На правах рукописи

hoz

КОМАРОВ Павел Вячеславович

# МНОГОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

02.00.04 – Физическая химия

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

TBEPb-2014

#### Работа выполнена на кафедре теоретической физики

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тверской государственный университет»

Научный консультант	доктор физико-математических наук, профессор Самсонов Владимир Михайлович
Официальные оппоненты:	Даринский Анатолий Анатольевич доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской
	Калабин Александр Леонидович доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
	«Тверской государственный технический университет», заведующий кафедрой программного обеспечения вычислительной техники Криксин Юрий Анатольевич
	доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук, ведущий научный сотрудник
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Защита диссертации состоится «<u>19</u>» <u>июня</u> 2014 г. в <u>14</u> ч. <u>00</u> мин. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.263.02 при ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, д. 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет» по адресу: г. Тверь, ул. Володарского 44a и в сети Интернет на сайте ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»: <u>http://dissertations.tversu.ru/</u>

Автореферат разослан «\_\_\_\_» \_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь

совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.263.02 кандидат химических наук, доцент

Senf

Феофанова М.А.

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы. Прогресс в создании новых функциональных материалов и технологий их производства связан с разработкой способов целенаправленного регулирования пространственной структуры вещества на нанометровых масштабах. Для этого необходимо развитие комплекса экспериментальных приемов манипулирования отдельными молекулами, частицами И ИХ совокупностями, a также теоретических методов для предсказания свойств нанодисперсных систем, к которым относятся наноматериалы. Применительно к полимерным системам сложность подобных проблем определяется наличием огромного разнообразия молекулярных объектов и изменчивостью их физико-химических свойств.

Задачи дальнейшему развитию ПО вычислительных методов свойств прогнозирования полимерных наноматериалов продиктованы отсутствием универсальных теоретических подходов для точного описания физико-химических свойств нанодисперсных систем. В этой ситуации основные усилия направляются на разработку гибридных расчетных схем, основанных на концепции многомасштабного моделирования (ММ) [1]. В настоящее время это наиболее последовательный подход, позволяющий изучать практически любые вещества исходя из их химического строения, количественного соотношения компонентов и физических условий.

Стратегия ММ подразумевает сквозное описание, основанное на классификации структурных масштабов, присутствующих в молекулярных системах. По сути, оно заключается в реализации иерархического рассмотрения взаимосвязей «структура-свойство» при переходе с одного масштабного уровня моделирования на другой. Для этого в рамках ММ строится связанная иерархия моделей, например: квантово-механическая (КМ), молекулярно-механическая (атомистическая), мезоскопическая и др. Выбранные пространственный и временной масштабы определяют уровень и характер детализации моделей вещества. При этом верно и обратное утверждение, а именно: уровень детализации определяет допустимые масштабы моделирования как по размеру изучаемых структур, так и по длительности процессов. Хотя концепция данной методологии сформулирована достаточно давно, большинство ее реализаций сводится к построению двумасштабных схем моделирования. В основном это переходы между атомистическими и мезоскопическими уровнями.

Одна из основных проблем, с которой приходится сталкиваться при разработке многомасштабных расчетных схем, связана с необходимостью

сопряжения нескольких моделей, работающих на различных пространственных масштабах (от субнанометрового И временных уровня до микро-И макроуровня, от фемтосекунд до нано и микросекунд). Это подразумевает обмен критически значимой информацией между уровнями моделирования в рамках последовательных цепочек вида «квантово-механические расчеты ↔ атомистическое моделирование  $\leftrightarrow$  мезоскопическое моделирование  $\leftrightarrow$ континуальная модель ↔ макроскопическая свойства материалов». Также не решенными являются задачи о построении моделей молекулярных систем с различной степенью детализации (для облегчения реализации расчетов), необходимых для построения и параметризации сопряженных моделей в рамках единой иреархической схемы.

Таким образом, актуальность диссертационной работы определяется потребностью в разработке и приобретении опыта использования гибридных вычислительных подходов, ориентированных на предсказание физикохимических свойств заданных молекулярных систем, характеризующихся наличием нескольких масштабов длины и интервалов длительности процессов. Решение перечисленных задач является важным фактором для оптимизации исследований направленных на разработку новых функциональных материалов И понимания особенностей организации молекулярных систем на нанометровых маштабах.

Цели и задачи. Работа посвящена развитию методологии многомасштабного моделирования, ее реализации и получению рекомендаций по оптимизации свойств наноструктурированных материалов на основе полимеров. Для достижения поставленных целей были сформулированы следующие конкретные задачи:

– изучить механизм гелеобразования в водных растворах L-цистеина и нитрата серебра;

 определить оптимальные условия самосборки металлического покрытия из наночастиц золота на фрагменте ДНК и способ создания упорядоченных массивов стержнеобразных нанообъектов;

 изучить ключевые факторы, влияющие на транспортные свойства полимерных ионообменных мембран;

 – разработать общие принципы построения моделей полимерных нанокомпозитов и упрощенных способов предсказания свойств таких материалов.

4

Выбранные объекты исследования являются примерами различных типов нанодисперсных полимерных систем «мягкой материи». Их общей чертой является наличие нескольких пространственно-временных уровней организации, что делает неразрешимой задачу полноты описания их свойств в рамках только одного метода моделирования.

Научная новизна. Разработаны новые методы конструирования молекулярных систем, основанные на методологии многомасштабного моделирования. Выполнены систематические исследования ряда сложных нанодисперсных полимерных систем. Впервые получены следующие важные результаты:

 на основе многомасштабного моделирования получены сведения о причинах структурообразования в водном растворе L-цистеина и нитрата серебра, что позволило объяснить механизм гелеобразования в этой системе;

– в рамках иерархической компьютерной модели выявлена область параметров, при которых на фрагменте молекулы ДНК может сформироваться стабильное токопроводящее покрытие из наночастиц золота. Обнаружено, что с помощью анизотропно заряженных коротких поликатионов можно управлять структурой упорядочения заряженных стержнеобразных нанообъектов;

– на основе многомасштабного моделирования выполнено сравнительное исследование структурных и транспортных свойств протонпроводящих мембран на основе сульфированного поли (эфир-эфир кетона) (СПЭЭК) и нафиона. Дано объяснение, почему мембраны на основе СПЭЭК обладают худшими в сравнении с нафионом транспортными свойствами. Показано, что структурой мембран можно управлять посредством подбора химического строения цепи иономера. Подтверждено, что передача протонов в водных каналах происходит по механизму Гротгуса;

– разработан многомасштабный алгоритм генерирования полимерных матриц. В качестве иллюстрации была построена матрица эпоксидной смолы, получаемой на основе 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилата и отвердителя 4-ангидрида метилгексагидрофталевой кислоты. Показано, что на основе разработанного алгоритма можно строить модели полимерных систем, физические свойства которых хорошо согласуются с экспериментальными значениями;

– выполнено исследование свойств нанокомпозита на основе полиимида, (получаемого на основе мономеров 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и 1,3-бис(4-аминофенокси)бензола) и оксида кремния с модифицированной и

5

немодифицированной поверхностью. Построение модели нанокомпозита реализовано с учетом аналогии между ультратонкими полимерными пленками и полимерными матрицами с внедренными наночастицами. Это позволило существенно упростить весь процесс моделирования. Показано, что свойствами нанокомпозитов можно управлять посредством изменения весовой доли и свойств поверхности неорганической компоненты.

Теоретическая и практическая значимость. Работа является первым выполненным в России исследованием, где методология многомасштабного моделирования используется для изучения широкого круга молекулярных систем. Разработанные гибридные многомасштабные модели могут быть использованы для построения и предсказания физико-химических свойств как полимерных нанодисперсных материалов, так и других сложных молекулярных объектов, имеющих несколько масштабов внутренней организации.

Полученные результаты вносят важный вклад в развитие нового направления в компьютерной химии – целенаправленного дизайна новых функциональных материалов по общей схеме «химическая структура компонентов + состав системы + свойства среды»  $\rightarrow$  «модель/расчетный метод»  $\rightarrow$  «свойство».

Методология и методы исследования. Для построения моделей материалов и расчетных схем использованы квантово-механические, атомистические и мезоскопические методы моделирования. Все ресурсоемкие расчеты были выполнены на суперкомпьютерном комплексе Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (кластеры «Чебышев» и «Ломоносов») и межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (кластер MBC-100k).

## На защиту выносятся следующие положения:

1) стратегия многомасштабного моделирования является эффективной для описания свойств нанодисперсных полимерных систем;

2) механизм формирования гель-сетки в цистеин-серебряном растворе состоит в следующем: в результате образования донорно-акцепторных связей Ag–S образуются кластеры из меркаптида серебра, которые сливаются в волокна гель-сетки благодаря формированию водородных связей между –NH<sub>3</sub><sup>+</sup> и –C(O)O<sup>-</sup> группами на их поверхности;

3) с помощью жескоцепных поликатионов с различным расположением зарядов можно управлять результатом самосборки стержнеобразных полианионов; 4) посредством подбора химического строения линейной цепи иономера можно управлять морфологией ионообменных мембран и получить связанную систему водных каналов при низком содержании воды в системе;

5) сульфогруппы при малом содержании воды в СПЭЭК являются протонными ловушками, по этой причине СПЭЭК обладает худшими транспортными свойствами чем нафион;

6) построение начальных состояний полимерных нанокомпозитов можно свести к универсальному многомасштабному алгоритму;

7) задачу по предсказанию свойств полимерных матриц с внедренными наночастицами эффективно решать посредством исследования ультратонких пленок на твердой поверхности.

Степень достоверности результатов проведенных исследований обусловлена: выбором современных и хорошо проверенных методов компьютерного моделирования; тщательным тестированием используемых расчетных схем, построенных моделей и потенциалов взаимодействия; теоретическими сопоставлением полученных результатов с И экспериментальными данными других исследований.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы были представлены и докладывались на ведущих профильных (по тематике выполненных исследований) всероссийских и международных конференциях: 5-м, 6-м и 7-м Международных симпозиумах «Molecular order and mobility in polymer systems» (Санкт-Петербург, 2005, 2008, 2011); Международной конференции «Trends in nanoscience» (Kloster Irsee, ФРГ, 2007); 42-м Международном конгрессе IUPAC «World polymer congress: MACRO 2008» (Тайбей, Тайвань, 2008); Международном семинаре «Theory and computer simulation of polymers: new developments» (Москва, 2010); XIV, XVI, XVII XVIII, XIX, XX Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2007, 2009-2013); 4-й и 5-й Всероссийских Каргинских конференциях (Москва, 2007, 2010); I и II Всероссийских конференциях «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (Москва, 2008, 2009); XIV Симпозиуме по межмолекурному 2008); взаимодействию И конформациям молекул (Челябинск, V of Международном симпозиуме «Design and synthesis supramolecular architectures» (Казань, 2009); Международной конференции по физико-химии олигомеров «Олигомеры 2009» (Волгоград, 2009); XV Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Петрозаводск,

2010); 20-й Международной конференции «Polymer Networks Group 20th ΦΡΓ, 2010); IV Всероссийской конференции по Conference» (Goslar, наноматериалам «НАНО-2011» (Москва, 2011); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); Международном симпозиуме беспорядок свойство оксидов» (Ростов-на-Дону, «Порядок. И 2011): Международной конференции «Workshop on Exploring the Structures and Dynamics of Water at Interfaces» (NCKU, Тайвань, 2011); Российско-Французском симпозиуме по композитным материалам (Санкт-Петербург, 2012) и Международном симпозиуме «Baltic Polymer Symposium 2013» (Trakai, Латвия, 2013).

По теме диссертации опубликованы 104 работы: 27 статей в центральных журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертаций; 34 статьи в сборниках научных трудов (в том числе глава в коллективной монографии); 43 тезиса докладов; защищена (под руководством автора) одна кандидатская диссертация И.Н. Веселова.

Личный вклад автора. Работа выполнена в соответствии с планом обучения в докторантуре Тверского государственного университета. В цикле работ, выполненных по теме диссертации, личный вклад автора состоял в постановке задач, выборе методов исследования, разработке компьютерных алгоритмов, написании новых и модернизации имеющихся компьютерных непосредственном участии В расчетах, обработке, программ, анализе результатов, их обобщении, сравнении с известными экспериментальными данными, а также в написании текстов научных статей. Выводы диссертации полученных основаны на данных. автором лично ИЛИ при его непосредственном участии в ходе совместных исследований и обсуждений с соавторами научных публикаций по теме диссертации, в том числе студентами сотрудниками под руководством. Bce И его использованные экспериментальные результаты в первой и четвертой главах получены соавторами публикаций по темам этих разделов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы (содержащего 394 наименования) и списка основных работ по теме диссертации. Работа изложена на 300 страницах машинописного текста, включая 163 рисунка и 4 таблицы.

# ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во ВВЕДЕНИИ обоснована актуальность диссертационной работы: изложены ее цель, основные положения, выносимые на защиту, научная

8

новизна и практическая значимость. В этом разделе содержится краткое изложение основных идей концепции многомасштабного моделирования и основных нерешенных проблем.

ГЛАВА 1 содержит результаты изучения структурообразования в цистеин-серебряном растворе (ЦСР) на основе методологии многомасштабного моделирования. В начале главы обсуждаются общие закономерности формирования тиксотропных гелей на основе низкомолекулярных веществ и изложены основные результаты экспериментального и теоретического изучения гелеобразования в ЦСР.

По своей классификации гидрогели (ГГ) на основе ЦСР относятся к классу супрамолекулярных металлокомплексных гелей. Хотя исследования комплексообразования L-цистеина с ионами металлов, в том числе и с серебром, ведутся уже в течение многих лет, гелеобразующие способности Lцистеина ранее были неизвестны. Уникальной особенностью таких ГГ является способность связывать большое количество воды малыми концентрациями низкомолекулярных реагентов (~0.01%). При этом серебро является хорошим антисептиком, а цистеин – аминокислотой, которая играет ключевую роль в по защитной функции организма связыванию тяжелых металлов И формировании кожного покрова. ГГ на основе ЦСР могут служить матрицей для создания новых медицинских препаратов, а также представляют собой относительно простые И дешевые системы для изучения процессов самоорганизации, понимание которых открывает путь к целенаправленному дизайну новых материалов методом самосборки.

Обобщение экспериментальных данных, накопленных при исследовании ЦСР, феноменологическую позволило сформулировать модель самоорганизации ЦСР. Согласно этой модели гелеобразование в ЦСР происходит в три этапа: образование меркаптида серебра (МС), агрегация МС в небольшие кластеры и самосборка гель-сетки на их основе. Данная модель гелеобразования особенностям лишь выделяет основные этапы по пространственного упорядочения на основе суммирования экспериментальных фактов, но не дает точного ответа, почему образуются кластеры МС и по какой причине они формируют волокна гель-сетки. Для ответа на эти вопросы (образование МС достоверно установлено) было выполнено комплексное моделирование ЦСР в рамках последовательного ряда моделей, построенных с учетом характерных масштабов, фиксируемых феноменологической моделью гелеобразования ЦСР.

С помощью *квантово-механических* расчетов, выполненных в рамках полуэмпирического метода молекулярных обителей ZINDO/1 [2], выявлены две возможные морфологии супраполимерных цепей из МС (рис. 1). Они формируются за счёт образования донорно-акцепторных связей сера-серебро и водородных связей между: а) карбоксильными группами, б) карбоксильной и аминогруппой соседних молекул.

Атомистическая модель водного раствора МС включает в себя цвиттерионы меркаптида серебра, соль  $AgNO_3$ , инициатор гелеобразования  $Na_2SO_4$  и молекулы воды. Выполнен явный учет взаимодействия между парами атомов серы и серебра, принадлежащих разным частицам МС, по донорноакцепторному механизму. Для этого в модель меркаптида серебра были неподеленные электронные пары у атомов серы, введены способных взаимодействовать только с атомами серебра. Расчеты были выполнены с использованием валентно-силового поля (ВСП) AMBER [3] в рамках молекулярной динамики. классической Отсутствующие параметры взаимодействия были рассчитаны в рамках метода ZINDO/1.

Был построен ряд начальных конфигураций, в которых частицы МС располагаются случайным образом, образуют кластерные и нитеобразные структуры. Анализ эволюции приготовленных систем позволил проследить формирование агрегатов, состоящих из частиц МС и низкомолекулярных ионов. Отдельно исследованы нитеобразные агрегаты, повторяющиеся через периодические граничные условия, моделирующие фрагмент волокна гельсетки. Установлено, что все нитеобразные агрегаты, построенные на основе цепочки молекул МС (в которой молекулы следуют одна за другой), демонстрируют тенденцию к разрушению. При этом как в ходе эволюции неупорядоченных и кластерных начальных конфигураций, так и после разрушения нитеобразных агрегатов в ячейке моделирования формируются агрегаты вытянутой формы с поперечным диаметром ~16 Å. Все новые нитеобразные агрегаты, построенные из удвоенного числа молекул МС, не разрушались на достигнутых временах моделирования. Анализ образующихся молекулярных конфигураций показывает, что нитеобразные агрегаты  $-NH_3^+$ стабилизируются за счет взаимодействия И  $-C(0)0^{-}$ групп, принадлежащих частицам МС в составе соседних кластеров. Подобный принцип самосборки за счет амино- и карбоксильных групп описан и в случае других систем [4], что свидетельствует об универсальности наблюдаемого механизма самоорганизации в ЦСР. Необходимо отметить, что если выполнить

учет взаимодействия несвязанных атомов сера-серебро только в рамках ВСП *AMBER* без явного введения неподеленных электронных пар, не удается построить стабильные нитеобразные агрегаты. Важно отметить, что необходимость явного учета особенностей взаимодействия атомов серы и серебра была обусловлена результатами КМ-расчетов.



Рисунок 1 – Визуализация супраполимеров, образованных из 20 молекул меркаптида серебра за счет координационных связей сера-серебро и водородных связей между: а) карбоксильными группами, б) карбоксильной и аминогруппы соседних молекул

Для иллюстрации формирования сетки геля из кластеров МС и уточнения причин одномерного роста нитей гель-сетки была разработана *крупнозернистая модель* на основе метода Монте-Карло и молекулярной динамики. В модели предполагается, что процесс образования кластеров из частиц МС уже завершился, а раствор соли, инициирующей гелеобразование, уже введен. Для понижения числа степеней свободы кластеры МС рассматриваются как сферические частицы фиксированного диаметра с дополнительными силовыми центрами на поверхности для моделирования функциональных групп –СОО<sup>-</sup> и –NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Реализация данной модели в рамках метода Монте-Карло позволила наглядно иллюстрировать возникновение гель-сетки в ЦСР на больших пространственных масштабах ~500Å. Использование крупнозернистого МД моделирования показало, что главный стабилизирующий фактор для нитеобразных агрегатов из кластеров МС – локализация функциональных групп на противоположных полюсах кластеров из меркаптида серебра.

В ходе выполненных расчетов по схеме квантово-механические расчеты  $\rightarrow$  атомистическое моделирование  $\rightarrow$  мезоскопическое моделирование была

использована следующая схема сопряжения уровней моделирования. В результате КМ-расчетов была установлена необходимость явного учета донорно-акцепторных связей между атомами серы и серебра при построении атомистической модели. Атомистическое моделирование позволило выявить особенности строения кластеров из меркаптида серебра и нитей гель сетки. Полученная информация была использована для построения мезоскопической модели ЦСР. Также КМ-расчеты использовались для параметризации отсутствующих потенциалов межатомного взаимодействия в выбранной версии ВСП для атомистического уровня и межмолекулярного взаимодействия для мезоскопического уровня моделирования.

ГЛАВА 2 посвящена изучению управляемой самосборки в растворах сильно заряженных жесткоцепных полиэлектролитов. Обсуждается возможность использования жесткоцепных полиэлектролитов в качестве строительных блоков наноматериалов. Рассмотрены две группы задач формирования: 1) посвященных исследованию условий проводящего металлического покрытия на фрагменте молекулы ДНК и 2) упорядоченных массивов из стержнеобразных наноразмерных объектов.

Первая группа задач посвящена моделированию формирования непрерывного металлического покрытия из наночастиц золота на одиночном фрагменте молекулы ДНК. Такие системы представляют большой интерес, поскольку они могут быть использованы для построения принципиально новой элементной базы для электронных устройств. Матричный синтез на основе молекул ДНК один ИЗ перспективных способов формирования металлосодержащих наноструктурных материалов. За последние годы было предложено несколько способов металлизации фрагментов ДНК, из которых наименее изученный основан на использовании самосборки за счет электростатического взаимодействия отрицательно заряженных фосфатных групп ДНК и наночастиц металла [5]. Практически все работы по изучению металлизации являются экспериментальными. Между тем работы по изучению условий самосборки металлических покрытий практически отсутствуют.

Исходя из размера ДНК и наночастиц, моделирование проводилось в рамках мезоскопической модели на базе метода Монте-Карло. В качестве единицы длины был выбран масштаб  $\sigma = 10$  Å. Модель содержала полностью диссоциированный фрагмент ДНК и бесструктурные НЧ золота. Для построения модели взаимодействия бесструктурных НЧ был использован атомистический уровень моделирования.

Были решены следующие задачи: а) поиск оптимального механизма доставки наночастиц металла к отрицательно заряженной матрице ДНК; б) условий формирования определение оптимальных непрерывного металлического покрытия. Рассмотрены два возможных способа самосборки металлического покрытия: 1) с использованием положительно заряженных НЧ и 2) нейтральных НЧ, поляризованных в поле полианиона. Дальнодействующее электростатическое взаимодействие играет роль механизма доставки НЧ к Короткодействующее взаимодействие полианиону. ван-дер-ваальсово агрегировавших НЧ с азотистыми основаниями ДНК (или с внедренными атомами металла) и металлическое взаимодействие соседних НЧ обеспечивают «склеивание» наночастиц в агрегате.

Ha предварительном этапе исследований на основе простых теоретических моделей была выполнена сравнительная оценка энергии агрегатов, построенных ИЗ стержнеобразного полианиона И заряженных/поляризованных наночастиц. Это позволило выделить два возможных механизма самосборки металлического покрытия с участием ΗЧ (электростатический механизм) И ΗЧ заряженных незаряженных (поляризационный механизм). Полученная информация была использована для построения крупнозернистых моделей металлизации ДНК.

Модель ДНК была построена в виде линейной последовательности из 100 перекрывающихся сферических звеньев (грубая модель) и с учётом особенности пространственного строения ДНК (детальная модель). Наночастицы были представлены в виде бесструктурных сферических силовых центров двух типов: с дополнительным силовым центром на поверхности для моделирования положительного заряда (функционализированные НЧ), с двумя дополнительными силовыми центрами на поверхности, расположенными диаметрально противоположно, для моделирования поляризации НЧ В электростатическом поле ДНК. Учет контрионов был выполнен также двумя способами: с помощью экранированного кулоновского взаимодействия и посредством явного включения контрионов в модель.

Для правильного задания металлического взаимодействия между НЧ была рассмотрена задача о взаимодействии двух НЧ золота различных диаметров в рамках атомистической модели (на основе метода Монте-Карло) с использованием потенциала Гупта [6]. Показано, что потенциальная энергия взаимодействия НЧ может быть записана в виде простой формулы, куда входят среднее число атомов в зоне контакта на поверхности наночастиц и расстояние

13

между поверхностями частиц, что позволяет упростить процесс проведения расчетов в рамках мезоскопической модели.

Результаты моделирования свидетельствуют, что в случае функционализированных наночастиц металлическое покрытие с лучшими характеристиками (НЧ имеют наибольшее число контактов друг с другом, слой не имеет разрывов и лакун) формируется, когда диаметр НЧ составляет  $1.25-1.5 \sigma$ , а заряд равен единице. В случае нейтральных НЧ квазинепрерывное металлической покрытие образуется, когда их диаметр равен  $1.5\sigma$ . С ростом диаметра НЧ на ДНК возникают радиальные структуры, препятствующие формированию качественного проводящего слоя (см. визуальное сравнение образующихся агрегатов на рис. 2).

На примере исследования самосборки нанопровода с использованием функционализированных наночастиц показано, что хотя в целом увеличение детализации модели (учет контрионов, пространственной структуры полианиона) влияет на особенности распределения НЧ на полианионе, рассчитанная область параметров, при которых в системе формируется оптимальное металлическое покрытие, практически совпадает для всех рассмотренных моделей.



Рисунок 2 – Визуализация металлического покрытия на одиночной молекуле ДНК. Агрегаты получены с использованием: а) функционализированных наночастиц с диаметром  $D = 2 \sigma$  ( $\sigma = 10$  Å) и зарядом Z; б) нейтральных наночастиц диаметра D, поляризованных в электростатическом поле ДНК

Полученные результаты показывают, что при изучении процессов самосборки можно ограничиться введением в модель только структурно

значимых компонент, что упрощает представление системы и уменьшает вычислительные затраты. Это имеет важное методическое значение для теоретического изучения сложных полимер-коллоидных систем, когда явный учет всех компонент невозможен. Вцелом выполненное исследование было реализовано по схеме: простая теоретическая модель — атомистическое моделирование  $\leftrightarrow$  мезоскопическое моделирование. Теоретическая модель помогла выбрать состав мезоскопичесих моделей, атомистическая модель позволила получить простую апроксимацию для металлического потенциала и обосновать использование безструктурных НЧ в составе мезоскопической модели. Использование нескольких крупнозернистых моделей с различной степенью детализации позволило получить интересные методические огрубления результаты результаты, связанные c влиянием уровня на моделирования.

В результате решения второй группы задач удалось продемонстрировать способ, как можно управлять самосборкой стержнеобразных полианионов с целью построения регулярных массивов различной морфологии. Прототипами таких объектов могут служить многие биологические макромолекулы, такие, как ДНК, F-актин, fd-вирусы и т.д., которые могут быть задействованы для создания некоторых наноустройств. На предварительном этапе рассмотрения расчеты были выполнены в рамках теории интегральных уравнений в т.н. PRISM-приближении (Polymer Reference Interaction Site Model) И С использованием прямого компьютерного моделирования на основе МК-модели. Рассмотрены растворы сильнозаряженных стержнеобразных молекул с явным учетом контрионов в широком диапазоне температур в режимах разбавленного и полуразбавленного растворов. Установлено, что при температурах ниже порога Маннинга теория интегральных уравнений не обеспечивает точного результатами количественного согласия с прямого компьютерного моделирования.

На основании расчетов, выполненных методом Монте-Карло, показано, что причиной падения точности PRISM-приближения в области низких температур является образование локально анизотропных структур с ЖКупорядочением. Поэтому дальнейшие расчеты для асимптотического предела больших зарядов на поверхности полианионов были сделаны в рамках МКмоделирования. Были рассмотрены растворы, содержащие стержнеобразные полианионы в присутствии сферических катионов и поликатионов с анизотропным распределением заряда в бессолевом разбавленном растворе.

15

Сила электростатического взаимодействия регулировалась параметром зацепления  $\gamma = \Gamma \cdot z^2 (\Gamma - длина Бьеррума, z - заряд силового центра). Изменение параметра зацепления эквивалентно изменению условий самосборки (с одной стороны) или масштаба объектов (с другой стороны).$ 



Рисунок 3 – Сравнение средней удельной потенциальной энергии систем из N силовых центров в конечном состоянии при достижении 1,000,000МК шагов моделирования. На рисунке показаны примеры начальных упорядочений полианионов [(*i*) лентообразное, (*ii* и *iii*) пучек, (*iv*) цилиндрическое]. В системе присутствуют катионные цепи двух видов: а) с асимметричной локализацией заряда (показан красным цветом) и б) заряд в центре молекулы. Черными линиями показаны значения средних потенциальных энергий систем в конечном состоянии. Стрелки показывают предполагаемые направления эволюции систем

ростом параметра зацепления Показано, ЧТО при достижении c порогового значения  $\gamma_T$  в системе формируются агрегаты с высокой степенью упорядочения полианионов, a наличие поликатионов с анизотропным распределением заряда приводит к формированию стабильных наноструктур с различной пространственной морфологией (рис. 3). Например, в случае локализации заряда на концевой группе могут формироваться лентообразные агрегаты. Необходимо отметить, что такие лентообразные агрегаты ранее в литературе не обсуждались.

сравнительному ГЛАВА 3 посвящена изучению структурных И транспортных свойств ионообменных мембран на основе сульфированных поли (эфир-эфир кетонов) (СПЭЭК, CM. рис. 4) И нафиона С помощью мезоскопического, атомистического и квантово-механического уровней моделирования.

Хотя настоящему времени появилось достаточно К много экспериментальных исследований, посвященных различным иономерам, взаимосвязь между протонной проводимостью и их химической структурой остается неясной. Большинство выполненных теоретических работ посвящены изучению протонной проводимости нафиона, и лишь в небольшом количестве работ исследуются другие иономеры.

Транспортные свойства сульфированных ионообменных мембран обусловлены особенностями их химического строения. Благодаря наличию гидрофобных (несульфированных) и гидрофильных (сульфированных) звеньев в полимере в присутствии воды происходит микрофазное разделение. В результате этого процесса формируется связанная сеть водных каналов, являющихся проводниками ионов. Их средний диаметр в поперечном сечении составляет ~ 4 нм. Гидрофобные сегменты полимерных цепей образуют скелетный каркас, который заполняет пространство между каналами и обеспечивает механическую стабильность мембраны. Гидрофильные сегменты формируют стенки каналов. При уменьшении содержания воды каналы сжимаются и проводимость иономера падает. Ниже порога перколяции сеть водных каналов разрывается. Это означает, что мембрана перестает быть проводником ионов. Чем меньше значение порога перколяции, при котором сохраняется связанная сеть каналов, тем лучше эксплуатационные свойства мембраны в условиях большой потери воды, которые реализуются в среднетемпературных топливных элементах. Так как строение каналов зависит от специфики конформационного поведения макромолекул иономера, от особенностей распределения сульфогрупп и объема воды, поглощенной мембраной, одним из возможных способов улучшения эксплуатационных характеристик полимерных мембран топливных элементов является оптимизация химической структуры иономеров.

Поскольку характерные диаметры каналов составляют ~ 4 нм, основные расчеты были выполнены в рамках мезоскопической модели на основе динамической теории функционала плотности (ДТФП). В основе используемого метода лежат: аксиома об однозначном соответствии локальной плотности частиц с их функцией распределения и модель Флори–Хаггинса для вычисления параметров межмолекулярного взаимодействия [7]. В силу того,

что данная техника моделирования редко используется российскими группами в данной главе дано развернутое описание используемого метода.

полимера была линейной Структура представлена В виде последовательности полярных А и неполярных В мезоскопических частиц  $[A_n B_m]_k$  (рис. 4). Степень сульфирования (регулируемая параметром k) и объемная доля воды  $\varphi_C$  в системе являются главными параметрами построенной модели. Для задания параметров взаимодействия мезоскопических были экспериментальные частиш использованы параметров значения растворимости Гильдебранда.

Химическая структура



Рисунок 4 – Иллюстрация к отображению химической структуры компонент модельной системы на атомистическое и мезоскопическое представления. Для проведения расчетов был использован иономер сульфированного поли (окси-1,4-фениленокси-1,4-фениленкарбонил-1,4-фенилена)

В качестве первого шага было выполнено изучение мембран на основе регулярных мультиблок-сополимеров  $[A_1B_1]_{20}$  (степень сульфирования DS = 50%),  $[A_3B_2]_8$  (DS = 60%) и  $[A_3B_1]_{10}$  (DS = 75%). Полученные результаты свидетельствуют, что в системе происходит быстрое фазовое разделение гидрофильных и гидрофобных звеньев даже при малом содержании воды  $\varphi_C <$ 0.05 в силу высокой степени несовместимости гидрофобной и гидрофильной подсистем. Анализ морфологии водных доменов показывает, что только в случае композиционного состава  $[A_3B_2]_8$  (СПЭЭК-60) в системе формируется проникающая сеть ионных каналов в широком диапазоне значений параметра  $\varphi_{C}$ .

В качестве альтернативны методу мезоскопической динамики для мембраны на основе СПЭЭК был использован исследования метод классической молекулярной динамики с валентно-силовым полем PCFF [8]. Атомистическая модель мембраны была построена из 80 олигомерных цепей, каждая из которых состояла из 10 мономеров чередующихся сульфированных и несульфированных звеньев. Был использован следующий композиционный состав олигомерной цепи Н-АВАВАВАВАВ-Н, где символ Н схематически обозначает терминальные атомы водорода для заполнения свободных валентных связей в «головном» и «хвостовом» звене. Полноатомное строение звеньев показано на рис. 4.

Для сравнения морфологий систем, полученных для цепей ( $[A_1B_1]_x$ ) двумя методами МД и ДТФП, моделирование в рамках ДТФП специально было выполнено в течение короткого интервала времени – 110 мкс. Хорошее совпадение морфологий мембран, полученных методами МД и ДТФП, позволяет рассматривать мезоскопическую модель как адекватную. Общее время моделирования, затраченное для получения представительной структуры в МД, только для двух значений  $\varphi_C$  является сопоставимым со временем моделирования, выполненного в ДТФП для всего использованного диапазона параметров. В связке методов МД и ДТФП молекулярная динамика может выступать как экспериментальный метод, позволяющий извлекать информацию о межмолекулярном взаимодействии и выполнять визуализацию получаемых структур.

Оценка порога перколяции для СПЭЭК-60 показывает, что водные домены формируют проникающую сетку каналов при  $0.05 < \varphi_C < 0.09$ . Аналогичное моделирование было выполнено для случая хорошо изученной мембраны нафион-1100 [9]. Как видно из рис. 5, водные каналы в мембране нафион являются прямолинейными и достаточно широкими, что находится в согласии с экспериментальными работами [10]. В СПЭЭК-60 они имеют меньший диаметр, сложную топологию И многочисленные тупиковые ответвления, что также согласуется с экспериментальными данными для мембран СПЭЭК. Суммарные площади сечения водных каналов двух иономеров имеют близкие значения. Учитывая этот результат вместе с оценкой порога перколяции, можно предположить, что мембраны на основе СПЭЭК со степенями сульфирования ~60% могут функционировать даже при сильной потере воды, что является необходимым условием для протон-проводящих мембран среднетемпературных топливных элементов. Также было показано, что нарушение регулярного строения базовой цепи может увеличивать перколяционный порог вследствие роста неоднородности распределения гидрофильных и гидрофобных доменов в мембране.

Полученные результаты свидетельствуют, что посредством подбора химической структуры иономеров можно оптимизировать строение сети ионопроводящих каналов мембран топливных элементов. Следует отметить, что специфика использованного метода делает возможным обобщить полученные выводы и на другие иономерные мембраны, получаемые на основе линейных мультиблок *AB*-сополимеров.

Показано, что на основе амфифильных диблок-сополимеров можно создать ионообменные мембраны, обладающие проникающей сетью водных каналов высокой степени однородности. Выбор диблок сополимеров обусловлен следующим обстоятельством. Хорошо известно, что в зависимости от композиционного состава полимерной цепи в результате микрофазного разделения гидрофильных и гидрофобных блоков в объеме полимера могут частности, т.н. кубические упаковки: формироваться, В примитивная (обозначаемая как P), двойная алмазная (DD) и гироидная (G), являющиеся биконтинуальными пространственными структурами. Мембраны, в которых гидрофобные и гидрофильные домены образуют периодические структуры, даже при малом увлажнении должны обладать хорошо организованной сетью каналов. Последнее является важным фактором водных для создания высокоэффективных мембран среднетемпературных топливных элементов.



Рисунок 5 – Развитие морфологии водных каналов от времени моделирования: а)  $[A_3B_2]_8$ , и б) нафион-1100. Построение выполнено для значения поля плотности мезоскопических частиц воды 0.5. Значения свободной энергии *F* даны в единицах *R*/*TV*, *t* - время в мкс

Крупнозернистая модель полимерной цепи построена в виде линейной последовательности вида  $A_m B_{24-m}$ . Максимальное значение параметра *m* было значением 12, поскольку ограничено 12 полимер будет ДЛЯ т >водорастворимым, т.к. полярные звенья становятся доминирующими. В качестве химического прообраза мономеров типов А и В в блоках были взяты мономеры СПЭЭК. Для реализации модели был выбран метод диссипативной динамики частиц (ДДЧ), являющийся мезомасштабной техникой моделирования, предложенной Хогербругге и Коелманом [11]. В отличие от ДТФП (где все цепи имеют гауссову конформацию) метод ДДЧ не накладывает ограничений на конформационную подвижность полимерных цепей. Это позволяет более точно описывать структуру полимерных систем. К преимуществу ДДЧ можно отнести и то, что в нем используются одинаковые с ДТФП стратегии построения мезоскопической модели молекулярной системы и вычисления силовых констант через параметры Флори-Хаггинса. Поскольку ДДЧ, как и ДТФП, редко используется отечественными научными группами в главе дано описание основных принципов данной техники моделирования.



Рисунок 6 – Одномерная фазовая диаграмма системы  $A_m B_{24-m}$ /вода (T = 300 К,  $\varphi_C = 0.3$ ). Вертикальные линии показывают границы областей наиболее частого возникновения следующих пространственных упаковок: объемно-центрированной (bcc), гексагонально упакованных цилиндров (hex), ламеллярной (lam), гироидной (G), перфорированной ламеллярной (hpl). На примерах мгновенных снимков ячеек моделирования в конечном состояния показаны границы локализации гидрофобных МЧ. Изоповерхности построены для  $\rho_B = 0.5$ 

На рис. 6 представлены результаты расчетов одномерной фазовой диаграммы, полученной для фиксированного содержания воды в системе  $\varphi_C = 0.3$ . На рисунке показаны структуры, имеющие наибольшую вероятность возникновения, которая определялась как отношение числа наблюдаемых упорядочений с конкретным видом симметрии к количеству выполненных независимых расчетов. Для точной идентификации найденных структур были

рассчитаны структурные факторы, которые сравнивались с табличными значениями рефлексов различных симметрий. Из идентифицированных кубических симметрий наибольшим значением вероятности возникновения характеризуется гироидная структура. Она формируется в случае цепей *А*<sub>9</sub>*B*<sub>15</sub>.

В результате выполненного моделирования удалось показать, что при правильном подборе соотношения длин гидрофильного и гидрофобного блоков в цепи иономера существует принципиальная возможность создать ионообменные мембраны с проникающей системой водных каналов во всем объеме образца системы.

В конце главы представлены результаты сравнительного анализа процесса передачи протонов в моделях водных каналов сульфированного поли(эфир-эфир кетона) и нафиона при двух уровнях содержания воды и одинаковой степени сульфирования. Все расчеты были выполнены в рамках метода квантовой молекулярной динамики, построенного на основе метода функционала электронной плотности с учетом градиентной коррекции, реализованного в программном пакете Quantum ESPRESSO [12]. В качестве функционала энергии обменной корреляции использовался PW91 [13]. Были рассмотрены следующие системы: чистая вода, водный раствор HCl, модели водных каналов в мембранах на основе СПЭЭК и нафиона.

Модели водных каналов были основаны на данных, полученных с помощью классической молекулярной динамики. Стенки каналов, имеющих форму щели, образованы шестью идентичными цепями иономеров, а внутренняя часть пространства щелевидных пор заполнена водой. Количество молекул воды составляло 30 и 60, что соответствовало двум значениям параметра  $\lambda = 5$  и 10 ([H<sub>2</sub>O]/[SO<sub>3</sub>H]). Этот параметр часто используется как альтернатива  $\varphi_C$ . Первое значение  $\lambda$  близко к порогу перколяции в мембранах СПЭЭК и нафиона, в то время как второе соответствует рабочему режиму мембран. В обоих случаях мембраны могут функционировать как проводники протонов.

Сравнение среднего числа протонных комплексов воды, формирующихся при разном содержании воды, показывает, что при  $\lambda = 5$  мембрана на основе нафиона обладает более высокой кислотностью в сравнении со СПЭЭК, в то время как при  $\lambda = 10$  кислотность мембран совпадает. Установлено, что в СПЭЭК часть гидроксония формирует достаточно устойчивые ионные пары с сульфогруппами. Это позволяет заключить, что лучшие транспортные свойства нафиона в сравнении со СПЭЭК при низком содержании воды вызваны большим числом мобильных протонных комплексов воды. Сравнение времени

оседлой жизни протона около сульфогруппы показывает, что в условиях низкого увлажнения мембран сульфогруппы в нафионе отдают свои протоны В СПЭЭК. легче, чем Этот результат находится В согласии С работ [14] ab initio экспериментальными данными результатами И моделирования [15].

Согласно механизму Гротгуса существуют два чередующихся мотива движения: обычная «медленная» диффузия протона в составе иона гидроксония (который играет роль транспортного контейнера) и быстрые перескоки протона на большие расстояния по сетке водородных связей между молекулами воды. Это означает, что в динамике транспорта заряда должны присутствовать два характерных времени И соответствующие ИМ два характерных пространственных масштаба, относящиеся к тому или иному мотиву движения. Для проверки этой гипотезы была рассчитана автокорреляционная часть  $G_s(\mathbf{r},t)$ пространственно-временной корреляционной функции Ван-Хова, которая на практике получается из Фурье-образа дифференциального сечения рассеяния медленных нейтронов. Функция  $G_s(\mathbf{r},t)$  дает вероятность обнаружения частицы в момент времени t в точке пространства r при условии, что при t = 0 она была в начале координат. В ходе статистической обработки траекторий моделирования систем отслеживалось перемещение зарядов, а не атомов, как это делают обычно при вычислении  $G_s(\mathbf{r},t)$ . Результаты расчета позволяют наблюдать бимодальность в  $G_s(\mathbf{r},t)$  в случае всех моделируемых систем, см. рис. 7, где показан пример системы СПЭЭК-вода. Это для служит прямым подтверждением, что транспорт заряда В ионообменной мембране осуществляется по механизму Гротгуса.

В случае ионообменных мембран был реализован обратнай переход: мезоскопический ↔ атомистический → квантово-механический уровень моделирования. Мезоскопический уровень показал особенности распределения полярных и неполярных звеньев мембран при различном содержании воды. Атомистический уровень был использован для проверки адекватности результатов полученных на мезоскопическом уровне подтвердил И наблюдаемую В ДТФП картину фазового мембранах. разделения В моделирование В Атомистическое может использоваться качестве вспомогательного метода для параметризации мезоскопических моделей. Далее, полученная на мезоскопическом уровне, информация о строении мембран была использована для конструирования малых фрагментов водных каналов (из ~1000 атомов) с помощью атомистической МД для моделирования транспортных свойств на КМ уровне. Можно отметить, что в свою очередь КМмоделирование может использоваться для параметризации ВСП для атомистических методов. Однако в случае СПЭЭК и нафиона в этом не было необходимости, т.к. использованное ВСП РСFF содержит все необходимые параметры.



Рисунок 7 — Пространственно-временная корреляционная функция  $G_s(\mathbf{r},t)$  для положений переносимых зарядов в модели мембраны СПЭЭК ( $\lambda = 10$ )

ГЛАВА 4 посвящена моделированию полимерных матриц и полимерных нанокомпозитов. К настоящему времени выполнено достаточно много работ по изучению как полимерных матриц так и неорганических материалов по отдельности. Тем не менее, предсказание свойств сетчатых полимеров представляет достаточно сложную задачу в силу больших трудностей, связанных с построением моделей таких систем. Также сложной задачей свойств полимерных матриц является предсказание С внедренными наночастицами. Учитывая характерные размеры наполнителя из наночастиц (~ 5-200 нм). наиболее адекватными моделированию подходами к нанокомпозитов являются мезоскопические методы И метод конечных элементов. Однако для их параметризации необходимо знать различные физические свойства (плотность, модуль упругости, коэффициент теплового дp.) полимерной матрицы, наночастиц интерфейса расширения и И полимер/наночастица. Данная информация может быть получена

экспериментальными методами и с помощью методов атомистического моделирования. В последнем случае для быстрого расчета свойств различных областей материала (матрица, наночастица, область интерфейса) необходимо уметь строить соответствующие атомистические модели и иметь отработанный набор возможных упрощений для ускорения моделирования. Таким образом, совершенствование техники атомистического моделирования с целью свойств предсказания полимерных матриц И границ раздела фаз полимер/наночастица является актуальной задачей для развития общей техники многомасштабного моделирования нанокомпозитов.

Теоретическое и экспериментальное изучение нанокомпозитов позволяет свойства полимеров в виде ультратонких сделать вывод, ЧТО пленок (заключенных между двумя твердыми поверхностями) И В составе которых нанокомпозитов (в наночастицы имеют высокую степень упорядочения) являются подобными [16;17]. Это объясняется тем, что физические свойства гибридных систем в значительной мере определяются свойствами межфазной границы полимер/неорганический материал. В этом случае можно выделить два параметра, которые управляют свойствами гибридных систем, – весовая доля неорганического наполнителя и энергия межфазного взаимодействия. В зависимости от рассматриваемой системы первый параметр можно сопоставить либо толщине полимерной пленки на подложке, либо значению среднего расстояния между наночастицами. Второй параметр связан с особенностями межфазного взаимодействия. Выделение двух главных параметров позволяет существенно облегчить задачу по разработке компьютерных моделей нанокомпозитных материалов и уменьшить затраты времени на общее проведение вычислений. Таким образом, задачу по изучению нанокомпозитов на основе полимеров (содержащих НЧ) можно свести к задаче изучения ультратонких пленок на твердых подложках.

В рамках диссертационной работы были рассмотрены две проблемы: 1) создание универсальных алгоритмов построения атомистических моделей полимерных матриц и фрагментов нанокомпозитов и 2) использование упрощенных моделей наполненных матриц для изучения структурных и температурных свойств конструкционных материалов.

В главе изложен универсальный алгоритм для моделирования полимерных сеток. В качестве иллюстрации работы алгоритма была выбрана эпоксидная смола. Материалы на основе эпоксидных смол обладают высокой температурой стеклования (190–260°С), низкими диэлектрическими потерями и

характеризуются низким поглощением влаги. По этой причине они используются для производства высококачественных печатных плат, деталей электронных приборов и других устройств.

Эпоксидная смола является примером одной из наиболее трудных систем с точки зрения построения атомистической модели. При генерировании модельных образцов полимерных сеток необходимо одновременно пространственную избегать контролировать структуру полимера И формирования механических напряжений. Чтобы правильно воспроизвести физические свойства полимеров, требуется задействовать полный спектр свойственных им пространственных и временных масштабов, что можно решить только в рамках концепции многомасштабного моделирования. Это подразумевает построение топологии молекулярной структуры и выполнение первичной минимизации энергии системы В рамках упрощенной крупнозернистой модели с последующим восстановлением атомистической структуры. В ходе разработки нового подхода к конструированию полимерных матриц для проверки его адекватности были использованы экспериментальные данные по физическим свойствам материала на основе циклоалифатической эпоксидной смолы (ЦАЭС) получаемой на основе полимеризации мономеров ЦАЭС 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилата (EP) отвердителя 4-ангидрид метилгексагидрофталевой И кислоты (СА) (рис. 8).

Разработанный алгоритм состоит из четырех последовательных этапов. На первом этапе строится крупнозернистая модель мономеров, которые размещаются в ячейке моделирования случайным образом. На втором этапе на Монте-Карло (можно использовать основе метода И другие методы) моделируется реакция полимеризации мономеров. При этом выполняются оптимизация внутренней структуры крупнозернистой модели и проверка длин формирующихся межмономерных связей. Если какие-либо перекрестные сшивки превышают эталонную длину (которая соответствует межатомным расстояниям выбранного валентно-силового поля), такие связи разрываются. На *третьем этапе* выполняется процедура обратного отображения (revercemapping) крупнозернистой модели на атомистическую. Наконец, в ходе четвертого этапа выполняется окончательная релаксация сгенерированной атомистической модели.

26



Рисунок 8 – а) примеры выбранных базовых мономеров ЦАЭС: 3,4эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексан-карбоксилата (ЕР) и отвердителя 4ангидрида метилгексагидрофталевой кислоты (СА); б) примеры наиболее энергетически выгодных пространственных структур для мономеров ЕР и СА и их крупнозернистые модели, цифрами показаны реакционные атомы в порядке их нумерации; в) логическая схема строения полимерной сетки

Для сгенерированных образцов эпоксидных смол были рассчитаны слелующие физические характеристики: плотность ρ И температура стеклования Т<sub>о</sub> в зависимости от числа межмономерных сшивок. Установлено, что для всех перечисленных свойств удается получить хорошее согласие с экспериментом ( $\rho_{exp} = 1.175 \pm 0.005 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{calc} = 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/сM}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/сM}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/сM}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/сM}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/сM}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/сM}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/cM}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/cM}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/cM}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/cM}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/cM}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/cM}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/cM}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/cM}^3$ ,  $T_{g,exp} = 440.5 \pm 1.13 \pm 0.03 \text{ г/cM}^3$ ,  $T_{g,exp} = 1.13 \pm 0.03 \text{ r/cM}^3$ ,  $T_{g,exp} = 1.13 \pm 0.03 \text$ 2.5 К, T<sub>g.calc</sub> = 422 К) в случае максимально возможной степени конверсии системы. Таким образом, на основе сравнения с экспериментом получено подтверждение адекватности построенного алгоритма формирования полимерной матрицы. Разработанный алгоритм может быть использован для построения произвольного полимера на основе информации о химическом строении мономеров и базовых представлениях о его внутренней структуры. В ходе его реализации была использована следующая схема сопряжения: квантово-механический уровень — мезоскопический атомистический уровень моделирования. Поскольку между уровнями передается только информация о координатах частиц/атомов и химических связях, расчетная схема может функционировать без вмешательства пользователя.

Практическая значимость разработанного алгоритма – универсальность. Он может быть легко адаптирован для генерирования полимерных матриц из любых мономеров при использовании различных сценариев образования перекрестных сшивок – полимеризация и др. Использование моделирования реакции полимеризации позволяет легко генерировать модели нанокомпозитов различной сложности. В этом случае в ячейку моделирования вводится наполнитель в виде сферы, цилиндра, эллипсоида, параллелепипеда или поверхности. В результате реакции полимеризации формирующаяся матрица естественным образом обволакивает включение. Получаемые таким образом модели материалов практически не содержат механических напряжений (вследствие присутствия наполнителя) и легко уравновешиваются после перехода на атомистический уровень моделирования. На рис. 9 показаны две образцов нанокомпозита, атомистические модели построенных c использованием описанного подхода – матрицы с НЧ из оксида кремния (рис. 9а) и слоя полимера между твердыми подложками из SiO<sub>2</sub> (рис. 9б). Небольшой зазор между матрицей и поверхностью устраняется в ходе дальнейшего уравновешивания атомистической методом молекулярной динамики.

Также в данной главе представлены результаты использования упрощенных моделей для предсказания физических свойств органонеорганических нанокомпозитов в рамках атомистического моделирования. Образцы материалов были построены в виде слоя полимера и твердой поверхности. Использованное упрощение было основано на описанной выше аналогии между ультратонкими полимерными пленками и наполненными полимерными матрицами, в которых наночастицы имеют высокую степень пространственного упорядочения.



Рисунок 9 — Примеры образцов нанокомпозитных материалов, подготовленных с использованием многомасштабной схемы построения полимерных матриц на основе ЦАЭС и диоксида кремния: а) матрица со сферической наночастицей; б) слой матрицы на плоской поверхности

Были использованы материалы с хорошо изученными физическими свойствами: полиимид (ПИ), который синтезируется на основе двух мономеров: диангидрида – 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты (BPDA) и 1,3-бис(4-аминофенокси)бензола (134APB); оксид кремния в форме β-кристобалита в

виде бесконечного слоя (далее для краткости называемой SiO<sub>2</sub>) и алкилсиланил –SiH<sub>2</sub>–[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>–H (AC). Полиимиды являются основой для построения многих конструкционных материалов с низкой диэлектрической проницаемостью и хорошими термомеханическими свойствами. Наночастицы на основе диоксида кремния широко используются в качестве наполнителя благодаря их дешевизне, оптической прозрачности, термостойкости и химической инертности. Алкилсиланил – результат реакции анионного полимера с Si–Cl модифицированной наночастицей SiO<sub>2</sub>.

Олигомерные цепи молекулы полиимида были построены из 12 базовых мономеров (рис. 10). Модель неорганической подложки строилась в виде бесконечного слоя на базе элементарной ячейки  $\beta$ -кристобалита, размноженной вдоль трех некомпланарных кристаллографических направлений. Общее число элементарных ячеек (ЭЯ), образующих подложку, составляет  $n \times m \times k$ . Граничные атомы со свободными валентными связями вдоль двух направлений были связаны через периодические граничные условия.



Рисунок 10 - Визуализация атомистических моделей основных компонентов изучаемого материала: а) молекула полиимида, построенная из 12 базовых мономеров 134APB/BPDA; б) подложка из  $7 \times 7 \times 3$  ЭЯ  $\beta$ -кристобалита. Плотность молекул поверхностного модификатора алкилсиланила составляет  $\sigma = 2.36$  молек/нм<sup>2</sup>, n = 9

В качестве поверхностного модификатора для заполнения свободных валентных связей атомов кремния на поверхности подложки использовались молекулы алкилсиланила (AC) –SiH<sub>2</sub>–[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>–Н и гидроксильных групп. Были построены два типа образцов: 1) модифицированные только гидроксильными

группами и 2) гидроксильными группами и молекулами АС. Молекулы АС присоединялись только к одной стороне подложки. После присоединения АС оставшиеся свободные валентности у атомов Si заполнялись гидроксильными группами. Таким образом, одна из сторон подложки модифицирована только гидроксильными группами, а вторая сторона содержит как – OH группы, так и цепи АС. Все силы в системе вычислялись на основе валентно-силового поля *AMBER*, расширенного за счет использования дополнительных силовых констант из BCП *PCFF*.

Ha предварительном этапе расчетов для проверки адекватности используемого валентно-силового поля были воспроизведены некоторые физические характеристики полимерной матрицы из полиэтилена (ПЭ), полиимида и подложки. Для ПЭ была рассчитана плотность, для ПИ температура стеклования Тд и температурный коэффициент плотность, линейного расширения (КЛР), для оксида кремния – плотность и КЛР. Результаты оценок этих характеристик находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, что подтверждает адекватность выбранного варианта валентно-силового поля.

Выполненные расчеты КЛР системы полиимид/SiO<sub>2</sub> показывают, что эта характеристика имеет сильно нелинейный характер (рис. 11). При увеличении весовой доли неорганического наполнителя wf выше порогового значения, равного ~0.2, происходит резкое падение температурного коэффициента линейного расширения материала. Результаты расчета профилей плотности вещества (в направлении, перпендикулярном подложке)  $\rho(z)$  и радиальных функций распределения свидетельствуют о том, ЧТО В формировании физических свойств полимерных нанокомпозитов определяющую роль играет полимерная матрица, находящаяся в зоне действия поверхностных сил неорганической компоненты. Поскольку объемная доля интерфейса зависит как от энергии межфазного взаимодействия, так и от площади границы раздела фаз, свойства нанокомпозитов могут хорошо контролироваться посредством подбора свойств наполнителя и его весовой доли в системе.

Для изучения свойств интерфейса полимер/оксид кремния С модифицированной поверхностью был выполнен расчет профилей плотности: приведенного доступного объема, полимерной матрицы, модификатора и суммарной плотности материала В направлении, перпендикулярном К поверхности подложки. Показано, что формирование интерфейса полимер/модифицированная подложка происходит за счет смешения двух полимеров – полиимида и алкилсиланила. С ростом *n* и плотности модификатора на поверхности подложки постепенно формируют слой из молекул AC толщины  $H_m$ , в который не проникают молекулы матрицы (рис. 12а). Стремление к образованию отдельной фазы объясняется взаимной нерастворимостью AC и полиимида. В свою очередь, при фиксированном *n* толщина слоя взаимодиффузии двух полимеров  $H_{mix}$  (рис. 12б) проходит через максимум при  $\sigma = 2.36$  молек/нм<sup>2</sup>.



Рисунок 11 – Зависимость коэффициента линейного расширения системы ПИ/SiO<sub>2</sub> от весовой доли оксида кремния (P = 1 атм). Пунктирная линия показывает аппроксимацию результатов расчетов. Маркеры обозначают: О – чистая полимерная матрица;  $\Box$  – система с подложкой из 6 × 6 × 2 ЭЯ;  $\Diamond$  – система с подложкой из 9 × 9 × 3 ЭЯ;  $\Delta$  – чистая подложка из 6 × 6 × 2 ЭЯ



Рисунок 12 – а) Толщина слоя поверхностного модификатора, в который не проникают цепи полимерной матрицы; б) толщина слоя смешивания полимерной матрицы и поверхностного модификатора; в) суммарная толщина слоя поверхностного модификатора  $H=H_m+H_{mix}$ . Сплошные линии соответствуют аппроксимационным функциям  $H \sim n$  и  $n^{2/3}$ . Цифрами обозначены зависимости полученные при разных  $\sigma$ : 1) 1.18 молек/нм<sup>2</sup>, 2) 2.36 молек/нм<sup>2</sup>, 3) 3.55 молек/нм<sup>2</sup>, 4) 4.29 молек/нм<sup>2</sup>

Ha рис. 12в показана суммарная толщина слоя поверхностного модификатора  $H = H_{m} + H_{mix}$  как функция длины *n* молекул AC. При большой плотности поверхностного модификатора  $H(n) \sim n$ , в случае малой плотности привитого полимера зависимость H(n) является нелинейной:  $H(n) \sim n^{2/3}$ . Таким образом, в случае модифицированных наночастиц свойства нанокомпозита будут определяться взаимодействием двух полимеров. Из-за сильного различия параметров растворимости ПЭ и ПИ в системе может произойти макрофазное разделение. Это неизбежно приведет к агрегации НЧ и ухудшению свойств Подобные процессы нанокомпозита. описаны ДЛЯ органо-глиняных В модификации нанокомпозитов случае частиц глины молекулами сурфактантов. Использование сурфактантов с длинными алкильными цепями дают хорошее разделение наночастиц, в то же время при увеличении длины цепи (по достижении порогового *n*) степень разделения частиц падает [18]. Это проявляется в том, что при высокой степени прививки наночастицы могут агрегировать, даже если они модифицированы полимером, идентичным полимерной матрице.

что Необходимо разработанный отметить, алгоритм построения полимерных материалов в сочетании с упрощенными атомистическими моделями может применяться В составе многомасштабных моделей нанокомпозитов. Расчеты физических свойств на основе модели чистой полимерной матрицы, подложки и слоя полимера между подложками могут быть задействованы для параметризации континуальных методов моделирования (например, моделей материалов для расчета свойств в рамках метода конечных элементов). При этом, КМ-расчеты могут привлекаться для ВСП (c расширения используемого последующей валидацией) В атомистическом моделировании. В свою очередь, атомистическое может помочь расчитать параметры межмолекулярного моделирование взаимодействия в мезоскопических моделях. Наконец, в некоторых случаях мезоскопический уровень может использоваться для выявления особенностей распределения наполнителя в полимерной матрице для последующей передачи этой информации в континуальную модель.

# ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. Успех изучения выбранных нанодисперсных полимерных систем (гидрогель, коллоидная дисперсия из стержнеобразных макромолекул и наночастиц, ионообменные мембраны, нанокомпозиты) был достигнут благодаря использованию многомасштабного моделирования, что

демонстрирует огромный потенциал данной методологии. С ее помощью получен ряд важных результатов, имеющих фундаментальное и прикладное значение.

2. Выявленный механизм гелеобразования в цистеин серебряном растворе носит универсальный характер и может быть использован для контролируемой самосборки наночастиц, модифицированных молекулами с –NH<sub>2</sub> и –C(O)OH группами.

3 Установлены значения параметров наночастиц золота (функцианализованных заряженными группами), при которых возможна металлоорганического самосборка проводящего агрегата на основе электростатического взаимодействия фрагмента молекулы ДНК и наночастиц золота в водном растворе.

4. Показано, что с помощью коротких жесткоцепных поликатионов с различным химическим строением можно формировать упорядоченные массивы из стержнеобразных полианионов, такие как ленты, цилиндры и др.

5. Установлено влияние химического строения линейных полиэлектролитов на структуру ионообменных мембран. Показано, что:

- при малом содержании воды в СПЭЭК формирование связанной сети водных каналов происходит в случае высоких степеней сульфирования полимерной матрицы (50 – 70%);
- посредством подбора длин сульфированных и несульфированных блоков в линейных цепях иономеров можно управлять морфологией мембран;
- передача протонов в водных каналах происходит по механизму Гротгуса;
- при малом содержании воды в СПЭЭК сульфогруппы служат ловушками для протонов.

6. Разработан многомасштабный алгоритм генерирования полимерных матриц. Показано, что с помощью данного алгоритма можно строить образцы полимерных систем, физические свойства которых хорошо согласуются с экспериментальными данными.

7. С помощью компьютерной модели показано, что свойствами нанокомпозитов можно управлять посредством изменения весовой доли и свойств поверхности неорганического наполнителя.

8. Показано, что для предсказания свойств полимерных матриц с внедренными наночастицами эффективно использовать модели, построенные в

виде ультратонких пленок на твердых поверхностях. Это позволяет использовать только два главных параметра, определяющих поведение гибридных систем: весовую долю неорганического наполнителя и энергию межфазного взаимодействия. Первый параметр связан, в зависимости от системы, либо с толщиной полимерной матрицы, либо со значением среднего расстояния между наночастицами. Второй параметр характеризует строение полимера и твердой поверхности. Определение двух главных параметров позволяет существенно упростить задачу по разработке теоретических моделей композитных материалов и ускорить проведение расчетов.

9. Выполненные исследования взаимосвязи химического строения и физических свойств молекулярных систем имеют важное фундаментальное значение для развития физической химии нанодисперсных систем. Проведенные исследования могут служить теоретической основой для развития нового направления – целенаправленного дизайна новых функциональных материалов. Разработанные алгоритмы и сформулированные рекомендации применимы и к другим молекулярным объектам.

## СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Baschnagel, J. Bridging the gap between atomistic and coarse-grained models of polymers: status and perspectives / J. Baschnagel, K. Binder, P. Doruker, A.A. Gusev, O. Hahn, K. Kremer, W.L. Mattice, F. Muller-Plathe, M. Murat, W. Paul, S. Santos, W.W. Suter, V. Tries // Adv. Polym. Sci. – 2000. – V.152. – P.41–156.
- Bingham, R.C. Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. Improved version of the MINDO semiempirical SCF-MO method / R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – V.97, №6. – P.1285–1293.
- 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, I.R. Gould, Jr.K.M. Merz, D.M. Ferguson, D.C. Spellmeyer, T. Fox, J.W. Caldwell, P.A. Kollman // J. Am. Chem. Soc. 1995. V.117, №19. P. 5179–5197.
- Меньшикова, А.Ю. Монодисперсные функциональные полимерные частицы и их применение в нанотехнологии / А.Ю. Меньшикова // Российские нанотехнологии. - 2010. – Т.5, №1–2. – Р.52–60.
- Kumar, A. Linear superclusters of colloidal gold particles by electrostatic assembly on DNA templates / A. Kumar, M. Pattarkine, M. Bhadbhade, A.B. Mandale, K.N. Ganesh, S.S. Datar, C.V. Dharmadhikari, M. Sastry // Adv. Mater. – 2001. – V.13, №5. – P.341–344.

- Wilson, N.T. A theoretical study of atom ordering in copper–gold nanoalloy clusters / N.T. Wilson, R.L. Johnson // J. Mater. Chem. – 2002. – V.10, №10 – P.2913–2922.
- Fraaije, J.G.E.M. The dynamic mean-field density functional method and its application to the mesoscopic dynamics of quenched block copolymer melts / J.G.E.M. Fraaije, B.A.C. van Vlimmeren, N.M. Maurits, M. Postma, O.A. Evers, C. Hoffman, P. Altevogt, G. Goldbeck-Wood // J. Chem. Phys. – 1997. – V.106, №10. – P.4260–4269.
- Sun, H. Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes / H. Sun // Macromolecules. – 1995. – V.28, №3. - P.701–712.
- Wescott, J.T. Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membranes / J.T. Wescott, Y. Qia, L. Subramanian, T.W. Capehart // J. Chem. Phys. 2006. – V.124, №13. – P.134702–134716.
- 10. Mauritz, K.A. State of understanding of nafion / K.A. Mauritz, R.B. Moore // Chem. Rev. (Washington, D.C.). 2004. V.104, №10. P.4535–4586.
- Hoogerbrugge, P.J. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics / P.J. Hoogerbrugge, J. Koelman // Europhys. Lett. 1992. V.19, No3. P.155–160.
- 12. Giannozzi, P. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, [and et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – V.21, №39. – P.395502–395521.
- Perdew, J.P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J.P. Perdew, Y. Wang // Phys. Rew. B. – 1992. - V.45, №23. – P.13244–13249.
- 14. Kreuer, K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells / K.D. Kreuer // J. Membr. Sci. 2001. V.185, №1. P. 29–39.
- 15. Idupulapati, N. Ab Initio study of hydration and proton dissociation in ionomer membranes / N. Idupulapati, R. Devanathan, M. Dupuis // J. Phys. Chem. A. – 2010. – V.114, №25. – P.6904–6912.
- 16. Starr, F. W. Effects of a nanoscopic filler on the structure and dynamics of a simulated polymer melt and the relationship to ultrathin films / F. W. Starr, T. B. Schroder, S. C. Glotzer // Phys. Rev. E. – 2001. – V. 64, №2. – P.21802-21807.
- 17. Bansal, A. Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films / A. Bansal, H. Yang, C. Li, K. Cho, B. C. Benicewicz, S. K. Kumar, L. S. Schadler // Nature Materials. 2005. V.4, №9. P. 693–698.
- 18. Paul, D.R., Robeson L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites / D.R. Paul, L.M. Robeson // Polymer. – 2008. – V.49, №15. – P.3187–3204.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в центральных журналах, рекомендованных ВАК и включенных в системы цитирования РИНЦ, Web of Science, Scopus, Web of Knowledge, Springer:

- Березкин, А.В. Растворы сильнозаряженных жесткоцепных полиэлектролитов: теория интегральных уравнений и компьютерное моделирование / А.В. Березкин, **П.В. Комаров**, С.К. Талицких, П.Г. Халатур // Высокомол. Соединения. Сер. А. – 2003. – Т.45, № 5. – С.804–813.
- Komarov, P.V. Ribbonlike nanostructures from stiff polyanions and short cationic chains / P.V. Komarov, L.V. Zherenkova, P.G. Khalatur // Chem. Phys. Lett. – 2006. – V.420, № 1–3. – P.29–34.
- Komarov, P.V. The formation of planar ribbonlike aggregates from stiff polyanions in the presence of anisotropic cations / P.V. Komarov, L.V. Zherenkova, P.G. Khalatur, P. Reineker // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 125, № 15. – P.154906-154917.
- 4. Комаров, П.В. Самосборка металлоорганического наноагрегата на основе электростатического взаимодействия молекулы ДНК и поляризированных в ее поле наночастиц золота / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова, П.Г Халатур, А.Р. Хохлов // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, № 7–8. С. 92–98.
- Komarov, P.V. Highly cross-linked epoxy resins: an atomistic molecular dynamics simulation combined with a mapping/reverse mapping procedure / P.V. Komarov, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen, P.G. Khalatur, P. Reineker // Macromolecules. 2007. V. 40, № 22. P. 8104–8113.
- Комаров, П.В. Моделирование процесса металлизации фрагмента молекулы дезорибонуклеиновой кислоты наночастицами золота / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова, П.Г. Халатур // Коллоидный журнал. – 2007. – Т.69, № 6. – С. 706– 717.
- Komarov, P.V. Computer simulation of the assembly of gold nanoparticles on DNA fragments via electrostatic interaction / P.V. Komarov, L.V. Zherenkova, P.G. Khalatur // J. Chem. Phys. 2008. V.128, №12 P.124909–124920.
- Жеренкова, Л.В. Самосборка нанопровода на макромолекулах ДНК: компьютерное моделирование / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, П.Г. Халатур, А.Р. Хохлов // Доклады академии наук. – 2008. – Т.421, № 4. – С.502–505.
- 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.82–87.
- 10. Комаров, П.В. Мезоскопическое моделирование структуры гидратированной иономерной мембраны на основе сульфированного ароматического поли(эфирэфир кетона) / П.В. Комаров, И.Н. Веселов, А.С. Павлов, П.Г. Халатур // Журнал физической химии. 2009. Т.83, № 6. С.1121–1126.

- Комаров, П.В. Мезоскопическое моделирование иономерной мембраны на основе сульфированного ароматического поли(эфир-эфир кетона) / П.В. Комаров, И.Н. Веселов, П.Г. Халатур // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2009. – №11. – С.2137–2140.
- Komarov, P.V. Investigation of thermal expansion of polyimide/SiO<sub>2</sub> nanocomposites by molecular dynamics simulations / P.V. Komarov, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen, P. Reineker // Macromol. Theory Simul. – 2010. – V.19, №1 – P.64–73.
- Komarov, P.V. Atomistic and mesoscale simulation of polymer electrolyte membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) / P.V. Komarov, I.N. Veselov, P.P. Chu, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov // Chem. Phys. Lett. – 2010. – V.487, №4–6. – P.291– 296.
- Комаров, П.В. Наномасштабная морфология в иономерных мембранах на основе сульфированных ароматических полиэфирэфиркетонов: мезоскопическое моделирование / П.В. Комаров, И.Н. Веселов, П.Г. Халатур // Высокомол. Соединения. Сер. А. – 2010. – Т.52, №2. – С.279–297.
- 15. 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, №1–2. – С.5–13.
- Комаров, П.В. Влияние неорганического наполнителя на температурные свойства полимерного нанокомпозита: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, Ю.Т. Чиу, Ш.М. Чен, Л.В. Жеренкова, Ю.Н. Коваленко // Российские нанотехнологии. –2010. – Т.5, №5–6. – С.45–50.
- Komarov, P.V. Mesoscale simulation of polymer electrolyte membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) and Nafion / P.V. Komarov, I.N. Veselov, P.P. Chu, P.G. Khalatur // Soft matter. – 2010. – V.6, №16. – P. 3939–3956.
- Комаров, П.В. Формирование металлического покрытия на молекуле дезоксирибонуклеиновой кислоты / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова // Коллоидный журнал. – 2011. – Т.73, №2. – С.206–214.
- 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.С. Ребецкая, О.П. Петрова, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, П.В. Комаров, М.М. Овчинников // Химические волокна (полимеры, волокна, текстиль, композиты). – 2011. – №1. – С.74–86.
- Комаров, П.В. Изучение структуры и стабильности нитеобразных агрегатов из молекул меркаптида серебра методом атомистической молекулярной динамики / Комаров П.В., Михайлов И.В., Алексеев В.Г., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Коллоидный журнал. – 2011. – Т.73, №4. – С.470–482.

- Веселов, И.Н. Влияние особенностей химического строения иономера на морфологию водных каналов ионообменных мембран: мезоскопическое моделирование / И.Н. Веселов, П.В. Комаров // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т.6, №7–8. – С.49–54.
- Пахомов, П.М. Супрамолекулярный гидрогель медицинского назначения на основе L-цистеина и ионов серебра / П.М. Пахомов, М.М. Овчинников, С.Д. Хижняк, О.А. Рощина, **П.В. Комаров** // Высокомол. Соединения. Сер. А. – 2011. – Т.53, №9. – С.1574–1581.
- 23. Комаров, П.В. Строение межфазной границы в полимерных нанокомпозитах, содержащих наночастицы с модифицированной поверхностью: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, И.В. Михайлов, Ю.-Т. Чиу, Ш.-М. Чен // Российские нанотехнологии. 2012. Т.7, №1–2. С.57–64.
- Pakhomov, P. Supramolecular hydrogels based on silver mercaptide. self-organization and practical application / P. Pakhomov, S. Khizhnyak, M. Ovchinnikov, P. Komarov // Macromol. Symp. – 2012 – V.316, №1 – P.97–107.
- 25. Комаров, П.В. Процессы самоорганизации и гелеобразования в водном растворе 1-цистеина и нитрата серебра / П.В. Комаров, И.В. Михайлов, В.Г. Алексеев, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Журнал структурной химии – 2012. – Т.53, №5. – С.1006–1023.
- 26. Komarov, P.V. Molecular dynamics study of interface structure in composites comprising surface-modified SiO<sub>2</sub> nanoparticles and a polyimide matrix / P.V. Komarov, I.V. Mikhailov, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen, P.G. Khalatur // Macromol. Theory Simul. 2013. V.22, №3. P.187–197.
- 27. Komarov, P.V. Large-scale atomistic and quantum-mechanical simulations of a Nafion membrane: morphology, proton solvation and charge transport / P.V. Komarov, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov // Beilstein J. Nanotechnol. – 2013. – V.4. – P.567–587. Статьи в других научных журналах и сборниках научных трудов
- Комаров, П.В. Самосборка и стабильность лентообразных наноструктур из жесткоцепных полианионов и катионных ПАВ / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова, П.Г. Халатур // Структура и динамика молекулярных систем: сб. науч. тр. Йошкар-Ола: Мар. гос. техн. ун-т, 2005. Вып.XII, ч.1. С.390–393.
- 29. Комаров, П.В. Моделирование процесса металлизации жесткоцепных полианионов в водном растворе / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова, П.Г. Халатур // Структура и динамика молекулярных систем: сб. науч. тр. Йошкар-Ола: Мар. гос. техн. ун-т, 2005. Вып.ХІІ, ч.1. С.386–389.
- Комаров, П.В. Самосборка лентообразных агрегатов из стержнеобразных полианионов и коротких катионных цепей / П.В. Комаров, П.Г. Халатур, Л.В. Жеренкова // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. – 2005. – Вып.14, №8. – С.72–77.

- 31. Комаров, П.В. Оценка основных факторов, управляющих процессом самосборки коллоидных частиц металла на стержнеобразном полианионе / П.В. Комаров, П.Г. Халатур, Л.В. Жеренкова // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. – Тверь: Твер.гос.ун-т, 2006. – Вып.12. – С.192–197.
- 32. Жеренкова, Л.В. Изучение механизмов металлизации матрицы ДНК металлическими коллоидными наночастицами / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, А.С. Павлов // Структура и динамика молекулярных систем: сб. науч. тр. Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. Вып.XIII, ч.1. С.325–328.
- 33. Комаров, П.В. Аппроксимация металлического потенциала Гупта для описания взаимодействия наночастиц золота / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. – 2006. – Вып.3, №8. – С.57–62.
- 34. Комаров, П.В. Модель гелеобразования в водном растворе цистеина и нитрата серебра / П.В. Комаров, М.М. Овчинников, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. Тверь: Твер.гос.ун-т, 2007. Вып.13. С.89–98.
- 35. Жеренкова, Л.В. Изучение механизмов металлизации ДНК коллоидными наночастицами золота / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2007. – Вып.13. – С.105–110.
- 36. Жеренкова, Л.В. Моделирование самосборки фрагмента нанопровода из молекулы днк и наночастиц золота / Л.В. Жеренкова, **П.В. Комаров**, П.Г. Халатур // Вестник ТвГУ. серия: Химия. 2007. Вып.4, №2(30). С.76–81.
- Комаров, П.В., Жеренкова Л.В. Изучение металлизации молекулы ДНК функционализованными коллоидными наночастицами золота / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова // Вестник ТвГУ. Сер. Физика. – 2007. – Вып.3, №6(34). – С.165–171.
- 38. Комаров, П.В. Атомистическое моделирование эпоксидной смолы с различным числом межмономерных сшивок / П.В. Комаров, Ү.-Т. Chiu, S.-M. Chen, П.Г. Халатур // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. 2007. Вып.5, №15(43). С.48–52.
- 39. Комаров, П.В. Изучение взаимодействия и агрегации молекул меркаптида серебра / П.В. Комаров, И.П. Санников, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2008. Вып.14. С.143–151.
- Комаров, П.В. Самосборка нанопровода на матрице ДНК в водном растворе: мезоскопическое моделирование / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. – 2008. – Вып.7, №32. – С.60–65.
- 41. Комаров, П.В. Разработка атомистической модели раствора меркаптида серебра для молекулярно динамического моделирования / П.В. Комаров, П.М. Пахомов,

С.Д. Хижняк // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: Сб. научн. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2009. – Вып.15. – С.104–109.

- 42. Комаров, П.В. Изучение влияния весовой доли неорганического наполнителя на коэффициент линейного расширения полимерного нанокомпозита: компьютерное моделирование / П.В. Комаров, Ю.Н. Коваленко // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. 2009. Вып.8, №13. С.78–83.
- 43. Комаров, П.В. Влияние наполнителя на температурные свойства полимерного нанокомпозита: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, Ү.-Т. Chiu, S.-M. Chen // Структура и динамика молекулярных систем: сб. научн. тр. – Йошкар-Ола: Мар. гос. техн. ун-т., 2009. – Вып.XVI., Т.2 – С.250–255.
- 44. Комаров, П.В. Компьютерное моделирование процессов образования полимерных комплексов в растворе цистеина и нитрата серебра / П.В. Комаров, В.Г. Алексеев, П.М. Пахомов // Структура и динамика молекулярных систем: сб. научн. тр. – Йошкар-Ола: Мар. гос. техн. ун-т., 2009. – Вып.XVI., Т.2 – С.256–259.
- 45. Комаров, П.В. Исследование стабильности нитеобразных агрегатов из молекул меркаптида серебра методом ланжевеновской динамики / П.В. Комаров, В.Г. Алексеев, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. научн. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2010. Вып.16. С.181–191.
- 46. Комаров, П.В. Исследование самоорганизации ионогенных амфифильных диблок-сополимеров в присутствии воды: мезоскопическое моделирование / П.В. Комаров, И.Н. Веселов, П.Г. Халатур // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. 2010. Вып.10, №13. С.24–36.
- 47. Веселов, И.Н. Влияние особенностей химического строения сульфированного полимера на морфологию водных каналов в иономерной мембране: мезоскопическое моделирование / И.Н. Веселов, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. – 2010. – Вып.10, №13. – С.16–23.
- 48. Комаров, П.В. Влияние свойств модифицированной поверхности наночастиц на строение межфазной границы в полимерных нанокомпозитах: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, И.Н. Веселов, И.В. Талызин, Ү.-Т. Chiu, S.-M. Chen // Структура и динамика молекулярных систем: сб. науч. тр. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2010. – Вып.XVII, Т.1 – С.326–329.
- 49. Веселов, И.Н. Влияние строения полимерной цепи на структуру протонпроводящих мембран: метод мезоскопической динамики / И.Н. Веселов, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // Структура и динамика молекулярных систем: сб. науч. тр. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2010. – Вып.XVII, Т.2. – С.8–11.
- 50. Комаров, П.В. Разработка мезоскопической модели для изучения формирования пространственной гель-сетки в цистеин-серебряном растворе: методом Монте-

Карло / **П.В. Комаров**, И.В. Михайлов, Л.В. Жеренкова, В.Г. Алексеев, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. – Вып.17. – С.133–139.

- 51. Пахомов, П.М. Супрамолекулярные гели: монография / П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, **П.В. Комаров.** Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. 272с.
- 52. Комаров, П.В. Компьютерное моделирование самосборки нанопровода на макромолекулах ДНК / П.В. Комаров, П.С. Кутилин, Л.В. Жеренкова, Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: сб. научн. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. Вып.3. С.96–105.
- 53. Михайлов, И.В. Мезоскопическое моделирование гелеобразования в цистеин серебрянном растворе / И.В. Михайлов, П.В. Комаров, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. научн. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып.18. – С.154–160.
- 54. Комаров, П.В. Изучение межфазной границы в полимерных нанокомпозитах, содержащих наночастицы с модифицированной поверхностью: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, И.В. Михайлов // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. 2012. –Вып.13, №7. С.104–122.
- 55. Алексеева, Е.П. Изучение механизма гелеобразования в цистеин серебряном растворе / Алексеева Е.П., Михайлов И.В., Комаров П.В., Супрун А.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Структура и динамика молекулярных систем: сб. науч. тр. – М.: ИФХЭ РАН, 2012. – Вып.XIX, т.1. – С.98–100.
- 56. Комаров, П.В. Суперкомпьютерное моделирование мембран топливных эелементов / П.В. Комаров, П.Г. Халатур, А.Р. Хохлов // Суперкомпьютерные технологии в науке, образовании и промышленности / под ред. В.А. Садовничего, Г.И. Савина, Вл.В. Воеводина. – М.: Изд-во МГУ, 2012. – С.51–59.
- 57. Супрун, А.М. Гели на основе супрамолекулярных полимеров / А.М. Супрун, С.Д. Хижняк, **П.В. Комаров**, П.М. Пахомов // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. 2012. Вып.14, №28. С.190–205.
- 58. Komarov, P. On Molecular Gelation Mechanism of L-Cysteine Based Hydrogel / P. Komarov, M. Ovchinnikov, S. Khizhnyak, V. Alekseev, I. Mikhailov, P. Pakhomov // Nanoscience and Nanoengineering. 2013. V.1, №1. P.23–35.
- 59. Сдобняков, Н.Ю. Компьютерное моделирование самосборки нанопровода на матрице ДНК / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Л.В. Жеренкова, П.С. Кутилин, П.В. Комаров // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т.15, №2. С.165–172.

- Комаров, П.В. Формирование надмолекулярных структур из жесткоцепных полианионов / П.В. Комаров, В.А. Иванов // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. – 2013. – Вып. 16, №30. – С.95–105.
- Комаров, П.В. Использование многомасштабного моделирования для изучения свойств нанодисперстных полимерных систем: монография / П.В. Комаров. – Тверь: Твер. гос. ун-т., 2014. – 256с.

Тезисы докладов на научных конференциях и симпозиумах

- 62. Komarov, P. Ribbonlike nanostructures from rigid polyanions and cationic surfactants / P. Komarov, L. Zherenkova, P. Khalatur // 5th international symposium «Molecular order and mobility in polymer systems»: book of abstracts St.Peterburg, Russia, 2005 P.P–084.
- 63. Комаров, П.В. Изучение атомистической модели эпоксидной смолы методом молекулярной динамики / П.В. Комаров, Ү.-Т. Chiu, S.-М. Chen, П.Г. Халатур // Четвертая Всероссийская Каргинская конференция: тез. докл. – Изд-во МГУ, 2007 – Т.3. – С.328.
- 64. Комаров, П.В. Изучение самосборки нанопровода на матрице ДНК методом компьютерного моделирования / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова, П.Г. Халатур // Четвертая Всероссийская Каргинская конференция: тез. докл. Изд-во МГУ, 2007 Т.3. С.329.
- Komarov, P.V. Computer simulation of self-assembly of gold nanoparticles on DNA / P.V. Komarov, L.V. Zherenkova, P.G. Khalatur // International Simposium Trends in Nanoscience: book of abstracts – Kloster Irsee, Germany, 2007. – P.P–69.
- 66. Жеренкова, Л.В. Изучение агрегации наночастиц золота на матрице ДНК методом компьютерного моделирования / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, О.А. Балашова, П.Г. Халатур // XIV-Всероссийская конференции «Структура и динамика молекулярных систем» : тез. докл. Яльчик, 2007. С.79.
- 67. Комаров, П.В. Атомистическое моделирование эпоксидной смолы с различным числом межмономерных сшивок / П.В. Комаров, Ү.-Т. Chiu, S.-M. Chen, П.Г. Халатур // XIV- Всероссийская конференции «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл. Яльчик, 2007. С.114.
- 68. Комаров, П.В. Многомасштабное моделирование сложных полимерных сеток / П.В. Комаров, Ү.-Т. Chiu, S.-М. Chen, П.Г. Халатур // I Всероссийская конференция, «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях»: тез. докл. – М.: МИФИ, 2008. – С.147.
- 69. Жеренкова, Л.В. Самосборка нанопровода на матрице днк в водном растворе: мк моделирование / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, П.Г. Халатур, А.Р. Хохлов // I Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях»: тез. докл. – М. МИФИ, 2008. – С.148.

- 70. Sannikov, I.P. Formation of supramolecular polymer chains on the base of silver mercaptide molecules / I.P. Sannikov, P.V. Komarov, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov // 6th International Symposium «Molecular order and mobility in polymer systems»: book of abstracts – St.Petersburg, Russia, 2008. – P.P–159.
- 71. Veselov, I.N. Structure of water-containing sulfonated poly(ether ether ketone) membranes: mesoscopic simulation / I.N. Veselov, P.V. Komarov, P.G. Khalatur // 6th International Symposium «Molecular order and mobility in polymer systems»: book of abstracts – St.Petersburg, Russia, 2008. – P.P–130.
- 72. Komarov, P.V. A multiscale simulation for highly crosslinked polymer networks / P.V. Komarov, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen, P.G. Khalatur// The 42nd IUPAC World Polymer Congress «Macro 2008»: book of abstracts Taipei, Taiwan, 2008. P.P–022–119(116).
- 73. Veselov, I.N. Mesoscopic simulation of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes
  / I.N. Veselov, P.V. Komarov, P.G. Khalatur // The 42nd IUPAC World Polymer
  Congress «Macro 2008»: book of abstracts Taipei, Taiwan, 2008. P.P–083–83(557).
- 74. Санников, И.П. Формирование цепных агрегатов из молекул меркаптида серебра: теоретическое изучение / И.П. Санников, П.В. Комаров, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // XIV симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: тез. докл. – Челябинск, 2008. – С.99.
- 75 Комаров, П.В. Изучение температурных свойств нанокомпозита на основе полиимид/SiO2: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen // II Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях»: тез. докл. – М.: МИФИ, 2009. – C.206–207.
- 76. Комаров, П.В. Моделирование структуры иономерных мембран при различном содержании воды в материале / П.В. Комаров, Р.Р. Сhu, П.Г. Халатур // II Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях»: тез. докл. М.: МИФИ, 2009. С.208–209.
- 77. Комаров, П.В. Влияние наполнителя на температурные свойства полимерного нанокомпозита: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen // XVI-всеросийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл. Яльчик, 2009. С.105.
- 78. Комаров, П.В. Компьютерное моделирование процессов образования полимерных комплексов в растворе цистеина и нитрата серебра / П.В. Комаров, И.П. Санников, В.Г. Алексеев, П.М. Пахомов // XVI-всеросийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл. – Яльчик, 2009. – С.106.
- 79. Пахомов, П.М. Тиксотропный гидрогель на основе олигомерных цепей меркаптида серебра для медицинских целей / П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк,

**П.В. Комаров**, М.М. Овчинников // Международная конференция по физикохимии олигомеров «Олигомеры 2009»: тез. докл.. – Волгоград, 2009. – С.318.

- Sannikov, I. Computer simulation of the formation of polymer complexes in solution of cysteine and silver nitrate / I. Sannikov, P. Komarov, M. Ovchinnikov, S. Khizhnyak, P. Pakhomov // Vth International Symposium «Design and synthesis of supramolecular architectures»: book of abstracts Kazan, Russia, 2009. P.87.
- 81. Komarov, P.V. Structure and temperature properties of nanocomposites based on PI/SiO<sub>2</sub>: atomistic modeling / P.V. Komarov, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen, A.R. Khokhlov // International Workshop «Theory and computer simulation of polymers: new developments»: book of abstracts M.: MSU, Russia, 2010. P.25.
- 82. Komarov, P.V. Simulations of morphology development for water-containing sulfonated poly(ether ether ketone) membranes / P.V. Komarov, I.N. Veselov, P.P. Chu, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov // International Workshop «Theory and computer simulation of polymers: new developments»: book of abstracts M.: MSU, Russia, 2010. P.73.
- 83. Комаров, П.В. Влияние весовой доли диоксида кремния на температурные свойства полимерного нанокомпозита Полиимид/SiO<sub>2</sub>: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, Ү.-Т. Chiu, S.-M. Chen // Пятая Всероссийская Каргинская конференция: тез. докл. – М.: МГУ, 2010. – С.207.
- 84. Пахомов, П.М. Супрамолекулярный гидрогель медицинского назначения на основе L-цистеина и ионов серебра / П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, П.В. Комаров, М.М. Овчинников // Пятая Всероссийская Каргинская конференция: тез. докл. – М.: МГУ, 2010. – С.260.
- 85. Веселов, И.Н. Исследование структуры протон-проводящих мембран на основе сульфированных ароматических поли(эфир-эфир кетонов) в зависимости от строения полимерной цепи иономера методом мезоскопической динамики / И.Н. Веселов, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: тез. докл. Петрозаводск, 2010. С.95.
- 86. Веселов, И.Н. Влияние строения полимерной цепи на структуру протонпроводящих мембран: метод мезоскопической динамики / И.Н. Веселов, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // XVII-всеросийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл.. – Яльчик, 2010. – С.40.
- 87. Комаров, П.В. Влияние свойств модифицированной поверхности наночастиц настроение межфазной границы в полимерных нанокомпозитах: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, И.Н. Веселов, И.В. Талызин, Ү.-Т. Chiu, S.-M. Chen // XVII-всеросийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл. – Яльчик, 2010. – С.103.
- 88. Khizhnyak, S. Supramolecular polymer network in hydrogels based on L-cysteine and

AgNO<sub>3</sub> / S. Khizhnyak, P. Pakhomov, **P. Komarov**, M. Ovchinnikov // Polymer Networks Group 20th Conference: book of abstracts – Goslar, Germany, 2010 – P.62.

- 89. Комаров, П.В. Строение межфазной границы в полимерных нанокомпозитах содержащих наночастицы с модифицированной поверхностью: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, Ү.-Т. Chiu, S.-М. Chen // Всероссийская Школа-Семинар студентов аспирантов и молодых ученых Физхимия-2010 «Композитные наноматериалы» : тез. докл. М. НИФХИ, 2010. С.67.
- 90. Веселов, И.Н. Моделирование протон-проводящих мембран на основе сульфированных ароматических поли(эфир-эфир кетонов) методом мезоскопической динамики / И.Н. Веселов, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // Всероссийская Школа-Семинар студентов аспирантов и молодых ученых Физхимия-2010 «Композитные наноматериалы» : тез. докл. – М. НИФХИ, 2010. – С.64–65.
- 91. Комаров, П.В. Самосборка нанопровода на матрице ДНК в водной коллоидной дисперсии наночастиц золота: мк моделирование / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова, Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, П.С. Кутилин // IV Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано–2011»: тез. докл. М. ИМЕТ РАН, 2011. С.192.
- 92. Комаров, П.В. Изучение строения межфазной границы в полимерных нанокомпозитах содержащих наночастицы с модифицированной поверхностью: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, И.В. Михайлов, Ү.-Т. Chiu, S.-M. Chen // IV Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано–2011»: тез. докл. – М.: ИМЕТ РАН, 2011 – С.500.
- 93. Komarov, P.V. Multiscale simulations of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes / P.V. Komarov, L.V. Zherenkova, P.P.-J. Chu, P.G. Khalatur // 7th International Symposium «Molecular mobility and order in polymer systems»: book of abstracts – St.Peterburg, Russia, 2011. – P.O–41.
- 94. Pakhomov, P.M. Supramolecular hydrogels based on silver mercaptide. Selforganization and practical application / P.M. Pakhomov, S.D. Khizhnyak, M.M. Ovchinnikov, P.V. Komarov // 7th International Symposium «Molecular mobility and order in polymer systems»: book of abstracts – St.Peterburg, Russia, 2011 – P.O–61.
- 95. Mikhailov, I.V. Mesoscopic simulation of formation of gel network in cysteine-silver solution / I.V. Mikhailov, P. Komarov, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov // 7th International Symposium «Molecular mobility and order in polymer systems»: book of abstracts – St.Peterburg, Russia, 2011. – P.P–179.
- 96. Пахомов, П.М. Гидрогели на основе меркаптида серебра для медицинских целей / П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.В. Комаров // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. – Волгоград, 2011. – V.2. – P.495.

- 97. Михайлов, И.В. Формирование пространственной сетки геля в цистеинсеребряном растворе: многомасштабное моделирование / И.В. Михайлов, **П.В. Комаров**, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк // XVIII-всеросийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл. – Яльчик, 2011. – С.95.
- 98. Комаров, П.В. Компьютерноме моделирование самосборки нанопровода на макромолекулах ДНК / П.В. Комаров, П.М. Кутилин, Л.В. Жеренкова, Н.Ю. Сдобняков // Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойство оксидов»: тез. докл. – Ростов-на-Дону, 2011. – Т.2. – С.108–111.
- 99. Komarov, P.V. Multiscale modelling morphology and proton conductivity properties of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes / P.V. Komarov, P.P.-J. Chu, K.-T. Hou, P.G. Khalatur // Workshop on Exploring the Structures and Dynamics of Water at Interfaces: book of abstracts – NCKU, Tainan, 2011. – P.16–17.
- 100. Komarov, P.V. The effect of surface modifier on the interphase structure of polyimide/SiO<sub>2</sub> composites: atomistic simulation / P.V. Komarov, I.V. Mikhailov, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen // Russian-French Symposium on Composite Materials: book of abstracts St. Peterburg, Russia, 2012. P.72.
- 101. Комаров, П.В. Моделирование ион-проводящих каналов мембран топливных элементов / П.В. Комаров, Р.Р.-Ј. Сhu, П.Г. Халатур // XIX-Всеросийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл. – Яльчик, 2012. – С.93.
- 102. Михайлов, И.В. Изучение механизма гелеобразования в цистеин серебрянном растворе / И.В. Михайлов, А.М. Супрун, П.В. Комаров, С.Д. Хижняк, Е.П. Алексеева, П.М. Пахомов // XIX-Всеросийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл. – Яльчик, 2012. – С.4.
- 103. Супрун, А.М. Мезоскопическое моделирование цистеин серебряного расвора методом диссипативной динамики частиц / А.М. Супрун, П.В. Комаров, П.М. Пахомов // XX-Всеросийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл. – 2013. – Яльчик, – С.66.
- 104. Khizhnyak, S. Supramolecular hydrogels. self-organization process / S. Khizhnyak, P. Pakhomov, M. Ovchinnikov, P. Komarov // Baltic Polymer Symposium 2013: book of abstracts Trakai, Lithuania, 2013. P.38.

Технический редактор А.В. Жильцов Подписано в печать 05.03.2014. Формат 60х84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Усл. печ. л. 3,0. Тираж 100. Заказ № 100. Тверской государственный университет Редакционно-издательское управление Адрес: 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33. Тел. РИУ (4822) 35-60-63.