация микросостояний повторяется столько раз, сколько независимых силовых центров содержится в системе. Сгенерированная таким образом конфигурация отвечает одному макрошагу вычислительной схемы. Общая продолжительность расчетов определяется числом макрошагов. Данный метод наилучшим образом подходит для построения молекулярных конфигураций, обладающих оптимальной геометрией.

1.2.2. Метод молекулярной динамики

Метод МД позволяет прогнозировать эволюцию системы взаимодействующих частиц (молекул, супермолекул и т. д.), а также достаточно точно предсказывать многие физические свойства [8,9]. В отличие от метода МК, где перемещения частиц носят сугубо стохастический характер, метод МД рассматривает естественную динамику частиц в режиме реального времени. По сути, молекулярно-динамическое моделирование можно разложить на три составляющие: (1) выбор начальных условий (например, они могут определяться путем задания координат и скоростей всех частиц в системе в начальный момент времени); (2) выбор потенциалов взаимодействия между всеми частицами (валентно-силового поля); (3) расчет эволюции путем решения системы классических уравнений движения Ньютона

$$m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i(t), \qquad i = 1, \dots, N \tag{1.4}$$

где $\vec{F}_i$ - сила, действующая на i-й атом или частицу в момент времени t, m_i - масса атома, а $\vec{r}_i$ – радиус вектор, определяющий мгновенное положение атома (частицы).

В методе МД моделирование может производиться в условиях различных статистических ансамблей. Наиболее часто используются *NVT*

(постоянное число частиц, объем и температура) и *NPT* (постоянное число частиц, давление и температура) ансамбли.

Для реализации статистического ансамбля схема моделирования должна включать в себя имитацию влияния внешней среды путем использования термостатов (для контроля температуры *T*) или баростатов (для контроля давления *P*). Для приведения системы к нужной температуре одним из наиболее распространенных и эффективных методов является термостатирование Нозе-Гувера [10]. Термостат Нозе-Гувера осуществляет выборку канонического распределения, а также дает правильное распределение скоростей Максвелла-Больцмана при условии, что в системе нет внешних сил и центр масс остается фиксированным. При этом скорости частиц не изменяются случайным образом. Тем самым, термостат Нозе-Гувера обеспечивает правильные равновесные и динамические свойства. Для приведения системы к нужному давлению часто также используется метод Нозе-Гувера.

Используемые в МД и МК валентно-силовые поля (ВСП) подробно описывают, как отдельные атомы или частицы могут взаимодействовать друг с другом, то есть как потенциальная энергия системы зависит от координат каждого силового центра. По сути ВСП содержит информацию о различных типах как внутри-, так и межмолекулярных взаимодействий в аналитической форме.

Параметры ВСП подбираются подгонкой так, чтобы воспроизвести выбранную совокупность термодинамических свойств заданного набора известных веществ. Кроме этого, они могут быть определены и с помощью квантово-механических вычислений. Это позволяет проводить МД расчеты для новых веществ и материалов, для которых нет адекватной параметризации в подходящем ВСП.

Пример общего вида потенциальной энергии $U(r)$ молекулярной системы дает следующее выражение:

$$
\begin{aligned}
U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \\
&= \sum_{i_{bond}}^{N_{bond}} U_{bond}\,(i_{bond}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) + \sum_{i_{angle}}^{N_{angle}} U_{angle}\left(i_{angle}, \vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c\right) \\
&+ \sum_{i_{torsion}}^{N_{torsion}} U_{torsion}\,(i_{torsion}, \vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c, \vec{r}_d) \\
&+ \sum_{i_{inversion}}^{N_{inversion}} U_{improper}\left(i_{improper}, \vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c, \vec{r}_d\right) \\
&+ \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1}^{N} U_{vdw}\,(i, j, \vec{r}_a, \vec{r}_b) \\
&+ \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1}^{N} U_{electrostatic}\,(i, j, \vec{r}_a, \vec{r}_b).
\end{aligned}
\tag{1.5}
$$

Первые четыре слагаемых представляют собой сумму вкладов: валентных связей U_{bond}, валентных углов U_{angle}, торсионных углов (вращательных) $U_{torsion}$ и “неправильных” плоских двугранных углов $U_{improper}$. Последние два слагаемых - энергии невалентных взаимодействий. Сюда входят потенциалы короткодействующего Ван-дер-Ваальсовского U_{vdw} и дальнодействующего электростатического взаимодействия $U_{electrostatic}$. В данном выражении векторы $\vec{r}_a$, $\vec{r}_b$, $\vec{r}_c$, $\vec{r}_d$ - положения атомов или частиц, участвующих в данном взаимодействии; N_{bond}, N_{angle}, $N_{torsion}$ и $N_{inversion}$ обозначают общее количество этих соответствующих парных вкладов в моделируемой системе; i_{bond}, i_{angle}, $i_{torsion}$ и $i_{inversion}$ однозначно определяют взаимодействие конкретных групп атомов во взаимодействиях каждого типа; i и j порядковые номера взаимодействующих атомов или частиц.

Для численного интегрирования уравнений движений Ньютона разработано множество алгоритмов [9]. При этом все алгоритмы предполагают, что положения атомов $\vec{r}$, скорости $\vec{v}$ и ускорения $\vec{a}$ могут быть

аппроксимированы путем разложения в ряд Тейлора для частицы в момент времени t

$$\vec{r}(t+\Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\Delta t)^2 + \cdots, \tag{1.6}$$

$$\vec{v}(t+\Delta t) = \vec{u}(t) + \vec{a}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{b}(t)(\Delta t)^2 + \cdots, \tag{1.7}$$

$$\vec{a}(t+\Delta t) = \vec{a}(t) + \vec{b}(t)\Delta t + \cdots, \tag{1.8}$$

Представляется очевидным, что использование алгоритма интегрирования должно предполагать сохранение полной энергии и импульса, а также подкрепляться относительной простотой в реализации и эффективностью вычислений. В соответствии с этим наиболее часто используемым является алгоритм Верле [11]. Для вычисления нового положения частиц $\vec{r}(t+\Delta t)$ в момент времени $t+\Delta t$ используются текущие положения атомов $\vec{r}(t)$, ускорения $\vec{a}(t)$, а также положения частиц $\vec{r}(t-\Delta t)$ на предыдущем шаге вычислений $t-\Delta t$. Тем самым, разложение решения уравнения (1.6) в ряд Тейлора может быть представлено в следующем виде

$$\vec{r}(t+\Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\Delta t)^2 + \cdots, \tag{1.9}$$

$$\vec{r}(t-\Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\Delta t)^2 - \cdots, \tag{1.10}$$

Значение скоростей в момент времени t можно получить из траектории используя следующее разностное выражение

$$\vec{v}(t) = [\vec{r}(t+\Delta t) - \vec{r}(t-\Delta t)]/2\Delta t, \tag{1.11}$$

Метод молекулярной динамики позволяет предсказывать структурные, термодинамические и транспортные свойства сложных молекулярных систем. МД рассчитывает молекулярные движения, происходящие естественным образом под воздействием межмолекулярных сил и любых внешних полей,

что предоставляет информацию о конформационных изменениях, фазовых разделениях и других режимах движения на молекулярном уровне.

1.3. Мезомасштабный уровень

Использование мезомасштабного (крупнозернистого) моделирования позволяет рассматривать системы, размеры которых являются труднодоступными для реализации с использованием атомистического уровня моделирования. Это становится возможным благодаря упрощению и уменьшению детализации изучаемой системы (с сохранением ключевых структурных элементов). Таким образом, главной трудностью построения крупнозернистых моделей является выбор адекватного способа огрубления молекулярной системы, который позволит сохранить основные структурные и динамические характеристики. Это является неоднозначной задачей, поскольку возникает вопрос “что можно считать главными степенями свободы изучаемой системы?”.

Одним из способов построения крупнозернистых моделей, общим для большинства мезомасштабных методов, является замена полностью атомистического описания молекул объединенными атомными “бидами” (мезоскопическими или иначе крупнозернистыми частицами), что позволяет сократить общее число степеней свободы и соответственно количество пар межмолекулярных парных взаимодействий. По большей части мезомасштабные методы дают представление о качественном поведении системы, а не точные количественные результаты.

Мезомасштабные модели могут использоваться в рамках метода крупнозернистой молекулярной динамики [12], если имеется достаточная информация о взаимодействии всех мезоскопических частиц. Некоторые методы, такие как броуновская динамика [13] и динамика диссипативных частиц [14-18], дополняют крупномасштабное молекулярно-динамическое моделирование за счет добавления диссипативных, случайных сил и/или сил

отталкивания между частицами модели для эффективного моделирования исследуемых материалов.

1.3.1. Ланжевенова динамика

Наиболее простой подход мезомасштабного моделирования заключается в использовании МД. При этом уравнения движения Ньютона решаются для каждой частицы. Поскольку уменьшение детализации исходной молекулярной структуры приводит к уменьшению вязкости системы и ошибкам в динамических свойствах, то для устранения этого недостатка дополнительно вводятся диссипативная и стохастическая силы. Таким образом, эволюция изучаемой системы подчиняется модифицированному уравнению Ланжевена [19]

$$m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt^2} = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U - \gamma \frac{d\vec{r}_i}{dt} + \vec{F}_i^{(C)},\ i = 1..M, \tag{1.12}$$

где M – общее число частиц в модели, m_i – масса i-ой частицы, $\vec{r}_i$ – ее радиус вектор. Слагаемые, входящие в правую часть уравнения (1.12) описывают, соответственно, силу, действующую на i-й частицу со стороны других частиц, взаимодействие с фоновым растворителем (сила трения) и с тепловым резервуаром $\vec{F}_i^{(C)}$ (стохастическая сила или тепловой шум). Коэффициент трения $\gamma = k_B T / m_i D$ (где D – коэффициент самодиффузии молекул среды) определяет вязкость среды и, тем самым, позволяет косвенно учесть влияние молекул растворителя на динамику молекул и ионов. Для упрощения расчетов обычно используются безразмерные единицы $m = 1$, диаметр $\sigma = 1$, $T = 1$, что дает $k_B T = 1$ и определяет масштаб единицы времени $\tau = \sqrt{m\sigma^2 / k_B T}$.

Стохастическая сила рассчитывается как δ-коррелированный по времени, гауссовский случайный процесс, подчиняющийся флуктуационно-диссипативной теореме [20,21], поэтому первый и второй моменты для $\vec{F}_i^{(C)}$ удовлетворяют следующим соотношениям

$$\langle \vec{F}_i^{(C)}(t) \rangle = 0, \left\langle \vec{F}_i^{(C)}(t) \vec{F}_j^{(C)}(t+\tau) \right\rangle = 2\gamma \frac{k_B T}{m_i} \delta_{ij} m_i m_j \delta(\tau), \qquad (1.13)$$

угловые скобки обозначают усреднение по времени, $\gamma \frac{k_B T}{m_i} \delta_{ij}$ – тензор диффузии, который определяет интенсивность теплового шума в системе. Наличие случайной силы превращает все динамические переменные в случайные величины.

1.3.2. Метод диссипативной динамики частиц

В методе диссипативной динамики частиц (ДДЧ) [14-18] взаимодействие между частицами (σ = 1 и m = 1) описывается суммарным вкладом следующих сил: деформации валентной связи между крупнозернистыми частицами (называемых ДДЧ частицами) $\vec{F}_{ij}^{\prime Spr}$, консервативной $\vec{F}_{ij}^{C}$, диссипативной $\vec{F}_{ij}^{D}$ и случайной $\vec{F}_{ij}^{R}$, при этом эволюция системы подчиняется системе уравнений ньютона:

$$\begin{gathered}
\frac{d\vec{r}_i}{dt^2} = \vec{f}_i, \ i = 1..M, \\
\vec{f}_i = \sum_{i \neq j} \vec{F}_{ij}^{\prime Spr} + \vec{F}_{ij}^{C} + \vec{F}_{ij}^{R} + \vec{F}_{ij}^{D}, \\
\vec{F}_{ij}^{\prime Spr} = \mathrm{C}\left| r_{ij} - \sigma \right| \hat{\vec{r}}_{ij}, \\
\vec{F}_{ij}^{C} = a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c} \right) \hat{\vec{r}}_{ij}, \\
\vec{F}_{ij}^{R} = \xi \omega^R(r_{ij}) \theta_{ij} \hat{\vec{r}}_{ij}, \\
\vec{F}_{ij}^{D} = -\gamma \omega^D(r_{ij}) (\vec{v}_{ij} \cdot \hat{\vec{r}}_{ij}) \hat{\vec{r}}_{ij},
\end{gathered} \qquad (1.14)$$

где $\hat{\vec{r}}_{ij}$ – единичный вектор, проведенный от частицы j к частице i; C – коэффициент жесткости, часто равный $4k_B T/\sigma^2$ ($k_B T$ = 1); $\omega^D(r_{ij})$ и $\omega^R(r_{ij})$ – весовые функции; γ – коэффициент трения (масштаб единицы времени τ определяется как $\tau = \sqrt{m\sigma^2/k_B T}$); ξ – характеризует силу теплового шума; θ_{ij} – случайная величина. При вычислении равнодействующей силы $\vec{f}_i$

суммирование ведется по всем частицам, находящимся внутри области, ограниченной радиусом обрезки взаимодействия $r_{ij} \leq r_c = \sigma$. $\vec{F}_{ij}^{\prime Spr}$ и $\vec{F}_{ij}^{C}$ описывают внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия. Штрих у силы $\vec{F}_{ij}^{\prime Spr}$ означает, что учитываются вклады только от связанных между собой частиц. Диссипативная сила описывает гидродинамическое трение, уменьшающее энергию частиц. Случайная сила возвращает энергию в систему, компенсируя действие диссипативной силы, т. е. обеспечивает выполнение законов сохранения. Согласно [16], весовые функции обычно задаются в следующей форме: $(\omega^R(r_{ij}))^2 = \omega^D(r_{ij}) = (r_c - r_{ij})^2$. Также в работе [16] показано, что ДДЧ система представляет собой канонический ансамбль и подчиняется флуктуационно-диссипативной теореме [20,21], что необходимо для перехода в равновесное состояние на больших временах моделирования. Константы γ и ξ взаимосвязаны, $\xi^2 = 2\gamma k_B T$, что обеспечивает отклик моделируемой системы на изменение ее энергии (температуры). Форма консервативной силы $\vec{F}_{ij}^{C}$ выбирается так, чтобы она линейно уменьшалась с увеличением r_{ij}. Так как все силы являются парными и короткодействующими, их сумма равна нулю, а полные значения импульса и момент импульса сохраняются, то гидродинамика жидкости удовлетворяет уравнению Навье-Стокса.

Взаимосвязь ДДЧ частиц с их реальным химическим строением задается силовыми константами a_{ij} [17,18], определяющими амплитуды максимального отталкивания частиц. В случае водного раствора они выражаются через параметры Флори-Хаггинса χ_{ij} простым соотношением [22,23]:

$$a_{ij} = 25 + 3.497\chi_{ij} k_B T \ . \qquad (1.15)$$

Значения χ_{ij} регулируют характер взаимодействия частиц различных типов. Когда $\chi_{ij} \sim 0$ ($a_{ij} = 25$), частицы с номерами i и j могут свободно перекрываться. Для вычисления χ_{ij} можно пользоваться известной

взаимосвязью между параметрами Флори-Хаггинса и параметрами растворимости Гильдебранда δ_i [24,25]:

$$\chi_{ij} \cong \frac{V_{ref}(\delta_i - \delta_j)^2}{RT} - \chi s \,, \tag{1.16}$$

где V_{ref} – среднее значение молекулярных объемов химических веществ, R – универсальная газовая постоянная, χs – энтропийный вклад в свободную энергию смешения, часто этим значением пренебрегают в силу его малости.

1.4. Мультимасштабное моделирование

Основным условием адекватного описания молекулярных систем в рамках компьютерного моделирования является правильный выбор расчетной схемы, которая позволит достаточно точно прогнозировать физико-химические свойства и поведение исследуемых материалов. Несмотря на стремительный рост вычислительных ресурсов возникает проблема, связанная с выбором масштабов моделирования. Методы квантовой механики позволяют рассматривать системы до нескольких тысяч атомов. В свою очередь классическая молекулярная динамика позволяет эффективно моделировать системы до нескольких миллионов атомов. Однако, для предсказания свойств полимерных нанокомпозитов такие масштабы не всегда являются адекватными. В этом случае для перехода к большим масштабам могут использоваться мезомасштабные и макроскопические методы моделирования. Но здесь возникает проблема параметризации расчетных схем, базирующихся на этих методах, в частности в правильном выборе взаимодействий между крупнозернистыми частицами в мезомасштабных моделях.

В этой связи актуально использование стратегии мультимасштабного моделирования [26], базирующейся на сопряжении уровней (и соответствующих методов) моделирования и позволяющей изучать поведение исследуемых материалов в широком диапазоне масштабов длин и интервалов времени. Суть задачи сопряжения заключается в определении и обмене

различными параметрами между задействованными уровнями моделирования, к которым, например, относятся: константы взаимодействия, форма, размер и топология образующихся наноструктур. Таким образом, задачей мультимасштабного моделирования является реализация построения замкнутых расчетных схем, нацеленных на изучение выбранных свойств и не требующих дополнительной параметризации.

1.5. Заключение

Современные методы компьютерного моделирования позволяют изучать молекулярные системы, как с точностью до отдельного атома, так и в упрощенном (огрубленном) представлении. В зависимости от решаемых задач и используемого подхода у нас есть возможность как для достаточно точного предсказания физико-химических свойств веществ (материалов), так и качественного описания поведения моделируемых систем в широком диапазоне пространственных масштабов (от 0.1 нм до 500 нм) и интервалах времени (до 0.001 с).

Исходя из специфики задач, выбранных для решения в данной диссертационной работе, и известных ограничениях методов моделирования было реализовано несколько расчетных схем. Они базируются как на использовании одного, так и на сопряжении нескольких методов. Ниже (забегая вперед) перечислены принципы устройства разработанных расчетных схем для выбранных молекулярных систем:

- Сопряжение методов КМ, МК и атомистической МД по схеме “снизу-вверх” позволяет детально исследовать механизм и закономерности самосборки в водных растворах серосодержащих аминокислот и получить необходимую информацию для разработки мезомасштабных моделей гелеобразующих систем в рамках Ланжевеновой динамики и метода ДДЧ.
- Метод атомистической МД является самодостаточным для исследования механизма структурной организации в смесях фуллеренов с

высококипящим растворителем на основе октана. МД моделирование позволяет извлечь информацию об особенностях взаимодействия фуллеренов и растворителя, необходимую для объяснения поведения изучаемой смеси.

- Метод ДДЧ позволяет исследовать изменение механических свойств наполненных сетчатых полимеров в зависимости от свойств полимерной матрицы, весовой доли НЧ, их формы и степени сшивки с полимерной матрицей. В контексте изучения наполненных эпоксидных смол использование метода ДДЧ является хорошим компромиссом с точки зрения вычислительных затрат, поскольку в рамках полноатомных моделей учет реальных размеров наночастиц требует построения систем, содержащих порядка миллиарда атомов.

Глава 2. Многомасштабное моделирование водных растворов нитрата серебра с серосодержащими аминокислотами

2.1. Введение и обзор литературных данных

В 1922 году Г. Штаудингер ввел термин макромолекула, а совсем недавно, в научный обиход вошло понятие супрамолекулярный полимер (СМП) или супермолекула [27,28]. Отличие супермолекулы от макромолекулы состоит в том, что мономерные звенья в супермолекуле связаны в цепь с помощью слабых межмолекулярных взаимодействий, таких как водородная связь, Ван-дер-Ваальсово, π-π-стекинг и диполь-дипольного взаимодействия, а в макромолекуле за счет сильных ковалентных связей [27-29].

Физические гидрогели (ГГ) на основе СМП находятся в фокусе многих исследований, поскольку играют важную роль в производстве продуктов питания, товаров личной гигиены и в биомедицинских приложениях [29-33]. Большинство низкомолекулярных соединений, способных формировать гели в водной среде, были случайно открыты в ходе экспериментальных исследований. Гелеобразующие вещества обычно содержат гидрофильные функциональные группы и гидрофобные ароматические группы, или длинные углеводородные цепи. Гидрофильные группы имеют сильное сродство к молекулам воды, в то время как гидрофобные фрагменты способны ориентировать молекулы посредством гидрофобных взаимодействий.

За последнее десятилетие появилось множество публикаций в которых излагаются феноменологические модели самосборки малых молекул в супрамолекулярные агрегаты различной морфологии – стержни, ленты, спирали, трубки и волокна [28,31-34]. Когда эти структуры становятся достаточно длинными и переплетенными, они формируют пространственные сетки различной топологии, связывающие молекулы растворителя. В зависимости от концентрации реагентов могут образовываться гели или эмульсии. Как было отмечено выше, за возникновение пространственной

сетки в гелях на основе СМП отвечают следующие факторы: Ван-дер-Ваальсово взаимодействие, наличие у молекул комплементарных функциональных групп, π-π стекинг взаимодействие, способность к образованию металлокомплексов за счет формирования донорно-акцепторных связей и анизотропия строения молекул [28-34]. Иными словами, наличие у молекул нескольких силовых центров, позволяющих им образовывать перекрестные межмолекулярные связи, является главной инициирующей причиной роста супрамолекулярных нитеобразных и сетчатых структур в растворах низкомолекулярных веществ. Также очевидно, что характер распределения свободных функциональных групп молекул в образующихся агрегатах должен отвечать за развитие разветвленной пространственной структуры гель-сетки.

К СМП системам относится водный раствор низкомолекулярных веществ – L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР) [35]. СМП на основе ЦСР обладают уникальной способностью к самовосстановлению, что наряду с биосовместимостью и бактерицидным действием позволяет рассматривать их как перспективную основу для разработки самособирающихся материалов и биомедицинских приложений с программируемым сроком использования и выдерживающих многократную переработку.

Характерной особенностью молекулярных агрегатов, возникающих в созревшем ЦСР, является способность к самосборке в сетчатые структуры при сверхнизком содержании дисперсной фазы (~0.01%) после введения инициатора гелеобразования – соли металла (электролита). Следует отметить, что гелеобразование при таких концентрациях исходных компонентов относится к числу парадоксальных и редко наблюдаемых физико-химических процессов. В настоящее время известно сравнительно малое число систем способных, при столь малом содержании растворенного вещества, формировать гель-сетку [35,36]. Очевидно, то, что одной из движущих причин, приводящих к гелеобразованию в этой системе, является формирование комплексов между ионами серебра и молекулами L-цистеина.

Общеизвестно, что ионы серебра имеют высокое сродство к серосодержащим лигандам. В литературе [37-39] содержится достаточно сведений об образовании комплексов серебра с различными органическими соединениями, содержащими донорные атомы серы: тиолами, алкилмеркаптанами, пеницилламином, а также их производными. При этом в публикациях отмечается возможность образования соединений с полимерной структурой.

К настоящему времени выполнено достаточно детальное исследование ЦСР с использованием различных экспериментальных и теоретических методов [33,35,40-45].

Данные ИК-спектроскопии [45] показывают, что при сливании водных растворов L-цистеина и нитрата серебра, в результате замещения атома водорода в тиольной группе серебром, формируются цвиттер-ионы цистеината серебра (ЦС). Механизм реакции между цистеином и нитратом серебра непосредственно через тиольную группу обсуждается в работах [46-48].

Далее, на стадии “созревания” ЦСР происходит формирование положительно заряженных кластеров ЦС с различными радиусами инерции (1-600 нм), что подтверждается результатами динамического светорассеяния и потенциометрии [40,43]. Этот этап длится от 28 мин до 48 ч. в зависимости от температуры.

Гелеобразное состояние на основе ЦСР получают после завершения стадии созревания при условии добавления различных растворов электролитов, например, на основе сульфатов, диссоциирующих с образованием как однозарядных, так и двухзарядных анионов, и катионов металлов. В частности, при добавлении в созревший ЦСР раствора Na_2SO_4 образуется наиболее прочный гидрогель [35,36]. При этом данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) для высушенного геля свидетельствуют о формировании сетчатой структуры (см. рис. 1). Как видно на микрофотографии (рис. 1б), сами волокна гель-сетки состоят из отдельных хорошо различимых кластеров.

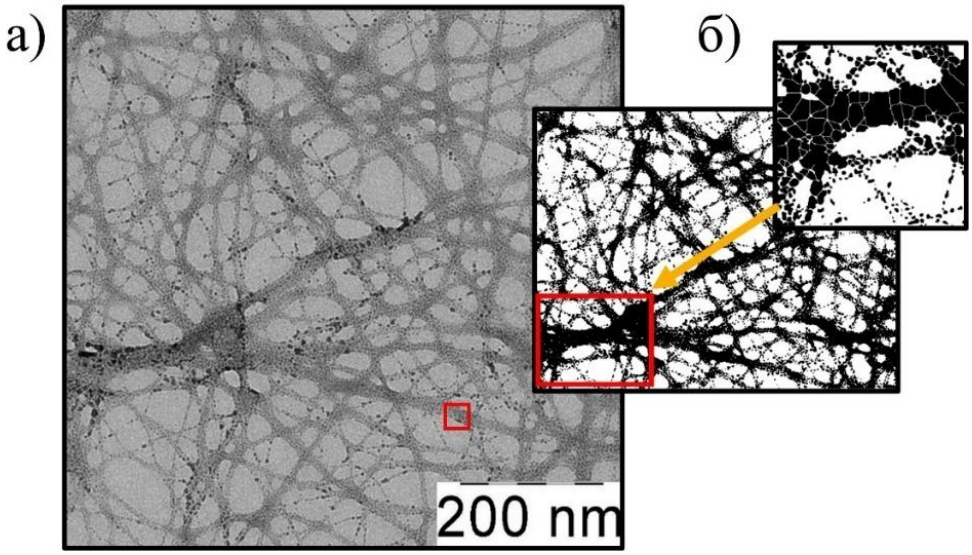

Рис. 1. а) Микрофотография ПЭМ образца гидрогеля на основе растворов цистеина, $AgNO_3$ и инициатора гелеобразования Na_2SO_4 (C_{Cys} = 3.0 мМ, C_{AgNO3} = 3.75 мМ, C_{Na2SO4} = 0.2 мМ), здесь в виде красного квадрата схематически показан размер атомистической модели ЦСР, б) после обработки изображения с использованием программы ImageJ [49]. На микрофотографии хорошо видна сетчатая структура, образованная из отдельных кластеров с диаметром ≈ 1.5 нм.

Предельно низкие концентрации реагентов и наличие больших агрегатов в созревшем ЦСР представляют собой главные трудности теоретического изучения этой системы. Например, в работе [44] было выполнено полноатомное МД моделирование ЦСР. Однако, использование ячеек моделирования с длиной ребра 5.3 нм позволило пронаблюдать формирование лишь относительно небольших кластеров из цистеината серебра (состоящих из 5–14 цвиттер-ионов ЦС) с недостаточно развитой структурой. Также в работе [44] были проанализированы условия стабилизации коротких нитеобразных агрегатов с диаметром ≈ 1.5 нм на интервалах времени меньше 10 нс. В этих расчетах были выявлены особенности организации стабильных нитеобразных агрегатов из ЦС, а именно чередование фрагментов: (а) связанных за счет взаимодействия групп -SAg и (б) связанных за счет карбоксильных и аминогрупп. Эти расчеты вместе с обобщением экспериментальных фактов позволили сформулировать феноменологическую модель гелеобразования в ЦСР [44-45].

Однако, до сих пор сформулированная модель оставалась гипотетической, поскольку она не была полностью проверена. Так, в работе [44] продемонстрирована работоспособность выявленных принципов самосборки ЦСР на мезомасштабном уровне лишь при фиксированной концентрации электролита. При этом структура субъединиц модели выбиралась исходя только из результатов моделирования стабильности нитеобразных агрегатов ЦС. Линейный рост агрегатов обеспечивался особенностями упрощенной структуры кластеров ЦС в крупнозернистом представлении, а их электростатическая стабилизация не учитывалась. Таким образом, выполненное ранее моделирование оставляет открытыми вопросы относительно особенностей строения и свойств супрамономеров созревшего раствора, причине возникновения у них положительного заряда, а также о полной схеме механизма гелеобразования в ЦСР.

Отдельное внимание следует уделить водным растворам нитрата серебра и производных L-цистеина (таким как, N-ацетил-L-цистеин, 3-меркаптопропионовая кислота и цистеамин). Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что гелеобразование возможно лишь в случае N-ацетил-L-цистеина [45]. При этом отмечается, что армирующий каркас гель-сетки возникает без добавления электролита (инициатора гелеобразования). Существенно то, что теоретическое исследование данных систем методами компьютерного моделирования ранее никем не проводилось. Кроме этого, интерес к моделированию систем на основе производных L-цистеина и нитрата серебра продиктован следующими факторами. Во-первых, необходимо на молекулярном уровне установить и проанализировать причины отсутствия пространственной гель-сетки в системах на основе 3-меркаптопропионовой кислоты и цистеамина. Во-вторых, моделирование гелеобразующей системы на основе N-ацетил-L-цистеина позволит ответить на вопрос относительно универсальности механизма желирования серосодержащих аминокислот.

2.2. Атомистическое моделирование

2.2.1. Стадия созревания цистеин-серебряного раствора

С целью изучения первичного этапа созревания ЦСР была разработана крупномасштабная модель, реализованная в рамках метода полноатомной молекулярной динамики (МД). Рассматривался один вариант модели раствора – водный раствор L-цистеина и нитрата серебра без добавления инициатора гелеобразования. Учет инициатора в данной модели не является целесообразным. Это связано с тем, что пространственные масштабы (в сравнении с размерами агрегатов в ЦСР) доступные для реализации процесса МД моделирования в течение разумного времени не достаточны для изучения процесса формирования гель-сетки. Проиллюстрируем это на конкретном примере. Учитывая характерные масштабы возникающих в ЦСР структур (33–220 нм) [45], для воспроизведения формирования гель-сетки необходимо построение ячеек моделирования с объемом больше (20 нм)^3. Реализация моделирования таких систем на доступных вычислительных ресурсах требует больших затрат времени на проведение полного цикла расчетов. В этом случае целесообразно использовать мезомасштабные модели, построение которых позволяет преодолеть ограничения полноатомного МД моделирования. Мезомасштабные модели также обсуждаются в рамках текущей главы.

Если принять предположение, что созревание раствора начинается после формирования цвиттер-ионов ЦС, то полноатомная модель ЦСР должна включать в себя следующие компоненты: цвиттер-ионы ЦС, ионы NO_3^-, Ag^+, H_3O^+ и молекулы воды. Для определения количественного состава модели использовалось экспериментальное значение концентрации реагентов (Cys : $AgNO_3$ = 3.0 : 3.75 мМ) при котором на основе созревшего ЦСР формируется наиболее прочный гидрогель [35]. Исходя из этого количественного взаимоотношения можно заключить, что число цвиттер-ионов ЦС, N, полностью определяет взаимосвязь между всеми компонентами модели. Зная число цвиттер-ионов цистеината серебра, содержание остальных

компонент раствора можно определить с помощью следующих пропорций NO_3^- (*N*:4/3), Ag^+ (*N*:1/3) и H_3O^+ (1:1). Количество молекул воды в ячейке моделирования было выбрано таким образом, чтобы суммарная плотность вещества составляла ≈ 1.07 г/см^3.

Для задания всех взаимодействий в системе было выбрано валентно-силовое поле (ВСП) класса 2 PCFF [50]. Оно предназначено для моделирования различных органических и неорганических соединений, например поликарбонатов, меламиновых смол, полисахаридов, углеводов, липидов, нуклеиновых кислот, графита, сажи, силикатов, частиц глины и др. PCFF включает параметризацию как различных металлов, так и их ионов. Кроме этого оно позволяет рассчитывать значения параметров растворимости Гильдебранда близкие к экспериментальным для широкого перечня соединений [51,52]. Также PCFF включает в себя параметризацию парциальных зарядов атомов в составе различных химических групп.

Моделирование было выполнено при постоянной температуре T = 300 K и постоянном объеме (*NVT* ансамбль) с помощью программного пакета LAMMPS [53,54]. Для перенормировки скоростей атомов был использован термостат Нозе-Гувера [10]. Интегрирование уравнений движения осуществлялось алгоритмом Верле с шагом 1 фс и радиусом обрезки короткодействующих сил 12 Å. Вычисление электростатического взаимодействия выполнялось по методу Эвальда с параметром сходимости α = 0.345 Å^{-1}. Суммарный заряд всех заряженных групп в модели был равен нулю. Поскольку парциальные заряды всех атомов и заряды ионов учитывались явным образом, то диэлектрическая проницаемость среды была задана равной 1.

Процесс построения модели раствора выполнялся последовательно в три этапа. Сначала была создана относительно небольшая система с длиной ребра ячейки моделирования 5.4 нм. Исходя из описанной выше взаимосвязи между молекулярными компонентами, в ячейку было помещено 30 цвиттер-ионов ЦС, 10 ионов Ag^+, 30 ионов H_3O^+, 40 ионов NO_3^- и 5000 молекул воды.

Бóльшая концентрация реагентов была выбрана намеренно, чтобы ускорить процесс формирования кластеров ЦС и их дальнейшую самосборку.

Распределение всех компонентов системы в начальном состоянии генерировалось случайным образом, после чего выполнялась процедура геометрической оптимизации системы для устранения перекрытий атомов. Начальная релаксация проводилась в условиях *NVE* ансамбля с шагом 0.2 фс в течение 100 пс с перенормировкой всех скоростей на каждом шаге. После стабилизации энергии внутри- и межмолекулярного взаимодействия дальнейшее моделирование производилось в условиях *NVT* ансамбля с шагом интегрирования 1 фс в течение 5 нс. Подготовленный таким образом образец раствора был размножен в направлении осей *x*, *y*, *z* так, что длина ребер ячейки удваивалась. После релаксации полученной ячейки (размера 10.8 нм) в течение 5 нс процедура репликации была повторена. В результате была получена система размером $(21.5\ \text{нм})^3$, содержащая 1 005 440 атомов. Дальнейшая эволюция полученного образца изучалась на протяжении 220 нс. Для анализа изменений координаты всех атомов (мгновенные снимки состояния системы) записывались в файлах траектории с интервалом 100 пс.

На рис. 2а, 2б и 2в продемонстрированы мгновенные состояния модели раствора, полученные в различные моменты времени. Как видно из рисунка, сначала в ячейке достаточно быстро образуются небольшие кластеры, имеющие эллипсоидальную форму. Они постепенно объединяются в один большой агрегат вытянутой формы (рис. 2в). Ширина поперечного сечения результирующего агрегата варьируется в диапазоне от 2.3 до 4.1 нм, что хорошо согласуется с величиной поперечного сечения наиболее тонких нитеобразных агрегатов на рис. 1. Выполненные оценки показывают, что такие агрегаты имеют примерно одинаковую толщину, равную 3.0–4.8 нм. Таким образом, выбранный размер ячейки моделирования, схематически показанной на рис. 1 в виде красного квадрата, позволяет смоделировать формирование структур, размеры которых сопоставимы с масштабами реальных агрегатов, наблюдаемых в созревшем ЦСР.

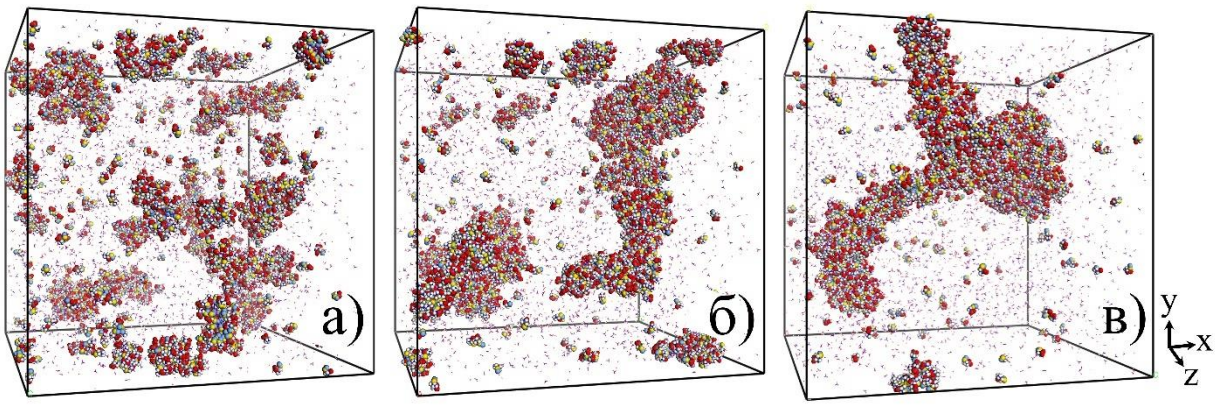

Рис. 2. Мгновенные снимки модели водного раствора L-цистеина и $AgNO_3$ показывают характерный вид агрегатов из ЦС, образующихся на разных временных промежутках моделирования: а) 28 нс, б) 110 нс, в) 220 нс. Молекулы воды удалены для облегчения визуализации. Размер ребра ячейки моделирования составляет 21.5 нм. Цветовая разметка: H – белый цвет, C – серый, N – синий, O –красный, S – желтый, Ag – голубой.

На следующем этапе расчетов был выполнен анализ строения кластеров ЦС, образующихся на начальных этапах вычислений (5–28 нс). Все идентифицированные агрегаты включают в себя не более 160 цвиттер-ионов ЦС и имеют одинаковую структуру “ядро-оболочка”, см. рис. 3. Группы атомов -SAg преимущественно сосредоточены в центре кластеров, в то время как группы $-NH_3^+$ и $-C(O)O^-$ локализуются на поверхности, что позволяет им контактировать с растворителем. Это подтверждается анализом распределения функциональных групп в выделенных агрегатах.

Для подсчета числа функциональных групп использовалась следующая процедура. Сначала выполнялось построение поверхностей Коннолли с помощью алгоритма “катящейся сферы” радиуса 1 Å. Затем они стягивались по направлению нормалей, направленных внутрь кластеров ЦС с шагом 1 Å. В результате четко проявлялись атомы, находящиеся на поверхности кластеров, что позволило идентифицировать и выполнить подсчет числа $-NH_3^+$, $-C(O)O^-$ и -SAg групп, контактирующих с растворителем.

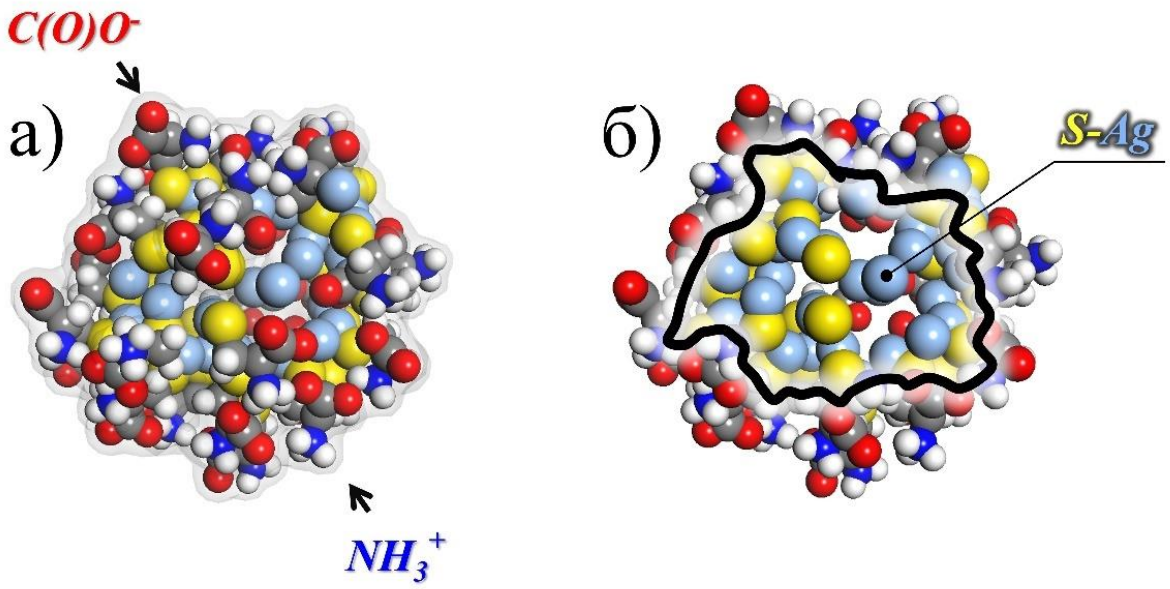

Рис. 3. а) Пример вида типичного кластера ЦС (в данном случае с диаметром ~23.5 Å и $N = 27$) сформировавшегося по завершению 28 нс моделирования; б) Этот же кластер в разрезе. Отчетливо выделяется “ядро”, образованное группами -SAg. Карбоксильные и аминогруппы локализуются на поверхности образуя “гидрофильную оболочку”. Цветовая разметка атомов соответствует рис. 1.

На рис. 4 показаны приведенные значения для n/N (n – число групп на поверхности кластеров, N – число молекул ЦС в кластере) для кластеров разного диаметра, выделенных из ячейки моделирования. Из рисунка отчетливо видно, что на поверхности кластеров присутствует достаточно большое число $-NH_3^+$ и $-C(O)O^-$ групп, контактирующих с растворителем.

Когда $N < 30$ на поверхности также отмечается наличие групп -SAg и примерно одинаковое значение для $-NH_3^+$ и $-C(O)O^-$. С ростом N значение n для -SAg падает, поскольку они локализуются во внутренней части кластера.

Если N лежит в диапазоне от 30 до 60 наблюдается избыток групп $-NH_3^+$ на поверхности, в то время как при больших $N > 80$ количество $-NH_3^+$ и $-C(O)O^-$ снова становится одинаковым. Это может служить указанием на то, что в случае малых кластеров присоединение цвиттер-ионов ЦС происходит за счет связывания -SAg с аналогичными группами, формирующими ядро, в то время как дальнейший рост ($30 < N < 60$) может происходить за счет связывания -SAg с $-C(O)O^-$ группами.

Дальнейшее укрупнение кластеров (N > 60) происходит за счет связывания с другими кластерами, что стабилизирует количество функциональных групп на поверхности агрегатов ЦС.

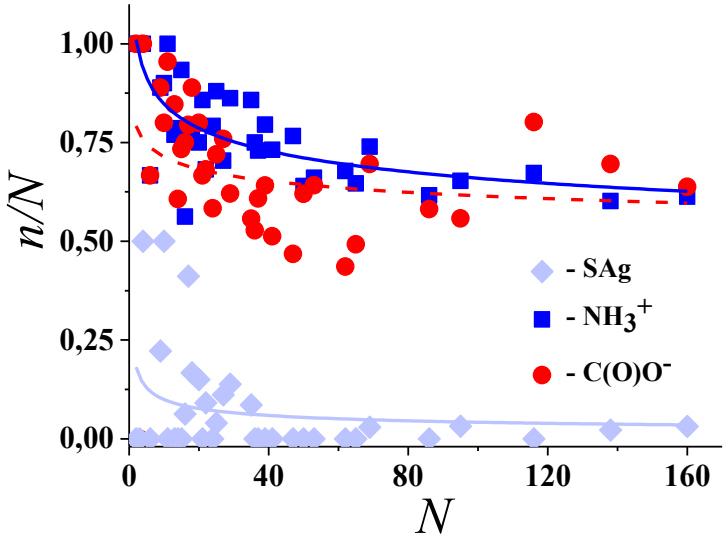

Рис. 4. Приведенное число n/N для групп атомов $-NH_3^+$, $-C(O)O^-$ и -SAg на поверхности кластера ЦС как функция количества цвиттер-ионов цистеината серебра N в его составе. Сплошная, пунктирная и точечная линии аппроксимация соответствующих зависимостей.

Можно подытожить, что в результате выполненного МД моделирования этапа созревания ЦСР удалось зафиксировать формирование вытянутого разветвленного агрегата из 1770 цвиттер-ионов цистеината серебра, размер которого сопоставим с масштабами реальных структур (см. рис. 1а). Агрегат формируется из отдельных кластеров, возникающих на ранних этапах моделирования. Наличие достаточно большого количества комплементарных $-NH_3^+$ и $-C(O)O^-$ групп на поверхности кластеров, как и ранее, позволяет полагать, что именно они обеспечивают самосборку и стабилизацию супрамолекулярных структур. Такие выводы, в качестве гипотезы, были сделаны и в [55], где была изучена стабильность нитеобразных агрегатов, построенных из кластеров ЦС с N < 6. В отличие от упомянутой работы, в данном исследовании удалось непосредственно пронаблюдать формирование кластеров ЦС, покрытых комплементарными функциональными группами, и проследить формирование более крупных агрегатов, за счет связывания нескольких кластеров. Последнее позволяет рассматривать их как

супрамономеры из которых происходит формирование крупномасштабных надмолекулярных структур. Подобный механизм самосборки описывается в литературных источниках в случае других систем [56-59].

Таким образом, молекулярно-динамическое моделирование позволило пронаблюдать формирование кластеров ЦС с последующим их объединением в один крупномасштабный агрегат. Также выполненное моделирование позволило определить общность строения кластеров, формирующихся на начальных этапах эволюции модели ЦСР.

2.2.2. Комплексообразование цистеината серебра

Следует отметить, что полностью объяснить все особенности взаимодействий между компонентами системы и их роль в процессе гелеобразования, опираясь только на результаты атомистического МД моделирования, не представляется возможным. Поэтому для изучения особенностей межмолекулярных взаимодействий в ЦСР дополнительно были выполнены квантово-механические расчеты. С их помощью было изучено комплексообразование цвиттер-ионов цистеината серебра друг с другом, с ионами NO_3^-, Ag^+ и молекулами воды. Следует отметить, что ионы гидроксония не рассматривались. Хотя МД моделирование (см. предыдущий раздел) проводилось без учета инициатора гелеобразования, для расширения представлений об общей картине происходящих процессов в ЦСР дополнительно было рассмотрено комплексообразование ЦС с ионами SO_4^{2-} и Na^+. Их выбор был обусловлен тем, что при использовании Na_2SO_4 в качестве инициатора гелеобразования образуются наиболее прочные гели [35,36].

Для проведения расчетов использовался метод функционала электронной плотности (МФП) в приближении обобщенного градиента (GGA) с функционалом BLYP [60,61], базисом DNP (double numerical plus polarization) [62,63] реализованного в рамках программного пакета Gaussian [64]. Учет растворителя производился посредством задания диэлектрической константы среды (ε = 78.54).

Построение начальных конфигураций с участием одного или двух цвиттер-ионов ЦС в различных комбинациях с перечисленными выше ионами и молекулами воды проводилось по следующей схеме. Начальное расположение компонент конфигураций генерировалось случайным образом. Наименьшее начальное расстояние между ближайшими атомами ионов и функциональных групп (-C(O)O$^-$, -NH$_3^+$, -SAg) цистеината серебра варьировалось в диапазоне 1–3 Å. Далее выполнялась минимизация полной энергии построенной системы E_{total} посредством геометрической оптимизации в ходе которой заданное взаимное расположение компонентов либо сохранялись (изменялись лишь расстояния между отдельными атомами, в то время как энергия связи системы увеличивалась), либо заданная конфигурация трансформировалась в комплексы другого типа. Идентификация полученных комплексов производилась по взаимному расположению функциональных групп и энергии системы. Результирующие устойчивые комплексы (не изменяющиеся при повторной геометрической оптимизации) показаны на рис. 5, с указанием их энергии связи, рассчитанной с использованием следующего выражения: $\Delta E = |(E_{total} - \sum E_{0,i})|$, где ΔE – энергия связи, $\sum E_{0,i}$ – суммарная энергия невзаимодействующих компонентов системы (i - номер компоненты).

Как видно из рис. 5, наибольшей энергией связи обладают системы образованные за счет взаимодействия функциональных групп -SAg (комплексы в$_3$ и в$_6$), что указывает на возможность формирования тиол-серебряных олигомеров …Ag-S-Ag-S…, описанных в [65]. Поскольку энергия связи молекул ЦС за счет взаимодействия -SAg наибольшая, можно предположить, что начальный рост и стабилизация зародышей кластеров ЦС происходит за счет связывания именно этих групп, на что указывает особенность локализации функциональных групп когда $N < 25$ на рис. 4.

Рассмотрим строение комплексов в$_3$ и в$_6$ более детально. В комплексе в$_3$ расстояние между парами атомов S-Ag составляет около 2.7 Å, а для пары Ag-Ag характерно значение 3 Å. Схожая структура в случае встраивания иона Ag$^+$

(комплекс $в_6$) характеризуется большим расстоянием (4.6 Å) между атомами S и Ag цвиттер-ионов ЦС. Тем не менее, расстояния между ионами Ag^+ и атомами S в составе ЦС составляют 2.5 Å, а в случае пар Ag-Ag (включая Ag^+) совпадают с расстоянием в комплексе $в_3$ (3 Å). Это говорит о том, что встраивание ионов серебра сопровождается несущественными изменениями во взаимном расположении пар атомов S-Ag и Ag-Ag. Кроме того, встраивание ионов серебра в кластеры ЦС также является энергетически выгодным (комплексы типа $в_6$, см. рис. 5). Свойства комплексов $в_3$ и $в_6$ хорошо объясняют причину формирования структуры “ядро-оболочка” для кластеров цистеината серебра. Вместе с тем энергия связи комплекса $а_7$ указывает на возможный механизм укрупнения кластеров за счет связывания карбоксильных групп с группами -SAg агрегирующих цвиттер-ионов ЦС на поверхности кластера.

Энергии связи комплексов $а_3$, $б_3$ и $г_3$ имеют примерно одинаковое значение (см. рис. 5) и соответствуют энергии водородной связи. Это подтверждает предположение, сделанное в предыдущем разделе, о том, что множественное перекрестное связывание $-NH_3^+$ и $-C(O)O^-$ групп может стабилизировать надмолекулярные структуры из кластеров ЦС. Кроме того, наличие этих функциональных групп на поверхности кластеров хорошо объясняет способность гидрогелей на основе ЦСР связывать большое количество молекул воды (результаты для комплексов $а_1$, $а_2$, $б_1$, $б_2$, $г_1$ и $г_2$).

В ЦСР также могут образовываться и другие типы комплексов, способные обеспечивать сшивание кластеров и стабилизацию надмолекулярных структур. Это комплексы с анионами SO_4^{2-} и NO_3^- ($б_4$, $б_5$, $б_7$, $в_1$, $в_2$, $в_4$ и $в_5$). Как видно из рис. 5, анионы SO_4^{2-} и NO_3^- способны выступать в роли связующего агента между цвиттер-ионами ЦС. К тому же, в ряде случаев энергия связи таких комплексов значительно выше, чем в случае связывания $-NH_3^+$ и $-C(O)O^-$ групп. Возможно, они могут способствовать сцеплению отдельных кластеров с образованием супрамолекулярных структур таких как агрегат, полученный в рамках МД моделирования, см. раздел 2.2.1.

Относительно роли анионов NO_3^- следует заметить, что они могут локализоваться на поверхности кластеров ЦС за счет связывания с аминогруппами (б$_6$). Кроме этого, как и SO_4^{2-}, они могут способствовать сшиванию крупномасштабных агрегатов в сетчатую структуру за счет -SAg групп на поверхности (в$_4$).

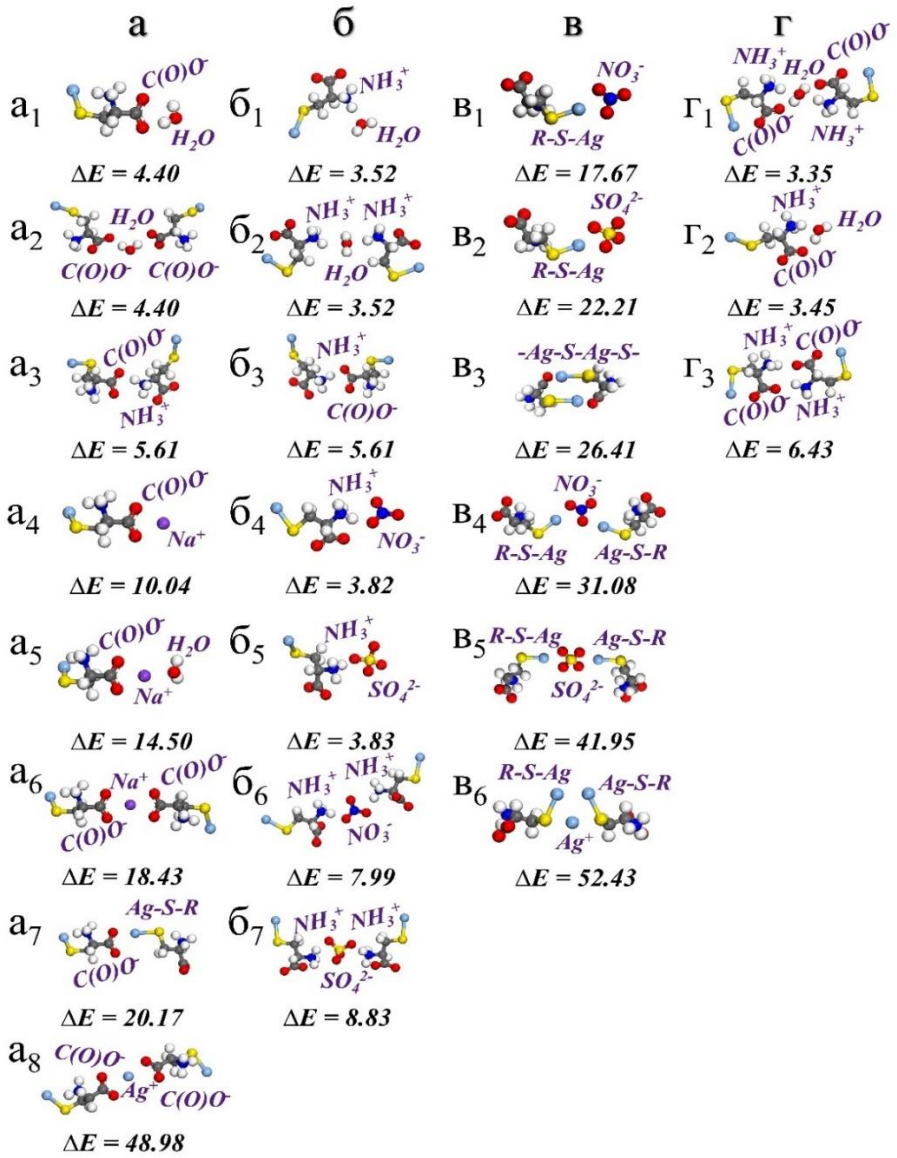

Рис. 5. Энергии связи для комплексов, образуемых цистеинатом серебра и компонентами раствора. Буквы а, б, в, г определяют функциональные группы, участвующие в межмолекулярном взаимодействии в случае цистеината серебра: а) –C(O)O$^-$; б) –NH$_3^+$; в) –SAg; г) –NH$_3^+$ и -C(O)O$^-$. Буквами с индексом обозначены возможные комплексы цистеината серебра с компонентами раствора (ЦС, NO_3^-, SO_4^{2-}, Ag^+, Na^+, H_2O) в зависимости от задействованной функциональной группы. Энергия связи ΔE представлена в ккал/моль. Цветовая разметка атомов соответствует рис. 1.

Комплексы a_4, a_6, a_8 и $в_6$ демонстрируют способность ионов металлов, образованных при диссоциации солей, также координировать функциональные группы цвиттер-ионов ЦС, что может обеспечивать дополнительное связывание кластеров за счет ионных мостиков.

Подводя итог представленным в данном разделе расчетам, можно заключить, что стабилизация надмолекулярных структур из кластеров ЦС может быть объяснена суммарным энергетическим вкладом различных типов комплексов ЦС. При этом взаимодействие групп -SAg способствует стабилизации зародышей кластеров ЦС, а взаимодействие $–C(O)O^-$ и $–NH_3^+$ групп может обеспечивать формированию вторичных супрамолекулярных агрегатов.

2.2.3. Структура кластеров цистеината серебра

Вернемся к обсуждению структуры кластеров ЦС. В разделе 2.2.1 было показано, что формирующиеся в МД моделировании кластеры ЦС обладают хорошо выраженной структурой “ядро-оболочка”. При этом группы -SAg входят в состав ядра, а $-NH_3^+$ и $-C(O)O^-$ покрывают поверхность кластеров. Чтобы лучше разобраться с особенностями структуры кластеров ЦС было выполнено пошаговое построение кластеров ЦС с использованием комбинации метода молекулярной механики – атомистического Монте-Карло (МК) и квантовой механики (МФП).

Построение кластеров производилось пошаговым наращиванием числа цвиттер-ионов ЦС (N) с последующей минимизацией энергии полученной конфигурации. Некоторые кластеры были использованы как начальные состояния для последующего моделирования в рамках МФП.

Для вычисления внутри- и межмолекулярных сил в качестве альтернативы PCFF использовалось ВСП AMBER [66], нацеленное на моделирование белков и аминокислот в водном растворе. Однако, ВСП AMBER не учитывает возможность образования связей …Ag-S-Ag-S… (образование которых было показано в разделе 2.2.2). Для устранения этого

недостатка, как и в [26,44,55], у атомов серы были дополнительно введены две неподеленные электронные пары (*Ep*), которые могут взаимодействовать только с атомами серебра (рис. 6). Все энергетические параметры, отсутствующие в задействованном валентно-силовом поле, а также парциальные заряды атомов были взяты из работ [55,67], где они были определены для подобной системы. Заметим, что введение неподеленных электронных пар носит искусственный характер, но при этом соответствующий потенциал взаимодействия *Ep*-Ag подобран с учетом возможности разрушения волокон гель-сетки при повышении температуры системы.

При построении кластеров в качестве стартовой системы была использована наиболее энергетически выгодная конфигурация димера ЦС. После чего корректировалось расстояние между центрами масс кластера и добавляемого цвиттер-иона таким образом, чтобы не было перекрытий атомов (расстояние между ближайшими парами атомами составляло 2–3 Å) и выполнялась минимизация полной энергии системы $E(N)$ в программном пакете LAMMPS [54] методом Монте-Карло. На каждом шаге данной процедуры производилось 1000 попыток наращивания размера системы. Для каждого N осуществлялся отбор наиболее энергетически выгодных конфигураций с наибольшей удельной энергией связи $\Delta U(N) = |(E(N) - NE_{ЦС})|/N$, где $E_{ЦС}$ — энергия наиболее выгодной конформации изолированной молекулы ЦС). С помощью описанной процедуры были построены системы с N = 2–22 (рис. 6).

На рис. 7 показана $\Delta U(N)$ как функция числа молекул ЦС. Как видно, с ростом N в системе энергия связи стремится к насыщению. Использование аппроксимации, показанной на рисунке, позволяет оценить что $U(20)$–$U(21)$ ~ 0.1 ккал/М, что сопоставимо с энергией теплового движения 0.6 ккал/М при температуре 298 К. Таким образом, выбранные значения $N > 22$ отвечают системам, в которых энергия связи изменяется незначительно.

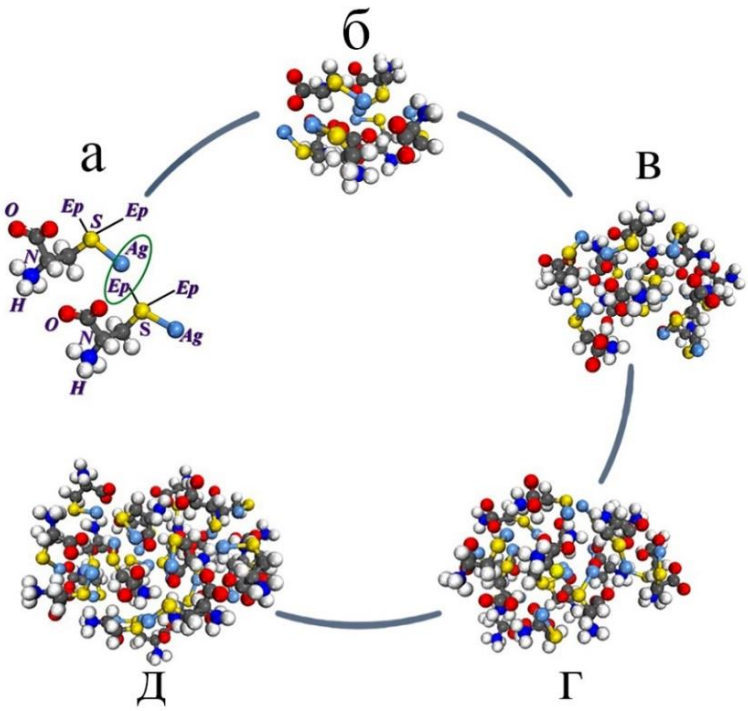

Рис. 6. Примеры кластеров из *N* молекул ЦС: а) Модель молекулы ЦС с дополнительными неподеленными валентными парами (*Ep*) у атома серы, б) *N* = 6, в) *N* = 12, г) *N* = 16, д) *N* = 22. Цветовая разметка атомов соответствует рис. 1.

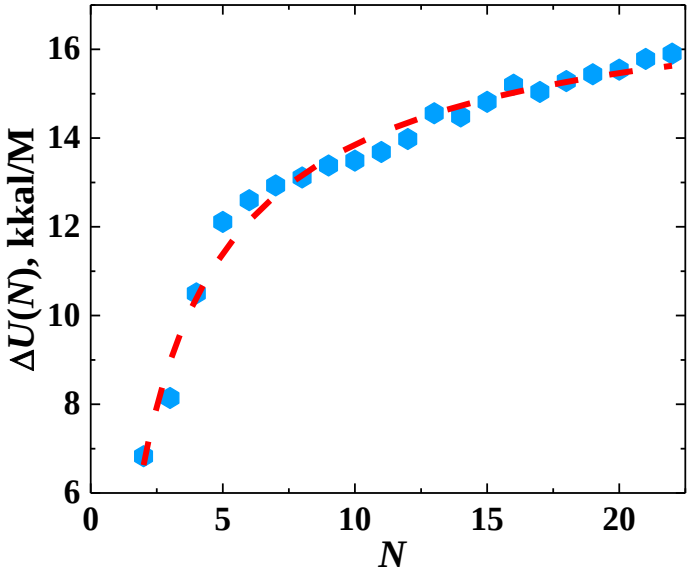

Рис. 7. Энергия связи как функция размера кластера. Пунктирная линия отвечает аппроксимации результатов.

Построенные кластеры были использованы для оценки плотности функциональных групп на их поверхности с помощью методики, описанной в разделе 2.2.1. Как видно из рис. 8а, на поверхности присутствуют функциональные группы всех типов. Анализ их распределения не выявил наличия неоднородностей. В случае малых кластеров практически все

полярные группы расположены на поверхности (т. е. могут контактировать с растворителем). Поскольку N_{SAg} на 40% меньше соответствующих значений $N_{NH_3^+}$ и $N_{\mathrm{C(O)O^-}}$, это показывает, что группы -SAg преимущественно локализуются во внутренних областях и именно они вносят наибольший вклад в энергию связи агрегатов. При этом амино- и карбоксильные группы также могут принимать участие в стабилизации кластеров за счет образования перекрестных связей, поскольку в случае $N > 14$ скорость роста $N_{NH_3^+}$ и $N_{\mathrm{C(O)O^-}}$ замедляется. Это свидетельствует о том, что полярные группы присутствуют и внутри больших кластеров. Результаты, показанные на рис. 8б, свидетельствуют, что плотность суммарного числа функциональных групп на единицу площади поверхности N_{total}/S с ростом N стремится к насыщению. Площадь поверхности, как и ранее, оценивалась с использованием поверхностей Коннолли. Учитывая полученные результаты для $N_{NH_3^+}$, $N_{\mathrm{C(O)O^-}}$ и N_{SAg} (см. рис. 8а), можно заключить, что на поверхности кластеров ЦС присутствует достаточно большое число свободных функциональных групп, которые согласно [44] способны обеспечить их дальнейшую самосборку в более крупные надмолекулярные агрегаты, в частности волокна гель-сетки за счет формирования связей -NH_3^+…C(O)O$^-$- и –SAg…AgS-, что подтверждается результатами раздела 2.2.2.

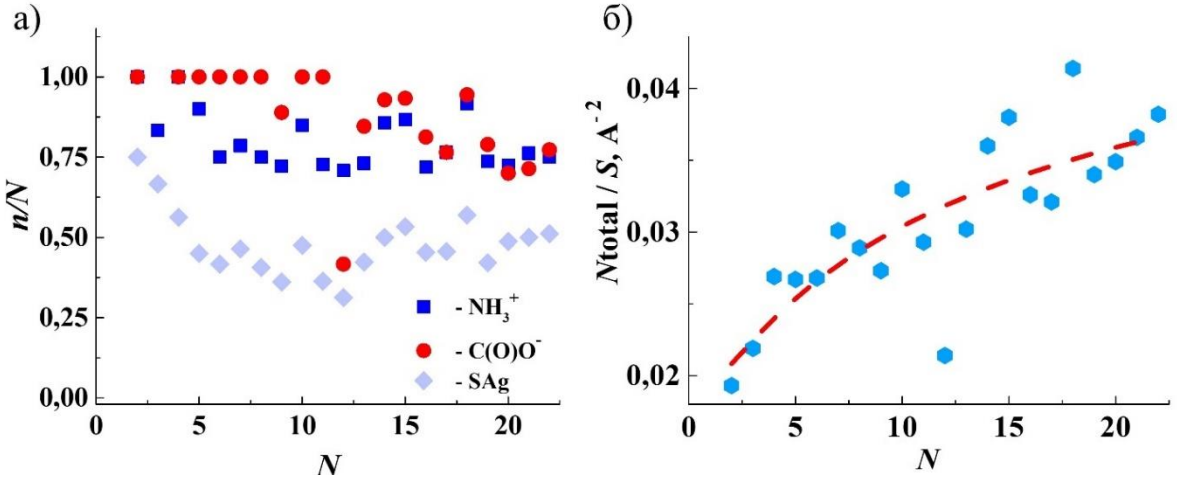

Рис. 8. а) Количество свободных функциональных групп -NH_3^+, -C(O)O$^-$, -SAg на поверхности кластера ЦС, б) плотность общего числа функциональных групп как функции N. Пунктирной линией показана аппроксимация результатов.

Для проверки роли межмолекулярного взаимодействия атомов S и Ag в стабилизации внутренней структуры полученных кластеров, введенные в модель неподеленные электронные пары удалялись и выполнялась геометрическая оптимизация систем с N = 6, 13 и 22 в МФП с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA), функционала BLYP [60,61] и базиса DNP (double numerical plus polarization) [62,63] с учетом наличия растворителя с диэлектрической проницаемостью 78.54.

Анализ полученных структур показывает, что хотя в ходе оптимизации увеличивается общий объем кластеров, в целом взаимное расположение молекул остается прежним. Тем самым можно заключить, что внутренняя структура полученных кластеров стабилизируется посредством формирования тиол-серебряных олигомеров …Ag-S-Ag-S… (рис. 9).

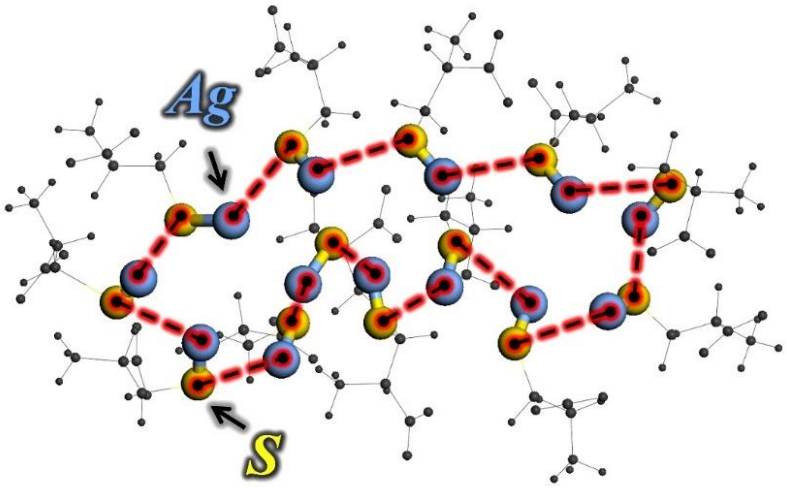

Рис. 9. Визуализация внутренней структуры кластера ЦС (N = 13), полученного в ходе геометрической оптимизации методом МФП. На рисунке выделены функциональные группы -SAg, расположенные на расстоянии ~ 3.5 Å, что позволяет объединить их в олигомерную цепочку.

Можно подытожить, что полученные результаты по анализу структуры кластеров, построенных пошаговым наращиванием числа цвиттер-ионов ЦС с использованием комбинации метода МК и МФП хорошо согласуются с данными МД моделирования (раздел 2.2.1) и выводами, полученными при изучении особенностей комплексообразования цистеината серебра (раздел 2.2.2). В частности, можно утверждать, что стабилизация внутренней

структуры кластеров из $N < 30$ цвиттер-ионов ЦС главным образом осуществляется за счет связывания -SAg групп. Однако, остается открытым вопрос относительно механизма формирования крупномасштабных структур при $N > 80$ (см. рис. 2). Для этого проанализируем структуру супрамолекулярного агрегата ($N = 1770$), полученного в ходе МД моделирования.

2.2.4. Структура супрамолекулярного агрегата цистеината серебра

Результаты предыдущих разделов свидетельствуют, что стабилизация внутренней структуры кластеров ЦС осуществляется за счет связей сера-серебро. Межмолекулярные расстояния между парами атомов S-Ag и Ag-Ag цвиттер-ионов ЦС в составе комплексов и кластеров можно принять в качестве критерия идентификации и выделения ядер кластеров ЦС в супрамолекулярном агрегате (с $N = 1770$), полученном в МД моделировании.

Для определения средних расстояний между атомами серы и серебра рассчитывались радиальные функции распределения $g(r)$ (РДФ) для пар атомов S-Ag и Ag-Ag с использованием кластеров ЦС ($N < 36$), выделенных на начальных этапах МД моделирования (см. раздел 2.2.1) и полученных пошаговым построением (см. раздел 2.2.3). Результаты вычислений показаны на рис. 10. Профили функций $g_{S\text{-}Ag}(r)$ и $g_{Ag\text{-}Ag}(r)$ имеют два отчетливых максимума. Первые максимумы, при $r \approx 3.5$ Å, совпадают и соответствуют среднему расстоянию между парами атомов S-Ag и Ag-Ag в комплексах $в_3$, $в_6$ (см. рис. 5). Второй максимум характеризует средний размер ядер кластеров. Для атомов Ag (рис. 10б) положение второго максимума лежит в области меньших значений ($r \approx 5.5$ Å), чем для пар атомов S-Ag ($r \approx 6.5$ Å). Это указывает на формирование атомами серебра компактных структур в центральной части ядер кластеров. При этом атомы серы преимущественно локализуются ближе к внешней поверхности кластеров, что хорошо видно на рис. 3б, 11б и 11в. С помощью деконволюции на графиках $g_{S\text{-}Ag}(r)$ и $g_{Ag\text{-}Ag}(r)$ можно выделить третий широкий максимум в районе $r \approx 8.1$ Å. Его появление

можно объяснить следующим образом. Как отмечалось в разделе 2.2.1 сначала формируются небольшие кластеры за счет сильного взаимодействия групп -SAg. Далее к сформировавшемуся агрегату присоединяются дополнительные цвиттер-ионы ЦС за счет взаимодействия их -SAg групп с группами -SAg на поверхности кластеров (см. рис. 4, $N < 30$), а также за счет взаимодействия с другими функциональными группами на поверхности (см. рис. 5, комплексы $а_3$, $а_7$, $б_3$, $г_3$).

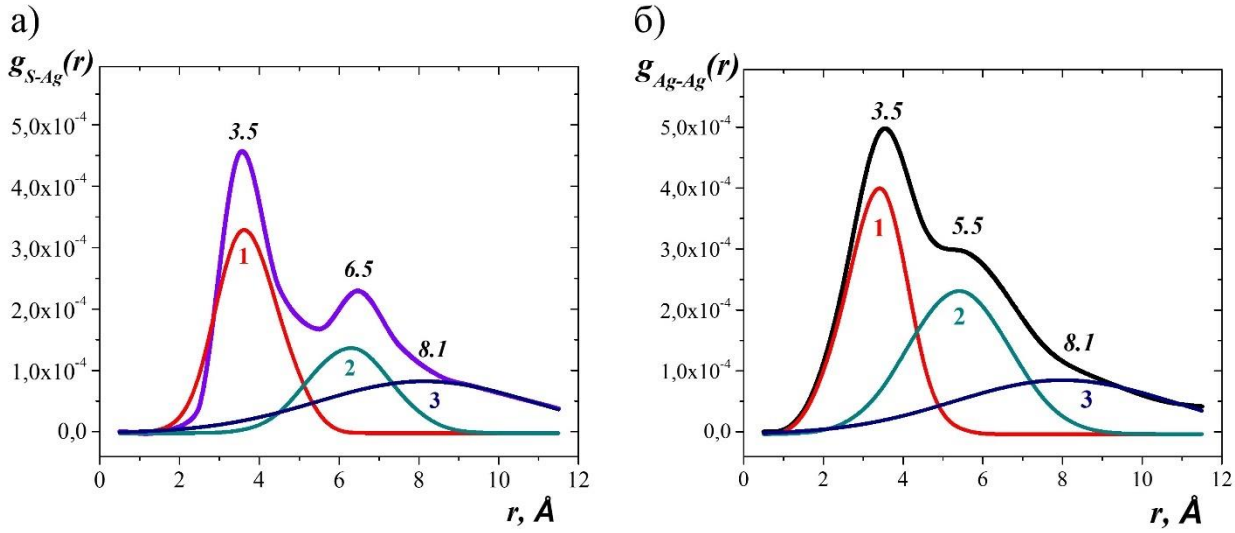

Рис. 10. Нормированные радиальные функции распределения $g(r)$ рассчитанные для пар атомов (а) S-Ag и (б) Ag-Ag. Цифрами 1, 2 и 3 показаны кривые, полученные разложением профиля каждой РДФ.

Таким образом, данные рис. 4 ($N < 30$), рис. 5 (комплексы $в_3$, $в_6$) и рис. 10 свидетельствуют, что ядро кластеров ЦС формируется за счет сильного взаимодействия -SAg групп друг с другом и ионами серебра. Данный факт был использован для анализа структуры крупномасштабного агрегата с помощью алгоритма, основанного на поиске пар атомов S и Ag расположенных на расстоянии < 3.5 Å и объединении их в один кластер, см. рис. 9. Это позволило выполнить поиск и идентификацию отдельных кластеров в составе крупномасштабного агрегата ЦС. Результат выполненного разбиения показан на рис. 11а с использованием четырехцветной схемы раскраски.

На основе выполненного разбиения можно констатировать следующие факты. Образующиеся в ЦСР агрегаты состоят из множества отдельных кластеров ЦС разного размера, см. рис. 11а. Структура кластеров,

формируемая на ранних этапах созревания раствора (“ядро-оболочка”, рассмотренная в разделах 2.2.1 и 2.2.3), сохраняется практически без изменений. Это иллюстрируют рис. 11б и 11г. Фактически, результаты выполненного анализа подтверждают, что в основе механизма самосборки кластеров ЦС лежит их слипание за счет множественных перекрестных водородных связей между $-NH_3^+$ и $-C(O)O^-$ группами на поверхности. Это хорошо видно на рис. 11в, где представлен фрагмент супрамолекулярного агрегата, в котором удалены части цвиттер-ионов ЦС образующие поверхность. Также рис. 11г 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.

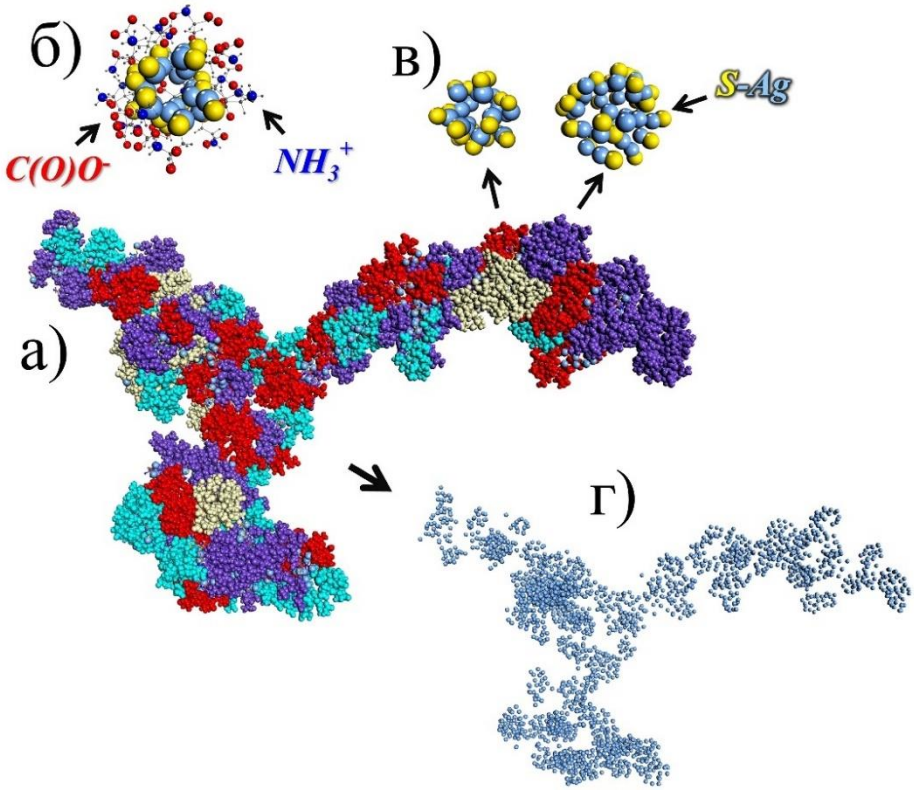

Рис. 11. Структурные особенности супрамолекулярного агрегата и кластеров ЦС в его составе: а) мгновенный снимок агрегата после процедуры разбиения на кластеры; б) кластер цистеината серебра в разрезе; в) фрагмент цепного агрегата, состоящий из двух кластеров ЦС; г) распределение атомов серебра в составе агрегата.

В качестве следующего шага анализа структуры крупномасштабного агрегата ЦС была выполнена оценка величины заряда *Q/e* (рис. 12а) и радиусов инерции R_i (рис. 12б) 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). Необходимо отметить, что возникновение положительного заряда обусловлено включением избыточных ионов Ag^+ (образованных при диссоциации нитрата серебра) в состав кластеров ЦС. Возможность ионов Ag^+ образовывать комплексы с цистеинатом серебра и вносить вклад в стабилизацию надмолекулярных структур отмечалась в разделе 2.2.2. Из рис. 5 хорошо видно, что комплекс $в_6$ образованный двумя цвиттер-ионами ЦС и ионом серебра обладает достаточно большой энергией связи (см. рис. 5).

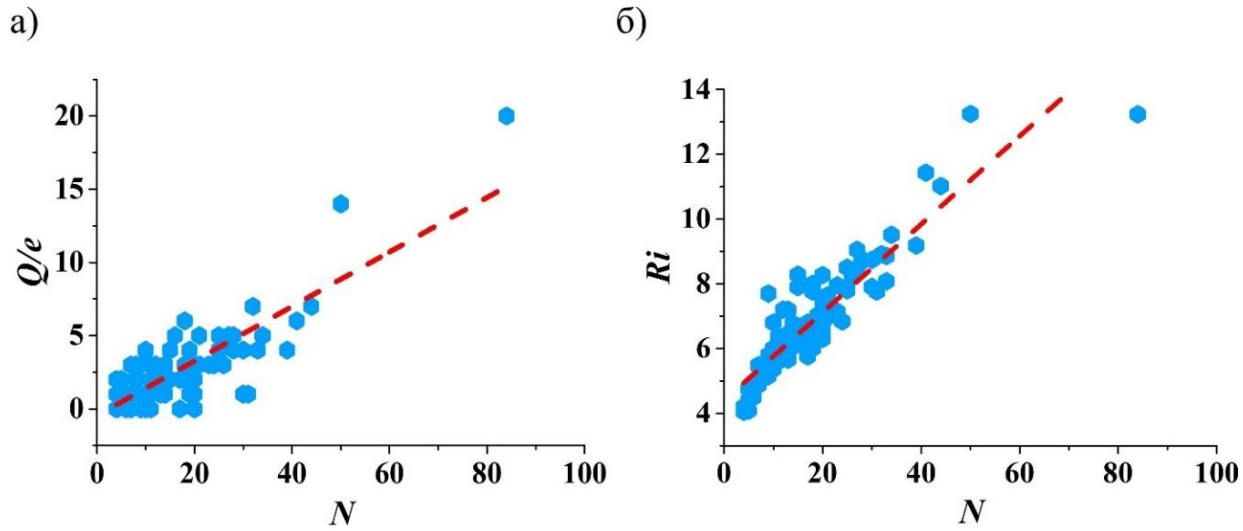

Рис. 12. а) Заряд (*Q/e)* кластеров и б) их радиус инерции (R_i) как функция числа цвиттер-ионов цистеината серебра (*N*). Пунктирная линия отвечает линейной аппроксимации.

2.3. Мезомасштабное моделирование

В данном разделе предложены две мезоскопические модели на основе методов диссипативной динамики частиц (ДДЧ) (первая модель) и крупнозернистой молекулярной динамики (вторая модель). В первой модели изучается способность кластеров ЦС к самосборке в гель-сетку при явном

учете способности цвиттер-ионов ЦС формировать комплексы с ионами металлов солей инициаторов гелеобразования. При этом не учитывается тот факт, что кластеры ЦС могут обладать электростатическим зарядом. Иными словами, в этой модели проверяется исключительно возможность самосборки супрамономеров из молекул ЦС за счет комплексообразования их функциональных групп с ионами металла.

Во второй модели, построенной по принципу “липких сфер”, предполагается что созревший ЦСР представляет собой стабилизированную коллоидную дисперсию из кластеров цистеината серебра, которые рассматриваются как бесструктурные сферические частицы с положительным зарядом. При этом поведение системы контролируется путем варьирования только двух величин: энергии парного взаимодействия и концентрации электролита (инициатора гелеобразования).

2.3.1. Модель на основе диссипативной динамики частиц

В модели на основе метода ДДЧ [15-18] (раздел 1.3.2) предполагается, что в ЦСР уже закончилось формирование цвиттер-ионов ЦС, а главными параметрами, управляющими поведением системы, являются концентрации ЦС и ионов электролита (инициатора гелеобразования). Для учета наличия инициатора в модель вводится два типа цвиттер-ионов ЦС – А и Б. Предполагается, что функциональные группы цвиттер-иона типа А координированы ионом металла. Это блокирует образование водородных связей с водой и делает их менее гидрофильными по сравнению с некоординированными цвиттер-ионами типа Б, что можно учесть посредством соответствующего выбора параметризации межмолекулярного взаимодействия.

Таким образом, модель ЦСР содержит два типа цвиттер-ионов ЦС и растворитель. Концентрация инициатора гелеобразования регулируется отношением объемных долей (об.%) C_A и $C_Б$ цвиттер-ионов ЦС с помощью параметра $f = C_A / (C_A + C_Б)$. Цвиттер-ионы ЦС содержат пять сферических

силовых центров (далее называемыми частицами) с условными обозначениями O, N, C, S и Ag. Молекулам воды сопоставлены частицы типа W. Названия модельных частиц являются условными, их выбор продиктован соображениями удобства использования программ визуализации, работающих с фиксированным набором названий химических элементов. Соответствие условных обозначений и атомных группировок дано в описании к рис. 13.

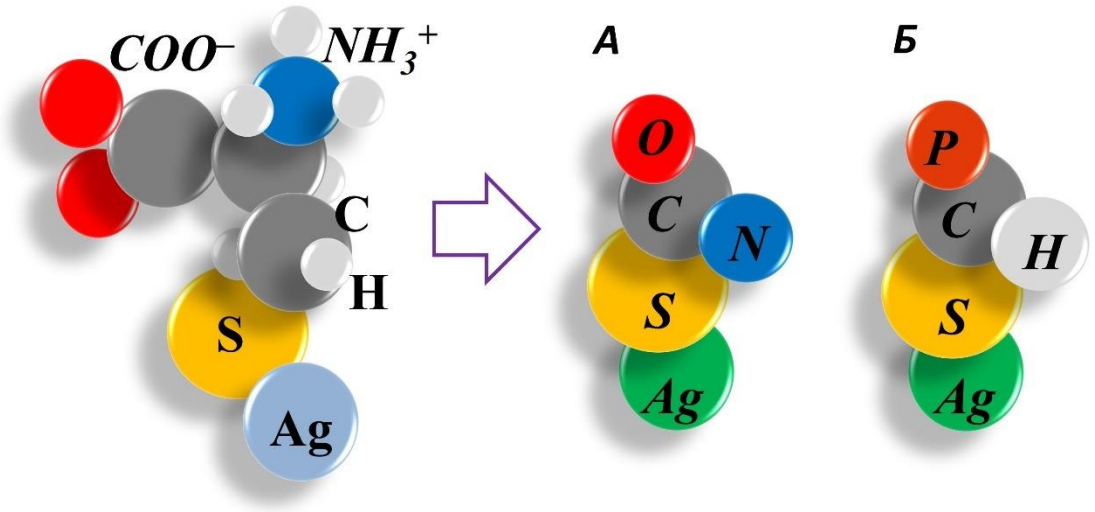

Рис. 13. Переход от полноатомной к крупнозернистым моделям цвиттер-иона ЦС. Первая модель (цвиттер-ион типа *А*) соответствует комплексу цвиттер-иона ЦС с ионом металла, вторая модель (цвиттер-ион типа *Б*) - некоординированный цвиттер-ион ЦС. Соответствия групп атомов атомистической модели эквивалентному крупнозернистому представлению: Ag → Ag, CH_2S → S, $C(O)O^-$ → O (координированная ионом металла) и P (некоординированная), CH → C, NH_3^+ → N (координированная) и H (некоординированная). Использование обозначений Ag, S, C, O и N для разметки крупнозернистых частиц продиктовано удобством визуализации.

Среднечисленная плотность частиц в системе принимается равной трем. Среднее значение молекулярных объемов выделенных фрагментов ЦС составляет V_{ref} = 38.7 см^3/моль. При параметризации межмолекулярного взаимодействия учитывается тот факт, что в водном растворе длина Бьеррума равна ≈ 6.9 Å. Это значение сопоставимо с размером цвиттер-иона ЦС. Поскольку цистеинат серебра находится в цвиттер-ионной форме (т. е. можно рассматривать как диполи с длиной плеча ≈ 4 Å), энергия кулоновского взаимодействия двух цвиттер-ионов будет превосходить энергию теплового движения только на небольших расстояниях, когда они уже могут связываться

за счет водородных связей. Поэтому электростатическое взаимодействие в данной модели не учитывалось, хотя, как будет показано в следующем разделе, оно играет определяющую роль в формировании вытянутой формы крупномасштабных супрамолекулярных агрегатов.

Для интегрирования системы уравнений движения (1.14) использовался модифицированный метод Верле [9] с шагом $\Delta t = 0.05\tau$. Все расчеты были выполнены с использованием программы DPD_Chem [68]. Значения параметров растворимости Гильдебранда частиц C, S, Ag, и W (δ_C = 35.0 КПа$^{1/2}$, δ_S = 30.0 КПа$^{1/2}$, δ_{Ag} = 10.0 КПа$^{1/2}$ и δ_W = 40.9 КПа$^{1/2}$) были вычислены на основе методики из работы [69]. Для параметров растворимости частиц P и H (некоординированные цвиттер-ионы Б) были взяты значения 40.0 КПа$^{1/2}$, близкие к δ_W. В случае координированных цвиттер-ионов типа А значения δ_i для частиц O и N были выбраны соответственно равными 34.5 Кпа$^{1/2}$ и 34.0 КПа$^{1/2}$, поскольку в этом случае, согласно [69], в системе происходит макрофазное расслоение. С учетом выводов работы [70] для случая водного раствора будет справедливой следующая взаимосвязь между τ и реальным временем: $\tau = (25.7 \pm 0.1)\ N_w^{5/3}$ пс, N_w – число молекул воды, отвечающих объему ДДЧ частицы. Поскольку для модели $\sigma \sim 0.27$ нм, $N_w = 6.5$, что дает $\tau = 25.7 \pm 2.3$ пс. Таким образом, получаем $\Delta t \sim 1.3$ пс.

Для изучения поведения ЦСР была выбрана кубическая ячейка с длиной ребра $L = 32\sigma$ с периодическими граничными условиями. Варьировались два главных параметра — объемная доля ЦС $C_{ЦС} = C_A + C_Б$ и отношение доли цвиттер-ионов типа А к общему содержанию растворенного вещества в ячейке, регулируемое параметром f. Увеличение f отвечает изменению концентрации электролита в растворе, так как частица типа А соответствует цвиттер-иону, в котором функциональные группы координированы ионом металла. В качестве обоснования выбранного способа учета инициатора гелеобразования использовались результаты работ [71–73], в которых было показано, что добавление KCl и NaCl в водные растворы N-метилацетамида

приводит к уменьшению числа водородных связей, приходящихся на одну растворенную молекулу.

Для тестирования модели было построено три варианта начальных состояний ЦСР со случайным распределением ЦС при различных соотношениях координированных и некоординированных цвиттер-ионов ЦС. Использованы следующие значения параметров: f = 0, 0.5, 1 при фиксированном $C_{ЦС}$ = 2 об.%. Общая объемная доля ЦС отвечает условиям стабилизированного ЦСР [35,40,41]. При $f = 0$ поведение построенной модели соответствует случаю отсутствия электролита (созревший ЦСР), а при $f = 1$ - макрофазному расслоению. В ходе расчетов установлено, что в модели ЦСР быстро формируются кластеры из ЦС, количество которых при f = 0 и 0.5 стабилизируется. Их среднее число равно 5–6, а при $f > 0.6$ на временах, больших $4 \cdot 10^6$ ДДЧ шагов, они полностью сливаются в один кластер (рис. 14). Следует отметить, что образующийся в модели кластер имеет хорошо выраженную структуру “ядро-оболочка”, что хорошо согласуется с выводами предыдущих разделов, в которых изучались кластеры ЦС.

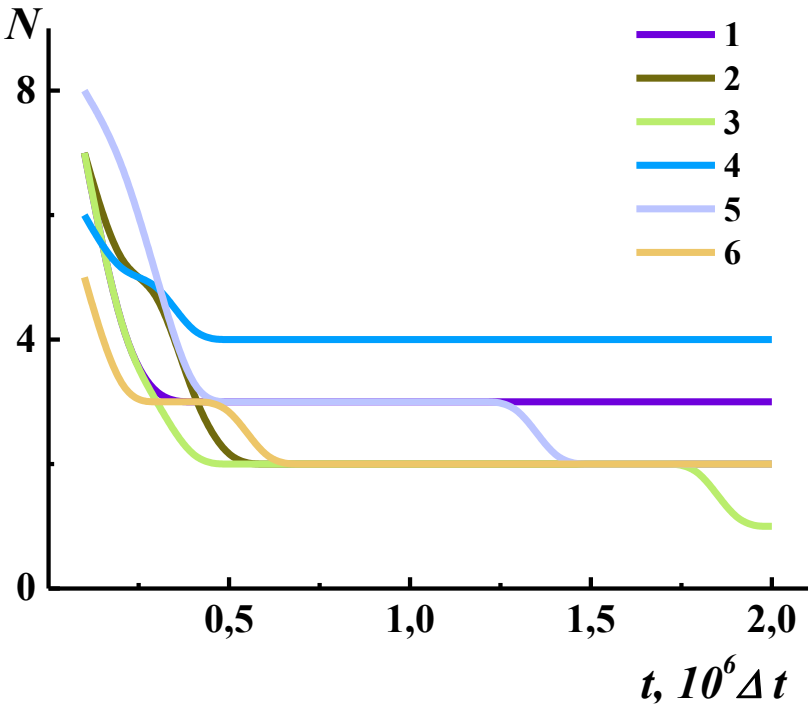

Рис. 14. Число кластеров N из частиц ЦС в ячейке моделирования как функция времени моделирования при разных значениях параметров $C_{ЦС}$ и f и $\Delta t \approx 1.3$ пс: 1-3 – ($C_{ЦС}$ = 2.0 об.%), 4-6 – ($C_{ЦС}$ = 2.5 об.%); 1, 4 – (f = 0.5), 2, 5 – (f = 0.6), 3,6 – (f = 0.75).

Примеры конечных состояний моделируемой системы показаны на рис. 15. Как и ранее, ядро каждого кластера формируется из частиц типа Ag, а частицы типов O и N локализуются в оболочке кластеров (рис. 15). Контрольные расчеты с удвоенным числом ДДЧ шагов для f = 0 и 0.5 не выявили существенного изменения количества кластеров ЦС. При f = 0.5 число кластеров было меньшим, чем в случае f = 0.

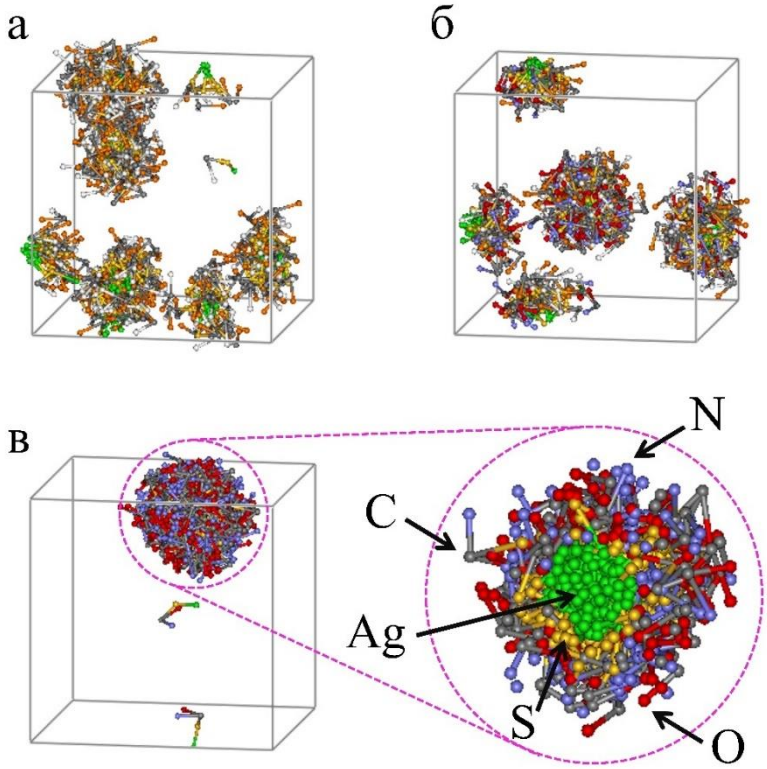

Рис. 15. Мгновенные снимки состояния системы с $C_{ЦС}$ = 2 об.% после $4 \cdot 10^6$ ДДЧ шагов моделирования, что соответствует ≈ 5.2 мкс: (а) – f = 0, (б) – 0.5, (в) - 1. Частицы воды удалены из ячейки моделирования для упрощения визуализации. Вне ячейки моделирования показано строение кластера ЦС в разрезе.

В ходе дальнейшего моделирования изменялись значения $C_{ЦС}$ в интервале 1.5…3 об.%, а f - от 0 до 1. Максимальное время расчетов t_{max} было зафиксировано на значении $4 \cdot 10^6$ ДДЧ шагов. Чтобы отслеживать структурные изменения в системе, рассчитывался статический структурный фактор $S(q)$ (рис. 16) для частиц Ag. Он вычислялся как среднее значение Фурье образа от значений локальной плотности $\rho(r)$ мгновенных состояний системы:

$$S(q) = \langle \int dr \cdot \ exp(-iq \cdot r)\rho(r) \rangle \qquad (2.1)$$

где r – радиус вектор точки в реальном пространстве, q – в обратном пространстве (Фурье). Фактор $S(q)$ пропорционален интерференционной части интенсивности рассеяния излучения на веществе. По определению, $lim_{q\to 0}\{S(q)\}\sim\rho K k_B T$, поэтому амплитуда $S(0)$ пропорциональна изотермической сжимаемости (K), связанной с флуктуациями плотности системы. Между значениями q, отвечающих рефлексам на графике $S(q)$, и реальными масштабами справедлива следующая взаимосвязь: $l = 2\pi/q$.

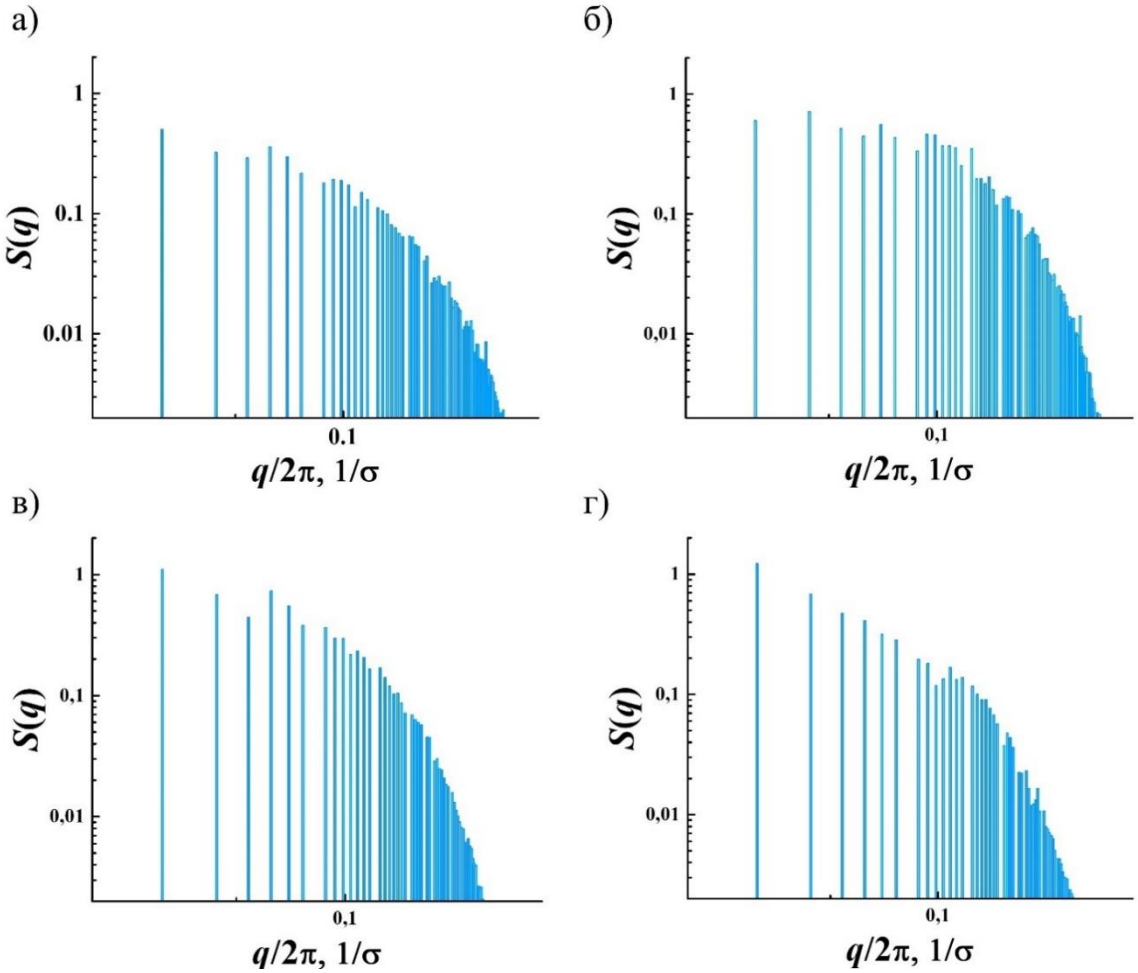

Рис. 16. Структурные факторы $S(q)$, рассчитанные для частиц Ag на продуктивном участке траектории $t > t_{max}$. Значение параметра f составляет: а) 0.48, б) 0.56, в) 0.7, г) 0.75. Объемная доля молекул цистеината серебра $C_{ЦС}$ = 2.5 об.%.

Дополнительно рассчитывалось среднеквадратичное смещение $<[r(t) - r(0)]^2>$ для частиц Ag, образующих ядра кластеров ЦС. В пределе $t\to\infty$

(при достижении режима “нормальной” диффузии) эта характеристика пропорциональна коэффициенту диффузии D [74], а именно: $<[r(t) - r(0)]^2>/6t \approx D$.

На рис. 16 показаны $S(q)$, вычисленные для систем с $C_{ЦС}$ = 2.5 об.% и разных f. Их вид свидетельствует об отсутствии дальнего порядка в системе. Профиль $S(q)$ хорошо аппроксимируется функцией $S(0)F(q,R)^2$, где $F(q,R)$ – форм-фактор для гомогенных сферических частиц [75] радиуса R, вычисляемый по формуле

$$F(q,R) = 3[sin(qR) - qRcos(qR)]/(qR)^3 \qquad (2.2)$$

применяемой при интерпретации данных малоуглового рассеяния нейтронов. Поскольку $F^2(0, R) = 1$, эта функция умножается на $S(0)$. На рис. 17 показан пример аппроксимации $S(q)$ с использованием $F(q, R{=}3\sigma)$ в случае $f = 0.56$ и $C_{ЦС}$ = 2.5 об.%. Таким образом, высокая степень подобия профилей $S(q)$ при разных f объясняется наличием в ячейке моделирования кластеров ЦС (разного размера), форма которых близка к сферической.

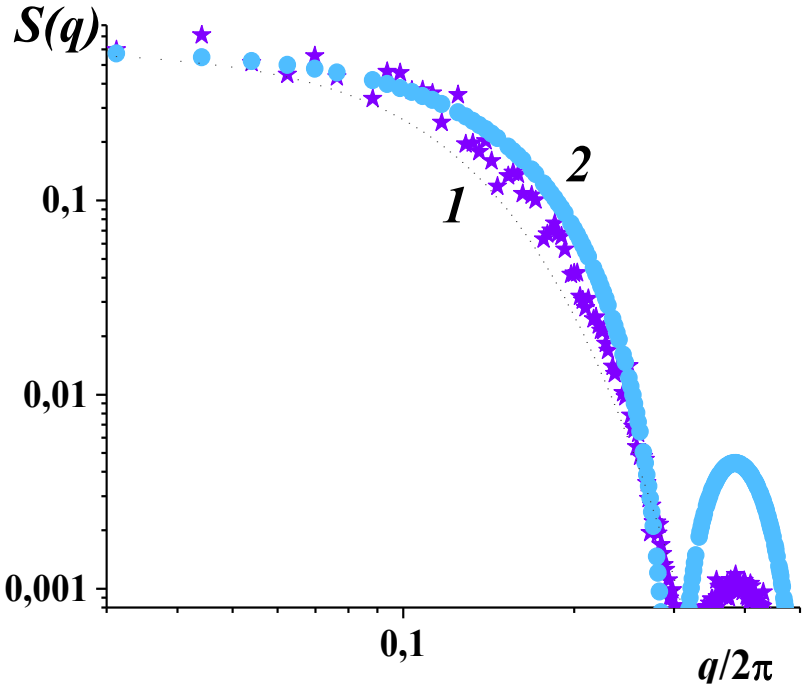

Рис. 17. Структурный фактор $S(q)$, рассчитанный для частиц Ag при $f = 0.56$ и $C_{ЦС}$ = 2.5 об.% (1) и его аппроксимация функцией $S(0)F(q,R)^2$ (*2*) где $F(q,R)$ – форм-фактор для сферических частиц с $R = 3\sigma$.

В диапазоне значений $f > 0.6$ (рис. 18) наблюдается резкий рост $S(0)$, что свидетельствует о тенденции к макрофазному расслоению в системе. Действительно, с ростом f в ячейке моделирования происходит слияние всех кластеров ЦС в один агрегат. По этой причине при дальнейшем увеличении концентрации электролита значение $S(0)$ стабилизируется.

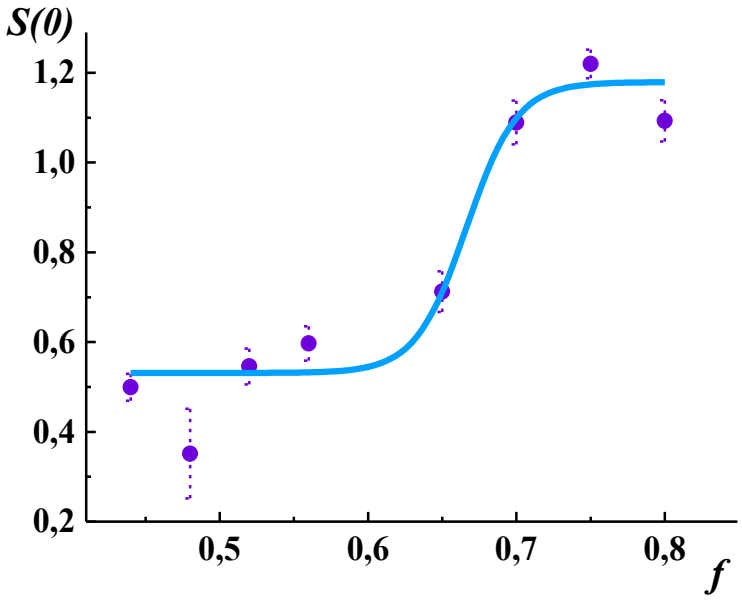

Рис. 18. Значение $S(0)$ как функция f при $C_{ЦС}$ = 2.5 об.%.

В диапазоне значений $f < 0.6$ величина $S(0)$ также практически не меняется, т. к. количество кластеров ЦС сохраняется. В этом случае возникающие конечные состояния классифицировались, исходя из расчета коэффициентов диффузии (рис. 19). Системы с $f < 0.5$, в которых скорость диффузии кластеров ЦС имеет наибольшее значение, можно интерпретировать как стабилизированные коллоидные дисперсии.

Наиболее интересным является поведение системы в области $0.55 < f < 0.6$, где скорость диффузии кластеров становится сопоставимой со скоростью диффузии единственного кластера в случае макрофазного расслоения, когда $f > 0.65$. Это связано с тем, что кластеры ЦС формируют метастабильные агрегаты, морфология которых постепенно перестраивается и может приобретать нитеобразную структуру, что подтверждается визуальным контролем мгновенных снимков ячейки моделирования (рис. 20а). Удвоение t_{max} до $8 \cdot 10^6$ ДДЧ шагов, выполненное для трех статистически независимых

систем, не выявило изменения числа кластеров в системе. Наиболее наглядно морфология возникающих агрегатов видна на рис. 20б, где приводится мгновенный снимок для системы с L = 64σ (t_{max} = 4 · 10^6 ДДЧ шагов), специально построенной с целью проверки поведения системы при увеличении размеров ячейки моделирования. Таким образом, полученные результаты, а именно резкое замедление скорости диффузии кластеров ЦС, сохранение их количества, вместе с выводами работы [74], позволяют рассматривать диапазон значений $f \in [0.55, 0.6]$ как отвечающий переходу системы в гелеобразное состояние.

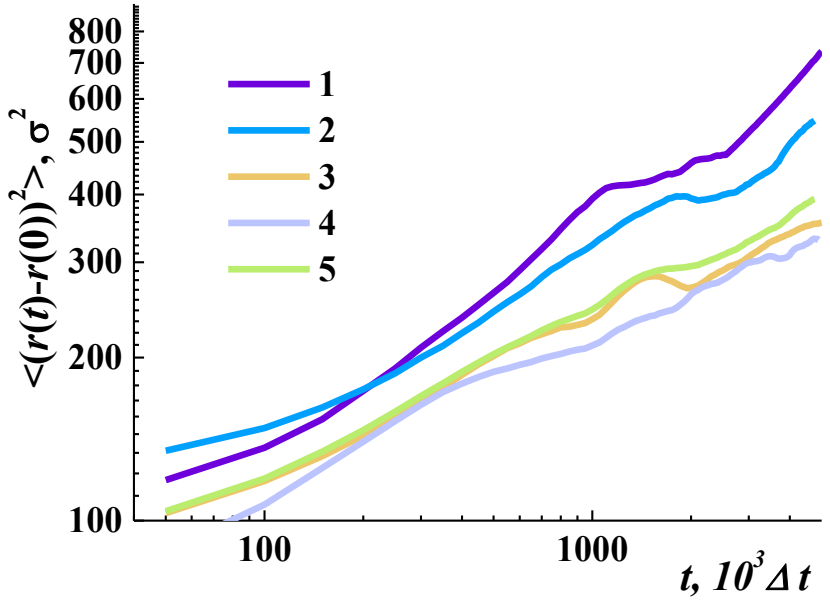

Рис. 19. Среднеквадратичное смещение частиц в составе ЦС как функция времени моделирования и f при $\Delta t \approx 1.3$ пс. Значениям f отвечают следующие значения коэффициентов диффузии кластеров ЦС, вычисленные на участке $t > 3 \cdot 10^6\ \Delta t$: 1 – $D = (2.0 \pm 0.40) \cdot 10^{-12}$ ($f = 0$), 2 – $(1.14 \pm 0.09) \cdot 10^{-12}$ ($f = 0.5$), 3 – $(0.79 \pm 0.03) \cdot 10^{-12}$ ($f = 0.55$), 4 – $(0.73 \pm 0.10) \cdot 10^{-12}$ ($f = 0.6$) и 5 – $(0.80 \pm 0.04) \cdot 10^{-12}$ м²/с ($f = 0.8$).

Из сопоставления результатов рис. 16, 18–20 можно ввести классификацию полученных состояний модели ЦСР и построить диаграмму состояний в координатах $C_{ЦС}$ и f, показанную на рис. 21. Наличие узкого диапазона концентраций электролита, в котором возникает гелеобразное состояние, качественно согласуется с экспериментальными данными [40,41,43]. В случае $C_{ЦС} \leq 1.5$ об.% в ячейке моделирования содержится

недостаточно молекул ЦС для однозначной интерпретации конечного состояния системы.

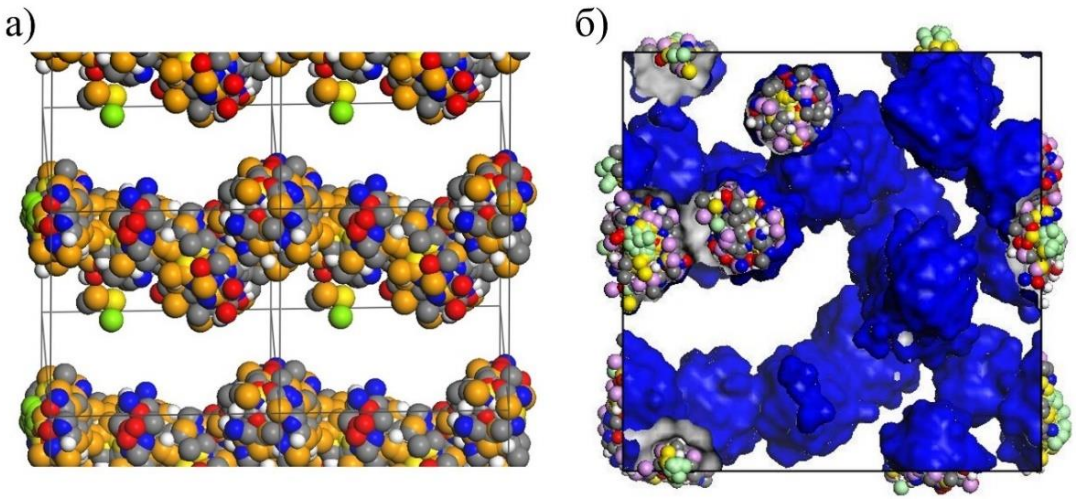

Рис. 20. Мгновенные снимки ячеек моделирования по завершении $4 \cdot 10^6$ ДДЧ шагов (5.2 мкс) для $C_{ЦС}$ = 2.5 об.%: (а) f = 0.55, L = 32σ (ячейка размножена вдоль направления осей x, y, z); (б) f = 0.55, L = 64σ. Для наглядности из ячеек удалены все мезоскопические частицы воды, а кластеры ЦС заключены в поверхности Коннолли.

$C_{ЦС}$ (об.%)	f		
	0.1 … 0.5	**0.55 … 0.65**	**0.65 … 1**
3	**I**	**II**	**III**
2.5			
2			
1.5	**IV**		

Рис. 21. Диаграмма состояний ЦСР, построенная по конечным состояниям ячеек моделирования. Римские цифры на схеме соответствуют: I – стабилизированному ЦСР (кластеры ЦС не образуют устойчивых агрегатов), II – гелеобразному состоянию (в системе формируются метастабильные агрегаты из кластеров ЦС), III – макрофазному разделению, IV – сильно разбавленному раствору. Общее время моделирования $t_{max} = 4 \cdot 10^6$ ДДЧ шагов (≈ 5.2 мкс). Для контроля системы из области II в случае $C_{ЦС}$ = 2 об.% моделировались до $t_{max} = 8 \cdot 10^6$ ДДЧ шагов (≈ 10.4 мкс).

2.3.2. Модель липких сфер

Перейдем к обсуждению второй мезоскопической модели ЦСР. Идеи построения модели были сформулированы на основе результатов, полученных в предыдущих параграфах. Будем полагать, что созревший ЦСР представляет

собой стабилизированную коллоидную дисперсию из кластеров цистеината серебра. Для простоты кластеры ЦС рассматриваются как бесструктурные сферические частицы (супрамономеры) одинакового диаметра $\sigma = 1.4$ нм с положительным зарядом $q = 3e$. При этом растворитель и низкомолекулярные ионы (NO_3^-, Ag^+, SO_4^{2-}, Na^+, H_3O^+) учитываются неявно через параметры среды - диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_B = 78.54$, коэффициент трения $\gamma = 1$, и Дебаевский радиус экранирования R_D. Поскольку стабилизация волокон гель-сетки происходит за счет функциональных $-NH_3^+$ и $-C(O)O^-$ групп на поверхности кластеров ЦС, супрамономеры рассматриваются как “липкие сферы”, взаимодействующие посредством короткодействующего потенциала. Таким образом, за счет короткодействующего взаимодействия кластеры ЦС могут образовывать агрегаты, а кулоновское отталкивание между ними может придать формирующимся структурам вытянутую форму (рис. 2в).

Полная потенциальная энергия взаимодействия $U_{\alpha\beta}(r)$ между кластерами цистеината серебра с номерами α и β определяется как сумма короткодействующего потенциала Леннарда-Джонса $U^{(LJ)}$ и экранированного кулоновского потенциала $U^{(q)}$

$$U_{\alpha\beta}(r) = U^{(LJ)}(r) + U^{(q)}(r),$$

$$U^{(LJ)}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^m - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n\right], r \le r_c, \\ 0, \qquad\qquad\qquad r > r_c, \end{cases} \tag{2.3}$$

$$U^{(q)}(r) = \frac{L_B q_\alpha q_\beta k_B T}{r} e^{-\kappa r},$$

где r – расстояние между центрами частиц ЦС, r_c – радиус обрезки ($r_c = 3\sigma$), ε – глубина потенциальной ямы, q_i – заряды кластеров; L_B – длина Бьеррума; κ – константа Дебая-Хюккеля. Длина Бьеррума задается как $L_B = e^2/(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_B\sigma k_B T)$; ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума и среды. Значение параметра $\kappa = 1/R_D$ связанно с концентрацией C_i ионов NO_3^-, Ag^+, SO_4^{2-}, Na^+, H_3O^+ (имеющих заряд z_i) в растворе и определяется как

$$\kappa^2 = 4\pi L_B \sum_i \frac{N(\mathrm{C}) * z_i^2}{(L/\sigma)^3}, \quad (2.4)$$

где z_i − заряд противоиона; L − длина ребра ячейки моделирования, $N(C_i)$ – число противоионов, рассчитанное с учетом состава ЦСР, использованного для построения атомистической модели (раздел 2.2.1): 3.08, 3.85 и 0.2 ммоль/л для L-цистеина, нитрата серебра и сульфата натрия соответственно.

Восстановление короткодействующего потенциала Леннарда-Джонса выполнено на основе изучения взаимодействия кластеров ЦС в рамках молекулярно-механических расчетов с использованием валентно-силового поля PCFF [50]. Для определения констант *LJ* были построены три пары кластеров, состоящих из разного числа молекул ЦС: N = 15 (σ_1 = 18 Å); N = 23 (σ_2 = 20 Å); N = 36 (σ_3 = 24 Å). Для каждой пары кластеров было построено пять конфигураций, отличающихся взаимной ориентацией, которая задавалась случайным образом. Энергия взаимодействия кластеров каждой конфигурации вычислялась как функция расстояния r между их центрами $\Delta E_i(r, N) = |E_i(r, N) - E_i(\infty, N)|$, где $\Delta E_i(r, N)$ – энергия взаимодействия кластеров, состоящих из N цвиттер-ионов ЦС, $E_i(r, N)$ – полная энергия системы, $E_i(\infty, N)$ – энергия кластеров, когда $r =$ 100 Å, i - номер конфигурации. Результирующая энергия взаимодействия кластеров вычислялась посредством усреднения по всем построенным конфигурациям.

Установлено, что <$\Delta E(r,N)$> хорошо аппроксимируется потенциалом $U^{(LJ)}(r)$, когда ε = $48k_BT$ (для $\sigma = 1.4$ нм), а степени соответственно равны m = 22 и n = 11. При этом глубина потенциальной ямы изменяется пропорционально σ^2 (рис. 22а), что указывает на то, что энергия взаимодействия кластеров ЦС пропорциональна площади контакта поверхностей кластеров $S_c(\sigma)$. Получается, что $U^{(LJ)}(r)/S_c(\sigma)$ = *const* (рис. 22б).

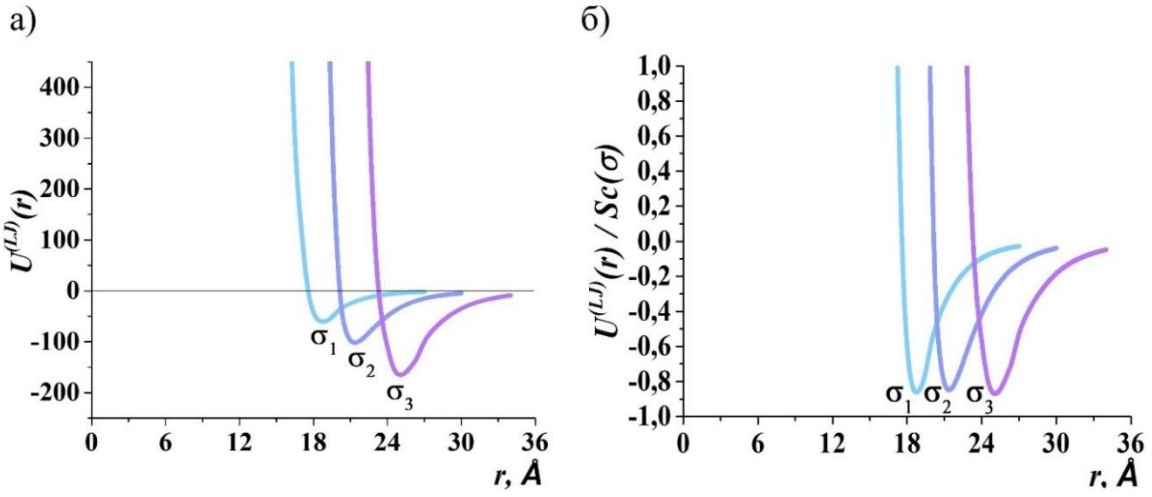

Рис. 22. Потенциалы Леннарда-Джонса, а) восстановленные для пар взаимодействующих кластеров ЦС: с σ_1 = 18Å (S_c = 70 Å^2), σ_2 = 20 Å (S_c = 120 Å^2), σ_3 = 24 Å (S_c = 190 Å^2); б) нормированные на площадь поверхности контакта кластеров (S_c). $U^{(LJ)}(r)$ представлена в единицах k_BT.

На рис. 23 показано поведение потенциальной энергии взаимодействия кластеров ЦС (в единицах k_BT) в зависимости от расстояния между ними при различных значениях параметра к (определяемых концентрацией электролита). Как видно из рисунка, в области малых расстояний ($1 \leq r/\sigma \leq 1.4$) потенциальная энергия имеет вид потенциальной ямы конечной глубины (рис. 23а), обусловленной притяжением кластеров вследствие взаимодействия функциональных групп на их поверхности. В области средних расстояний ($1.4 \leq r/\sigma \leq 3$) хорошо виден потенциальный барьер (рис. 23б), возникающий в результате наличия у кластеров положительных зарядов. Когда в системе нет электролита (инициатора гелеобразования) (к = 0.33) величина потенциального барьера составляет $\approx 1k_BT$ (рис. 23б), что сопоставимо с масштабом энергии теплового движения в системе.

Вид потенциальной энергии взаимодействия двух кластеров позволяет сделать ряд выводов без непосредственного проведения расчетов. Очевидно, что для выделенных супрамономеров такой энергетический барьер не должен являться препятствием для формирования вторичных надмолекулярных структур. Однако, наличие кулоновского отталкивания на масштабах $r/\sigma \geq 2$ (при к ≈ 0.33) ограничивает предельный размер агрегата, что отвечает

стабилизированной коллоидной дисперсии. С другой стороны, при больших значениях к ≈ 0.86, когда барьер полностью исчезает (рис. 23б), размер агрегатов может расти неограниченно, что сопоставимо с выпадением осадка. Наиболее интересным является диапазон промежуточных значений концентраций электролита. В этом случае наличие сильного притяжения на малых расстояниях и недостаточно сильного отталкивания на больших расстояниях благоприятствует формированию агрегатов вытянутой формы. Стало быть, концентрация инициатора гелеобразования действительно играет управляющую роль в структурообразовании ЦСР.

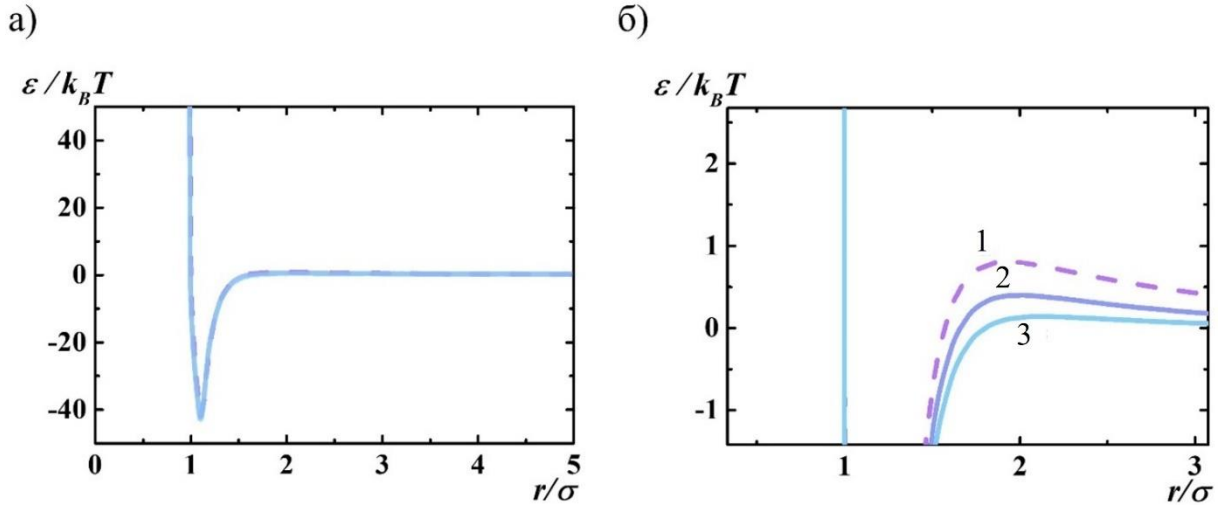

Рис. 23. Потенциал парного взаимодействия кластеров ЦС (в единицах $k_B T$) при различных значениях параметра к: 1 - 0.33; 2 - 0.55; 3 - 0.86.

Для реализации построенной модели использовался программный пакет LAMMPS [53,54]. Изучение эволюции модельной системы производилось посредством интегрирования системы уравнений Ланжевена [19] (раздел 1.3.1). Все расчеты проводились при постоянной температуре и объеме (*NVT* ансамбль) в кубической ячейке с длиной ребра L = 15σ (с включенными периодическими граничными условиями). Шаг интегрирования составил 0.01τ. В ячейку моделирования было введено N = 147 частиц, имитирующих кластеры ЦС формирующиеся на ранних стадиях созревания ЦСР. Размер ячейки L и число N подобраны таким образом, чтобы сделать крупнозернистую модель подобной полноатомной модели, рассмотренной в разделе 2.2. В начальном состоянии распределение частиц ЦС задавалось

случайным образом. Чтобы устранить влияние особенностей начального распределения частиц ЦС на результат структурирования в исследуемой системе, для каждого набора параметров выполнялось по двадцать независимых расчетов. Общая длительность расчета при фиксированном наборе параметров составляла $2 \cdot 10^5\tau$ шагов моделирования (или 9.34 мкс), что достаточно для стабилизации возникающих структур в системе.

В ходе расчетов изменялись два ключевых параметра: концентрация электролита (κ) и энергия парного взаимодействия, регулируемая параметром ε. Изменение параметра ε производилось с целью проверки влияния ошибки параметризации короткодействующего потенциала на поведение системы.

На рис. 24 представлена диаграмма состояний, которая показывает локализацию структур, формируемых кластерами ЦС, которые наиболее часто возникают в ячейке моделирования при варьировании ключевых параметров (κ и ε). Под наиболее часто возникающими состояниями подразумеваются такие, которые имеют наибольшую вероятность ω(κ, ε). Эта характеристика определялась как отношение числа возникших состояний определенного типа (коллоидная дисперсия, нитеобразный агрегат, макрофазное расслоение) к общему количеству выполненных статистически независимых расчетов.

В зависимости от значений параметров κ и ε диаграмма состояний разбита на четыре области. В области параметров III наибольшая вероятность возникновения нитевидной морфологии составляет $\omega(0.943, 48k_BT) \approx 0.55$. Нити в ряде случаев замыкаются в непрерывные агрегаты через периодические граничные условия (см. рис. 25). Образование непрерывных агрегатов в модели тождественно переходу в гелеобразное состояние. При этом состояние несвязных крупномасштабных агрегатов характеризуется вероятностью $\omega(0.943, 48k_BT) = 0.3$, а макрофазного расслоения $\omega(0.943, 48k_BT) = 0.15$. Для сравнения, в области IV вероятность формирования нитевидного агрегата лежит в интервале от 0.1 до 0.15. В области II вероятность появления несвязных крупномасштабных агрегатов лежит в диапазоне 0.65–1.00, а высокодисперсное состояние в области I и вовсе

характеризуется ω(κ, ε) = 1.00. Можно заключить, что при фиксированном значении параметра ε = $48k_BT$ с учетом изменения концентрации электролита наблюдается последовательность следующих структурных переходов в ЦСР: стабилизированная коллоидная дисперсия, золь-гель переход, стабилизированная коллоидная дисперсия (состоящая из более крупных агрегатов, чем при меньшей концентрации электролита) и макрофазное расслоение (формируется один агрегат). Этот результат качественно согласуется с экспериментальными данными по исследованию ЦСР [45].

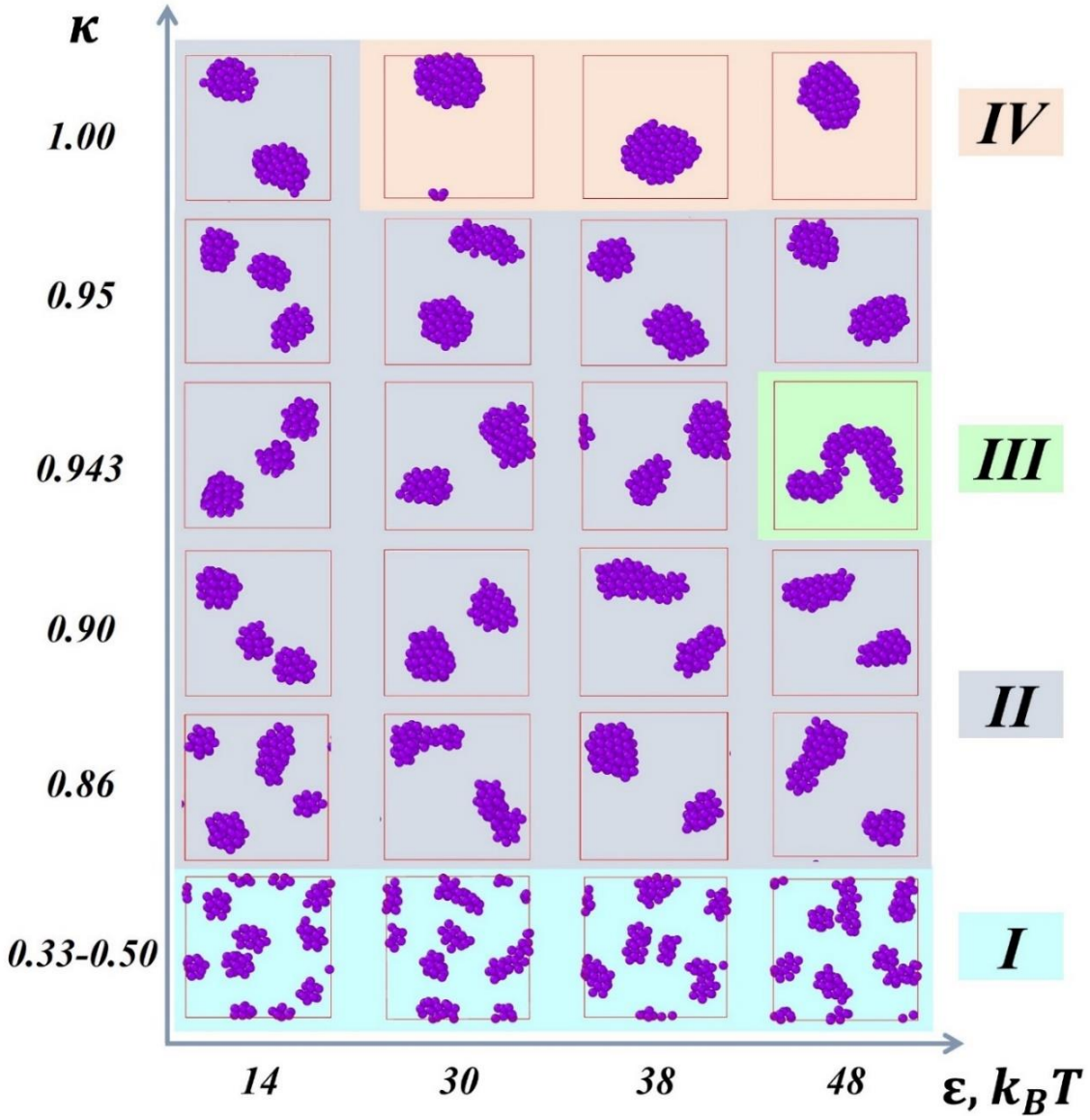

Рис. 24. Диаграмма состояний ЦСР в координатах κ и ε. Соответствие областей следующее: I - высокодисперсное состояние ЦСР; II – стабилизированная коллоидная дисперсия кластеров ЦС; III – периодический нитевидный агрегат; IV – выпадение осадка (макрофазное расслоение).

Как отмечалось выше, на диаграмме состояний (рис. 24) показана область наибольшей вероятности возникновения нитевидной морфологии при к = 0.943 и ε = $48k_BT$. При этом результаты расчетов показывают, что вытянутые агрегаты могут возникать в диапазоне $30k_BT \leq \varepsilon \leq 48k_BT$, но с меньшей вероятностью (рис. 25).

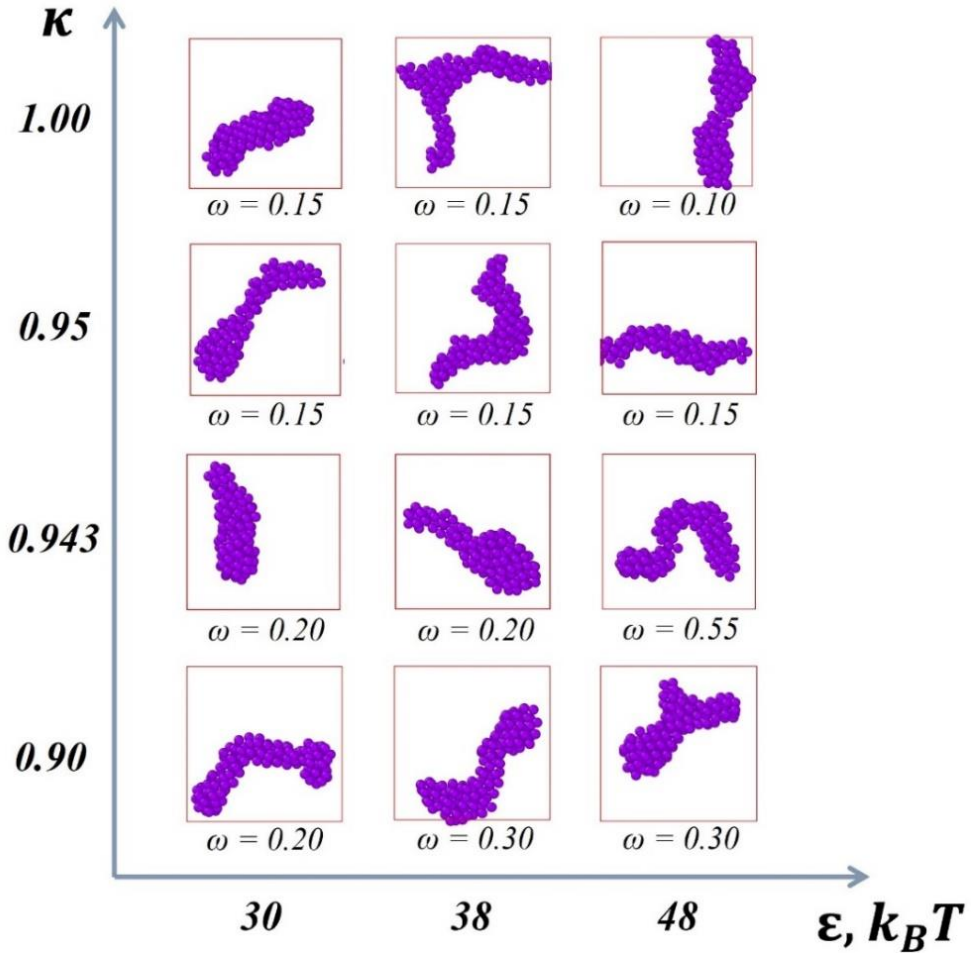

Рис. 25. Вероятность возникновения нитевидной морфологии в узком диапазоне параметров модели (к, ε).

Таким образом, мезомасштабная модель на основе идеи “липких сфер” демонстрирует способность качественно воспроизводить процессы структурной организации реального ЦСР в числе которых: стадия созревания, возникновение непрерывных нитеобразных структур, повторное формирование стабилизированной коллоидной дисперсии из крупных агрегатов ЦС (это состояние воспроизведено впервые) и макрофазное расслоение при больших концентрациях электролита (инициатора гелеобразования).

2.4. Моделирование растворов на основе производных L-цистеина

2.4.1. Принципы самосборки в цистеин-серебряном растворе

На основе полученных данных можно сформулировать устройство механизма самосборки в цистеин-серебряном растворе. Самосборка в ЦСР является многоуровневым процессом в котором можно выделить три последовательных этапа (см. рис. 26). На первом этапе в ЦСР образуются положительно заряженные супрамономеры, которые представляют собой кластеры цистеината серебра, имеющие структуру “ядро-оболочка” (I этап, рис. 26а). При этом внутренняя структура кластеров стабилизируется за счет сильно взаимодействующих атомов серы и серебра, а на их поверхности сосредоточены функциональные группы $-NH_3^+$ и $-C(O)O^-$. Необходимо отметить, что малая часть -SAg групп также присутствует на поверхности супрамономеров ЦС. Далее, в ходе “созревания” раствора, супрамономеры могут увеличиваться за счет присоединения к ним дополнительных цвиттер-ионов ЦС. Они могут связываться с зародышем кластера за счет всех трех функциональных групп ЦС. При этом сами кластеры могут формировать вторичные крупномасштабные супрамолекулярные структуры за счет связывания кластеров посредством водородных связей между функциональными группами на их поверхности (II этап, рис. 26б). Размер и форма образующихся агрегатов контролируется их зарядом. На заключительном этапе, при добавлении инициатора гелеобразования (солей электролитов) нарушается электростатическая стабилизация агрегатов, что инициирует их самосборку в пространственную гель-сетку (третичный агрегат) в узкой области концентраций инициатора (III этап, рис. 26в). Дальнейшее увеличение концентрации электролита сначала приводит к распаду гель-сетки с последующим макрофазным разделением (выпадение осадка из ЦС).

Таким образом, в рамках мультимасштабного моделирования удалось проиллюстрировать механизм самосборки и причины формирования

пространственной гель-сетки в ЦСР. В качестве развития исследования растворов серосодержащих аминокислот был выполнен переход к моделированию систем на основе производных L-цистеина, таких как N-ацетил-L-цистеин, 3-меркаптопропионовая кислота и цистеамин. Выбор этих веществ в качестве объектов исследования связан с особенностями пространственной организации в системах на их основе. Согласно экспериментальным данным, гелеобразование возможно только в случае N-ацетил-L-цистеина и без добавления электролита (инициатора гелеобразования) [45]. В этой связи важным представляется проанализировать механизм самосборки субъединиц N-ацетил-L-цистеина в волокна гель-сетки, а также установить причины отсутствия гелеобразования в системах на основе 3-меркаптопропионовой кислоты и цистеамина. Предполагается, что это приведет к пониманию общих принципов самосборки серосодержащих аминокислот и их производных.

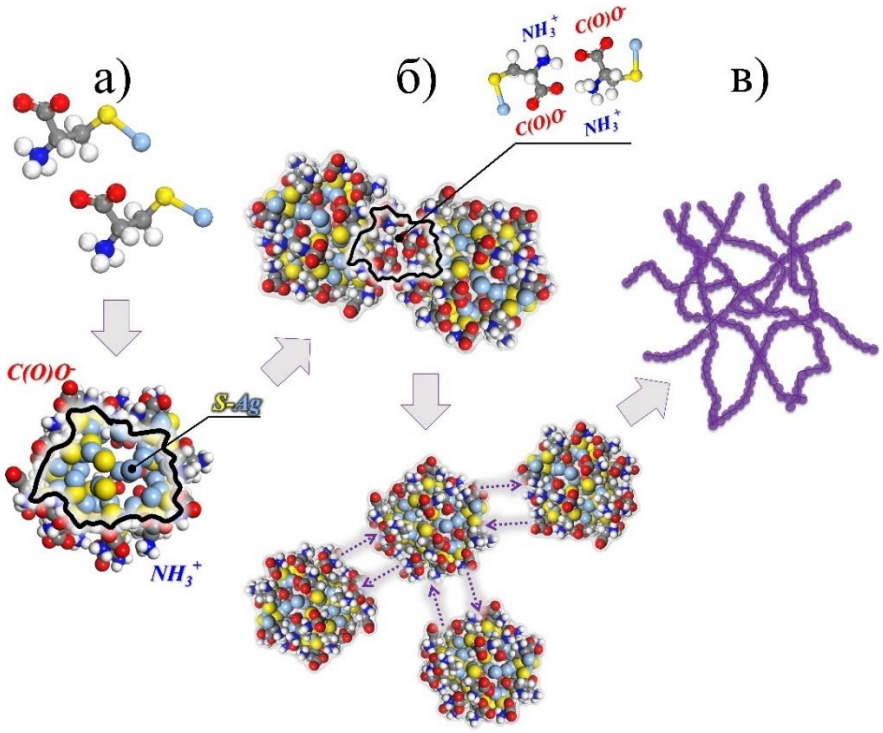

Рис. 26. Схематическое представление механизма самосборки в ЦСР: а) – образование супрамономеров ЦС имеющих структуру “ядро-оболочка”; б) – связывание супрамономеров за счет взаимодействия $-NH_3^+$ и $-C(O)O^-$ групп на их поверхности; в) – объединение крупномасштабных агрегатов ЦС в волокна гель-сетки. Цветовая разметка атомов соответствует рис. 1.

2.4.2. Структурообразование в растворах нитрата серебра и производных L-цистеина

Остановимся на различиях молекулярного строения производных L-цистеина. На рис. 27 представлены структурные модели L-цистеина, N-ацетил-L-цистеина, 3-меркаптопропионовой кислоты и цистеамина, построенные с учетом реакции замещения атома водорода тиольной группы серебром, что согласуется с экспериментальными данными [45]. Как видно из рисунка, молекула N-ацетил-L-цистеина (рис. 27б) отличается от L-цистеина (рис. 27а) тем, что один из атомов водорода аминогруппы замещен ацетильной группой. В свою очередь, молекулы 3-меркаптопропионовой кислоты (рис. 27в) и цистеамина (рис. 27г) отличаются от L-цистеина (рис. 27а) отсутствием амино- и карбоксильных групп соответственно.

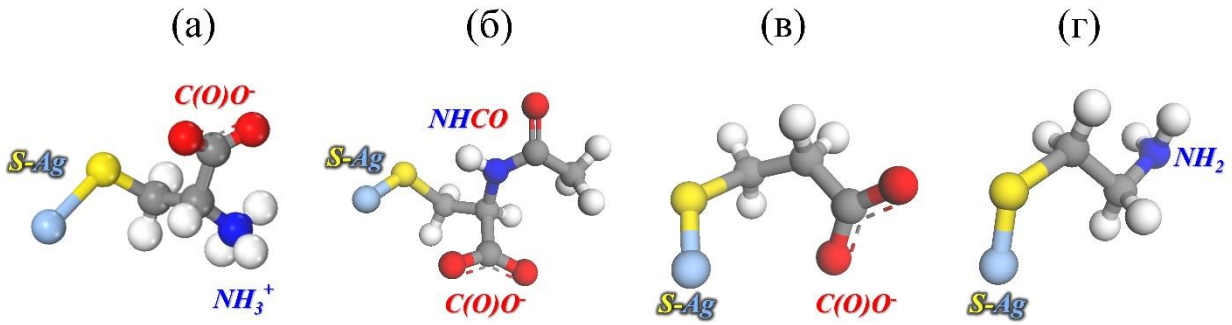

Рис. 27. Молекулярные модели серосодержащих аминокислот с учетом реакции замещения атома водорода тиольной группы серебром: (а) L-цистеин, (б) N-ацетил-L-цистеин, (в) 3-меркаптопропионовая кислота и (г) цистеамин. Цветовая разметка: H – белый цвет, C – серый, N – синий, O –красный, S – желтый, Ag – голубой.

Если установленные принципы механизма самосборки ЦСР (см. раздел 2.4.1) применимы к системам на основе производных L-цистеина, то различный состав функциональных групп влияет на структуру кластеров и способность системы к гелеобразованию следующим образом. Для N-ацетил-L-цистеина механизм самосборки, вполне вероятно, подобен ЦСР на что указывает наличие функциональных групп, эквивалентных группам L-цистеина. Внутренняя структура кластеров, как и в случае ЦСР, стабилизируется за счет образования тиол-серебряных олигомеров, а также за

счет частичного взаимодействия -SAg и -C(O)O$^-$ групп. В таком случае на поверхности кластеров будут распределены -C(O)O$^-$ и -NHCO группы, за счет которых может осуществляться связывание кластеров с последующим образованием пространственной гель-сетки. Молекулярное строение 3-меркаптопропионовой кислоты и цистеамина дает основание полагать, что стабилизация кластеров в системах на их основе может осуществляться идентично ЦСР, за тем исключением что в случае цистеамина не будет наблюдаться связывание -C(O)O$^-$ и -SAg групп. Однако, возможность дальнейшей самосборки кластеров и образования гель-сетки будет ограничена отсутствием комплементарных функциональных групп на их поверхности.

2.4.3. Схема анализа самосборки серосодержащих аминокислот

Сформулированный в предыдущем разделе механизм самосборки производных L-цистеина является гипотетическим и требует подтверждения. С этой целью предложена общая схема для анализа механизма структурообразования серосодержащих аминокислот, разработанная на базе мультимасштабного моделирования ЦСР (разделы 2.2–2.3).

Блок-схема анализа представлена на рис. 28. Она включает в себя четыре основных этапа. На первом этапе строятся атомистические модели компонент системы. Второй этап отвечает конструированию кластеров в двух режимах: (1) пошаговой сборки с применением методов МК [7] и МФП [3,4], и (2) самосборке в режиме реального времени с применением метода атомистической МД [8]. На третьем этапе, по завершению процедуры построения кластеров, выполняется анализ их структуры (состав и характер распределения функциональных групп). На заключительном этапе осуществляется процедура восстановления потенциала взаимодействия кластеров.

Рис. 28. Блок-схема анализа самосборки серосодержащих аминокислот.

2.4.4. Анализ строения кластеров производных L-цистеина

Определив общую схему для анализа самосборки серосодержащих аминокислот, рассмотрим ее практическую реализацию. В рамках текущего раздела не будем останавливаться на методологии расчетов, поскольку она подробно изложена на примере ЦСР (см. разделы 2.2.1–2.2.3), и перейдем к обсуждению полученных результатов.

Начнем обсуждение с первого способа построения кластеров, который заключается в пошаговом наращивании числа молекул в их составе с использованием методов МК [7] и МФП [3,4]. На рис. 29 представлены примеры кластеров (N = 22) для N-ацетил-L-цистеина, 3-меркаптопропионовой кислоты и цистеамина. Анализ построенных кластеров демонстрирует следующие особенности в их строении. Внутренняя структура кластеров стабилизируется за счет взаимодействия сера-серебро (рис. 29а, б в). В случае N-ацетил-L-цистеина (рис. 29а) и 3-меркаптопропионовой

кислоты (рис. 29б) во внутренней структуре кластеров также сосредоточены -C(O)O$^-$ группы. Следует подчеркнуть, что сильное взаимодействие -SAg и -C(O)O$^-$ групп отмечалось при исследовании комплексообразования цистеината серебра (см. рис. 5). Как видно из рис. 29, поверхности построенных кластеров на основе производных L-цистеина различны, что объясняется особенностями молекулярного строения аминокислот.

На поверхности кластеров N-ацетил-L-цистеина (рис. 29а) преимущественно распределены -NHCO группы, а также отмечается наличие -SAg и -C(O)O$^-$ групп. Для кластеров 3-меркаптопропионовой кислоты (рис. 29б) число функциональных групп на поверхности уменьшается с ростом числа молекул в их составе. На поверхности кластеров цистеамина (рис. 29в) локализуются -NH_2 группы. Вышеперечисленные особенности строения агрегатов производных L-цистеина подтверждаются подсчетом числа функциональных групп доступных растворителю (рис. 30).

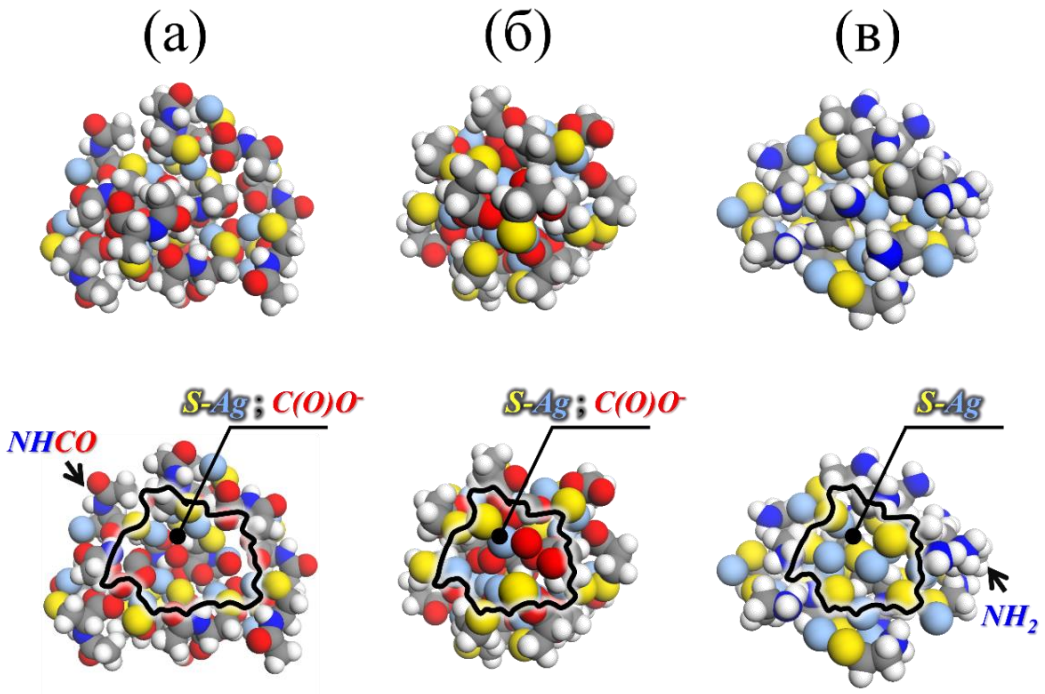

Рис. 29. Строение кластеров производных L-цистеина для $N = 22$: (а) N-ацетил-L-цистеин, (б) 3-меркаптопропионовая кислота и (в) цистеамин. Верхний ряд иллюстрирует общий вид сформированных кластеров, в нижнем ряду кластеры показаны в разрезе. Цветовая разметка атомов соответствует рис. 1 и 27.

На рис. 30 показаны приведенные значения n/N (n – число групп на поверхности кластеров, N – число молекул аминокислоты) для построенных кластеров производных L-цистеина. Из рисунка отчетливо видно, что на поверхности кластеров N-ацетил-L-цистеина (рис. 30а) присутствует большое количество -NHCO групп, а при $N > 8$ их количество стабилизируется. Вместе с тем, когда $N > 5$ наблюдается уменьшение количества -SAg и $-C(O)O^-$ групп на поверхности, поскольку они преимущественно локализуются во внутренней части кластеров. Однако, при значениях $N > 17$ наблюдается стабилизация числа- SAg и $-C(O)O^-$ групп. Это может служить указанием на то, что дальнейшая самосборка кластеров N-ацетил-L-цистеина может осуществляться как за счет связывания $-C(O)O^-$ и -NHCO групп, так и за счет -SAg и $-C(O)O^-$ групп.

На поверхности агрегатов 3-меркаптопропионовой кислоты с ростом N число -SAg и $-C(O)O^-$ групп доступных растворителю уменьшается (рис. 30б). Как и в случае N-ацетил-L-цистеина, это указывает на стабилизацию “ядер” кластеров за счет взаимодействия -SAg и $-C(O)O^-$ групп. При этом число свободных функциональных групп на поверхности не стабилизируется по мере роста N. Следовательно, можно предположить, что реакционная способность кластеров падает пропорционально уменьшению функциональных групп на поверхности.

Как видно из рис. 30в, кластеры цистеамина стабилизируются за счет связывания -SAg групп, а на поверхности сосредоточены только $-NH_2$ группы. Хотя число -SAg групп на поверхности кластеров при $N > 14$ стабилизируется, строение агрегата указывает на отсутствие его способности к дальнейшей самосборке.

Перейдем к описанию результатов второго способа построения кластеров в рамках МД моделирования. Полноатомное моделирование моделей растворов на основе производных L-цистеина выполнялось при постоянной температуре T = 300 K и постоянном объеме (NVT ансамбль) с помощью программного пакета LAMMPS [52,53]. Длина ребра ячейки

моделирования во всех образцах составляла L = 5 нм. Необходимо отметить, что моделировались относительно небольшие образцы. Модели растворов включают в себя следующие компоненты: молекулы производных L-цистеина и воды, ионы NO_3^-, Ag^+, H_3O^+. Для определения количественного состава моделей использовались экспериментальные значения концентраций реагентов [44]. На рис. 31 продемонстрированы мгновенные снимки состояния модельных систем, полученные по завершению 200 нс.

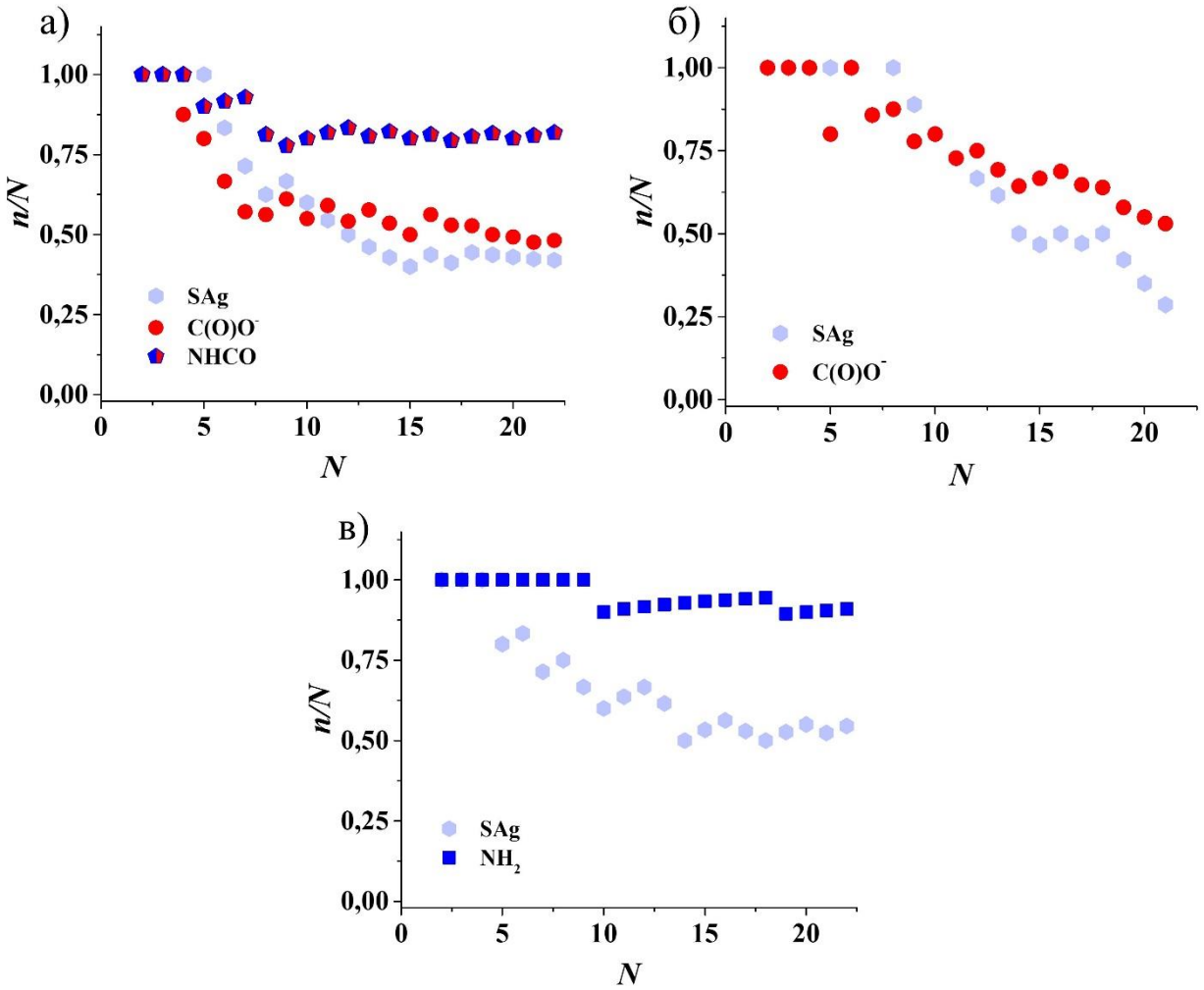

Рис. 30. Приведенное число n/N для групп атомов $-NH_2$, -NHCO, $-C(O)O^-$ и -SAg на поверхности кластеров (а) N-ацетил-L-цистеина, (б) 3-меркаптопропионовой кислоты и (в) цистеамина как функция количества молекул N в их составе.

Как видно из рис. 31, кластеры формируются только в случае N-ацетил-L-цистеина и цистеамина. В случае 3-меркаптопропионовой кислоты наблюдается формирование относительно небольших агрегатов.

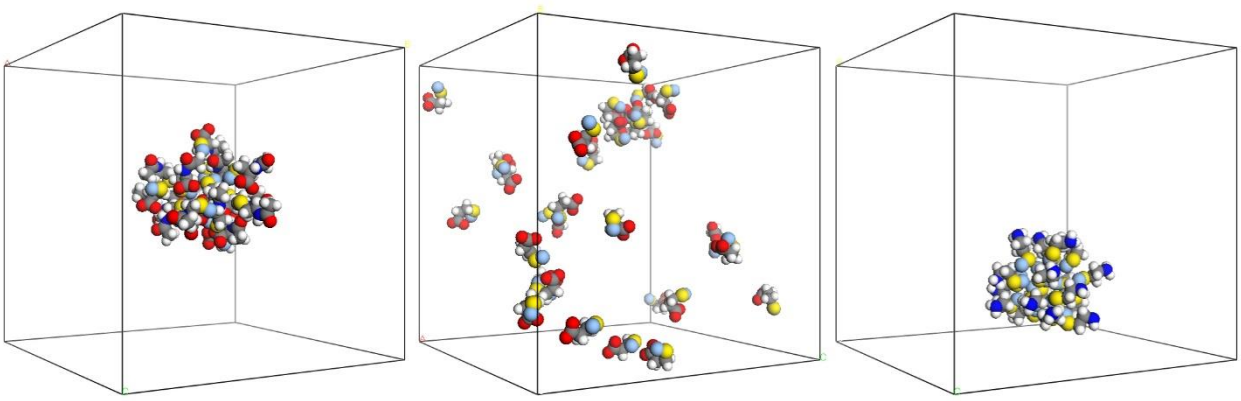

Рис. 31. Мгновенные снимки модели водных растворов N-ацетил-L-цистеина, 3-меркаптопропионовой кислоты, цистеамина с нитратом серебра по завершению 0.2 мкс. Молекулы воды удалены для облегчения визуализации. Размер ячейки моделирования 5 нм. Цветовая разметка атомов соответствует рис. 1 и 27.

2.4.5. Взаимодействие кластеров производных L-цистеина

Восстановление потенциала Леннарда-Джонса выполнено на основе изучения взаимодействия кластеров производных L-цистеина в рамках молекулярно-механических расчетов с использованием валентно-силового поля PCFF [50].

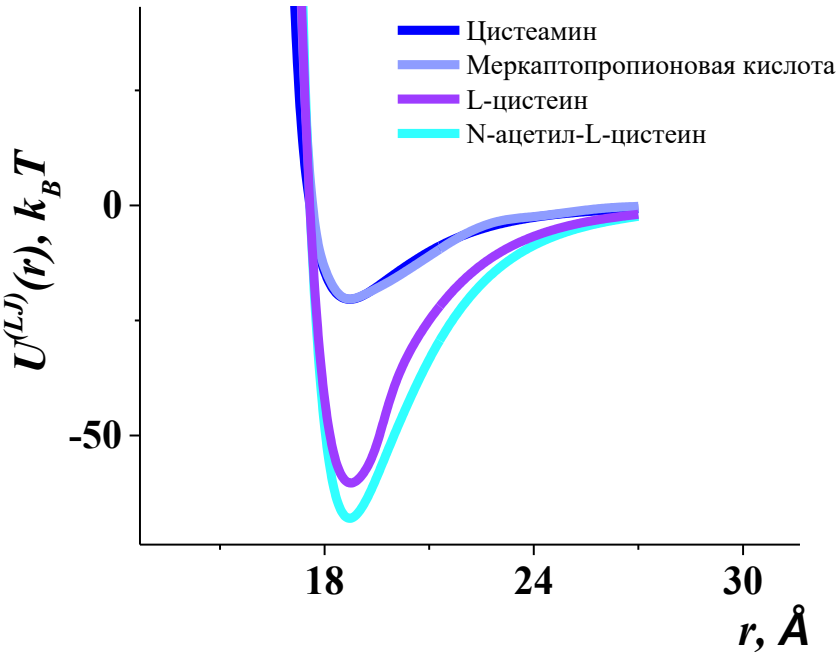

Рис. 32. Потенциалы Леннард-Джонса, восстановленные для пар взаимодействующих кластеров (N = 15) L-цистеина и его производных.

Как видно из рис. 32, профили потенциалов взаимодействия двух кластеров в случае L-цистеина и N-ацетил-L-цистеина, а также 3-меркаптопропионовой кислоты и цистеамина попарно подобны. При этом в случае двух первых систем профили $U^{(LJ)}(r)$ характеризуются наличием потенциальных ям, глубина которых в 3.5 раза больше, чем в случае 3-меркаптопропионовой кислоты и цистеамина. Поскольку известно, что L-цистеин и N-ацетил-L-цистеин в растворах с нитратом серебра формируют гели, можно заключить, что эта способность обусловлена особенностями строения и взаимодействия кластеров, формирующихся в растворах. При этом кластеры имеют сходное строение “ядро-оболочка”. Они стабилизируются за счет взаимодействия групп –SAg, а их сильное взаимодействие обусловлено наличием комплементарных функциональных групп на поверхности кластеров. Благодаря этому такие кластеры могут играть роль супрамономеров, на основе которых могут формироваться более сложные супрамолекулярные агрегаты. Таким образом, можно заключить, что *наличие сходного строения кластеров исследуемых веществ со строением кластеров цистеината серебра может указывать на их потенциальные гелеобразующие свойства*.

2.5. Заключение

В данной главе с использованием схемы мультимасштабного моделирования исследован механизм самосборки в водных растворах серосодержащих аминокислот и нитрата серебра. В рамках полноатомных моделей установлено, что в процессе созревания цистеин-серебряного раствора (ЦСР) формируются положительно заряженные супрамономеры, которые представляют собой кластеры цистеината серебра с различными радиусами инерции. Структура кластеров ЦС организована по принципу “ядро-оболочка”, т. е. их внутренняя структура стабилизируется за счет тиол-серебряных олигомерных цепочек, а на поверхности содержится большое число функциональных групп $-NH_3^+$ и $-C(O)O^-$. Внедрение ионов Ag^+ в состав

кластеров обуславливает возникновение у них положительного заряда и обеспечивает электростатическую стабилизацию ЦСР. Наличие свободных функциональных групп на поверхности кластеров ЦС позволяет им формировать надмолекулярные агрегаты. Фактически, дальнейшая самосборка осуществляется посредством образования водородных связей между $-NH_3^+$ и $-C(O)O^-$ группами на поверхностях супрамономеров.

Выявленные на атомистическом уровне представления о механизме самосборки в ЦСР были заложены в мезомасштабные модели. В рамках модели, построенной с использованием идеи “липких сфер” продемонстрировано, что в зависимости от концентрации электролита в системе наблюдаются различные этапы структурной организации супрамономеров. При малых значениях концентрации электролита состояние системы соответствует стабилизированной коллоидной дисперсии. С увеличением концентрации супрамономеры начинают укрупняться с последующим формированием нитевидных агрегатов. Их возникновение отождествляется с переходом системы в гелеобразное состояние. Таким образом, введение 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 приводит к формированию стабилизированной коллоидной дисперсии из агрегатов больших размеров. При достижении порога критической концентрации электролита происходит нарушение стабилизации системы, что сопровождается макрофазным расслоением, т. е. цистеинат серебра выпадает в осадок.

Также в данной главе описан метод анализа и предсказания гелеобразующих способностей серосодержащих аминокислот. В качестве примеров были рассмотрены растворы на основе нитрата серебра и производных L-цистеина (N-ацетил-L-цистеин, 3-меркаптопропионовая

кислота и цистеамин). 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. Как и в случае цистеината серебра, на поверхности формирующихся кластеров могут содержаться различные функциональные группы (такие как -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. При этом наличие заряда у супрамономеров может обуславливать линейный рост надмолекулярных структур.

Таким образом, на основе выполненных исследований можно сформулировать следующие положения, выносимые на защиту.

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.

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).

Глава 3. Атомистическое моделирование смесей модифицированных фуллеренов с высококипящим растворителем

3.1. Введение и обзор литературных данных

С момента своего открытия фуллерены привлекли внимание большого числа исследователей благодаря своим уникальным электрохимическим, фотофизическим, биологическим и другим свойствам [76]. Превосходные электронные характеристики этих молекул (большинство их производных относятся к классу малых молекул органических полупроводников *n*-типа) играют важную роль при создании нелинейных оптических материалов и эффективных фотоэлектрических устройств, получаемых путем смешивания с проводящими полимерами *p*-типа [77].

Для фуллеренов C_{60} и C_{70}, как неполярные, так и малополярные ароматические соединения можно рассматривать в качестве “хороших” растворителей. Несмотря на чрезвычайно высокую поляризуемость молекул фуллеренов, их растворимость в полярных растворителях (ацетон, ацетонитрил, диметилсульфоксид и др.) ничтожно мала. Для получения различных наноматериалов поверхность фуллеренов необходимо модифицировать [76,78]. При этом модификация гидрофильными функциональными группами придает им амфифильные свойства [78]. В зависимости от химической природы модификатора производные фуллерена могут самоорганизовываться в широкий спектр одномерных, двухмерных и трехмерных супрамолекулярных структур [78-80].

Растворимые производные фуллеренов, такие как метиловые эфиры фенил-C_{61}-масляной кислоты ($PC_{61}BM$) и фенил-C_{71}-масляной кислоты ($PC_{71}BM$), смешанные с сопряженными полимерами, используются для формирования фотоактивных слоев полимерных солнечных батарей [81-82]. При этом в объеме фотоактивного слоя формируется объемный гетеропереход, структура которого является неустойчивой, поскольку фуллерены и сопряженные полимеры не полностью совместимы в твердой

фазе. Поэтому морфология фотоактивного слоя, формируемая при испарении основного растворителя, в процессе его формирования является кинетически замороженной. При многократных циклах нагрева/охлаждения в системе происходит постепенное разрушение объемного гетероперехода вследствие постепенного фазового разделения. Было приложено много усилий, чтобы замедлить этот процесс и, таким образом, повысить стабильность фотоактивных слоев. В частности, к фуллеренам прививались различные функциональные группы для улучшения смешиваемости с полимерными матрицами. Также было эмпирически обнаружено, что использование комбинированных растворителей, содержащих высококипящие добавки (“присадки к растворителям”), такие как октантиол, дииодоктан и другие, увеличивает эффективность преобразования энергии до 10% и выше [84-87].

В настоящее время механизм влияния высококипящих добавок на процессы формирования фотоактивных слоев мало изучен. В то же время использование высококипящих добавок является частью универсальной стратегии получения высокоэффективных органических солнечных батарей.

Для выбора основного растворителя и добавок используются два правила [88]: (1) основной растворитель должен одинаково хорошо растворять все компоненты смеси, в то время как добавки должны иметь селективную растворимость для одного из компонентов (обычно для акцептора), и (2) добавки должны иметь более высокую температуру кипения, чем основной растворитель. К настоящему времени найдено много растворителей удовлетворяющих этим правилам [89,90]. Также установлено, что использование добавок облегчает интеграцию молекул фуллеренов в сопряженные полимерные матрицы за счет растворения формируемых агрегатов на поздней стадии образования фотоактивного слоя [85,86,91]. В целом, растворение активных материалов и добавок является общей процедурой для изготовления органических солнечных элементов, транзисторов и др. [92,93].

Учитывая способность фуллеренов к самосборке важно изучить их поведение в смесях с комбинированными растворителями и непосредственно с высококипящими добавками, поскольку именно они становятся основным растворителем (после испарения компоненты с низкой температурой кипения) определяющим поведение системы на финальных стадиях формирования фотоактивного слоя. Это позволит лучше понять фундаментальные принципы управления структурой фотоактивного слоя.

В последнее время большой интерес вызывают высококипящие добавки на основе октана, такие как 1,8-октандитиол (ОДТ), 1,8-дибромоктан (ДБО) и 1,8-дииодоктан (ДИО). В работах группы проф. Ш.-Х. Тунга были получены интересные результаты о структурообразовании в смесях $PC_{71}BM$ с вышеперечисленными растворителями на основе октана [94]. Все приводимые далее экспериментальные результаты взяты из работы [94] (следует отметить, что автор диссертации является соавтором этой публикации). На рис. 33 показаны данные мало- (SAXS) и широкоуглового рентгеновского рассеяния (WAXS) чистого $PC_{71}BM$ и смесей с высококипящими растворителями при молярном соотношении $PC_{71}BM$: растворитель равном 1:8. Как видно из рис. 33а, на профиле SAXS чистого $PC_{71}BM$ не наблюдается характерной дифракции, а на профиле WAXS видны только аморфные гало без отчетливых кристаллических дифракционных пиков, что указывает на аморфное состояние $PC_{71}BM$ после испарения хлорбензола. В случае смесей фуллеренов $PC_{71}BM$ с высококипящими растворителями на профилях SAXS и WAXS появляются четкие дифракционные пики. Основные пики на профилях SAXS для смесей с ДИО, ДБО и ОДТ находятся при q = 0.25, 0.26 и 0.33 $Å^{-1}$, что соответствует характерным масштабам 25.1, 24.2 и 19.0 Å. Это свидетельствует об образовании в смесях упорядоченных наноразмерных структур. Появление дополнительного пика в случае смесей с ДИО при q = 0.125 $Å^{-1}$ (50.2 Å) означает, что ДИО индуцирует образование упорядоченных структур с большим пространственным масштабом. Из рис. 33б видно, что на профилях WAXS имеются множественные резкие пики, свидетельствующие

об упаковке молекул $PC_{71}BM$ в упорядоченные структуры в присутствии высококипящих растворителей. При этом образующиеся структуры отличаются от тех что формируются в чистом $PC_{71}BM$, подвергнутому термическому отжигу при 140 °C (рис. 33б). Об этом свидетельствуют различия наблюдаемых дифракционных пиков, что указывает на возможное формирование сокристаллов молекулами растворителей и $PC_{71}BM$. Показательным является пик при 1.39 $Å^{-1}$ (4.52 Å), который появляется только в смесях с высококипящими растворителями. Следует обратить внимание на то, что все дифракционные картины для экспериментальных образцов при различных молярных соотношениях (1:0.5 - 1:20) имеют высокую степень сходства (рис. 34).

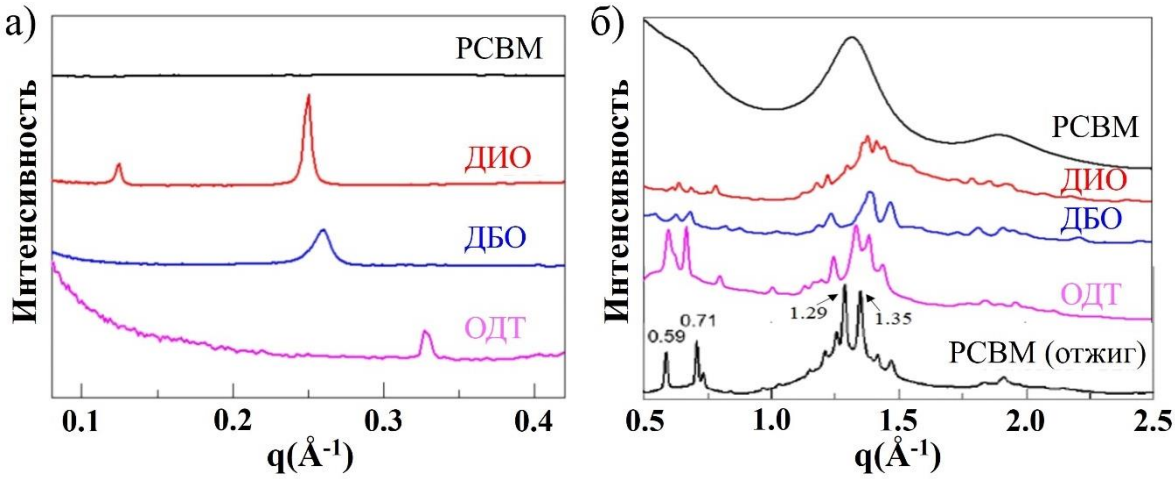

Рис. 33. Зависимости интенсивности рассеянного излучения от волнового вектора, полученные в ходе экспериментов а) SAXS и б) WAXS для образцов чистого $PC_{71}BM$, смесей с ДИО, ДБО и ОДТ после отливки из растворов и образца чистого $PC_{71}BM$ после отжига при 140 °C в течение 10 мин [94].

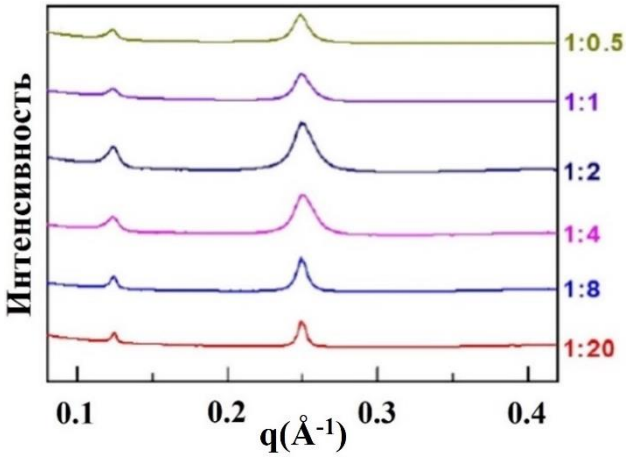

Рис. 34. Данные малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов $PC_{71}BM$, смешанного с ДИО при различных молярных соотношениях [94].

Размер кристаллитов можно оценить по формуле Шеррера, $d = 5.56/\Delta q$, где Δq - ширина на полувысоте дифракционного пика [95]. Значение Δq пика при q = 0.67 Å^{-1} в случае смесей с ОДТ составляет ~ 0.02 Å^{-1}, что дает $d \approx 278$ Å вдоль направления упаковки кристаллографических плоскостей, вызывающих формирование пика. Таким образом, данные SAXS и WAXS указывают на формирование молекулами фуллеренов упорядоченных структур в присутствии растворителей на основе октана.

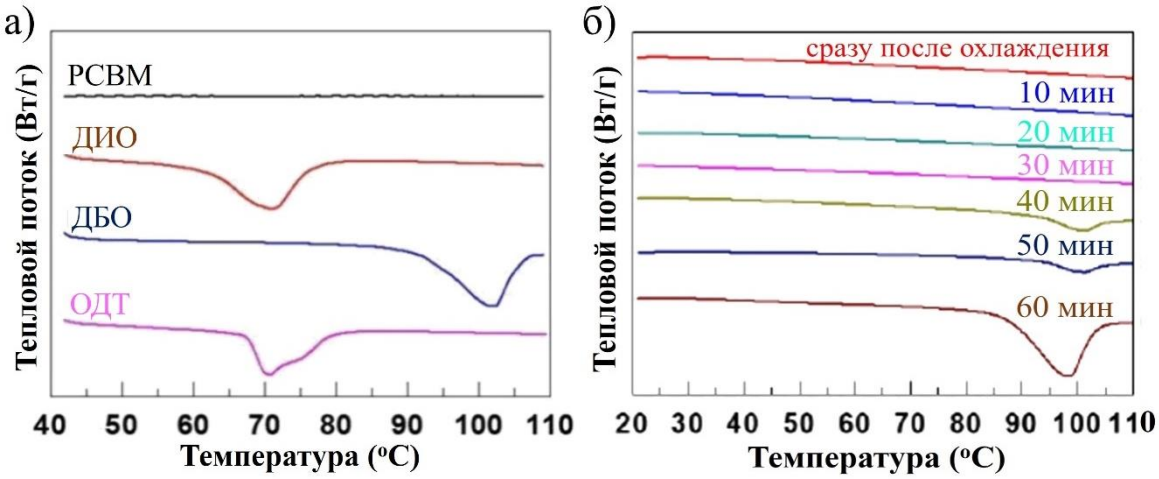

Рис. 35. Данные ДСК для: а) чистого $PC_{71}BM$ и его смесей с ДИО, ДБО и ОДТ после отливки из растворов, б) $PC_{71}BM$ в смеси с ДБО [94].

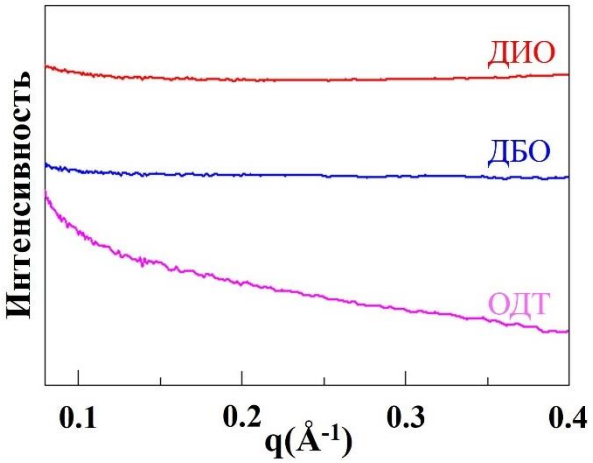

Рис. 36. Данные SAXS для смесей $PC_{71}BM$ с ДИО, ДБО и ОДТ сразу после нагрева до 110 °C [94].

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), измеренные при скорости нагрева 10 °C в минуту, для отлитых образцов показаны на рис. 35а. Для чистого $PC_{71}BM$ структурный переход происходит при температуре выше 110 °C, тогда как для смесей с ОДТ, ДИО и ДБО эндотермические пики наблюдаются при 70.6, 70.9 и 102.2 °C соответственно.

Следует отметить, что пики исчезают во время второго цикла нагрева образцов охлажденных до 110 °C (молекулы высококипящих растворителей остаются в образцах после этой обработки), см. рис. 35б. Также в результате повторного нагрева исчезают дифракционные пики на профилях SAXS (рис. 36). Однако, в результате охлаждения образца до комнатной температуры эндотермические пики появляются снова через 40 минут (рис. 35б).

Таким образом, эндотермические аномалии, выявленные с помощью ДСК, представляют собой переходы порядок-беспорядок наноразмерных структур $PC_{71}BM$, образование которых подтверждается данными SAXS (рис. 33б). При этом упорядоченные структуры $PC_{71}BM$ могут восстанавливаться с течением времени при охлаждении образцов до комнатной температуры. Подводя итог можно заключить, что структурное упорядочение, формируемое фуллеренами $PC_{71}BM$ в смесях с высококипящими добавками, является термодинамически стабильным. Необходимо отметить, что в случае аналогичных смесей с участием $PC_{61}BM$ структурообразования не происходит.

3.2. Модель и методика моделирования

Из представленных в предыдущем разделе данных экспериментальных исследований смесей высококипящих добавок с $PC_{71}BM$ следует, что фуллерены формируют пространственно-упорядоченные структуры. При этом в случае фуллеренов $PC_{61}BM$ подобная картина не наблюдается. Полученные результаты требуют объяснения. При этом возникают следующие вопросы: (1) какие именно структуры формируют фуллерены $PC_{71}BM$? (2) почему фуллерены $PC_{71}BM$ могут образовывать упорядоченные структуры, а $PC_{61}BM$ нет? и (3) каковы детали механизма самосборки фуллеренов $PC_{71}BM$?

Для ответа на эти вопросы было выполнено сравнительное компьютерное моделирование смесей 1,8-октандитиола с модифицированными фуллеренами двух типов ($PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$). Небольшое отличие выбранных модифицированных фуллеренов заключается

в их геометрических особенностях. Сфероид молекулы $PC_{61}BM$ обладает сферической, а $PC_{71}BM$ слегка сплюснутой эллипсоидальной формой. Это позволяет сделать предположение, что структурная анизотропия фуллеренов может отвечать за формирование агрегатов разных типов, что в случае $PC_{71}BM$ проявляется как образование упорядоченных упаковок. Таким образом, сравнительное моделирование смесей $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$ с ОДТ позволит не только установить механизм структурообразования в смесях фуллеренов, но и ответить на вопрос относительно взаимозаменяемости этих молекул при разработке полимерных фотоактивных слоев.

Исследование механизма структурной организации фуллеренов $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$ осуществлялось в рамках метода атомистической молекулярной динамики. Молекулярная структура компонентов образцов смесей представлена на рис. 37. Поскольку в используемых в настоящее время валентно-силовых полях нет подходящей параметризации силовых констант для соединений, содержащих тяжелые атомы галогенов (таких как бром и йод), в качестве растворителя был выбран ОДТ.

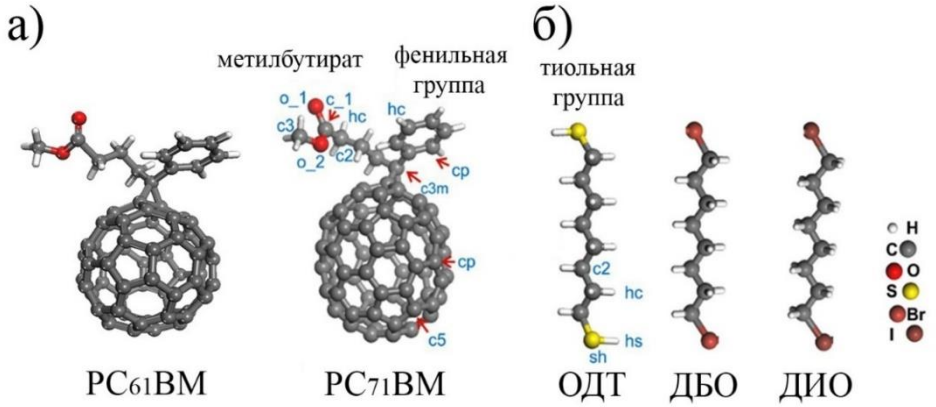

Рис. 37. Молекулярная структура (а) метиловых эфиров фенил-C_{61}-масляной кислоты ($PC_{61}BM$) и фенил-C_{71}-масляной кислоты ($PC_{71}BM$); б) растворителей с высокой температурой кипения, а именно 1,8-октандитиол (ОДТ), 1,8-дибромоктан (ДБО), 1,8-дииодоктан (ДИО). Рисунок содержит определения типов атомов силового поля PCFF (строчные буквы) и цветовое представление атомов (справа).

Моделирование выполнялось на базе программного пакета LAMMPS [54] и валентно-силового поля PCFF [50] с дополнительными параметрами, рекомендованными в работах [96-99].

Для создания исходных атомистических систем был задействован протокол моделирования, который использовался ранее [100]. Соотношение молекул $PC_{61}BM$: ОДТ и $PC_{71}BM$: ОДТ определялось как 1 : 8. Как и в случае ЦСР (раздел 2.2.1), построение систем проводилось последовательно в несколько этапов. На первом этапе были созданы относительно небольшие системы. Распределение и ориентация молекул в начальном состоянии генерировались случайным образом внутри кубической ячейки моделирования с периодическими граничными условиями и длиной ребра L = 5 нм. В ячейку помещались 32 молекулы фуллерена и 256 молекул 1,8-октандитиола. В начальном состоянии расстояние между центрами масс фуллеренов составляло не менее 20 Å. Заполнение пространства между фуллеренами и молекулами ОДТ выполнялось с соблюдением условия, что расстояние между ближайшими атомами этих молекул было не меньше 2 Å. После минимизации энергии конструируемых систем производилось их сжатие в условиях *NPT* ансамбля при T = 300 K и P = 10 атм до плотности ~ 1.2 г/см^3. Температура и давление контролировались термостатом Нозе-Гувера [10] и баростатом с константами релаксации 0.1 пс и 0.5 пс соответственно.

Дальнейшее моделирование производилось при постоянной температуре T = 300 K и объеме (*NVT* ансамбль). Для перенормировки скоростей атомов, как и в случае ЦСР использовался термостат Нозе-Гувера [10]. Интегрирование уравнений движения осуществлялось алгоритмом Верле с шагом 1 фс и радиусом обрезки короткодействующих сил 10 Å. Вычисление электростатического взаимодействия выполнялось по методу PPPM с точностью 10^{-6}. Суммарный заряд всех заряженных групп в модели равен нулю. Поскольку парциальные заряды учитывались явным образом, диэлектрическая проницаемость среды была задана равной 1. Эволюция образцов изучалась на протяжении 200 нс, для анализа состояния системы координаты всех атомов записывались в файлах траектории с интервалом 100 пс.

3.3. Результаты и их обсуждение

3.3.1. Параметры растворимости

Для того чтобы разобраться в механизме самосборки фуллеренов и иметь базовые представления о смешиваемости компонент системы, предварительно была выполнена оценка параметров растворимости Гильдебранда (δ) [25,101] согласно методике, описанной в [51,52,102]. Расчеты проводились с использованием атомистического молекулярно-динамического моделирования и метода Аскадского [103]. Выбор химических соединений для проведения оценок определялся в соответствии с основными структурными фрагментами исследуемой системы (см. рис. 37). Оценки были сделаны для следующих соединений и молекулярных фрагментов: C_8H_{18}, 1,8-октандитинол, меркаптогруппа, $PC_{61}BM$, $PC_{71}BM$, метилбутират, бензол, фуллерены C_{60} и C_{70}.

При использовании МД моделирования для оценок параметров растворимости Гильдебранда, кроме случая меркаптогрупп, производился расчет плотности энергии когезии $E_{coh}(N)$ [25]

$$\delta(N) = (E_{coh}(N)/V(N))^{1/2}, \tag{3.1}$$

где $V(N)$ - объем ячейки моделирования, N - количество молекул в моделируемой системе. Для повышения точности было создано несколько образцов систем, содержащих N = 4–105 молекул каждого типа. Результаты для $\delta(N)$ были экстраполированы на случай, когда $N \to \infty$. Следует отметить, что при построении систем использовались экспериментальные значения плотностей. В тех случаях когда экспериментальную плотность найти не удалось были использованы оценки плотности по методу Аскадского. Полученные результаты помещены в Таблицу 1.

Как видно из таблицы 1, для алкильной цепи, бензола, $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$ наблюдается приемлемое соответствие результатов МД с данными из литературных источников. Полученные результаты в рамках методов МД и Аскадского хорошо согласуются с литературными данными для C_8H_{18},

метилбутирата и бензола. В случае ОДТ (для которого не удалось найти экспериментальные значения параметра растворимости) метод Аскадского дает большее значение δ, чем метод молекулярной динамики. Параметры растворимости C_8H_{18} и ОДТ использовались для оценки параметра растворимости меркаптогрупп с использованием следующей комбинаторной зависимости [109]:

$$V_{S12} \cdot \delta_{S12}^2 = V_{S1} \cdot \delta_{S1}^2 + V_{S2} \cdot \delta_{S2}^2, \qquad (3.2)$$

где V_i и δ_i – молярный объем всей молекулы ($i = s_{12}$) или ее фрагмента ($i = s_1$ или s_2) и параметр растворимости соответствующих соединений. Например, если в качестве s_{12} выбрать ОДТ, то в качестве подсистем s_1 и s_2 можно выбрать алкильную цепь и меркаптогруппу. Полученное значение для меркаптогруппы 19.52 МПа$^{1/2}$ хорошо согласуется с теоретическим результатом из [105].

Оценки параметра растворимости метилового эфира 5-фенил-н-валериановой кислоты по формуле (3.1) и экспериментальные значения параметров растворимости бензола и бутилацетата дают значение 18.74 МПа$^{1/2}$, что хорошо согласуется с оценками, сделанными с помощью МД моделирования. В случае фуллеренов C_{60} и C_{70}, результаты МД расчетов также находятся в хорошем согласии с литературными данными в пределах ошибки вычислений. Величина ошибки определяется значительным разбросом значений $E_{coh}(N)$, рассчитанных для разных N. Это можно объяснить тем, что образцы строились с аморфной упаковкой фуллеренов.

Также формула (3.1) применялась для оценки параметров растворимости фуллеренов C_{60} и C_{70} в которой в качестве δ, использовались предсказания из МД моделирования для метилового эфира 5-фенил-н-валериановой кислоты и производных фуллерена $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$. Как видно из таблицы, в случае C_{60} результат 19.56 МПа$^{1/2}$ хорошо согласуется с литературными данными. В случае C_{70} получено значение 21.52 МПа$^{1/2}$, что несколько превышает значение δ из работ [78] и [108].

Результаты данного раздела могут служить косвенным подтверждением корректности выбранного валентно-силового поля, поскольку они правильно предсказывают энергию когезии компонент атомистической модели. Кроме этого, они полезны для объяснения механизма самосборки фуллеренов в ОДТ.

Таблица 1.

Параметры растворимости соединений и молекулярных фрагментов

Соединения и молекулярные фрагменты	ρ(г/см^3)	δ(Мпа$^{1/2}$)	ρ(г/см^3)	δ(Мпа$^{1/2}$)	δ(Мпа$^{1/2}$)
	Литературные данные		Метод Аскадского		Метод МД
C_8H_{18}	0.703	15.5 [25] 14.0 [104]	0.702	15.50	15.00 ± 0.20
1,8-октандитиол	0.970	-	0.887	18.20	15.60 ± 0.14
Меркаптогруппа	-	20.8 [105]	-	-	19.52 ± 0.20
Метилбутират	0.890	17.4 [25,104]	0.845	17.90	18.60 ± 0.11
метиловый эфир 5-фенил-н-валериановой кислоты	1.010	-	0.944	18.60	18.50 ± 1.57
Бензол	0.874	18.3 [104] 18.4 [106]	0.875	18.40	18.90 ± 0.18
$PC_{61}BM$	1.631	21.9 [105]	-	-	21.99 ± 0.23
$PC_{71}BM$	1.600	-	-	-	21.44 ± 0.51
C_{60}	1.650	18.6 [107]	-	-	17.38 ± 1.64
C_{70}	1.700	18.0 [78] 19.4 [108]	-	-	17.29 ± 2.04

3.3.2. Особенности структурной организации фуллеренов

Перейдем к обсуждению результатов МД моделирования. В процессе эволюции построенных образцов смесей (см. раздел 3.2) наблюдается постепенное формирование агрегатов из фуллеренов. При этом модельные образцы $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$ характеризуются различным структурным упорядочением. На рис. 38 продемонстрированы мгновенные снимки состояния образцов $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$. Как видно из рисунка, в случае $PC_{61}BM$ в ячейке моделирования наблюдается хорошо выраженное разделение фаз растворителя и фуллеренов (рис. 38а,б). Распределение молекул в образцах с $PC_{71}BM$ указывает на формирование трехмерных биконтинуальных сетчатых структур, образованных из фуллеренов, которые стабилизируются при достижении 90 нс (рис. 38в,г). Дальнейшее моделирование до 200 нс не показало значительных изменений в структурном упорядочении $PC_{71}BM$.

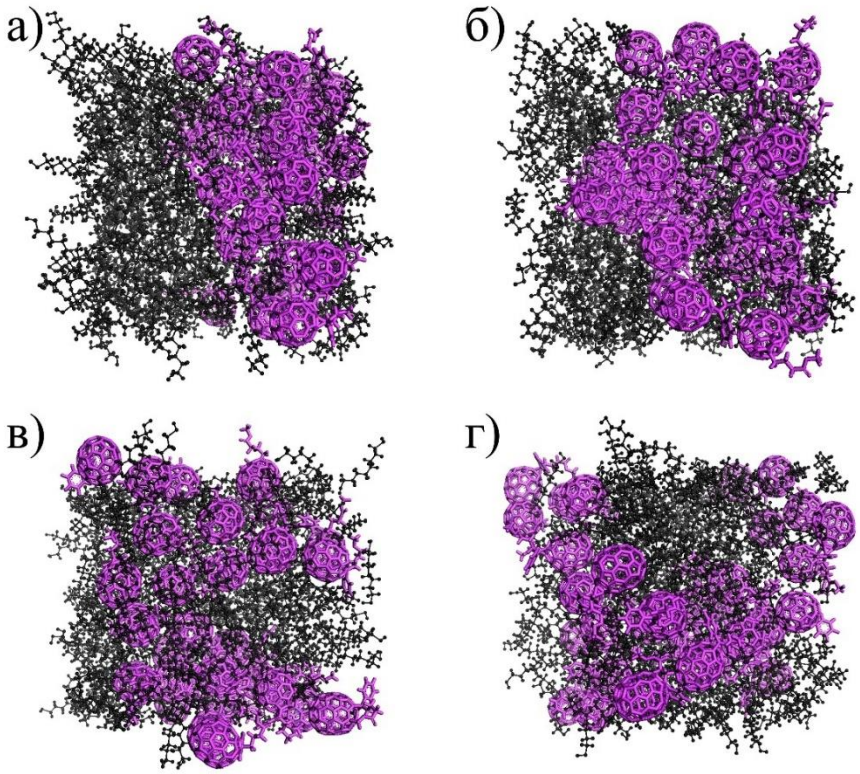

Рис. 38. Мгновенные снимки модельных образцов $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$ по завершению 200 нс: а, б – $PC_{61}BM$ /ОДТ; в, г – $PC_{71}BM$ /ОДТ.

Формирование трехмерных биконтинуальных сетчатых структур из фуллеренов $PC_{71}BM$ подтверждается парциальными структурными факторами

$S(q)$ (2.1), рассчитанными для всех атомов, кроме водорода (рис. 39а,в), и $S_{c5}(q)$ для всех атомов c5 в пятичленных циклах сфероида фуллерена (рис. 39б,г), что свидетельствует о появлении в системе устойчивых характерных масштабов. Положение максимумов на $S(q)$, полученных при МД моделировании в широкоугловой области q = 0.5–2.5 Å^{-1} (рис. 39а), согласуется с положением множественных дифракционных пиков на профилях WAXS (рис. 33б). Кроме того, на рис. 39а 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 показанного на рис. 33а. Это указывает на существование характерного масштаба длины для структурных неоднородностей в распределении фуллеренов и молекул ОДТ в объеме ячейки моделирования.

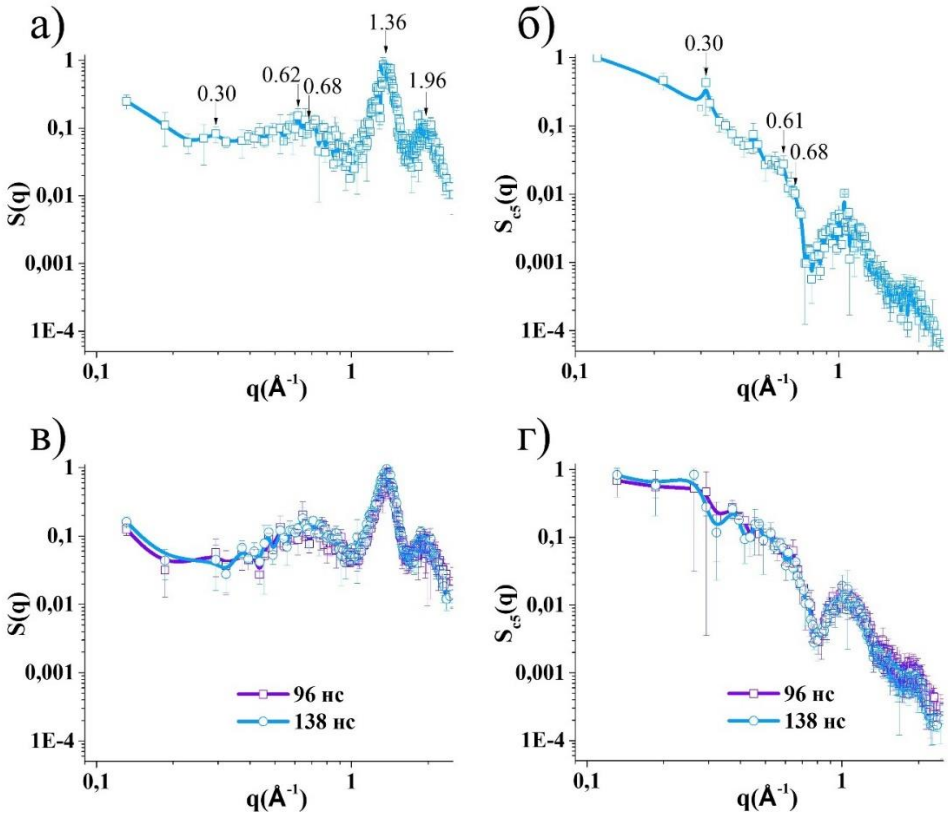

Рис. 39. Статические структурные факторы, рассчитанные на разных интервалах продуктивной МД траектории для смеси $PC_{71}BM$ / ОДТ: а, в) *S(q)* с учетом всех атомов, кроме водорода; б, г) $S_{c5}(q)$ для атомов c5 в сфероиде фуллерена. Амплитуда структурных факторов нормировалась на величину наибольшего рефлекса *S(q*)* и $S_{c5}(q^*)$ соответственно. Структурные факторы получены путем усреднения в течении 10 нс.

Для исследования структурной организации фуллеренов на бóльших пространственных масштабах было выполнено построение двух статистически независимых образцов с длиной ребра ячейки L = 10 нм, которые содержат 256 фуллеренов и 2048 молекул ОДТ. Процедура построения систем и их моделирования основывалась на методологии, описанной выше в разделе 3.2. Расчеты были выполнены только для систем с фуллеренами $PC_{71}BM$, поскольку в случае $PC_{61}BM$ 3D периодические структуры в ячейках малого масштаба не возникали. Визуализация распределения молекул фуллеренов в объеме ячейки моделирования (рис. 40), как и в случае образцов с L = 5 нм, указывает на формирование сетчатых структур.

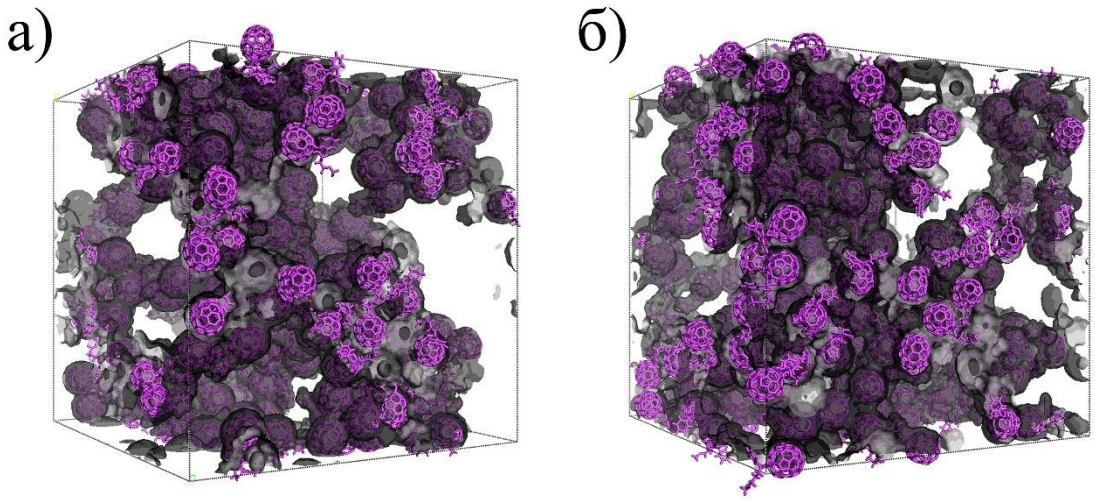

Рис. 40. Мгновенные снимки состояния образцов $PC_{71}BM$ с длиной ребра L = 10 нм по завершению 200 нс. Молекулы ОДТ удалены для лучшей визуализации.

Природу локального упорядочения фуллеренов можно охарактеризовать с помощью функции радиального распределения $g_{\alpha\beta}(r)$, рассчитанной для пар атомов αβ, принадлежащих разным молекулярным фрагментам. Были выбраны следующие типы атомов (см. рис. 37): c5 - атомы углерода, принадлежащие к пятичленным циклам сфероидов фуллеренов; cp - атомы углерода в составе шестичленных ароматических колец в сфероиде фуллерена и в фенильной группе; c_1 - атомы углерода в метилэфирной

группе; sh - атом серы в ОДТ; c2 - атомы углерода в алкильных фрагментах ОДТ и метилбутиратной группы.

На малых расстояниях (2.5 Å < r < 7.5 Å) функция $g_{c5c5}(r)$ (см. рис. 41а и рис. 37а, где показаны обозначения типов атомов) характеризует особенности структуры фуллеренов. На больших масштабах поведение $g_{\alpha\beta}(r)$ указывает на наличие дальних корреляций в распределении фуллеренов друг относительно друга. Об этом свидетельствуют максимумы на расстояниях ≈ 10 Å и ≈ 16 Å, а также слабо выраженный широкий максимум при ≈ 20 Å. Таким образом, основной мотив структурного фактора определяется упорядочением фуллеренов, индуцированным сильным дисперсионным взаимодействием C_{70}-C_{70} [78]. Следует отметить, что серия больших пиков при r < 7.5 Å относится к внутримолекулярным корреляциям, которые также проявляются в наличии серии резких максимумов при q ≈ 1–2 Å^{-1} на S_{c5}(q) (рис. 39б). Пики 7.5 и 8 Å на $g_{c5c5}(r)$ и $g_{c5cp}(r)$ приблизительно отражают характерные размеры сфероида фуллерена C_{70}. Профиль g_{c5c_1}(r) характеризует внутримолекулярные характерные расстояния между сфероидом фуллерена и атомами поверхностных функциональных групп. Характер корреляций между сфероидом фуллерена с полярной и неполярной частями ОДТ (см. g_{c5sh}(r) и g_{c5c2}(r) на рис. 41б) указывает на слабое взаимодействие фуллеренов с ОДТ. Такой же вывод можно сделать из вида функций $g_{cpsh}(r)$ и $g_{cpc2}(r)$ (рис. 41в). Функция g_{c_1sh}(r), которая характеризует корреляцию сложноэфирных и тиоловых групп, показывает высокое сродство этих групп друг к другу (рис. 41г). На это указывает хорошо выраженный максимум при r ≈ 5 Å. Заметим, что эти группы имеют близкие значения параметров растворимости (см. таблицу 1). Подобный максимум в $g_{c_1c2}(r)$ соответствует внутримолекулярным корреляциям. В целом эта функция указывает на слабое взаимодействие сложноэфирной группы с неполярной частью молекулы растворителя.

Перейдем к обсуждению механизма, определяющего структурообразование в системах $PC_{71}BM$/ОДТ. В случае $PC_{71}BM$ для

фуллеренового сфероида (F), фенильной (P) и сложноэфирной групп (E) были получены $\delta_F \approx 21$ МПа$^{1/2}$, $\delta_P \approx 18.9$ МПа$^{1/2}$ и $\delta_E \approx 18.7$ МПа$^{1/2}$ соответственно. В случае молекул ОДТ для меркаптогрупп (M) и алкильного фрагмента (A) получено $\delta_M \approx 19.5$ МПа$^{1/2}$ и $\delta_A \approx 15$ МПа$^{1/2}$. Поскольку параметры Флори-Хаггинса χ_{ij} [22] пропорциональны $(\delta_i - \delta_j)^2$ [25], по разности параметров растворимости можно судить о смешиваемости отдельных компонентов.

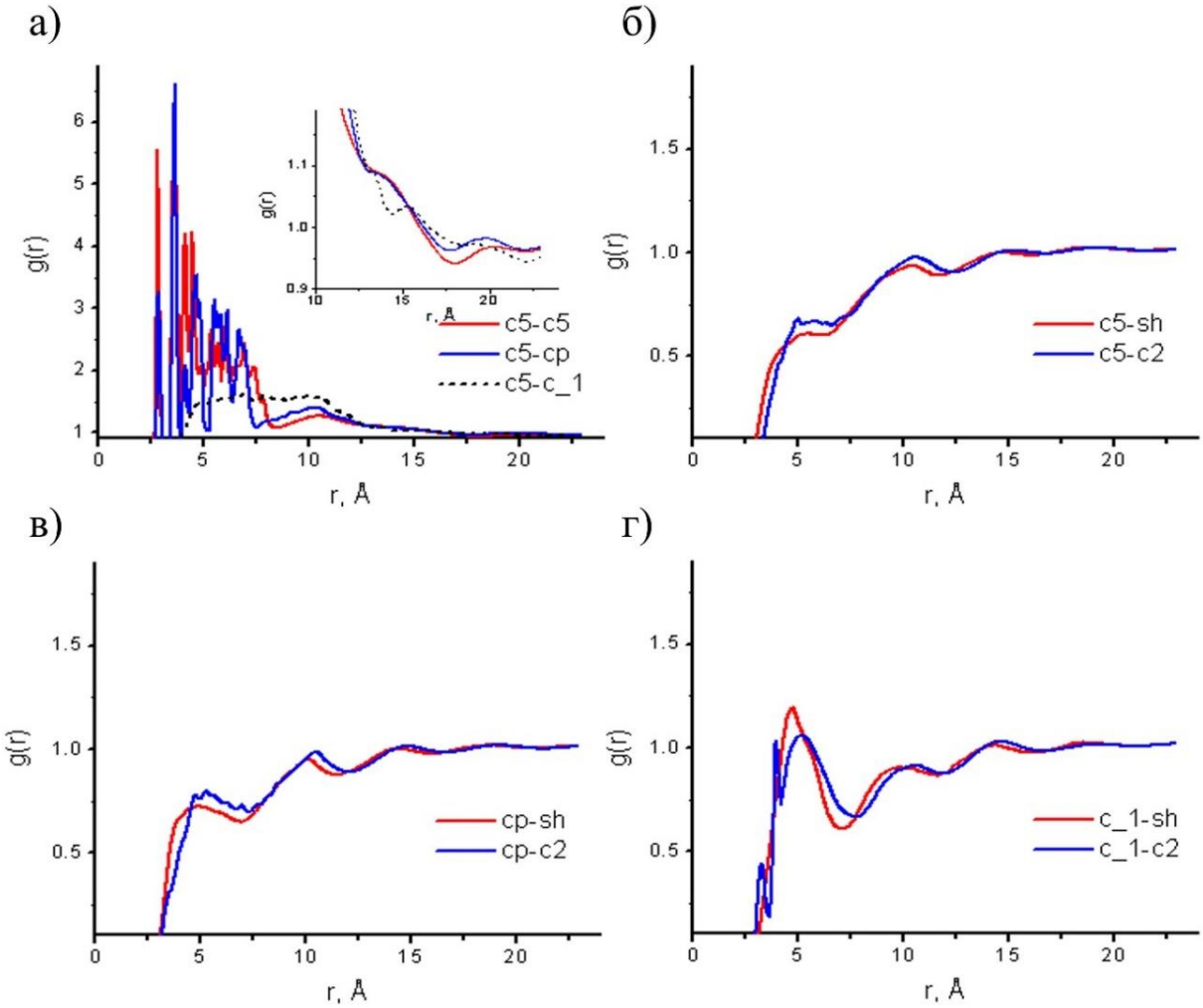

Рис. 41. Функции радиального распределения $g(r)$ для (а) корреляций фуллерен-фуллерен (атомы c5-c5, c5-cp, c5-c_1 различных частей фуллеренов, см. рис. 37), на вставке показан тот же график с большим расстоянием. (б) Корреляции фуллерен-ОДТ (атомы c5-sh, c5-c2 сфероида фуллерена и различные фрагменты молекул ОДТ). (в) Корреляции фенил-ОДТ (cp-sh, cp-c2 атомы фенильного кольца и различные фрагменты молекул ОДТ). (г) Сложноэфирная группа-ОДТ (атомы c_1-sh, c_1-c2 сложноэфирной группы и различные фрагменты молекул ОДТ).

Полученные результаты (см. таблицу 1) свидетельствуют о том, что $PC_{71}BM$ можно рассматривать как амфифильное соединение. Ее большая

часть образована гидрофобным сфероидом из атомов углерода, в то же время наличие гидрофильной сложноэфирной группы делает молекулу полярной. Наличие слабополярной меркаптогруппы и неполярной алкильной цепи в молекуле ОДТ (δ_E = 18.7 МПа$^{1/2}$, δ_A = 15 МПа$^{1/2}$) также придает молекулам добавки амфифильные свойства.

Хорошо известно, что амфифильные молекулы в зависимости от их химического строения в полярных растворителях могут формировать большое разнообразие типов упорядочений [110,111]. Морфология агрегатов может быть объяснена исходя из геометрических соображений [111]. Таким образом, объяснение процессов, происходящих в исследуемой системе, можно сформулировать следующим образом. $PC_{71}BM$, молекулярный объем которых в три раза больше чем у ОДТ, вносят сильное возмущение в локальную структуру растворителя, что дестабилизирует систему, поскольку алкильная цепь и меркаптогруппы имеют разную полярность. Поскольку взаимодействие C_{70} с алкильной субцепью ОДТ не может компенсировать эту дестабилизацию (о чем свидетельствует плохая растворимость $PC_{71}BM$ в алканах [78,106], радиальные функции распределения на рис. 41б,в,г, и разность параметров растворимости $\delta_F - \delta_A$, $\delta_P - \delta_A$, $\delta_E - \delta_A$), взаимодействие сфероидов C_{70}-C_{70} становится предпочтительным по отношению к взаимодействию сфероидов с растворителем (см. рис. 41а). Это заставляет молекулы $PC_{71}BM$ образовывать агрегаты за счет слипания их сфероидов, см рис. 43. При этом форма агрегата определяется геометрией амфифила, которую обычно описывают параметром упаковки $p = V/(l \cdot S)$, где V — объем гидрофобной части молекулы, l — длина молекулы, S — среднее поперечное сечение поверхности головной группы [111,112]. Его грубая оценка дает p ~ 0.5 ($PC_{71}BM$ можно трактовать как эллипсоид), что связано с условием образования стержней или везикул, в которых гидрофобные сфероиды должны образовывать слои, а полярные группы располагаться на поверхности агрегатов. Однако, особенности строения молекул ОДТ (см. рис. 37б) и особенности их взаимодействия с полярной и неполярной частями $PC_{71}BM$ могут подавлять формирование

таких морфологий. Действительно, в то время как концевые меркаптогруппы имеют высокое сродство к сложноэфирной группе (см. $g_{c_1\text{-}sh}(r)$ на рис. 41г), алкильные цепи (несмотря на заметную разницу между δ_F и δ_A) демонстрируют слабое взаимодействие с фуллереновым сфероидом, о чем свидетельствует наличие ближнего порядка в распределении атомов c2 относительно атомов c5 на расстояниях r > 10 Å (см. $g_{c5\text{-}c2}(r)$ на рис. 41б). Наличие на поверхности фуллереновых сфероидов алкильных цепочек (являющихся частью молекул ОДТ) может ослаблять их взаимодействие и создавать условия для преимущественного образования небольших кластеров из $PC_{71}BM$, которые могут объединяться в разветвленные агрегаты (см. рис. 42). Следует отметить, что такое поведение сильно отличается от поведения $PC_{61}BM$ в воде, где эти молекулы образуют относительно большие сферические агрегаты [98].

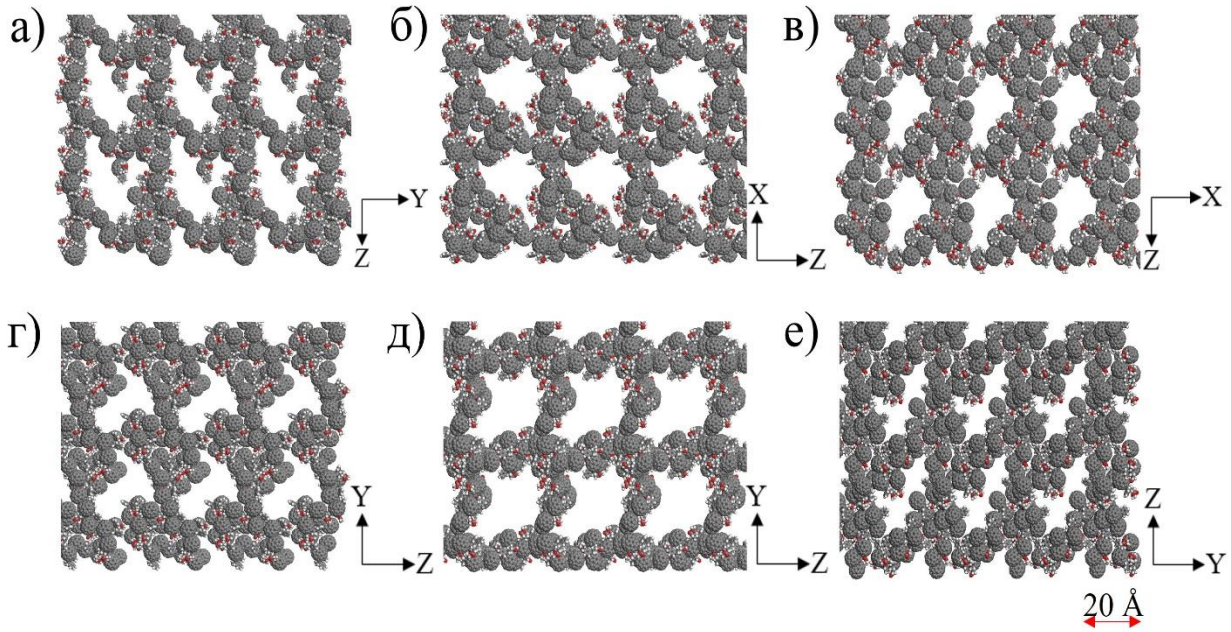

Рис. 42. Примеры мгновенных снимков супрамолекулярных агрегатов, сформированных из шести независимых начальных состояний ($PC_{71}BM$), полученных по достижении 120 нс продуктивного счета. Периодический характер системы продемонстрирован за счет репликации ячейки моделирования вдоль главных направлений. Окраска атомов такая же, как на рис. 37. Молекулы ОДТ не показаны для упрощения визуализации.

Визуализация локальной структуры образовавшихся агрегатов (рис. 43а) показывает, что они состоят из димеров $PC_{71}BM$. В свою очередь, димеры

объединяются в кластеры, состоящие из четырех молекул $PC_{71}BM$ (тоже в основном за счет взаимодействия между фуллереновыми сфероидами), при этом их функциональные группы могут как связываться своими фенильными кольцами с соседними фуллеренами, так и быть вывернутыми наружу. Характерные масштабы таких агрегатов составляют ≈ 10–13 Å. Дальнейшая агрегация характеризуется появлением периодической структуры масштаба ≈ 20 Å.

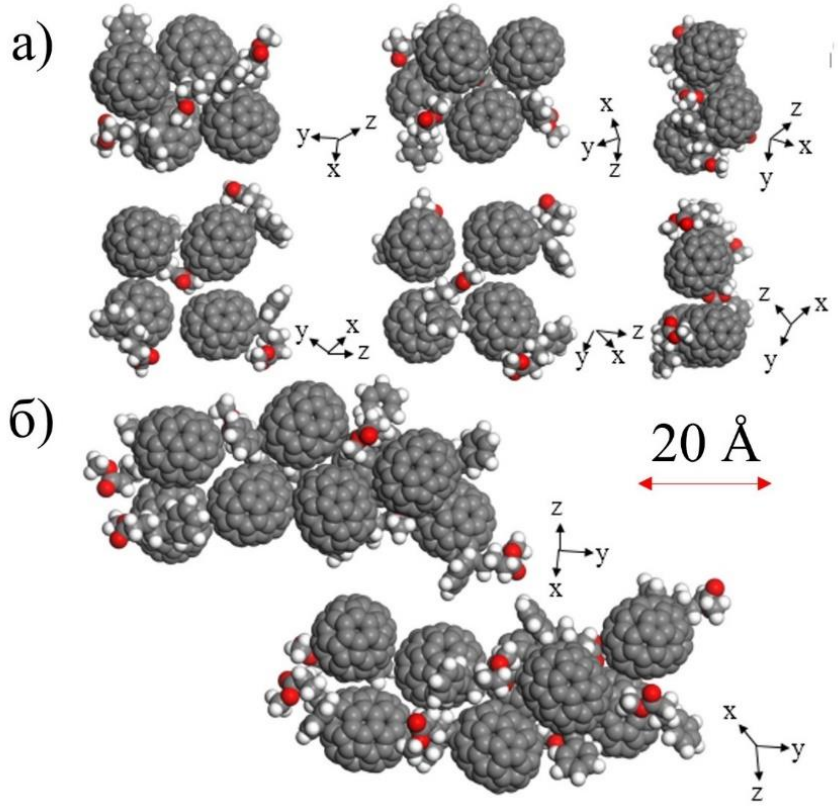

Рис. 43. Выделенные фрагменты сетчатой структуры, показанной на рис. 40, представлены в разных ракурсах. а) фрагмент, образованный из четырех фуллеренов (два димера), б) нитевидный фрагмент, образованный из восьми фуллеренов.

Анализ статических структурных факторов, функций радиального распределения для различных типов атомов и параметров растворимости позволяет сделать вывод, что самоорганизация фуллеренов в смеси $PC_{71}BM$ / ОДТ определяется амфифильной природой компонент, а именно особенностями молекулярных взаимодействий между молекулами фуллерена, модификатора поверхности и ОДТ, а также их геометрическими особенностями. Первый фактор отвечает за образование агрегатов

фуллеренов, а второй фактор приводит к формированию трехмерных биконтинуальных сетчатых структур в случае $PC_{71}BM$ и делает это невозможным в случае $PC_{61}BM$. При этом наличие сильного взаимодействия между сложноэфирной и тиоловой группами не позволяет этим структурам разрушаться. Необходимо отметить, что механизм формирования сетчатых структур из фуллеренов в высококипящих растворителях выявлен впервые.

В целом полученные результаты позволяют по-новому взглянуть на роль высококипящих добавок в процессе формирования структуры фотоактивного слоя, поскольку именно они остаются в составе смеси фуллеренов с сопряженными полимерами на конечном этапе формирования слоя после испарения основного растворителя.

3.4. Заключение

Таким образом, на основе выполненных расчетов впервые удалось установить факт молекулярной самосборки молекул модифицированного фуллерена метилового эфира фенил-C_{71}-масляной кислоты в смесях с высококипящим растворителем 1,8-октандитиолом. Выполненные расчеты позволяют проинтерпретировать наблюдаемую экспериментальную картину, полученную с использованием рентгеноструктурных и калориметрических методов, как в случае 1,8-октандитиола, так и при использовании других растворителей на основе октана, таких как 1,8-дибромоктан и 1,8-дииодоктан.

Молекулярно-динамическое моделирование смеси $PC_{71}BM$/ОДТ при фиксированной массовой доле растворителя показывает, что наблюдаемые в эксперименте структуры образуются в результате агрегации молекул $PC_{71}BM$ в структуру по типу губчатой сетки. Возникающие характерные масштабы составляют от 4–5 Å для расстояний между молекулами фуллеренов и порядка 20 Å для размера ячеек сетчатой структуры. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Анализ структуры агрегатов свидетельствует, что они возникают благодаря амфифильной природе метилового эфира фенил-C_{71}-масляной кислоты и 1,8-октандитиола.

Можно заключить, что высококипящие добавки на основе октана могут способствовать образованию трехмерных периодических агрегатов $PC_{71}BM$. Такие структуры являются оптимальными в качестве непрерывных транспортных путей для электронов, что обеспечивает их движение внутри фотоактивного слоя полимерных солнечных батарей и вносит вклад в увеличение КПД генерации фототока. Этот результат имеет важное значение для понимания влияния добавок на эволюцию смесей сопряженных полимеров и производных фуллеренов, что является ключевым фактором при разработке новых высокоэффективных органических фотоэлектрических устройств.

Полученные результаты позволяют сформулировать следующее положение, выносимое на защиту: *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.*

Глава 4. Мезомасштабное моделирование механического отклика нанокомпозита на основе эпоксидной смолы

4.1. Введение и обзор литературных данных

Создание биоразлагаемых и перерабатываемых полимерных материалов (БППМ) является актуальной задачей из-за остро стоящей проблемы утилизации полимерных отходов и растущего их воздействия на окружающую среду [113]. Хотя по своим эксплуатационным характеристикам БППМ во многом сравнимы с традиционными полимерами, такие свойства, как недостаточная механическая прочность, низкая температура термического разрушения и др., ограничивают области их практического применения. В настоящее время для улучшения свойств полимеров широко используется подход, основанный на введении в них различных неорганических наполнителей в виде наночастиц (НЧ) [114–119]. Использование для этих целей природных алюмосиликатов (полевые шпаты, глинистые минералы и др.) сохраняет биологическую инертность биоразлагаемых материалов. Даже небольшое количество НЧ глины (1–5 об.%) может значительно улучшить механические свойства полимеров [120–131], повысить температурную стабильность [132-134], снизить газопроницаемость [135,136] и воспламеняемость [137], а в некоторых случаях может даже увеличить скорость разложения биоразлагаемых полимеров [138,139].

Хотя регулирующая роль наночастиц хорошо известна, построение компьютерных моделей, способных прогнозировать свойства наноматериалов с учетом геометрических размеров НЧ, их формы и наличия поверхностного модификатора, представляет собой трудную задачу по нескольким причинам. Во-первых, учитывая, что нанопластины алюмосиликатов имеют размеры 1–5 нм в толщину и 25–500 нм в диаметре [116,122,140], проведение расчетов в рамках полноатомных моделей с использованием реальных размеров НЧ требует построения систем, содержащих порядка миллиарда атомов. Во-вторых, полный учет таких размеров в полной мере возможен только в рамках

метода конечных элементов. Однако, при таком рассмотрении теряется информация об особенностях структурной организации полимерной матрицы. В этом случае использование мезомасштабного моделирования может служить хорошим компромиссом.

В настоящее время моделирование слоистых силикатов реализовано в рамках полноатомных методов (МД и МК) только для относительно небольших систем [13,141,142–147]. Композиты, содержащие слоистые силикаты, неоднократно изучались в рамках метода диссипативной динамики частиц [148–154] с целью выявления особенностей пространственного упорядочения наполнителя [148], в том числе с учетом химической реакции сшивания полимерной матрицы [149]. При изучении нанокомпозитов метод ДДЧ чаще всего используется в многомасштабном моделировании [150–154] для построения профилей плотности полимера относительно поверхности наночастиц глины, что в некоторых исследованиях необходимо для параметризации континуальных методов.

В то же время стоит отметить ряд проблем и ограничений мезомасштабного моделирования. При построении крупнозернистых моделей важно учитывать какое физическое свойство необходимо исследовать. Например, во многих инженерных приложениях важно уметь предсказать зависимости “напряжение-деформация” и рассчитывать модули упругости, которые описывают свойства исследуемого материала на макроскопических масштабах, но с помощью относительно небольших объемов модельных систем, позволяющих реализовать расчеты за разумное время. В этом случае построение модели будет заключаться в нахождении масштабного уровня с меньшими линейными размерами, чтобы модель могла максимально точно предсказывать поведение гетерогенной системы. Чтобы выбрать оптимальный размер ячейки моделирования необходимо также учитывать какие граничные условия используются, поскольку последние могут повлиять на полученные результаты [12]. Было показано, что периодические или смешанные граничные условия обеспечивают более реалистичный прогноз поведения

исследуемого объекта [155,156]. Во многих случаях в качестве минимального размера ячейки моделирования для материала с регулярной структурой берется минимальный возможный размер повторяемой структуры. Для моделирования аморфных веществ и материалов минимальный размер ячейки моделирования — это размер, который позволяет воспроизвести репрезентативную структуру материала. Однако, в целом нет единого мнения или окончательных рекомендаций по минимальному размеру ячейки, которая обеспечит приемлемую точность. Обычно, чем больше размер ячейки, тем выше точность расчетов [12]. Поэтому в случае аморфных материалов сходимость по этому параметру необходимо проверять отдельно. Это наиболее сложно для сетчатых полимеров из-за необходимости проверки сохранения основных топологических инвариантов полимерной сетки [2,157].

4.2. Модель и методика моделирования

Для выявления причин ответственных за улучшение механических свойств нанокомпозитов была разработана крупнозернистая модель на основе метода диссипативной динамики частиц [14-18]. По сути, представленная модель является развитием расчетной схемы [2] с дополнительным предположением, что поверхность НЧ покрыта модификатором, способным вступать в реакцию сшивания с полимерной матрицей (то есть с якорным агентом). При этом в моделировании используются НЧ с различным соотношением диаметра и высоты (пропорциями) для изучения влияния формы.

В качестве реального прототипа полимерной матрицы выбран сетчатый полимер, получаемый на основе эпоксидной смолы диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) и трикарбоновой жирной кислоты (ТЖК). Следует отметить, что этот полимер относится к новому типу высокомолекулярных соединений, называемых витримерами, впервые исследованных группой проф. Лейблера [158]. Витримеры содержат динамические связи, которые при определенных условиях могут перестраиваться. Благодаря этому, изделия на

их основе могут быть размягчены при нагревании, чтобы принять новую форму, которую можно зафиксировать при охлаждении.

Для моделирования реакции отверждения эпоксидной смолы в рамках метода ДДЧ использовалась концепция мезомасштабной химии [2,157,159]. В модель вводились составные ДДЧ-частицы, состоящие из обычных ДДЧ-частиц и линкеров [2,157]. Линкеры отождествляются с атомами, участвующими в химических реакциях. Тем самым, линкеры могут формировать новые ковалентные связи и участвуют только во взаимодействиях, описывающих деформации ковалентных связей и углов между ними. Если молекулярный фрагмент не содержит реакционноспособных групп, линкеры к нему не присоединяются. Реакционная способность каждого линкера определяется реакционной способностью соответствующих атомистических групп, которые в модели регулируются вероятностью ω_{ij}. Индексы i и j соответствуют используемым типам ДДЧ-частиц, к которым прикреплены линкеры. Более того, каждый линкер имеет метку валентности 0 или 1, что “запрещает” или “разрешает” ему вступать в химическую реакцию.

Использование составных ДДЧ-частиц имеет существенное преимущество. Такое представление позволяет наиболее точно выполнить процедуру обратного отображения (возврат к атомистической модели). Кроме того, связи и углы между ДДЧ-частицами и линкерами контролируют эквивалентность крупнозернистых и атомистических структур. Потенциал Гука с константой жесткости $K^{(bond)} = 200$ описывает деформацию всех связей в составных ДДЧ-частицах. Эта и другие величины указаны в безразмерных единицах ДДЧ. Для управления относительным положением линкеров в модели мономера также используются гармонические потенциалы для описания деформации углов с константой жесткости $K^{(angle)} = 2$. Равновесное значение каждого угла определяется взаимным расположением реакционных групп относительно центров масс исходных структур.

Разработанная модель нанокомпозита включает в себя три типа подсистем, сопоставляемых соответственно сомономерам ДГЭБА, ТЖК и структурным субъединицам НЧ глины. Мономеры ДГЭБА и ТЖК были представлены в виде одной ДДЧ-частицы (типов C и O, см. рис. 44) с четырьмя и тремя линкерами соответственно (обозначенными на рис. 44 как частицы типа H). Символы химических элементов используются как типы конкретных бидов исключительно для удобства визуализации. Использование такого упрощенного представления продиктовано компромиссом сравнения радиусов инерции компонентов модели и сохранении реакционной степени свободы мономеров, что позволяет управлять топологией полимерной сетки. Средний размер сомономеров определяет единицу масштаба $\sigma \approx 20$ Å.

Выбор представления сомономеров матрицы диктует способ построения наночастиц. Модель наночастицы глины была построена как набор связанных ДДЧ-частиц (см. рис. 44в), что позволяет рассматривать НЧ как объекты заданной формы. Благодаря этому они могут влиять на локальную структуру полимерной матрицы и участвовать в передаче механической нагрузки через ячейку моделирования. Исходя из представлений о том, что частицы глины имеют пластинчатую морфологию [116,122,143], для модельных НЧ выбрана дискообразная форма с диаметром 7.04σ (11 частиц) и толщиной 1.92σ (3 частицы), которая вырезалась из массива частиц типа F, упорядоченных на кубической решетке с длиной ребра 0.64σ. Это условие позволяет достичь плотности упаковки частиц типа F, равной $3\sigma^{-3}$, что предотвращает проникновение полимера внутрь НЧ наполнителя. Кроме связей, образующих грани кубической решетки, для предания модели НЧ дополнительной жесткости были введены диагональные связи между образующими их частицами (равновесная длина 0.905σ) каждой грани решетки. К каждой ДДЧ-частице на поверхности НЧ присоединено по одному линкеру, моделирующему поверхностный модификатор, см. рис. 44в. Это предполагает, что между НЧ и мономерами эпоксидной смолы (биды типа C) могут формироваться химические сшивки. 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 – количество линкеров на поверхности НЧ, n – число прореагировавших мономеров).

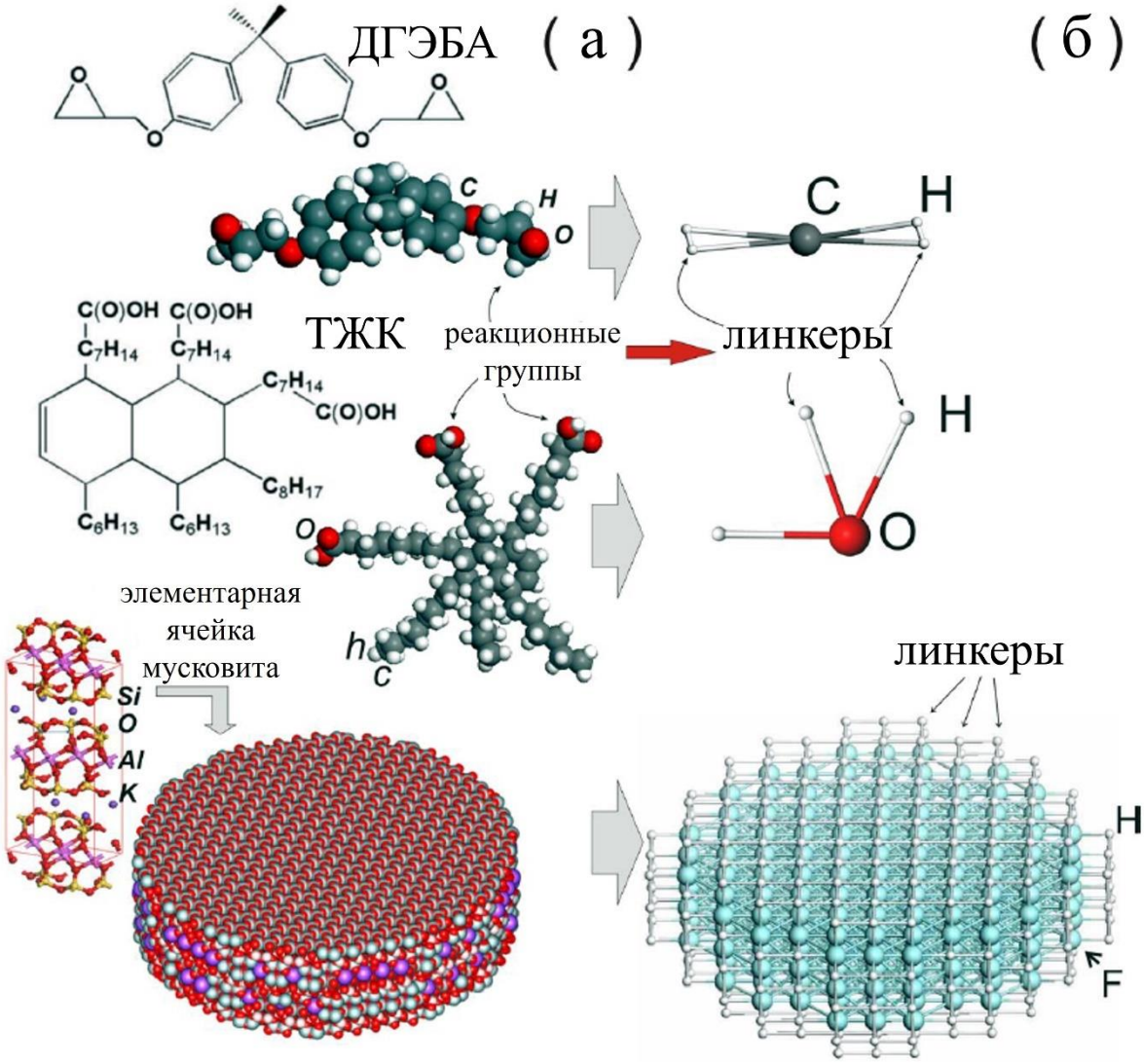

Рис. 44. (а) Химические структуры и атомистическое модельное представление мономера эпоксидной смолы: диглицидиловый эфир бисфенола А (ДГЭБА), отвердителя: трикарбоновой жирной кислоты (ТЖК) и мусковита (H, C, O, Si, K и Al названия химических элементов). (б) Соответствующие крупнозернистые модельные представления. Буквами C, O и F обозначены соответствующие этим подсистемам ДДЧ-частицы. Буквой H обозначены линкеры. Линкеры сопоставляются атомам, которые в исходных химических структурах принимают участие в химических реакциях.

Чтобы проверить влияние формы наночастиц на механические свойства, дополнительно были сконструированы наночастицы в виде “цилиндра” и

“стержня” (рис. 45а), также покрытые линкерами. Таким образом, было построено три типа НЧ: в форме диска (тип *i*), цилиндра (*ii*) и стержня (*iii*). 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. Тем не менее наночастицы минерала, такого как галлуазит [160], представляют собой нанотрубки, образованные слоем свернутого силиката. Таким образом, условно можно отождествить первый и третий типы с НЧ глины различной формы. Наночастицы второго типа, с наибольшим значением V/S (наименьшей площадью поверхности), рассматривались в качестве эталонных.

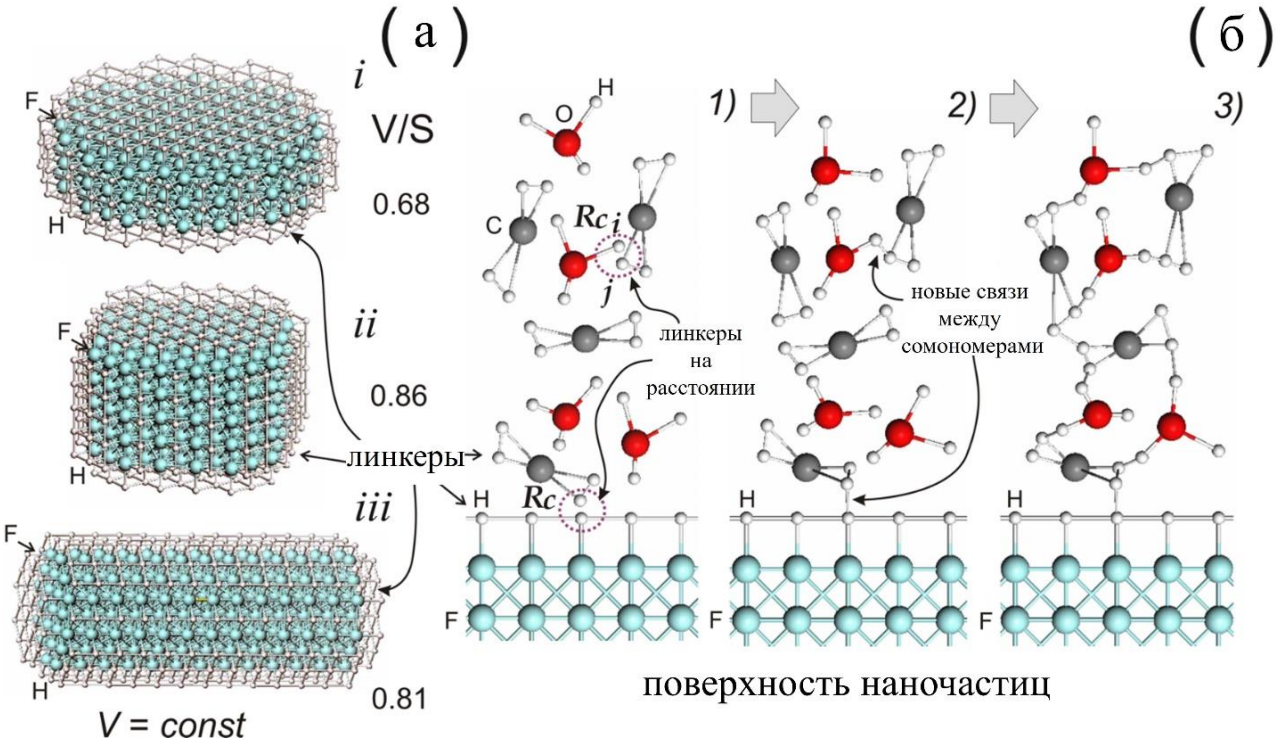

Рис. 45. (а) Сконструированные наночастицы трех типов с разным соотношением сторон. (б) Реакция отверждения: (1) два линкера на расстоянии < R_c, (2) образование новых связей между ДГЭБА-ТЖК и ДГЭБА-НЧ, (3) фрагмент полимерной сетки, образующийся в ходе химических реакций. Буквы C, O и F обозначают ДДЧ-частицы и линкеры H.

Остановимся на особенностях моделирования реакции сшивания ДГЭБА с мономерами ТЖК и ДГЭБА с НЧ. Если два линкера, которым

“разрешено” реагировать, приближаются друг к другу на расстояние, меньшее, чем радиус обрезки R_c = 1σ (см. рис. 45б), то генерируется случайное число. Если число меньше ω_{ij}, эти линкеры соединяет новая связь, и их валентность устанавливается равной нулю. Как и в [2], используются вероятности ω_{CC} = 0.001 и ω_{CO} = 0.0025. Для реакции сшивания ДГЭБА с НЧ выбрано ω_{CF} = 0.001. Остальные значения ω_{ii} равны нулю. Следует отметить, что в контексте данной модели реакция ассоциативного обмена межмономерными связями (присущую витримерам) не рассматривалась.

Для определения смешиваемости подсистем в модели также заданы параметры максимального отталкивания α_{ij} (см. соотношение 1.15). Эти параметры связаны с силами межмолекулярного взаимодействия и выражаются через параметры Флори-Хаггинса χ_{ij} [22,23]. В работе [2] была сделана следующая оценка для χ_{OC} = 0.11 (ДГЭБА/ТЖК). Также в этой публикации была сделана оценка смешиваемости ДГЭБА, ТЖК и кремнезема SiO_2. Для пар ДГЭБА-SiO_2 и ТЖК-SiO_2 было получено значение χ = 1.4. Поскольку поверхность НЧ глины часто представляет собой слой диоксида кремния, для немодифицированных НЧ были выбраны следующие значения максимального отталкивания $a_{\text{ДГЭБА-SiO2}} = a_{\text{ТЖК-SiO2}}$ = 30. Это означает плохую совместимость таких НЧ с матрицей, что может приводить к образованию агрегатов. Поэтому для улучшения совместимости НЧ с матрицей необходима модификация их поверхности. Для параметризации модифицированных НЧ в данной модели используются результаты работы [161]. В ней была выполнена оценка смешиваемости эпоксидных мономеров 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилата с НЧ диоксида кремния, модифицированными ангидридом 3-(триэтоксисилил)пропил-янтарной кислоты. Было получено отрицательное значение параметра χ, что указывает на хорошую смешиваемость модифицированных НЧ с эпоксидной смолой. На основе этих оценок были выбраны следующие значения a_{CO} = 25.4 и $a_{CF} = a_{OF}$ = 25, определяющие амплитуду максимального отталкивания между ДДЧ-частицами C, O и F.

Построенные образцы ненаполненного полимера и нанокомпозитов содержали 16 НЧ глины, случайно распределенных в объеме кубической ячейки с длиной ребра L = 17σ, что с учетом величины единицы масштаба соответствует эквивалентной атомистической модели размера ≈ 340 Å. Количество мономеров полимерной матрицы составляло $3\rho^{-3}$, что соответствует плотности системы в моделях ДДЧ [15,17]. Соотношение объемных долей мономеров ДГЭБА : ТЖК задавалось как 5/7 : 2/7 для получения полимерной сетки с максимальной степенью сшитости. Построение и уравновешивание систем были выполнены с использованием реакционной версии ДДЧ, адаптированной к целям данного исследования [68]. Интегрирование системы уравнений движения осуществлялось с использованием модифицированного алгоритма Верле с шагом 0.002τ (один ДДЧ шаг).

Для построения модельных образцов был использован следующий протокол, состоящий из трех основных этапов.

На первом этапе выполнялось начальное уравновешивание систем в течение $2 \cdot 10^5$ ДДЧ шагов, сначала в условиях *NVT*, а затем в условиях *NPT* ансамбля. В результате температура и давление в системе достигли равновесного значения, а все мономеры матрицы были вытеснены из объема НЧ. Распределение НЧ отслеживалось с помощью визуального контроля и расчета функции радиального распределения $g(r)$ их центров масс. Как видно из рис. 46, наночастицы равномерно заполняют объем ячейки моделирования. Образование крупных агрегатов не наблюдалось, хотя отдельные мгновенные снимки свидетельствуют о достаточно близком контакте отдельных НЧ друг с другом.

Для выявления ориентационного упорядочения рассчитывался параметр ориентационного порядка осей цилиндров, используя значение второго полинома Лежандра O_p = (3cos θ − 1) / 2, где θ - угол между осями цилиндров. Результаты показаны на рис. 47. В целом все полученные значения O_p близки к нулю.

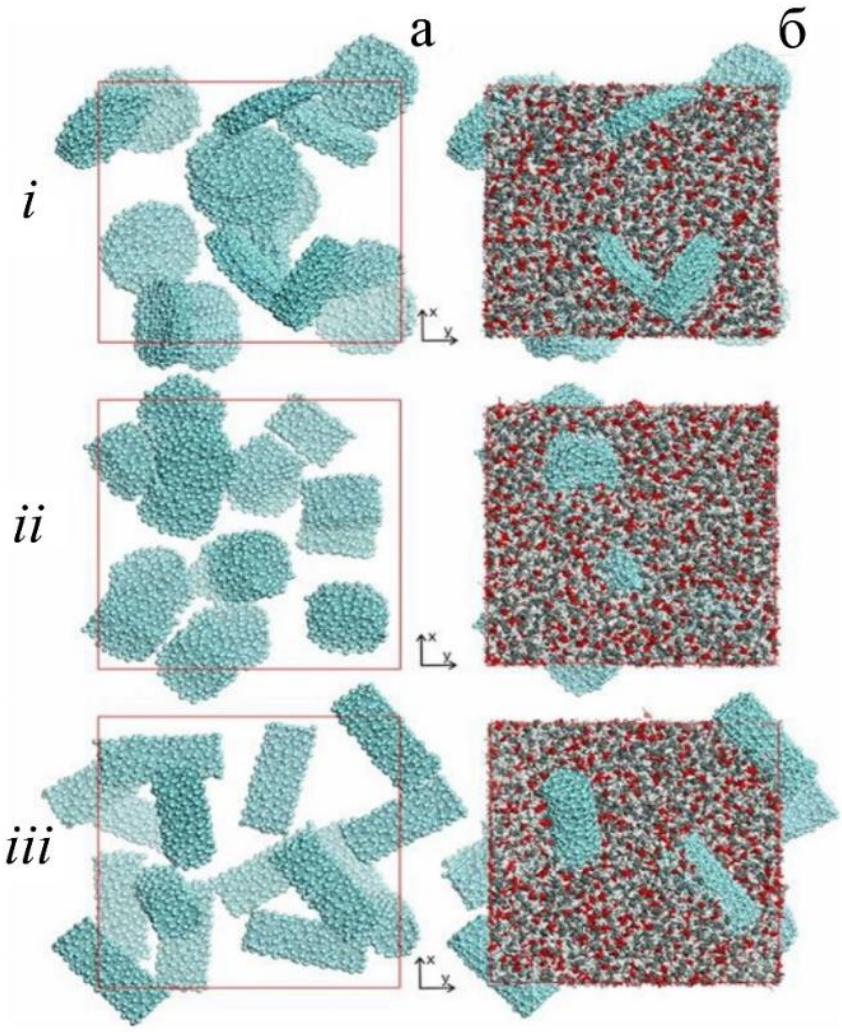

Рис. 46. Мгновенные снимки нанокомпозитов с внедренными наночастицами *i*, *ii* и *iii* типов: а) примеры начального распределения наночастиц, б) снимки сшитого нанокомпозита. Линкеры на поверхности наночастиц не показаны для лучшей визуализации.

На втором этапе моделировалась реакция отверждения полимерной матрицы (в условиях *NPT* ансамбля) и ее сшивание с модификатором на поверхности НЧ. В случае нанокомпозитов моделирование проводилось при различных значениях параметра f_l, который контролирует количество активных линкеров (с валентностью 1). Вычислительная процедура, реализующая химическую реакцию, запускалась каждые 1000 ДДЧ шагов. Этого времени достаточно для релаксации полимерной сетки (новых связей и образующихся субцепей) на локальном масштабе. При этом соответствующие концентрации реагентов оставались практически неизменными. Ход химической реакции контролировался путем расчета степени конверсии (СК)

и относительного количества прореагировавших линкеров. На рис. 48 показано как это количество изменяется во времени для ненаполненного полимера и нанокомпозитов. Общее время реализации этого этапа составило $3 \cdot 10^6$ ДДЧ шагов. Как видно из рис. 48, рост СК прекращается при достижении $5 \cdot 10^5$ ДДЧ шагов. Максимальная степень конверсии, достигнутая для ненаполненного полимера, составляла 0.69. В случае систем с НЧ, для которых параметр $f_l = 1$, максимальная степень конверсии несколько выше, чем у ненаполненной матрицы, и составила 0.71. В зависимости от f_l количество прореагировавших линкеров в НЧ (характеризуемых *DCN*) варьируется от 0 до 0.65. На этом этапе наблюдалось небольшое уменьшение объема ячеек моделирования. В случае нанокомпозитов относительное уменьшение размера ребер ячеек составило 2.5 %, а в случае ненаполненной матрицы 3 %. Такое поведение, известное как усадка, характерно для эпоксидных смол. Таким образом, этот эффект автоматически учитывается в разработанной модели за счет использования *NPT* ансамбля.

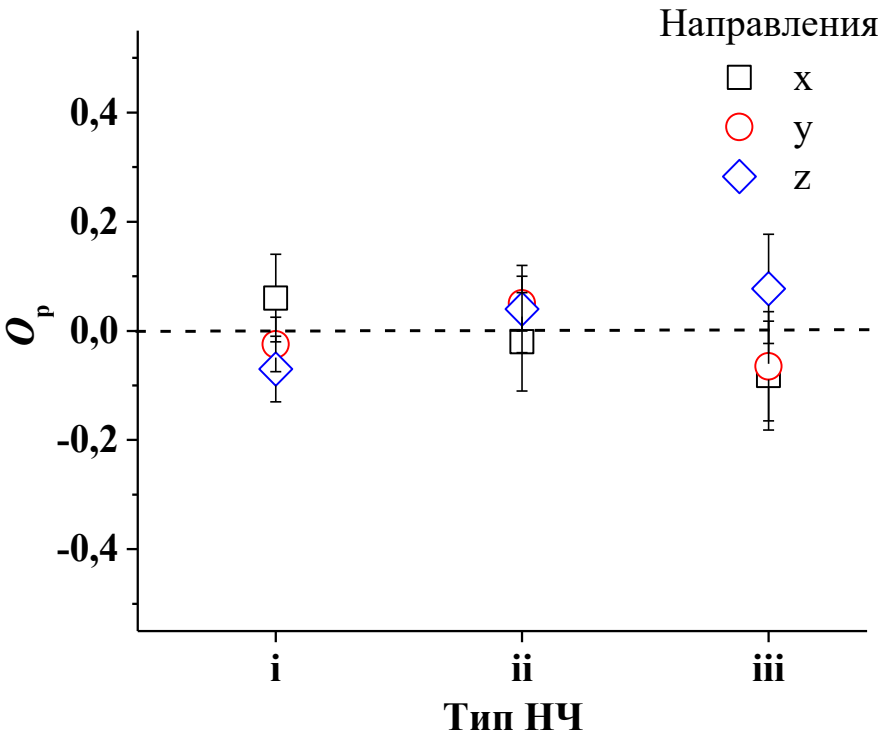

Рис. 47. Параметр ориентационного порядка для осей наночастиц в нанокомпозитах до реакции сшивания.

На заключительном третьем этапе выполнялось окончательное уравновешивание за $2 \cdot 10^5$ ДДЧ шагов.

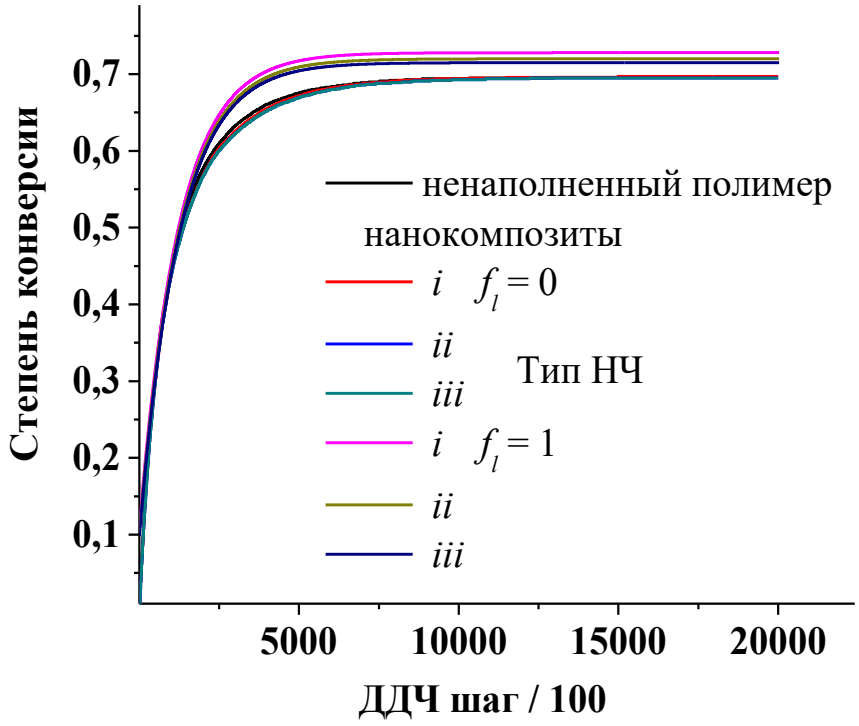

Рис. 48. Степень конверсии эпоксидной сетки для ненаполненной полимерной матрицы и нанокомпозитов с наночастицами трех типов при $f_l = 0$ и $f_l = 1$.

Подготовленные системы использовались для расчета зависимостей “напряжение-деформация” для аффинной (V = const) одноосной деформации системы в NVT ансамбле. Это предполагает ряд определенных ограничений на изменение длин ребер ячейки моделирования. Изменение начальной длины ребра $L_{\alpha 0}$ задается выражением $L_\alpha = \lambda_\alpha L_{\alpha 0}$ ($\alpha = x, y, z$ - направление, вдоль которого происходит деформация). Коэффициент деформации λ_α связан с коэффициентом инженерной деформации: $e_\alpha = (L_\alpha - L_{\alpha 0})/L_{\alpha 0} = \lambda_\alpha - 1$. Дополнительно учитывались соотношения: $\lambda_x \times \lambda_y \times \lambda_z = 1$ и $\lambda_\alpha^{1/2} = \lambda_\beta = \lambda_\gamma$ ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$).

Расчет истинного напряжения t_α проводился в три этапа по методикам из работ [2,119,113,162,163]. На первом этапе λ_α плавно изменяется на $\Delta\lambda$. В ходе второго этапа проводилась релаксация системы с последующим усреднением компонент тензора давления $\langle p_{\alpha\beta} \rangle$ на третьем этапе расчетной схемы. Значение истинного напряжения определялось с использованием следующего

выражения $t_\alpha = \langle p_{\alpha\alpha}\rangle - (\langle p_{\beta\beta}\rangle + \langle p_{\gamma\gamma}\rangle)/2$. Продолжительность каждого этапа была выбрана равной $2 \cdot 10^5$ ДДЧ шагов, что достаточно для приведения системы в равновесие и хорошей воспроизводимости результатов. Модуль Юнга (модуль упругости) E_α оценивался из наклона кривой $t_\alpha(\lambda_\alpha)$ при $\lambda_\alpha \approx 1$ в линейной области (упругая деформация) при малом растяжении $\lambda \in ([1,1.05])$ и малом сжатии системы ($\lambda \in [0.95,1]$) соответственно.

4.3. Результаты и их обсуждение

4.3.1. Топологический анализ

Для проверки корректности процедуры построения сшитых систем был выполнен топологический анализ полученных сетчатых структур согласно методике, описанной в работах [2,157]. Топология сетчатых структур является важным критерием при выборе размера ячейки моделирования. Дело в том, что полимерные сетки, полученные в результате реакций полимеризации или поликонденсации, весьма неоднородны из-за стохастической природы их формирования. Это делает невозможным синтез полностью идентичных образцов сшитых полимеров. Чем больше размер системы, тем больше в ней структурных неоднородностей. Согласно выводам [157], если полимерная сетка имеет недостаточный объем, в случае эпоксидных смол меньше $(150\ \text{Å})^3$, то такую систему нельзя считать подходящей для предсказания физических свойств исследуемого материала.

Особенности химической структуры исходных сомономеров эпоксидной смолы и отвердителя определяют топологическое строение формирующихся сеток. Поэтому при моделировании эпоксидных материалов необходимо строить такие модельные системы, структура которых будет отражать основные особенности топологического строения выбранных полимеров. Это может быть достигнуто путем вычисления и сравнения топологических инвариантов. Структуру полимерных сеток можно охарактеризовать с использованием подхода, предложенного П. Г. Халатуром в работе [157] (и применявшегося в [2,164]). При топологическом анализе

полимерные сетки рассматриваются как набор идентичных вершин, соединенных двунаправленными ребрами. Это позволяет рассматривать их как неориентированные графы. В сильно сшитых системах топологические структуры, такие как “простые циклы” [165], играют ключевую роль в формировании механического отклика системы [2].

Простой цикл определяется как кольцо с кратчайшим топологическим расстоянием между вершинами графа, сопоставляемых ДДЧ-частицам в сформировавшейся сетчатой структуре. В силу использования периодических граничных условий, среди простых циклов можно выделить особый тип. Если простой цикл проходит сквозь объем ячейки и замыкается через периодические граничные условия, то он называется несущей нагрузку цепью (ННЦ). 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.

Топологический анализ построенных сеток с использованием методики из работ [2,157] показал, что во всех системах простые циклы [157] являются доминирующими структурами, их доля составляет ~ 91%. На рис. 49 показано сравнение распределения длин простых циклов для ненаполненного полимера и нанокомпозитов с наночастицами внедренными в полимерную матрицу. Все распределения имеют четко выраженные бимодальные профили, типичные для эпоксидных сеток [2,157]. Этот факт подтверждает корректность выбора объема моделируемой системы. Согласно работе [157], положение первого максимума соответствует средней длине непериодических циклов, а второй максимум характеризует среднюю длину ННЦ, которые являются наибольшими циклами в системе. В случае слишком маленьких ячеек моделирования положения этих максимумов перекрываются, что приводит к унимодальному распределению.

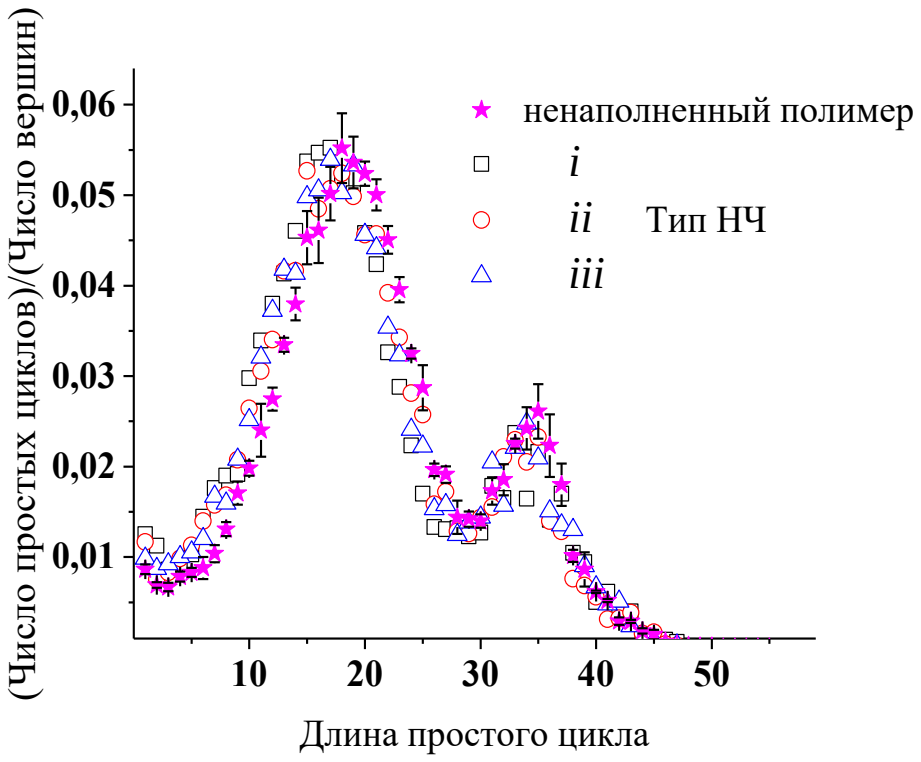

Рис. 49. Нормированные распределения длин простых циклов для ненаполненной полимерной сетки и систем, содержащих наночастицы *i*, *ii* и *iii* типов (не сшитых с полимером, *DCN* = 0).

Сходство профилей на рис. 49 указывает на идентичную топологическую структуру сеток. В случае наполненных систем первый максимум смещается в сторону меньших значений. Это происходит поскольку НЧ занимают часть объема ячейки, что уменьшает среднюю длину простых циклов. Для всех систем положение второго максимума хорошо совпадает, а значит, средние длины ННЦ примерно одинаковы. Наночастицы вносят только возмущение, изменяющее локальную структуру матрицы. Амплитуда второго максимума для нанокомпозитов немного ниже, чем для ненаполненной полимерной сетки. Это свидетельствует о меньшем количестве ННЦ в нанокомпозитах, в которых НЧ играют роль препятствий на пути формирования периодических структур из сшитых мономеров. Уменьшение степени сшитости матрицы из-за введения наночастиц также отмечается в [114,166]. Поэтому из сравнения топологического строения модельных образцов можно предположить, что наполненный сетчатый полимер будет менее жестким по сравнению с ненаполненной системой.

Следует отметить, что топологический анализ выявляет особенности структуры полимерной сетки и не учитывает роль границы раздела полимер/НЧ. В случае сильной адгезии полимерной матрицы, которая не может быть выявлена топологическим анализом, свойства интерфейса могут существенно повлиять на изменение механических свойств системы [126,127,167–169]. В публикации [126] отмечается, что эффект усиления от введения НЧ возникает из-за сильного взаимодействия между поверхностью НЧ и полимерной матрицей. Это особенно ярко проявляется в многокомпонентных смесях [127].

Таблица 2.

Плотности несущих нагрузку цепей для систем с *DNC* = 0.

Система	$n_x[\sigma^{-2}]$	$n_y[\sigma^{-2}]$	$n_z[\sigma^{-2}]$	Среднее
Ненаполненный полимер	1.67 ± 0.03	1.66 ± 0.03	1.67 ± 0.02	1.67 ± 0.03
i	1.08 ± 0.11	1.14 ± 0.04	1.11 ± 0.03	1.11 ± 0.03
ii	1.14 ± 0.07	1.17 ± 0.01	1.13 ± 0.05	1.15 ± 0.02
iii	1.18 ± 0.02	1.09 ± 0.07	1.08 ± 0.14	1.12 ± 0.06

Количество ННЦ вычислялось для трех независимых направлений. Таблица 2 содержит плотности ННЦ n_α ($\alpha = x, y, z$) в системах, использованных для построения рис. 49, то есть данные для ненаполненной системы и нанокомпозитов при нулевой степени сшитости НЧ с полимерной матрицей (*DCN* = 0). Плотность n_α определяется как отношение минимального количества ННЦ, проходящих через плоскости перпендикулярные направлениям оси α, к площади соответствующей секущей грани $S_{\alpha\beta\gamma}$ ($\alpha \neq \beta$ и $\alpha \neq \gamma$). Как видно из таблицы 2, во всех системах значения n_α для направлений *x*, *y* и *z* схожи в пределах погрешности, тем самым все системы имеют однородную структуру. В то же время средняя плотность ННЦ <*n*>

(усредненная по трем направлениям) для ненаполненных систем примерно в 1.7 раза больше, чем для нанокомпозитов. Это согласуется с уменьшением амплитуды второго максимума в распределениях длин простых циклов для нанокомпозитов с НЧ не сшитыми с матрицей (*DCN* = 0). Кроме того, в нанокомпозитах n_α имеет бóльший разброс значений, чем в ненаполненной системе. Это связано с возмущением, вносимым наночастицами в распределение бидов полимерной матрицы. Значение <*n*> в случае НЧ второго типа больше, чем в случае НЧ дискообразной и стержнеобразной формы. Тот факт, что НЧ второго типа более компактны (имеют наименьшую площадь поверхности), позволяет создавать большее количество несущих нагрузку цепей [2].

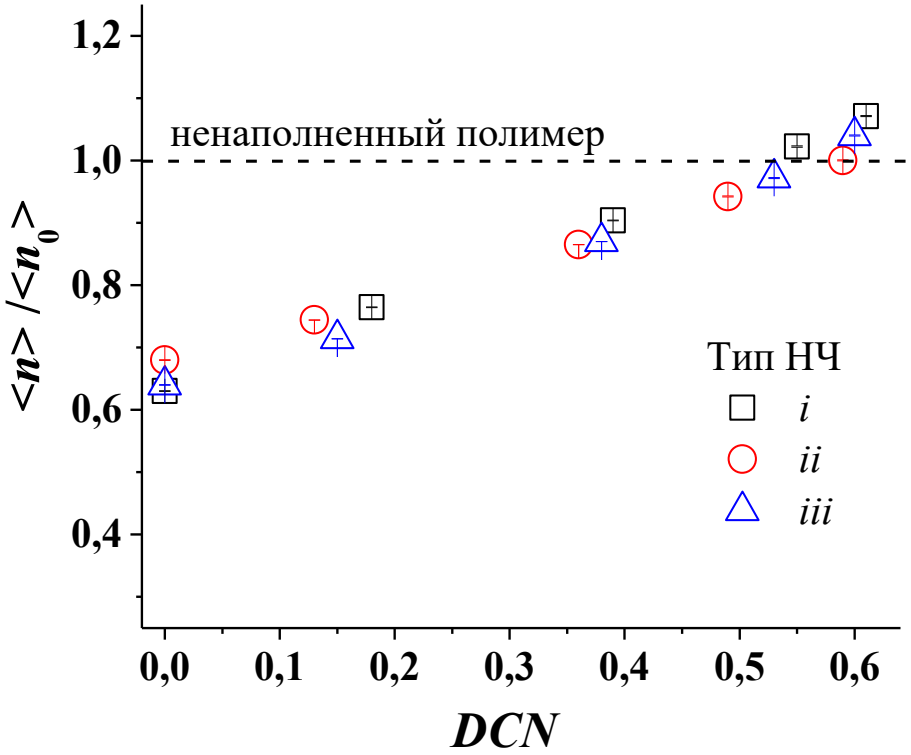

Рис. 50. Нормированная усредненная плотность несущих нагрузку цепей <*n*>/<n_0>. Здесь <*n*> - среднее значение n_α ($\alpha = x, y, z$) для нанокомпозитов с наночастицами *i, ii и iii* типов. Контрольное значение <n_0> = 1.67 ± 0.03 - это усредненное значение n_α для ненаполненной полимерной сетки. Пунктирная линия соответствует ненаполненному полимеру.

На рис. 50 показано изменение <*n*> для различных значений степени сшивания НЧ с полимерной матрицей. Как видно из рис. 50, по мере увеличения *DCN* наблюдается постепенный линейный рост <*n*>. Для разных

типов наночастиц прослеживаются примерно одинаковые тенденции. В случае $DCN < 0.2$, средняя плотность у НЧ второго типа (с меньшей площадью поверхности) несколько выше, чем у НЧ первого и третьего типов (у которых большая площадь поверхности). Это означает, что когда количество сшивок между НЧ и полимерной матрицей невелико, они все еще играют роль препятствия для образования ННЦ. В этом случае НЧ с меньшей площадью поверхности вносят меньше возмущений в структуру полимера, что способствует формированию большего количества ННЦ. Когда $DCN > 0.2$, ситуация меняется. Модифицированные наночастицы с большей площадью поверхности образуют большее количество перекрестных связей с полимером. В этом случае НЧ играют роль вершин в топологическом графе, сопоставляемом полимерной сетке. Таким образом, НЧ соединяет большое число ребер графа, что способствует увеличению числа ННЦ в системе.

Как следует из рис. 50, количество ННЦ в нанокомпозитах становится более заметным, чем в ненаполненном полимере при достаточно больших значениях степеней сшитости с полимерной матрицей, когда $DCN > 0.6$. В этом случае следует ожидать, что материал будет обладать большей жесткостью чем полимерная матрица.

Хотя топологический анализ ясно показывает, как работает механизм усиления механических свойств наполненных полимерных матриц, он не дает ответа на вопрос, насколько значительными будут эти изменения. Подробную информацию о механических свойствах можно получить путем прямых расчетов модуля упругости, которые обсуждаются ниже.

4.3.2. Оценки модуля упругости

Для оценки жесткости построенных образцов были рассчитаны зависимости “напряжение-деформация” для режимов растяжения ($\lambda > 1$) и сжатия ($\lambda < 1$) в направлениях осей x, y и z по методике из работ [162,163,170,171]. Примеры зависимостей истинного напряжения t_α от коэффициента деформации λ_α ($\alpha = x, y, z$) представлены на рис. 51.

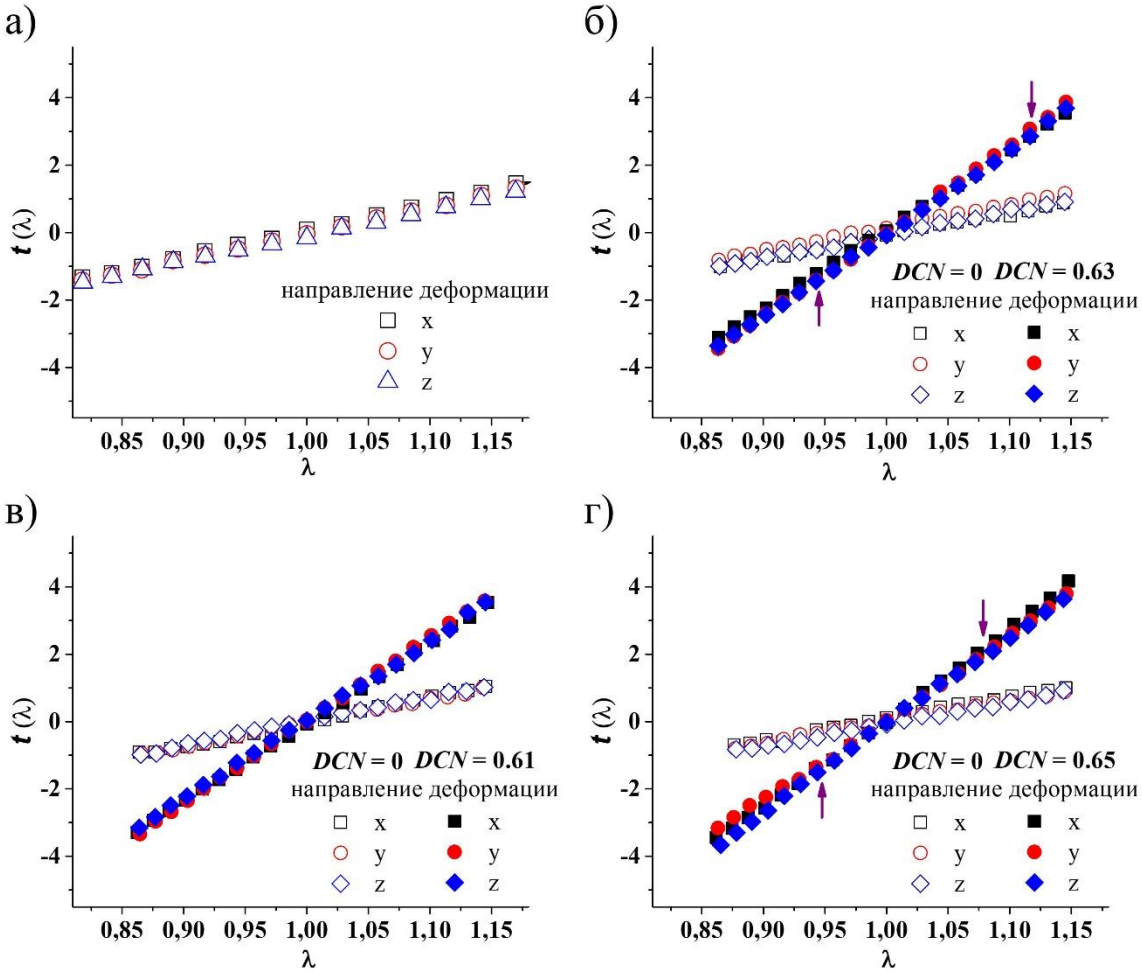

Рис. 51. Зависимости “напряжение-деформация” для ненаполненной полимерной сетки (а); нанокомпозит с наночастицами типов *i* (б), *ii* (в) и *iii* (г). Стрелки на (б) и (г) указывают начало нелинейного поведения $t_\alpha(\lambda_\alpha)$.

Как видно, для всех случаев при $\lambda_\alpha \approx 1$ наблюдается хорошо выраженное линейное поведение функций $t_\alpha(\lambda_\alpha)$. В случае систем с несвязанными НЧ наклон линейной части этих функций несколько меньше, чем в случае ненаполненного полимера. Это указывает на уменьшения модуля упругости системы, которое можно связать с уменьшением количества ННЦ. Для образцов, содержащих НЧ первого и третьего типов, когда деформация превышает величину порядка 10%, начинается нелинейное поведение $t_\alpha(\lambda_\alpha)$. В области малых деформаций значения t_x, t_y, и t_z хорошо совпадают между собой в пределах погрешности для режимов растяжения и сжатия. Это свидетельствует об изотропной структуре построенных систем, что было видно из результатов топологического анализа. Также наблюдается

расхождение кривых $t_\alpha(\lambda_\alpha)$ на границах интервала изменения λ_α (см. рис. 51) для систем с НЧ первого и третьего типов. Это можно объяснить структурной анизотропией модельных образцов, вызванной введением НЧ, что также согласуется с результатами топологического анализа. На рис. 51 также хорошо видно усиливающую роль наночастиц при большой степени сшитости НЧ с матрицей. При больших значениях *DCN* крутизна $t_\alpha(\lambda_\alpha)$ резко меняется. Это указывает на то, что системы со связанными НЧ должны иметь значительно более высокий модуль упругости.

На рис. 52 показано сравнение нормированных модулей упругости $E_{\alpha 0}/< E_{\alpha 0} >$ для ненаполненного полимера и нанокомпозитов с НЧ несшитыми с полимерной матрицей. Среднее значение модулей упругости для ненаполненного полимера $< E_{\alpha 0} >$ (усредненное по направлениям осей *x, y, z* в режимах растяжения и сжатия) использовалось в качестве нормирующего коэффициента. В целом полученная картина хорошо согласуется с выводами топологического анализа. Как и ожидалось, в пределах погрешности $E_x \approx E_y \approx E_z$. Как для режима сжатия, так и для режима растяжения наполненные системы более мягкие, чем ненаполненные. Нормированный модуль упругости для системы с НЧ второго типа заметно выше (≈ 0.89), чем для систем с НЧ с большей площадью поверхности (≈ 0.8), что также можно объяснить меньшим количеством ННЦ в системе.

В целом полученные результаты согласуются с выводом работы [2] о том, что несвязанные с полимером НЧ уменьшают количество несущих нагрузку цепей в системе. В этом случае НЧ представляют собой золь-фракцию и участвуют в передаче нагрузки только за счет межмолекулярных сил. Поскольку в ДДЧ межмолекулярное взаимодействие реализуется с использованием мягких потенциалов отталкивания, несвязанные НЧ оказывают небольшой вклад в сопротивление деформации системы. По этим причинам жесткость системы как целого снижается.

Уменьшение модуля упругости нанокомпозита при введении немодифицированных НЧ глины отмечается в некоторых экспериментальных

исследованиях [172–174] и крупнозернистом молекулярно-динамическом моделировании [175]. Это является типичным для нанокомпозитов, в которых отмечается плохая адгезия полимерной матрицы к поверхности НЧ.

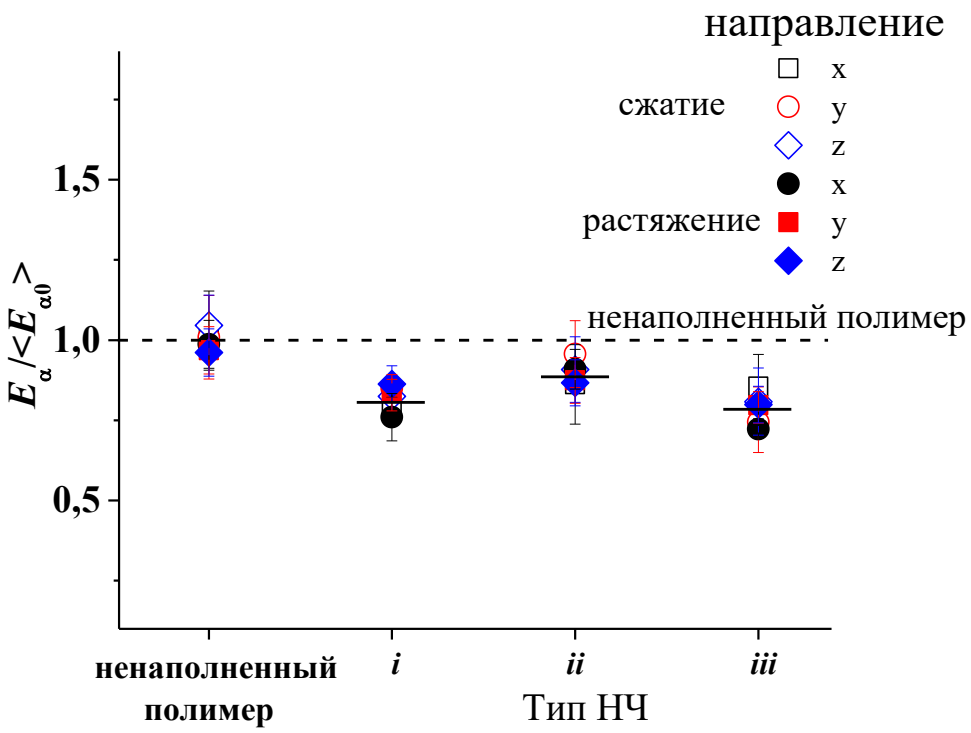

Рис. 52. Нормированный модуль упругости $E_\alpha/<E_{\alpha 0}>$ (α = *x*, *y*, *z*) для нанокомпозитов с несшитыми с матрицей наночастицами *i, ii и iii* типов (*DCN* = 0). Среднее значение модулей упругости E_α ненаполненного полимера используется в качестве эталонного значения $<E_{\alpha 0}>$ = 8.04 ± 0.27 единиц ДДЧ. Пунктирная линия соответствует ненаполненному полимеру, сплошные линии - усредненным значениям соответствующего модуля.

На рис. 53 показан нормированный модуль упругости $<E_\alpha>$ на $<E_{\alpha 0}>$ для модифицированных наночастиц сшитых с полимерной матрицей. Значения $<E_\alpha>$ были усреднены для результатов растяжения/сжатия по направлениям осей *x*, *y*, *z* и нормированы к аналогичному значению для ненаполненной системы. Отчетливо виден рост модулей упругости с увеличением степени сшитости НЧ с матрицей (значение нормированного модуля $<E_\alpha>/<E_{\alpha 0}>$ равно ≈ 1.5, 2.4, ≈ 3 для *DCN* ≈ 0.2, 0.4 и 0.6 соответственно). Это хорошо коррелирует с увеличением плотности ННЦ в системах (см. рис. 50). Полученные результаты хорошо согласуются с данными об усиливающем влиянии поверхностно-модифицированных силикатов глины на механические свойства полимерных нанокомпозитов,

описанных в выводах многих экспериментальных исследований [118,121,128–131,133,176,177] и работ, выполненных с использованием компьютерного моделирования [162,175]. Во всех перечисленных работах отмечается, что модификаторы поверхности улучшают совместимость НЧ с эпоксидной матрицей за счет изменений свойств интерфейса полимер/НЧ.

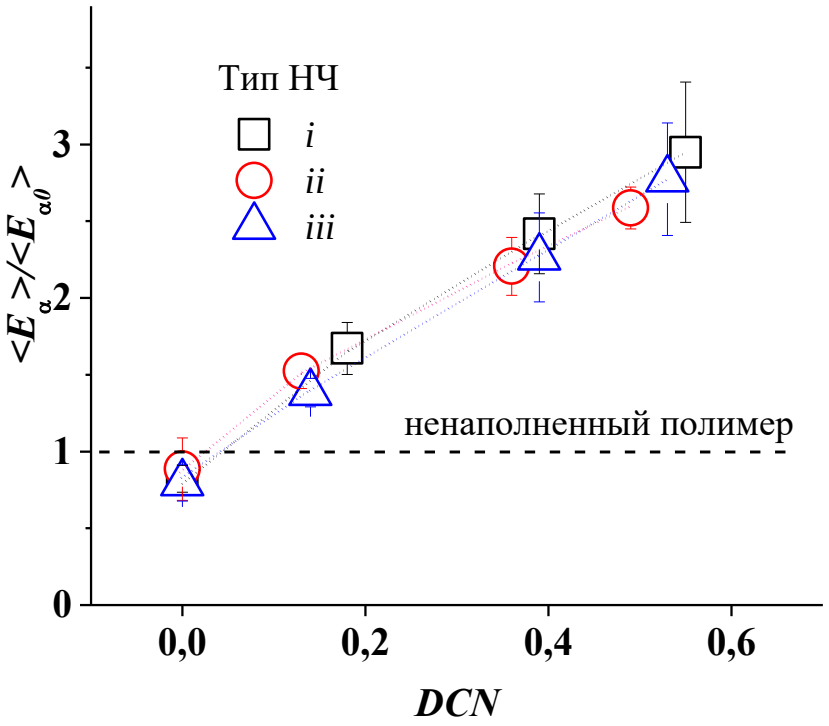

Рис. 53. Нормированный усредненный модуль упругости $< E_\alpha >/< E_{\alpha 0} >$ для нанокомпозитов с наночастицами *i, ii и iii* типов. Здесь $< E_\alpha >$ - среднее значение E_α при разной степени сшитости НЧ с матрицами. Среднее значение модулей упругости ненаполненного полимера используется в 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.

Результаты, полученные для $DCN \approx 0.2$, также качественно согласуются с экспериментальными данными. Например нормированные модули упругости $< E_\alpha >/< E_{\alpha 0} >$, рассчитанные на основе экспериментальных данных для нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы, изменяются от ≈ 1.05 до 1.15 в присутствии от 1 до ≈ 5 мас.% монтмориллонитов (ММТ) с силилированной поверхностью при различных количествах 3-аминопропилтриэтоксисилана [128]. Значения модулей составляет ≈ 1.22 (при

4 мас.% ММТ, модифицированного октадецил аммонием); ≈ 1.28 (при 3.5 и 5 мас.% ММТ, модифицированного 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом); ≈ 1.53 (при 3 мас.% ММТ, модифицированного полунейтрализованного солью Jeffamine ED900) [129]; ≈ 1.3 (при 3.5 мас.% ММТ, модифицированного полидофамином) [130]; и ≈ 1.1 (при 3 мас.% органоглины Nanomer I.30E и стеклообразном состоянии) и достигают ≈ 2.5 и ≈ 4.92 (при 6 мас.% и 10 мас.% органоглины Nanomer I.30E и каучукоподобном состоянии) [131].

Из рис. 53 также видно, что при небольших *DCN* НЧ с наименьшей площадью поверхности дают лучший армирующий эффект. Это связано с тем, что в данном случае система содержит больше ННЦ, чем нанокомпозиты с наночастицами, имеющими большую площадь поверхности (см. рис. 50). Напротив, при больших значениях степени сшивки ($DCN > 0.2$) ситуация обратная. В этом случае, когда НЧ имеют большую площадь поверхности, с участием НЧ образуется больше ННЦ. Поскольку эластичность таких цепей выше (так как жесткость НЧ выше, чем у матрицы), это приводит к значительному росту модуля упругости системы. Этот эффект наиболее заметен для наночастиц дискообразной формы.

Таким образом, разработанная модель позволяет предсказывать влияние модифицированных НЧ и их формы на механические свойства нанокомпозитов эпоксидных нанокомпозитов.

4.4. Роль перекрестного связывания наночастиц и полимера

Как было показано в данной главе, модуль упругости для систем со связанными наночастицами значительно превышает модуль ненаполненной матрицы даже при малых значениях степени сшивания с матрицей. Это происходит потому что НЧ, связанные с матрицей, непосредственно участвуют в переносе нагрузки через объем ячейки. Они играют роль центров сшивания, и можно, по сути, считать, что несущие нагрузку цепи проходят через объем НЧ. Поскольку НЧ являются более жесткими объектами по

сравнению с матрицей, они снижают деформируемость ННЦ и, следовательно, всей системы.

Таким образом, полученные результаты показывают, что несущие нагрузку цепи играют центральную роль в формировании механического отклика нанокомпозита на основе сильно сшитых матриц. В крупнозернистых моделях они представляют собой цепочки ДДЧ-частиц, соединенных пружинами через периодические граничные условия. Плотность таких цепей в системе коррелирует с изменением значения модуля упругости. Если НЧ не связаны, они действуют как препятствия, которые снижают плотность ННЦ. Поскольку межмолекулярные взаимодействия в методе ДДЧ реализуются посредством использования короткодействующего отталкивающего потенциала, уменьшение числа ННЦ снижает общую жесткость системы. Кроме того, в [1] было показано, что изменение параметров a_{ij}, регулирующих отталкивание между НЧ и матрицей, когда интерфейс НЧ/матрица не образует перколирующую структуру, дает незначительное влияние на механический отклик модели нанокомпозита. Таким образом, ухудшение механических свойств полимеров при введении наночастиц является в некотором роде “неприятной” особенностью моделей на основе метода ДДЧ.

Можно сказать, что в ДДЧ моделях роль интерфейса в формировании механического отклика не так значима, как в реальных нанокомпозитах. Фактически, благодаря сильному взаимодействию между наночастицами и матрицей вблизи границы раздела нанокомпозит часто имеет свойства, совершенно отличные от свойств ненаполненного полимера. Во многих экспериментальных исследованиях [178-185] сообщалось о существовании застеклованного полимерного слоя из-за адгезии полимерных цепей на поверхности НЧ. Также было показано, что эта адгезия может быть ослаблена за счет прививки полимерных цепей к поверхности и, наоборот, усилена за счет увеличения притяжения между полимером и поверхностью [179,183]. Это было исследовано с использованием крупнозернистого [186-189] и атомистического [190-196] моделирования.

Поскольку межфазное взаимодействие полимер/НЧ оказывает сильное влияние на механические свойства полимера, в молекулярных моделях оно должно непосредственно влиять на формирование механического отклика нанокомпозита. В полноатомных и крупнозернистых моделях, реализованных в МД моделировании, межфазное взаимодействие определяется межмолекулярными силами притягивающего характера. В ДДЧ роль интерфейса ослаблена из-за отталкивающей природы межмолекулярных сил. В такой ситуации этот недостаток можно преодолеть путем введения связей между полимерной матрицей и поверхностью НЧ. Плотность сшивок НЧ с матрицей, в данном случае, позволяет эффективно учитывать действие поверхностных сил. Такой прием использовался в работе [52] для учета π-π взаимодействия сопряженных полимеров.

Принимая во внимание описанные выше соображения, введение линкеров на поверхности модели НЧ (посредством которых они могут участвовать в химических реакциях) можно интерпретировать двумя способами. С одной стороны, это моделирует наличие поверхностного модификатора, посредством которого НЧ могут быть сшиты с полимером. С другой стороны, с помощью линкеров можно косвенно учитывать сильное взаимодействие между НЧ и матрицей. Таким образом, введение дополнительных перекрестных связей НЧ/матрица позволяет расширить функциональность ДДЧ моделирования.

4.5. Заключение

Разработана мезомасштабная модель полимерных нанокомпозитов на основе сильно сшитых полимерных матриц. Модель нацелена на прогнозирование основных тенденций изменения механических свойств полимеров, наполненных наночастицами. В ней явно учитывается форма наночастиц и наличие модификатора на их поверхности, способного образовывать перекрёстные химические связи с полимерной матрицей. Для этого поверхность НЧ была сконструирована из составных ДДЧ-частиц (как и

сомономеры полимерной матрицы), построенных из обычных ДДЧ-частиц и присоединенных к ним дополнительных частиц, называемых линкерами. Линкеры соответствуют реакционноспособным группам в исходных химических структурах. Между линкерами могут возникать новые связи, которые моделируют образование перекрёстных химических связей между НЧ и полимерной матрицей.

Разработанная модель использовалась для изучения влияния модифицированных НЧ различной формы на механические свойства нанокомпозита, получаемого на основе сомономеров ДГЭБА и трикарбоновой жирной кислоты. В качестве прототипа наполнителя были выбраны наночастицы глины. Для изучения влияния формы НЧ были построены цилиндрические НЧ одинакового объёма с различным соотношением диаметра к высоте: дискообразные, цилиндрические и стержнеобразные. НЧ первого типа можно сопоставить НЧ слоистых силикатов, а третьего галлуазиту. Цилиндрические НЧ использовалась в качестве переходной формы.

Расчеты, выполненные с использованием метода диссипативной динамики частиц, показывают, что введение наночастиц в полимерную матрицу приводит к улучшению механических свойств только при формировании перекрестных связей между поверхностью модифицированных НЧ с полимером, что в реальных материалах может также соответствовать сильной адгезии полимера на поверхности НЧ. Результаты моделирования и топологический анализ (выполненный на основе метода П. Г. Халатура) показывают детали механизма, лежащего в основе эффекта усиления жесткости нанокомпозитов. Основной вклад в механический отклик вносят так называемые несущие нагрузку цепи (ННЦ), представляющие собой последовательность химически сшитых мономеров и НЧ, проходящих через ячейку моделирования. При образовании химических сшивок с полимером НЧ непосредственно участвуют в формировании ННЦ, что увеличивает плотность ННЦ в системе. Поскольку значение модуля упругости коррелирует с

плотностью ННЦ, это приводит к росту жесткости нанокомпозита. При этом, чем больше площадь поверхности НЧ, тем больший усиливающий эффект оказывает наполнитель. Если НЧ не сшиты с матрицей, наблюдается падение модуля упругости, т. к. в этом случае НЧ играют роль препятствий на пути формирования ННЦ. Полученные результаты хорошо соответствуют экспериментальным данным. Использование механизма перекрестного связывания НЧ с матрицей позволяет косвенно учитывать действие поверхностных сил, которые можно оценить из полноатомного моделирования, что расширяет возможности метода ДДЧ и позволяет изучать другие системы. При этом разработанный подход может применяться как часть многомасштабной модели.

На основе выполненных исследований можно сформулировать следующее положение, выносимое на защиту. *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”.*

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 опубликованных по теме диссертации работ

Статьи в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus:

1. **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.

2. **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.

3. **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.

4. **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.

5. **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.

Статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК:

6. **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.

7. **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.

8. **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.

9. **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.

10. **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.

11. **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.

12. **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.

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.

Тезисы докладов на научных конференциях:

15. **Малышев, М.Д.** Изучение взаимодействия молекул меркаптида серебра: метод молекулярных орбиталей / М.Д. Малышев // XXIII Каргинские чтения. Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии»: тез. докл. – Тверь, 2016. – С. 74.

16. **Малышев, М.Д.** Формирование гель-сетки в цистеин-серебряном растворе под воздействием соли инициатора / М.Д. Малышев // XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: сб. мат. – М.: ИМЕТ РАН, 2016. – С. 209–210.

17. **Малышев, М.Д.** Моделирование процессов гелеобразования в цистеин-серебряном растворе / М.Д. Малышев // XXIV Каргинские чтения. Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии»: тез. докл. – Тверь, 2017. – С. 76.

18. **Малышев, М.Д.** Моделирование гелеобразования в цистеин-серебряном растворе / М.Д. Малышев, П.В. Комаров, П.О. Бабуркин, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // XXVII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тез. докл. – Екатеринбург, 2017. – С. 66–67.

19. **Малышев, М.Д.** Моделирование гелеобразования в цистеин-серебряном растворе / М.Д. Малышев, П.О. Бабуркин, П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // VII Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры - 2017»: сб. тез. – Москва, 2017. – С. 515.

20. **Malyshev, M.D.** Simulation of gelation in cysteine silver solution / M.D. Malyshev, P.O. Baburkin, P.V. Komarov, L.V. Zherenkova, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov // 9th International Symposium “Molecular Mobility and Order in Polymer Systems”: book of abstracts – St.Petersburg, Russia, 2017. – P. P-209.

21. **Малышев, М.Д.** Роль агрегатов меркаптида серебра в процессе формирования волокон гель-сетки в цистеин-серебряном растворе / М.Д. Малышев, П.В. Комаров, П.О. Бабуркин, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // XXIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: сб. тез. докл. – Яльчик, 2017. – С. 78.

22. **Малышев, М.Д.** Моделирование начальной стадии гелеобразования в цистеин-серебряном растворе / М.Д. Малышев, П.О. Бабуркин, П.М. Пахомов, П.В. Комаров // VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: сб. науч. труд. – Тверь, 2018. – С. 49.

23. **Малышев М.Д.,** Бабуркин П.О., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Моделирование гелеобразования в цистеин-серебряном растворе // XXV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: сб. тез. докл. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2018. – С. 84.

24. **Малышев, М.Д.** Моделирование созревания цистеин-серебряного раствора / М.Д. Малышев // XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием): сб. труд. – М.: ИМЕТ РАН, 2018. – С. 167.

25. **Малышев, М.Д.** Атомистическое моделирование процесса созревания цистеин-серебряного раствора / М.Д. Малышев // XXV Каргинские чтения. Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии»: тез. докл. – Тверь, 2019. – С. 69.

26. **Малышев, М.Д.** Атомистическое моделирование процесса созревания цистеин-серебряного раствора / М.Д. Малышев // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» секция «Химия»: тез. докл. – М.: «Перо», 2019. – С. 182.

27. **Малышев, М.Д.** Исследование процесса созревания цистеин-серебряного раствора в рамках молекулярно-динамического моделирования / М.Д. Малышев, П.О. Бабуркин, П.М. Пахомов, П.В. Комаров // IX Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: сб. науч. труд. – Тверь, 2019. – С. 205.

28. **Малышев, М.Д.** Атомистическое моделирование процесса созревания цистеин-серебряного раствора / М.Д. Малышев, П.В. Комаров // Всероссийская молодежная конференция «Физика, химия и новые технологии» в рамках Каргинских чтений: сб. мат. – Тверь, 2020. – С. 84.

29. **Малышев, М.Д.** Многомасштабное моделирование супрамолекулярного гидрогеля на основе цистеин-серебряного раствора / М.Д. Малышев, П.О. Бабуркин, Л.В. Жеренкова, П.М. Пахомов, П.В. Комаров // Восьмая всероссийская каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры — 2020»: сб. тез. – М.: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2020. – С. 315.

30. **Malyshev, M.D.** Development of thermostable nanocomposites based on conjugated polymers and fullerenes / M.D. Malyshev, P.O. Baburkin, S.-H. Tung, P.V. Komarov // II Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры»: прогр. и тез. докл. – Москва, 2021. – С. 85.

31. **Малышев, М.Д.** Теоретическая модель структурообразования цистеин-серебряного раствора / М.Д. Малышев, П.В. Комаров // XXVII Каргинские чтения. Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных «Физика, химия и новые технологии»: тез. докл. – Тверь, 2021. – С. 101.

32. **Малышев, М.Д.** Моделирование смесей PBTTT/$PC_{61}BM$: диссипативная динамика частиц / М.Д. Малышев, П.В. Комаров // XXVII Каргинские чтения. Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных «Физика, химия и новые технологии»: тез. докл. – Тверь, 2021. – С. 102.

33. **Малышев, М.Д.** Молекулярно-динамическое моделирование смеси $PC_{71}BM$ / ODT / М.Д. Малышев // Международная научная конференция

студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», секция «Химия»: тез. докл. – М.: «Перо», 2021. – С. 886.

34. **Malyshev, M.D.** Study of self-assembly in mixtures of fullerenes with a high boiling solvent / M.D. Malyshev, P.V. Komarov, V.A. Ivanov, S.-H. Tung // Одиннадцатая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: сб. науч. труд. – Великий Новгород, 2021. – С. 116.

35. **Малышев, М.Д.** Моделирование самоорганизации модифицированных фуллеренов $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$ в присутствии 1,8-октандитиола / М.Д. Малышев // III Школа-конференция для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы» (с международным участием): тез. докл. – 2021. – С. 108.

36. **Малышев, М.Д.** Исследование механических свойств эпоксидного нанокомпозита: мезомасштабное моделирование / М.Д. Малышев, П.В. Комаров // XXVIII Каргинские чтения. Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных «Физика, химия и новые технологии»: тез. докл. – Тверь, 2022. – С. 92.

Список литературы

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. **Parr, R.G.** Density-Functional Theory of atoms and molecules / R.G. Parr, W. Yang. New York: Oxford University Press, 1989. – 352 p.

4. **Sholl, D.S.** Density Functional Theory: A Practical Introduction / D.S. Sholl, J.A. Steckel. Hoboken: Wiley, 2009. – 235 p.

5. **Hohenberg, P.** Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. – 1964. – V. 136. – I. 3B. – P. B864-B871.

6. **Kohn, W.** Self-Consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L.J. Sham // Physical Review. – 1965. – V. 140. – I. 4A. – P. A1133-A1138.

7. **Metropolis, N.** Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, N. Marshall, M.N. Rosenbluth, A.T. Teller // The Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – I. 6. – P. 1087-1092.

8. **Frenkel, D.** Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. 2nd ed. / D. Frenkel, B. Smit. San Diego: Academic Press, 2002. – 664 p.

9. **Allen, M.P.** Computer simulation of liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley. Oxford: Clarendon press, 1989. – 385 p.

10. **Nosé, S.** A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nosé // The Journal of Chemical Physics. – 1984. – V. 81. – I. 1. – P. 511-519.

11. **Swope, W.C.** A Computer-Simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small

water clusters / W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, K.R. Wilson // The Journal of Chemical Physics. – 1982. – V. 76. – I. 1. – P. 637-649.

12. **Odegard, G.M.** Computational multiscale modeling-nanoscale to macroscale / G.M. Odegard // In book: Comprehensive composite materials II / G.M. Odegard; ed. by C.H. Zweben, P. Beaumont. – Amsterdam: Elsevier, 2018. – Chapter 6.2. – P. 28-51.

13. **Gooneie, A.** A review of multiscale computational methods in polymeric materials / A. Gooneie, S. Schuschnigg, C. Holzer // Polymers. – 2017. – V. 9. – I. 1. – P. 1-80.

14. **Hoogerbrugge, P.J.** Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics / P.J. Hoogerbrugge, J.M.V.A. Koelman // Europhysics Letters. – 1992. – V. 19. – I. 3. – P. 155-160.

15. **Koelman, J.M.V.A.** Dynamic simulations of hard-sphere suspensions under steady shear / J.M.V.A. Koelman, P.J. Hoogerbrugge // Europhysics Letters. – 1993. – V. 21. – I. 3. – P. 363-368.

16. **Espanol, P.** Statistical mechanics of dissipative particle dynamics / P. Espanol, P. Warren // Europhysics Letters. – 1995. – V. 30. – I. 4. – P. 191-196.

17. **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.

18. **Groot, R.D.** Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation / R.D. Groot, T.J. Madden // The Journal of Chemical Physics. – 1998. – V. 108. – I. 20. – P. 8713-8724.

19. **Schlick, T.** Molecular modeling and simulation: an interdisciplinary guide / T. Schlick. New York: Springer, 2002. - 635 p.

20. **Doi, M.** The Theory of Polymer Dynamics / M. Doi, S.F. Edwards. Oxford: Clarendon press, 1986. - 400 p.

21. **Ландау, Л.Д**. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц – М.: Физматлит, 2002. – 616 с.

22. **Flory, P.J.** Thermodynamics of high polymer solutions / P.J. Flory // The Journal of Chemical Physics. – 1941. – V. 9. – I. 8. – P. 660-661.

23. **Huggins, M.L.** Solutions of long chain compounds / M.L. Huggins // The Journal of Chemical Physics. – 1941. – V. 9. – I. 5. – P. 440-440.

24. **Miller-Chou, B.A.** A review of polymer dissolution / B.A. Miller-Chou, J.L. Koenig // Progress in Polymer Science. - 2003. - V. 28. – I. 8. - P. 1223-1270.

25. **Hansen, C.M.** Solubility parameters: a user's handbook / C.M. Hansen. Boca Raton: Taylor Francis, 2007. – 544 p.

26. **Комаров, П.В.** Использование многомасштабного моделирования для изучения свойств нанодисперсных полимерных систем / П.В. Комаров – Тверь: Тверской государственный университет, 2014. – 256 с.

27. **Ciferri, A.** Supramolecular polymers / A. Ciferri. – New York: Marcel Dekker, 2000. – 667 p.

28. **Brunsveld, L.** Supramolecular polymers / L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, E.W. Meijer, R.P. Sijbesma // Chemical Reviews. - 2001. - V. 101. – I. 12. - P. 4071-4098.

29. **Sangeetha, N.M.** Supramolecular gels: functions and uses / N.M. Sangeetha, U. Maitra // Chemical Society Reviews. – 2005. – V. 34. – I. 10. – P. 821-836.

30. **Peppas, N.A.** Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology / N.A. Peppas, J.Z. Hilt, A. Khademhosseini, R. Langer // Advanced materials. – 2006. – V. 18. – I. 11. – P. 1345–1460.

31. **Maaike de Loos.** Design and application of self-assembled low molecular weight hydrogels / Maaike de Loos, B.L. Feringa, J.H. van Esch // European Journal of Organic Chemistry. – 2005. – V. 2005. – I. 17. – P. 3615–3631.

32. **Kai Liu.** 25th Anniversary article: reversible and adaptive functional supramolecular materials: “Noncovalent Interaction” matters / Kai Liu, Yuetong Kang, Zhiqiang Wang, Xi Zhang // Advanced materials. – 2013. – V. 25. – I. 39. – P. 5530–5548.

33. **Пахомов, П.М.** Супрамолекулярные гели / П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.В. Комаров – Тверь: Тверской государственный университет, 2011. – 269 с.

34. **Du, X.** Supramolecular hydrogelators and hydrogels: from soft matter to molecular biomaterials / X. Du, J. Zhou, J. Shi, B. Xu // Chemical reviews. – 2015. – V. 115. – I. 24. – P. 13165–13307.

35. **Pakhomov, P.M.** Study of gelation in aqueous solutions of cysteine and silver nitrate / P.M. Pakhomov, S.D. Khizhnyak, M.V. Lavrienko, et al. // Colloid Journal. – 2004. – V. 66. – I. 1. – P. 65–70.

36. **Menger, F.M.** Anatomy of a gel. Amino acid derivatives that rigidify water at submillimolar concentrations / F.M. Menger, K.L. Caran // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – V. 122. – P. 11679–11691.

37. **Lenz, G.R.** Metal chelates of some sulfur-containing amino acids / G.R. Lenz, A.E. Martell // Biochemistry. – 1964. – V. 3. – I. 6. – P. 745–750.

38. **Andersson, L.-O.** Study of some silver-thiol complexes and polymers: stoichiometry and optical effects / L.-O. Andersson // Journal of polymer science. Part A-1. – 1972. – V. 10. – P. – P. 1963–1973.

39. **Jingyu, Liu.** Controlled release of biologically active silver from nanosilver surfaces / L. Jingyu, A.S. David, S. Saira, H.H. Robert // ACS Nano. – 2010. – V. 4. – I. 11. – P. 6903–6913.

40. **Пахомов, П.М.** Супрамолекулярный гидрогель медицинского назначения на основе цистеина и ионов серебра / П.М. Пахомов, М.М. Овчинников, С.Д Хижняк, О.А. Рощина, П.В. Комаров // Высокомолекулярные соединения А. – 2011. – Т. 53. – №. 9. – С. 1574-1581.

41. **Баранова, О.А.** Гидрогели медицинского назначения на основе биоактивных веществ. Их синтез, свойства и возможности применения при получении бактерицидных материалов / О.А. Баранова, Н.И. Кузьмин, Т.И. Самсонова, и др. // Химические волокна. – 2011. – № 1. – С. 74–86.

42. **Комаров, П.В.** Формирование наноразмерных супрамолекулярных агрегатов в растворах цистеина и нитрата серебра / П.В. Комаров, И.П. Санников, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.М. Пахомов // Российские нанотехнологии. - 2008. - Т. 3. - № 11-12. - С. 130-135.

43. **Алексеев, В.Г.** Комплексообразование ионов Ag^+ с L-цистеином / В.Г. Алексеев, А.Н. Семенов, П.М. Пахомов // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57. – № 7. – С. 1115-1118.

44. **Komarov, P.V.** Self-assembly and gel formation processes in an aqueous solution of L-cysteine and silver nitrate / P.V. Komarov, I.V. Mikhailov, V.G. Alekseev, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov // Journal of Structural Chemistry. – 2012. – V. 53. – I. 5. – P. 988–1005.

45. **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.

46. **Cui, Y.** Cysteine–Ag cluster hydrogel confirmed by experimental and numerical studies / Y. Cui, Y. Wang, L. Zhao // Small. - 2015. – V. 11. – I. 38. – P. 5118-5125.

47. **Socrates, G.** Infrared characteristic group frequencies: tables and charts / G. Socrates. New York*:* Wiley, 1994. – 364 p.

48. **Vickery, H. B.** The behavior of cysteine with silver salts / H.B. Vickery, C.S. Leavenworth // Journal of Biological Chemistry. - 1930. – V. 86. – P. 129-143.

49. ImageJ. – Режим доступа: https://imagej.net/W. – 01.01.2018.

50. **Sun, H.** Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes / H. Sun // Macromolecules. – 1995. – V. 28. – I. 3. – P. 701-712.

51. **Komarov, P.V.** Nanoscale morphology in sulphonated poly(Ether ether ketone)-based ionomeric membranes: mesoscale simulations / P.V. Komarov, I.N. Veselov, P.G. Khalatur // Polymer Science Series A. – 2010. – V. 52. – I. 2. – P. 191-208.

52. **Rudyak, V.Yu.** Accounting for π-π stacking interactions in the mesoscopic models of conjugated polymers / V.Yu. Rudyak, A.A. Gavrilov, D.V. Guseva, S.-H. Tung, P.V. Komarov // Molecular Systems Design and Engineering. – 2020. – V. 5. – I. 6. – P. 1137-1146.

53. **Plimpton, S.** Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S. Plimpton // Journal of Computational Physics. – 1995. – V. 117. – P. 1-19.

54. LAMMPS molecular dynamics simulator. – Режим доступа: https://lammps.sandia.gov. – 01.01.2022.

55. **Komarov, P.V.** Full-atom molecular dynamics study of structure and stability of filament-like aggregates formed by silver mercaptide molecules / P.V. Komarov, I.V. Mikhailov, V.G. Alekseev, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov // Colloid Journal. – 2011. – V. 73. – I. 4. – P. 482–494.

56. **Mandal, S.** Studies on the reversible aggregation of cysteine-capped colloidal silver particles interconnected via hydrogen bonds / S. Mandal, A. Gole, N. Lala, et al. // Langmuir. - 2001. - V. 17. - I. 20. - P. 6262-6268.

57. **Panigrahi, S.** Cysteine functionalized copper organosol: synthesis, characterization and catalytic application / S. Panigrahi, S. Kundu, S. Basu, et al. // Nanotechnology. - 2006. - V. 17. - I. 21. - P. 5461-5468.

58. **Zhang, B.** Biomolecule-assisted synthesis and electrochemical hydrogen storage of Bi_2S_3 flowerlike patterns with well-aligned nanorods / B. Zhang, X. Ye, W. Hou, Y. Zhao, Y. Xie // The Journal of Physical Chemistry B. - 2006. - V. 110. - I. 18. - P. 8978-8985.

59. **Меньшикова, А.Ю.** Монодисперсные функциональные полимерные частицы и их применение в нанотехнологии / А.Ю. Меньшикова // Российские нанотехнологии. - 2010. - Т. 5, - № 1–2. - С. 52-60.

60. **Becke, A.D.** A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules / A.D. Becke // The Journal of Chemical Physics. - 1988. - V. 88. – I. 4. - P. 2547-2553.

61. **Lee, C.** Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // Physical Review B. - 1988. - V. 37. – I. 2. - P. 785-789.

62. **Delley, B.** An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules / B. Delley // The Journal of Chemical Physics. - 1990. - V. 92. – I. 1. - P. 508-517.

63. **Delley, B.** From molecules to solids with the $DMol^3$ approach / B. Delley // The Journal of Chemical Physics. - 2000. - V. 113. – I. 18. - P. 7756-7764.

64. **Frisch, M.J.** Gaussian 09 (Revision E 0.1 SMP) / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al. – Wallingford CT: Gaussian Inc. 2009.

65. **Andersson, L.O.** Study of some silver-thiol complexes and polymers: Stoichiometry and optical effects / L.O. Andersson // Journal of polymer science Part A-1. - 1972. - V. 10. - I. 7. - P. 1963–1973.

66. **Cornell, W.D.** A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules / W.D. Cornell, P. Cieplak, C.I. Bayly, et al. // Journal of the American Chemical Society. - 1995. - V. 117. – I. 19. - P. 5179-5197.

67. **Комаров, П.В.** Изучение формирования нанокластеров меркаптида серебра в цистеин-серебряном растворе методом атомистической молекулярной динамики / П.В. Комаров, В.Г. Алексеев, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.М. Пахомов // Российские нанотехнологии. - 2010. - Т. 5. - № 3–4. - С. 15-23.

68. 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.

69. **Бабуркин, П.О.** Моделирование процесса гелеобразования в цистеин-серебряном растворе методом диссипативной динамики частиц / П.О. Бабуркин, П.В. Комаров, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Коллоидный журнал. - 2015. - Т. 77. - № 5. - С. 572-581.

70. **Groot, R.D.** Electrostatic interactions in dissipative particle dynamics-simulation of polyelectrolytes and anionic surfactants / R.D. Groot // The Journal of Chemical Physics. - 2001. - V. 118. – I. 24. – P. 11265-11277.

71. **Pattanayak, S.K.** A molecular dynamics simulations study on the behavior of liquid N-methylacetamide in presence of NaCl: Structure, dynamics and H-bond properties / S.K. Pattanayak, S. Chowdhuri // Journal of Molecular Liquids. - 2012. - V. 172. – I. 2. - P. 102-109.

72. **Pattanayak, S.K.** Size dependence of solvation structure and dynamics of ions in liquid n-methylacetamide: a molecular dynamic simulation study / Pattanayak

S.K., Chowdhuri S. // Journal of Theoretical and Computational Chemistry. - 2012. - V. 11. – I. 2. - P. 361-377.

73. **Pattanayak, S.K.** Effects of concentrated NaCl and KCl solutions on the behaviour of aqueous peptide bond environment: single-particle dynamics and H-bond structural relaxation / Pattanayak S.K., Chowdhuri S. // Molecular Physics. - 2013. - V. 111. – I. 21. - P. 3297.

74. **Мошкин, А.В.** Динамическая неоднородность коллоидного раствора вблизи золь-гель-перехода / А.В. Мошкин, Р.М. Забегаев, Р.М. Хуснутдинов // Физика твердого тела. - 2011. - Т. 53. - № 3. - С. 532-537.

75. **Pedersen, J.S.** Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting / J.S. Pedersen // Advances in Colloid and Interface Science. - 1997. - V. 70. - P. 171-210.

76. **Prato, M.** Fulleropyrrolidines: a family of full-fledged fullerene derivatives / M. Prato, M. Maggini // Accounts of Chemical Research. – 1998. – V. 31. – I. 9. – P. 519-526.

77. **Lu, L.** Recent advances in bulk heterojunction polymer solar cells / L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, et al. // Chemical Reviews. – 2015. – V. 115. – I. 23. – P. 12666–12731.

78. **Mchedlov-Petrossyan, N.O.** Fullerenes in liquid media: an unsettling intrusion into the solution chemistry / N.O. Mchedlov-Petrossyan // Chemical Reviews. – 2013. – V. 113. – I. 7. – P. 5149-5193.

79. **Nakashima, N.** Molecular bilayer-based superstructures of a fullerene-carrying ammonium amphiphile: structure and electrochemistry / N. Nakashima, T. Ishii, M. Shirakusa, et al. // Chemistry A European Journal. – 2001. – V. 7. – I. 8. – P. 1766-1772.

80. **Georgakilas, V.** Supramolecular self-assembled fullerene nanostructures / V. Georgakilas, F. Pellarini, M. Prato, et al. // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2002. – V. 99. – I. 8. – P. 5075-5080.

81. **Yu, G.** Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions / G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger // Science. – 1995. – V. 270. – I. 5243. – P. 1789–1791.

82. **Thompson, B.C.** Polymer–fullerene composite solar cells / B.C. Thompson, J.M.J. Fréchet // Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – V. 47. – I. 1. – P. 58–77.

83. **Collins, B.A.** Molecular Miscibility of Polymer−Fullerene Blends / B.A. Collins, E. Gann, L. Guignard, et al. // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2010. – V. 1. – I. 21. – P. 3160–3166.

84. **Liang, Y.** For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4% / Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, et al. // Advanced Materials. – 2010. – V. 22. – I. 20. – P. E135-E138.

85. **Lou, S.J.** Effects of additives on the morphology of solution phase aggregates formed by active layer components of high-efficiency organic solar cells / S.J. Lou, J.M. Szarko, T. Xu, et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – V. 133. – I. 51. – P. 20661-20663.

86. **Liao, H.-C.** Additives for morphology control in high-efficiency organic solar cells / H.-C. Liao, C.-C. Ho, C.-Y. Chang, et al. // Materials Today. – 2013. – V. 16. – I. 9. – P. 326-336.

87. **Liao, S.-H.** Fullerene derivative-doped zinc oxide nanofilm as the cathode of inverted polymer solar cells with low-bandgap polymer (PTB7-Th) for high performance / S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, Y.-S. Cheng, S.-A. Chen // Advanced Materials. – 2013. – V. 25. – I. 34. – P. 4766-4771.

88. **Lee, J.K.** Processing additives for improved efficiency from bulk heterojunction solar cells / J.K. Lee, W.L. Ma, C.J. Brabec, et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – V. 130. – P. 3619–3623.

89. **Salim, T.** Solvent additives and their effects on blend morphologies of bulk heterojunctions / T. Salim, L.H. Wong, B. Bräuer, et al. // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – V. 21. – I. 1. – P. 242–250.

90. **McDowell, C.** Solvent additives: key morphology-directing agents for solution-processed organic solar cells / C. McDowell, M. Abdelsamie, M.F. Toney, G.C. Bazan // Advanced Materials. – 2018. - V. 30. – I. 33. – P. E1707114.

91. **Reichenberger, M.** Controlling aggregate formation in conjugated polymers by spin-coating below the critical temperature of the disorder–order transition / M. Reichenberger, D. Kroh, G.M.M. Matrone, et al. // Journal of Polymer Science B Polymer Physics. – 2018. – V. 56. – I. 6. – P. 532–542.

92. **Zhao, F.** Morphology control in organic solar cells / F. Zhao, C. Wang, X. Zhan // Advanced Energy Materials. – 2018. – V. 8. – I. 28. – P. 1703147-1703181.

93. **He, Z.** Small-molecule additives for organic thin film transistors / Z. He, Z. Zhang, S. Bi // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2019. – V. 30. – I. 24. – P. 20899–20913.

94. **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.

95. **Smilgies, D.-M.** Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors / D.-M. Smilgies // Journal of Applied Crystallography. – 2009. – V. 42. – P. 1030-1034.

96. **Girifalco, L.A.** Interaction potential for carbon (C_{60}) molecules / L.A. Girifalco // The Journal of Physical Chemistry. – 1991. – V. 95. – I. 14. – P. 5370–5371.

97. **Monticelli, L.** On atomistic and coarse-grained models for C_{60} fullerene / L. Monticelli // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2012. – V. 8. – I. 4. – P. 1370–1378.

98. **Guskova, O.A.** C_{60}-dyad aggregates: self-organized structures in aqueous solutions / O.A. Guskova, S.R. Varanasi, J.-U. Sommer // The Journal of Chemical Physics. – 2014. – V. 141. – P. 144303-1-144303-11.

99. **Varanasi, S.R.** Water around fullerene shape amphiphiles: a molecular dynamics simulation study of hydrophobic hydration / S.R. Varanasi, O.A. Guskova,

A. John, J.-U. Sommer // The Journal of Chemical Physics. – 2015. – V. 142. – P. 224308.

100. **Komarov, P.V.** Silicone-urea copolymer as a basis for self-organized multiphase nanomaterials / P.V. Komarov, D.V. Guseva, P.G. Khalatur // Polymer. – 2018. – V. 143. – P. 200–211.

101. **Porter, J.D.** The Solubility of Nonelectrolytes / J.D. Porter; 3rd ed. by Joel H. Hildebrand, Robert L. Scott. - New York: Reinhold, 1950. - 488 p.

102. **Wescott, J.T.** Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membranes / J.T. Wescott, Y. Qi, L. Subramanian, T.W. Capehart // The Journal of Chemical Physics. – 2006. – V. 124. – P. 134702.

103. **Askadskii, A.A.** Computational Materials Science of Polymers / A.A. Askadskii. Cambridge Int Science Publishing, 2003. – 650 p.

104. **Wypych, G.** Handbook of Solvents / G. Wypych. ChemTec Publishing, 2001. – 1675 p.

105. **Du, C.** Morphology and performance of polymer solar cell characterized by DPD simulation and graph theory / C. Du, Ji. Yujin, X. Junwei, et al. // Scientific Reports. – 2015. - V. 5. – P. 16854.

106. **Ruoff, R.S.** Solubility of fullerene (C_{60}) in a variety of solvents / R.S. Ruoff, D.S. Tse, R. Malhotra, D.C. Lorents // The Journal of Physical Chemistry. – 1993. – V. 97. – P. 3379–3383.

107. **Heymann, D.** Solubility of C_{60} in alcohols and alkanes / D. Heymann // Carbon. – 1996. – V. 34. – I. 5. – P. 627–631.

108. **Cataldo, F.** On the solubility parameter of C_{60} and higher fullerenes / F. Cataldo // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2009. – V. 17. – P. 79–84.

109. **Reichardt, C.** Solvents and solvent effects in organic chemistry: third, updated and enlarged edition / C. Reichardt. Hoboken: Wiley, 2003. - 653 p.

110. **Shimizu, T.** Supramolecular nanotube architectures based on amphiphilic molecules / T. Shimizu, M. Masuda, H. Minamikawa // Chemical Reviews. – 2005. – V. 105. – I. 4. – P. 1401–1443.

111. **Lombardo, D.** Amphiphiles self-assembly: basic concepts and future perspectives of supramolecular approaches / D. Lombardo, M.A. Kiselev, S. Magazù, P. Calandra // Advances in Condensed Matter Physics. – 2015. - V. 2015. – P. 1–22.

112. **Zhao, Y.** C_{60} fullerene amphiphiles as supramolecular building blocks for organized and well-defined nanoscale objects / Y. Zhao, G. Chen // In book: Fullerenes and Other Carbon-Rich Nanostructures / Y. Zhao, G. Chen: ed. by J.-F. Nierengarten. - Springer Berlin Heidelberg, 2014. – P. 23–53.

113. **Rudnik, E.** Compostable polymer materials / E. Rudnik. Oxford: Elsevier Ltd., 2008, - 224 p.

114. **Schadler, L.S.** Polymer nanocomposites: a small part of the story / L.S. Schadler, L.C. Brinson, W.G. Sawyer // Journal of Operations Management. – 2007. – V. 59. – I. 3. – P. 53–60.

115. **Vollath, D.** Nanoparticles-nanocomposites-nanomaterials: an introduction for beginners / D. Vollath. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. – 320 p.

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

117. **Ahn, C.** Multifunctional polymer nanocomposites reinforced by 3D continuous ceramic nanofillers / C. Ahn, S.-M. Kim, J.-W. Jung, et al. // ACS Nano. – 2018. – V. 12. – P. 9126–9133.

118. **Bee, S.-L.** Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: a review / S.-L. Bee, M.A.A. Abdullah, S.-T. Bee, L.T. Sin, A.R. Rahmat // Progress in Polymer Science. - 2018. – V. 85. – P. 57–82.

119. **Dantas de Oliveira, A. C.** Polymer nanocomposites with different types of nanofiller / A. Dantas de Oliveira, Augusto Gonçalves Beatrice // In book: Nanocomposites-Recent Evolutions / A. Dantas de Oliveira, Augusto Gonçalves Beatrice ed. by Subbarayan Sivasankaran. – London: IntechOpen, 2019. – P. 103-129.

120. **Zhang, K.** Preparation and characterization of modified-clay-reinforced and toughened epoxy-resin nanocomposites / K. Zhang, L. Wang, F. Wang, G. Wang, Z. Li // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – V. 91. – P. 2649-2652.

121. **Ha, S.R.** Effect of clay surface modification and concentration on the tensile performance of clay/epoxy nanocomposites / S.R. Ha, S.H. Ryu, S.J. Park, K.Y. Rhee // Materials science and engineering. A, Structural materials. – 2007. -V. 448. – P. 264-268.

122. **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.

123. **Ianchis, R.** Synthesis and properties of new epoxy-organolayered silicate nanocomposites / R. Ianchis, I.D. Rosca, M. Ghiurea, et al. // Applied Clay Science. - 2015. - V. 103. - P. 28–33.

124. **Osman, M.A.** Effect of non-ionic surfactants on the exfoliation and properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites / M.A. Osman, J.E.P. Rupp, U.W. Suter // Polymer. – 2005. – V. 46. – P. 8202–8209.

125. **Mittal, V.** Mechanical and gas permeation properties of compatibilized polypropylene–layered silicate nanocomposites / V. Mittal // Journal of Applied Polymer Science. – 2008. – V. 107. – P. 1350-1361.

126. **Zanjanijam, A.R.** Fabrication of single wall carbon nanotubes-based poly(vinyl butyral) nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties / A.R. Zanjanijam, M. Hajian, G.A. Koohmareh // Journal of Macromolecular Science Part A. – 2014. – V. 51. – P. 369–377.

127. **Shabani, A.** Does nanoclay addition always lead to amelioration? Dual effects of the nanoclay on the PA-6/EVOH/SEBS ternary blends / A. Shabani, A. Babaei, A.R. Zanjanijam // Polymers for Advanced Technologies. – 2019. – V. 30. – P. 983-997.

128. **Huskić, M.** Comparison of the properties of clay polymer nanocomposites prepared by montmorillonite modified by silane and by quaternary ammonium salts

/ M. Huskić, M. Žigon, M. Ivanković // Applied Clay Science. – 2013. – V. 85. – P. 109-115.

129. **Zabihi, O.** A technical review on epoxy-clay nanocomposites: structure, properties, and their applications in fiber reinforced composites / O. Zabihi, M. Ahmadi, S. Nikafshar, K.C. Preyeswary, M. Naebe // Composites Part B Engineering. – 2018. – V. 135. – P. 1–24.

130. **Yang, L.** A biomimetic approach to enhancing interfacial interactions: polydopamine-coated clay as reinforcement for epoxy resin / L. Yang, S.L. Phua, J.K.H. Teo, et al. // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2011. – V. 3. – P. 3026–3032.

131. **Xidas, P.I.** Effect of the type of alkylammonium ion clay modifier on the structure and thermal/mechanical properties of glassy and rubbery epoxy–clay nanocomposites / P.I. Xidas, K.S. Triantafyllidis // European Polymer Journal. – 2010. – V. 46. – P. 404–417.

132. **Triantafillidis, C.S.** Thermoset epoxy–clay nanocomposites: the dual role of α,ω-diamines as clay surface modifiers and polymer curing agents / C.S. Triantafillidis, P.C. LeBaron, T.J. Pinnavaia // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – V. 167. – P. 354-362.

133. **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.

134. **Sand Chee, S.** The effect of bi-functionalized MMT on morphology, thermal stability, dynamic mechanical, and tensile properties of epoxy/organoclay nanocomposites / S. Sand Chee, M. Jawaid // Polymers. – 2019. – V. 11.

135. **Choudalakis, G.** Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review / G. Choudalakis, A.D. Gotsis // European Polymer Journal. – 2009. – V. 45. – P. 967-984.

136. **Singha, S.** A review on barrier properties of poly (lactic acid)/clay nanocomposites / S. Singha, M.S. Hedenqvist // Polymers. – 2020. – V. 12.

137. **Xue, Y.** Flame retardant polymer nanocomposites and interfaces / Y. Xue, Y. Guo, M.H. Rafailovich // In book: Flame Retardants / Y. Xue, Y. Guo, M.H.

Rafailovich; ed. by Fahmina Zafar, Eram Sharmin. – London: IntechOpen, 2019. – Chapter 3. – P. 41-62.

138. **Ray, S.S.** Polylactide-layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material / S.S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda // Nano Letters. – 2002. – V. 2. – P. 1093–1096.

139. **Ray, S.S.** New polylactide/layered silicate nanocomposites. High-performance biodegradable materials / S.S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, K. Ueda // Chemistry of Materials. – 2003. – V. 15. – P. 1456–1465.

140. **Ganesan, V.** Theory and simulation studies of effective interactions, phase behavior and morphology in polymer nanocomposites / V. Ganesan, A. Jayaraman // Soft Matter. – 2014. – V. 10. – P. 13–38.

141. **Ginzburg, V.V.** Theory and modeling of polymer nanocomposites / V.V. Ginzburg, L.M. Hall. Cham: Springer, 2020, - 316 p.

142. **Jlassi, K.** Clay-polymer nanocomposites / K. Jlassi, M.M. Chehimi, S. Thomas. Amsterdam: Elsevier, 2017, - 546 p.

143. **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.

144. **Hackett, E.** Computer simulation studies of PEO/layer silicate nanocomposites / E. Hackett, E. Manias, E.P. Giannelis // Chemistry of Materials. – 2000. – V. 12. – P. 2161-2167.

145. **Geysermans, P.** Advances in atomistic simulations of mineral surfaces / P. Geysermans, C. Noguera // Journal of Materials Chemistry. – 2009. – V. 19. – P. 7807-7821.

146. **Manzano, H.** Shear deformations in calcium silicate hydrates / H. Manzano, E. Masoero, I. Lopez-Arbeloa, H.M. Jennings // Soft Matter. – 2013. – V. 9. – I. 13. – P. 7333-7341.

147. **Galmarini, S.** Atomistic simulations of silicate species interaction with portlandite surfaces / S. Galmarini, A. Kunhi Mohamed, P. Bowen // The journal of

physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces. – 2016. – V. 120. – P. 22407-22413.

148. **Gooneie, A.** Orientation of anisometric layered silicate particles in uncompatibilized and compatibilized polymer melts under shear flow: a dissipative particle dynamics study / A. Gooneie, S. Schuschnigg, C. Holzer // Macromolecular Theory and Simulations. – 2016. – V. 25. – P. 85-98.

149. **Yong, X.** Modeling free radical polymerization using dissipative particle dynamics / X. Yong, O. Kuksenok, A.C. Balazs // Polymer. – 2015. – V. 72. – P. 217-225.

150. **Scocchi, G.** Polymer-clay nanocomposites: a multiscale molecular modeling approach / G. Scocchi, P. Posocco, M. Fermeglia, S. Pricl // The Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – V. 111. – P. 2143-2151.

151. **Scocchi, G.** A complete multiscale modelling approach for polymer-clay nanocomposites / G. Scocchi, P. Posocco, J.-W. Handgraaf, et al. // Chemistry. – 2009. – V. 15. – P. 7586–7592.

152. **Toth, R.** Size and shape matter! A multiscale molecular simulation approach to polymer nanocomposites / R. Toth, F. Santese, S.P. Pereira, et al. // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22. – I. 12. – P. 5398-5409.

153. **Suter, J.L.** Chemically specific multiscale modeling of clay-polymer nanocomposites reveals intercalation dynamics, tactoid self-assembly and emergent materials properties / J.L. Suter, D. Groen, P.V. Coveney // Advanced Materials. – 2015. – V. 27. – P. 966-984.

154. **Laurini, E.** Multiscale molecular modeling of clay–polymer nanocomposites / E. Laurini, P. Posocco, M. Fermeglia, S. Pricl // In book: Clay-Polymer Nanocomposites / E. Laurini, P. Posocco, M. Fermeglia, S. Pricl; ed. by K. Jlassi, M.M. Chehimi, S. Thomas. Amsterdam: Elsevier, 2017, -P. 83-112.

155. **Jiang, M.** Scale and boundary conditions effects in elastic properties of random composites / M. Jiang, K. Alzebdeh, I. Jasiuk, M. Ostoja-Starzewski // Acta Mechanica. – 2001. – V. 148. – P. 63-78.

156. **Jiang, M.** Apparent elastic and elastoplastic behavior of periodic composites / M. Jiang, I. Jasiuk, M. Ostoja-Starzewski // International Journal of Solids and Structures. – 2002. – V. 39. – P. 199-212.

157. **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.

158. **Capelot, M.** Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets / M. Capelot, D. Montarnal, F. Tournilhac, L. Leibler // Journal of the American Chemical Society. - 2012. - V. 134. – I. 18. - P. 7664–7667.

159. **Khokhlov, A.R.** Computer modeling of radical copolymerization under unusual conditions / A.R. Khokhlov, A.V. Berezkin, P.G. Khalatur // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. - 2004. - V. 42. – I. 21. – P.5339-5353.

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

161. **Komarov, P.V.** Influence of surface modification of halloysite nanotubes on their dispersion in epoxy matrix: mesoscopic DPD simulation / P.V. Komarov, A.A. Markina, V.A. Ivanov // Chemical Physics Letters. – 2016, - V. 653. – P. 24-29.

162. **Gavrilov, A.A.** Study of the mechanisms of filler reinforcement in elastomer nanocomposites // A.A. Gavrilov, A.V. Chertovich, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov // Macromolecules. – 2014. – V. 47. – I. 15. - P. 5400–5408.

163. **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.

164. **Pavlov, A.S.** Filler reinforcement in cross-linked elastomer nanocomposites: insights from fully atomistic molecular dynamics simulation / A.S. Pavlov, P.G. Khalatur // Soft Matter. – 2016. – V. 12. – P. 5402-5419.

165. **Gross, J.L.** Handbook of graph theory, second edition / J.L. Gross, J. Yellen, P. Zhang. London: CRC Press, 2013. – 1630 p.

166. **Pegoretti, A.** Contact angle measurements as a tool to investigate the filler–matrix interactions in polyurethane–clay nanocomposites from blocked prepolymer / A. Pegoretti, A. Dorigato, M. Brugnara, A. Penati // European Polymer Journal. – 2008. – V. 44. – P. 1662–1672.

167. **Velasco-Santos, C.** Carbon nanotube-polymer nanocomposites: the role of interfaces / C. Velasco-Santos, A.L. Martinez-Hernandez, V.M. Castano // Composite Interfaces. – 2005. – V. 11. – P. 567-586.

168. **Geng, Y.** Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites / Y. Geng, M.Y. Liu, J. Li, X.M. Shi, J.K. Kim // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2008. – V. 39. – P. 1876-1883.

169. **Jesson, D.A.** The interface and interphase in polymer matrix composites: effect on mechanical properties and methods for identification / D.A. Jesson, J.F. Watts // Polymer Reviews. – 2012. – V. 52. – P. 321–354.

170. **Akelah, A.** Polymers in food processing industries / A. Akelah // In book: Functionalized Polymeric Materials in Agriculture and the Food Industry. – Boston: Springer, 2013. – P. 195–248.

171. **Pop, O.L.** Edible films and coatings functionalization by probiotic incorporation: a review / O.L. Pop, C.R. Pop, M. Dufrechou, et al. // Polymers. – 2019. – V. 12. - I. 12.

172. **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.

173. **Peeterbroeck, S.** Poly(ethylene-Co-Vinyl Acetate)/clay nanocomposites: effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties / S. Peeterbroeck, M. Alexandre, R. Jérôme, P. Dubois // Polymer Degradation and Stability. – 2005. – V. 90. – P. 288-294.

174. **Alateyah, A.I.** Processing, properties, and applications of polymer nanocomposites based on layer silicates: a review / A.I. Alateyah, H.N. Dhakal, Z.Y. Zhang // Polymers for Advanced Technologies. – 2013. – V. 32. – P. 21368.

175. **Sliozberg, Y.** Interface binding and mechanical properties of MXene-epoxy nanocomposites / Y. Sliozberg, J. Andzelm, C.B. Hatter, et al. // Composites Science and Technology. – 2020. – V. 192. – P. 108124.

176. **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.

177. **Qi, B.** Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives / B. Qi, Q.X. Zhang, M. Bannister, Y.-W. Mai // Composite Structures. – 2006. – V. 75. – P. 514-519.

178. **Ding, W.** Direct observation of polymer sheathing in carbon nanotube−polycarbonate composites / W. Ding, A. Eitan, F.T. Fisher, et al. // Nano Letters. – 2003. – V. 3. – I. 11. – P. 1593–1597.

179. **Rittigstein, P.** Model polymer nanocomposites provide an understanding of confinement effects in real nanocomposites / P. Rittigstein, R.D. Priestley, L.J. Broadbelt, J.M. Torkelson // Nature Materials. – 2007. – V. 6. – P. 278–282.

180. **Kropka, J.M.** Origin of dynamical properties in PMMA−C_{60} nanocomposites / J.M. Kropka, K.W. Putz, V. Pryamitsyn, V. Ganesan, P.F. Green // Macromolecules. – 2007. – V. 40. – I. 15. – P. 5424–5432.

181. **Valentín, J.L.** Novel experimental approach to evaluate filler−elastomer interactions / J.L. Valentín, I. Mora-Barrantes, J. Carretero-González // Macromolecules. – 2010. – V. 43. – I. 1. – P. 334–346.

182. **Mortezaei, M.** The role of interfacial interactions on the glass-transition and viscoelastic properties of silica/polystyrene nanocomposite / M. Mortezaei, M.H.N. Famili, M. Kokabi // Composites Science and Technology. – 2011. – V. 71. – I. 8. – P. 1039–1045.

183. **Mortezaei, M.** Evaluation of interfacial layer properties in the polystyrene/silica nanocomposite / M. Mortezaei, G. Farzi, M.R. Kalaee, M. Zabihpoor // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – V. 119. – I. 4. – P. 2039–2047.

184. **Mortezaei, M.** Effect of immobilized interfacial layer on the maximum filler loading of polystyrene/silica nanocomposites / M. Mortezaei, M.H.N. Famili, M.R. Kalaee // Journal of Reinforced Plastics and Composites. – 2011. – V. 30. – I. 7. – P. 593–599.

185. **Robertson, C.G.** Further consideration of viscoelastic two glass transition behavior of nanoparticle-filled polymers / C.G. Robertson, M. Rackaitis // Macromolecules. – 2011. – V. 44. – I. 5. – P. 1177–1181.

186. **Harmandaris, V.A.** Molecular dynamics simulation of a polymer melt/solid interface: local dynamics and chain mobility in a thin film of polyethylene melt adsorbed on graphite / V.A. Harmandaris, K.C. Daoulas, V.G. Mavrantzas // Macromolecules. – 2005. – V. 38. – I. 13. – P. 5796–5809.

187. **Binder, K.** Simulation studies on the dynamics of polymers at interfaces / K. Binder, A. Milchev, J. Baschnagel // Annual Reviews of Materials Science. – 1996. – V. 26. – P. 107–134.

188. **Torres, J.A.** Molecular simulation of ultrathin polymeric films near the glass transition / J.A. Torres, P.F. Nealey, J.J. de Pablo // Physical Review Letters. – 2000. – V. 85. – I. 15. – P. 3221–3224.

189. **Ndoro, T.V.M.** Interface and interphase dynamics of polystyrene chains near grafted and ungrafted silica nanoparticles / T.V.M. Ndoro, M.C. Böhm, F. Müller-Plathe // Macromolecules. – 2012. – V. 45. – I. 1. – P. 171–179.

190. **Brown, D.** A molecular dynamics study of a model nanoparticle embedded in a polymer matrix / D. Brown, P. Mélé, S. Marceau, N.D. Albérola // Macromolecules. – 2003. – V. 36. – I. 4. – P. 1395–1406.

191. **Borodin, O.** Molecular dynamics study of the influence of solid interfaces on poly(ethylene oxide) structure and dynamics / O. Borodin, G.D. Smith, R. Bandyopadhyaya, O. Byutner // Macromolecules. – 2003. – V. 36. – I. 20. – P. 7873–7883.

192. **Barbier, D.** Interface between end-functionalized PEO oligomers and a silica nanoparticle studied by molecular dynamics simulations / D. Barbier, D. Brown, A.-C. Grillet, S. Neyertz // Macromolecules. – 2004. – V. 37. – I. 12. – P. 4695–4710.

193. **Vogel, M.** Rotational and conformational dynamics of a model polymer melt at solid interfaces / M. Vogel // Macromolecules. – 2009. – V. 42. – I. 24. – P. 9498–9505.

194. **Eslami, H.** Structure and mobility of nanoconfined polyamide-6,6 oligomers: application of a molecular dynamics technique with constant temperature, surface area, and parallel pressure / H. Eslami, F. Müller-Plathe // The Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – V. 113. – I. 16. – P. 5568–5581.

195. **Yelash, L.** Slow process in confined polymer melts: layer exchange dynamics at a polymer solid interface / L. Yelash, P. Virnau, K. Binder, W. Paul // Physical Review E Statistical Nonlinear Soft Matter Physics. – 2010. – V. 82. – I. 5. – P. 050801.

196. **Eslami, H.** Viscosity of nanoconfined polyamide-6,6 oligomers: atomistic reverse nonequilibrium molecular dynamics simulation / H. Eslami, F. Müller-Plathe // The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – V. 114. – I. 1. – P. 387–395.