

На правах рукописи

Бабуркин Павел Олегович

**МЕЗОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
САМОСБОРКИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОСИСТЕМАХ**

Специальность 1.4.4. – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь – 2022

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

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

Официальные оппоненты: **Криксин Юрий Анатольевич**,
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное учреждение «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук», ведущий научный сотрудник

Палюлин Владимир Владимирович,
кандидат физико-математических наук, Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», старший преподаватель

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет»

Защита состоится «1» декабря 2022 года в 14:00 час. на заседании диссертационного совета 24.2.411.02 (Д 212.263.02) при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд. 226.

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

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е. В. Барабанова

Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертации. Интерес к наносистемам с фундаментальной точки зрения обусловлен комплексом особенностей, одной из которых является способность к самосборке и программируемому отклику на внешние воздействия, что также определяет их большой потенциал и для прикладного использования. Понимание процессов, управляющих поведением наносистем, является ключом к разработке инновационных технологий создания материалов с заранее заданными характеристиками, получившими название «наноматериалов». Квантовые эффекты, которые играют здесь заметную роль, делают наноматериалы привлекательными для управления ходом химических реакций и создания элементной базы электронных устройств нового поколения.

В настоящее время, изучение наносистем, с использованием теоретических методов, возможно только для упрощенных случаев в силу большого разнообразия химического строения и физико-химических свойств образующих материал компонент. В этой ситуации, методология компьютерного моделирования (КМ) по сути представляет собой единственно возможный способ теоретического описания, способного учесть как особенности молекулярного строения, так и влияние нескольких управляющих параметров. КМ позволяет производить исследования на основе вычислительных методов, учитывающих современные теоретические разработки. Поэтому можно сказать, что КМ служит не только для получения детальной информации об изучаемой системе или процессе, но и является полигоном для проверки и уточнения новых теоретических концепций. При этом, изменяя строение молекулярных объектов и, как следствие, их взаимодействие друг с другом, с помощью КМ можно непосредственно изучать закономерности формирования структуры наносистем, что является важным для выработки рекомендаций их дальнейшего экспериментального получения. Однако, здесь существует много нерешенных задач, связанных прежде всего с разработкой адекватных теоретических моделей, воспроизводящих поведения наносистем на различных пространственно-временных масштабах.

С учетом выше сказанного, актуальность данной работы обусловлена потребностью комплексного изучения процессов самосборки наносистем и развития методов их моделирования. Решение этих задач является важным звеном совершенствования методологии физической химии и теоретических основ химических технологий получения наноматериалов.

Конкретно в данной работе выполнено изучение нескольких типов наносистем, где процессы самосборки играют ключевую роль, а именно: супрамолекулярного гидрогеля, мультимоль-сополимера и органо-неорганических нанокомпозитов. Во всех случаях использовалась техника мезомасштабного моделирования. Успех выполненных исследований

определили два фактора: разработка компьютерных моделей, учитывающих ключевые степени свободы выбранных систем и использование адекватного метода для их реализации.

Объекты исследования – самоорганизующиеся трехкомпонентные супрамолекулярные системы.

Предметы исследования: самопроизвольные процессы структурообразования в: 1) водном растворе L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР), 2) бесконечно разбавленном растворе АВ-мультиблок-сополимера на основе N-винилкапролактама (ВКЛ) и N-винилимидазола (ВИ), 3) органо-неорганическом нанокompозите на основе смеси сопряженных сополимеров и неорганических наночастиц, покрытых лигандами.

Степень разработанности темы исследования. Экспериментальные исследования супрамолекулярных гидрогелей на основе цистеин серебряного раствора проводятся на кафедре физической химии Тверского госуниверситета под руководством проф. П.М. Пахомова. Теоретическое изучение ЦСР проводилось науч. рук. П.В. Комаровым. В рамках выполненных работ им была сформулирована феноменологическая модель гелеобразования в этой системе, однако вопрос непосредственного влияния концентрации неорганических солей металлов (инициаторов гелеобразования) на процессы самосборки в ЦСР рассмотрен не был.

Концепция создания белковоподобных сополимеров была сформулирована в теоретических работах академика А.Р. Хохлова и П.Г. Халатура. Этот подход известен в литературе как «конформационно-зависимый дизайн АВ-сополимеров». Постановка задачи о возможности упрощенного получения сополимера с белковоподобными свойствами, посредством наращивания иницирующего гидрофобного блока в ходе реакции радикальной сополимеризации в смеси из сомономеров, имеющих селективную растворимость в воде, была впервые высказана на семинарах, проводимых академиком А.Р. Хохловым. Теоретическое рассмотрение этой проблемы никем не проводилось.

Вопрос о получении взаимопроникающей сети токопроводящих путей в объеме фотоактивного слоя солнечных батарей неоднократно рассматривался в ряде экспериментальных работ. Однако, существует очень мало публикаций, где эта проблема изучалась с использованием теоретических методов.

Цели работы: изучение механизмов самосборки в супрамолекулярных системах и их использование, при получении целевых наноструктур. Для достижения поставленных целей были сформулированы следующие **задачи исследования:**

- 1) изучить влияние инициатора гелеобразования на структуру созревшего цистеин серебряного раствора;
- 2) разработать компьютерную модель, воспроизводящую условия синтеза гетерогенного АВ-мультиблок-сополимера из сомономеров ВКЛ и ВИ в условиях хорошего растворителя;

3) определить область параметров, при которых молекулы гетерогенного АВ-мультиблок-сополимера, в условиях плохого растворителя для блоков ВКЛ, могут формировать водорастворимые глобулярные структуры, состоящие из компактного гидрофобного ядра, покрытого короной из гидрофильных блоков;

4) разработать способ управления морфологией фотоактивного слоя пластиковых солнечных батарей на основе органо-неорганического нанокompозита, для формирования 3D непрерывных проводящих путей для носителей зарядов.

Научная новизна работы. В представляемой работе впервые:

1. Был предложен способ учета инициатора гелеобразования в мезомасштабных моделях посредством плавного изменения параметров взаимодействия между силовыми центрами, сопоставляемых полярным группам цвиттерионов цистеината серебра и растворителем. Это позволило воспроизвести основные фазовые состояния ЦСР, коррелирующие с экспериментально наблюдаемым поведением раствора;

2. Разработана компьютерная модель, воспроизводящая процесс лабораторного получения гетерогенного АВ-мультиблок-сополимера на основе N-винилкапролактама и N-винилимидазола;

3. Установлен диапазон рекомендуемых параметров для лабораторного синтеза цепей гетерогенного АВ-мультиблок-сополимера, способных образовывать глобулярные наноструктуры, которые могут служить основой построения управляемых каталитических наноструктур;

4. Изучена агрегативная стабильность глобулярных наноструктур на основе цепей гетерогенного АВ-мультиблок-сополимера и сформулированы рекомендации по их стабилизации;

5. Для органо-неорганических нанокompозитов на основе сопряженных сополимеров и неорганических наночастиц разработаны две концепции получения термодинамически стабильных морфологий, в которых формируются сетки взаимопроникающих транспортных путей для носителей зарядов. Для каждой из разработанных концепций найден диапазон параметров, при которых образуются целевые наноструктуры.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные результаты дополняют фундаментальные представления о механизмах гелеобразования в супрамолекулярных системах, служат теоретической проверкой принципиальной работоспособности метода формирования глобулярных надмолекулярных структур на базе гетерогенного АВ-сополимера (которые могут выступать в качестве основы управляемых каталитических систем), а также позволили сформулировать две концепции получения хорошо организованных транспортных путей для носителей зарядов в смесях сопряженный полимер/неорганические наночастицы. Предложенный способ учета низкомолекулярной соли на мезомасштабном уровне расширяет функционал метода диссипативной динамики частиц.

Разработанные мезомасштабные компьютерные модели смесей сопряженных сополимеров и неорганических наночастиц могут использоваться для предсказательного моделирования структуры фотоактивного слоя полимерных солнечных батарей.

Методология и методы исследования. Изучение процессов самосборки требует получения данных о надмолекулярной организации в системах «низкомолекулярное вещество + растворитель + инициатор гелеобразования», «АВ-мультиблок-сополимер + растворитель» и «полимер + неорганические наночастицы, покрытые лигандами». В связи с этим, для проведения исследований было выбрано компьютерное моделирование на мезомасштабном уровне с различной степенью детализации, реализованное в рамках одного метода – диссипативной динамики частиц (ДДЧ). Этот метод позволил учесть ключевые особенности структуры основных компонент изучаемых систем и обеспечить приемлемую скорость расчетов, при изменении ключевых параметров. Однако, в случае ЦСР, понадобилось выполнить разработку способа учета соли (инициатора гелеобразования) в рамках метода ДДЧ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) При построении крупнозернистых моделей коллоидных растворов, изменение концентрации низкомолекулярной соли можно учитывать посредством плавного изменения параметров взаимодействия крупнозернистых частиц с растворителем. В случае цистеин серебряного раствора, такой механизм позволяет воспроизвести основные фазовые превращения в системе, при увеличении концентрации инициатора гелеобразования. Это позволяет заключить, что в основе механизма процесса самосборки кластеров цистеината серебра в волокна гель сетки лежит уменьшение их растворимости.

2) Мезомасштабное моделирование синтеза блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимера (ПВКЛ - поливинилкапролактан, ПВИ - поливинилимидазол) предсказывает условия получения мультиблок-сополимеров, способных самопроизвольно, в условиях плохого растворителя для ПВКЛ-блоков, формировать компактные глобулы. В тоже время, полученные результаты указывают на агрегативную неустойчивость построенных глобул в следствии случайного характера распределения длин ПВИ- и ПВКЛ-блоков, привитых к иницирующему ПВКЛ-блоку. Для обеспечения агрегативной устойчивости полученных наноструктур можно использовать сурфактанты.

3) Посредством выбора химической структуры АВ-диблок-сополимера и лигандов, покрывающих неорганические полупроводниковые наночастицы, можно получить фотоактивный слой органо-неорганических солнечных батарей с биконтинуальными транспортными путями для носителей зарядов.

4) Структурой фотоактивного слоя, в случае использования линейных сопряженных сополимеров, можно управлять посредством регулирования смешиваемости полимерной матрицы с неорганическими наночастицами и

путем изменения весовой доли наночастиц в системе. При этом, смешиваемость подсистем можно регулировать, изменяя химическое строение полимерной цепи и/или тип лигандов, покрывающих наночастицы.

Достоверность и обоснованность результатов, полученных в работе, определяется использованием хорошо апробированного метода диссипативной динамики частиц, широко используемого в настоящее время для моделирования растворов и расплавов как низко, так и высокомолекулярных соединений. В случае результатов, обсуждаемых в Главе 3, их достоверность подтверждается сравнением с экспериментом. Методика синтеза термочувствительных сополимеров на основе сомономеров ВКЛ и ВИ, теоретически изучавшаяся в Главе 4, использовалась для лабораторного синтеза ПВКЛ–блок–ПВИ сополимеров. Одна из концепций разработанная в Главе 5 нашла свое экспериментальное подтверждение.

Публикации. По теме диссертационной работы с участием автора диссертации опубликовано 13 научных работ, из которых 11 издано в журналах, входящих в перечень ВАК, в том числе 6 статей в журналах, индексируемых в базах данных WoS и Scopus.

Личный вклад автора. Автор диссертации самостоятельно получил все значимые результаты исследований. Постановка задач, разработка мезомасштабных моделей исследуемых систем, планирование расчетов и обсуждение результатов проводились совместно с научным руководителем. Автор самостоятельно выполнил построение и параметризацию моделей изучаемых систем, реализовал все расчеты, произвел обработку и анализ полученных результатов. Автор также принимал участие во всех этапах написания публикаций, самостоятельно выполнил подготовку тезисов и докладов по теме работы.

Диссертационная работа соответствует приоритетному направлению развития науки, технологии и техники РФ «Индустрия наносистем и материалов» и критической технологии РФ «Технологии новых и возобновляемых источников энергии, включая водородную энергетику». Исследования по теме диссертационной работы выполнялись при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (№ 4.1325.2014/К и № 4.5508.2017/БЧ), а также при поддержке РНФ (проект № 14-13-00544) и РФФИ (проекты № 17-53-52009 и № 18-33-00146).

Апробация работы. Основные результаты и выводы, приведенные в диссертации, представлялись на следующих международных и российских конференциях: XXI Всероссийская конференция ЯЛЬЧИК-2014 «Структура и динамика молекулярных систем», Уфа ИФМК УНЦ РАН, 22 – 27 июня 2014; XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам». г. Иваново, 29 июня – 03 июля 2015; XXII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых

«Ломоносов» г. Москва, 13 – 17 апреля 2015; XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» г. Москва, 11 – 15 апреля 2016; XXIII КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ международная конференция «Физика, химия и новые технологии», г. Тверь, 25 марта 2016; Студенческая стендовая сессия «Начинающий учёный» НУ!, г. Москва, 7 – 9 сентября 2016; XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», г. Москва, 18 – 21 октября 2016; XXIII Всероссийская конференция структура и динамика молекулярных систем, Яльчик, 4 – 8 июля 2016; Седьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2017», г. Москва, 13 – 17 июня 2017; 9th international symposium molecular mobility and order in polymer systems, г. Санкт-Петербург, 19 – 23 июня 2017; XXIV КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ международная конференция «Физика, химия и новые технологии», г. Тверь, 23 марта 2017; XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», г. Москва 16 – 19, октября 2018; XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» г. Москва 9 – 13, апреля 2018; VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», г. Тверь, 28 мая – 1 июня 2018; IX Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», г. Тверь, 20 – 24 мая 2019; XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», г. Москва, 8 – 12 апреля 2019; XXVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», г. Москва, 10 – 27 ноября 2020; Восьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ Полимеры-2020», г. Москва, 9 – 13 ноября 2020; XXVII Каргинские чтения. Всероссийская молодежная конференция «Физика, химия и новые технологии», г. Тверь, 1-2 апреля 2021.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка, включающего 218 наименований. Материал изложен на 172 страницах и проиллюстрирован 47 рисунками и содержит 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации и сформулированы цель и задачи работы, обозначены: научная новизна; основные положения, выносимые на защиту, практическая значимость и др.

В **первой главе** «Самоорганизация в супрамолекулярных системах» представлены основные понятия супрамолекулярной химии и исторические справки по данной теме, описаны основные виды супрамолекулярных систем. Выполнено описание типов наносистем к которым относятся предметы

исследования данной работы. Также, в главе уделяется внимание межмолекулярным взаимодействиям, процессам самосборки и самоорганизации. В заключении сформулированы проблемы компьютерного моделирования супрамолекулярных систем.

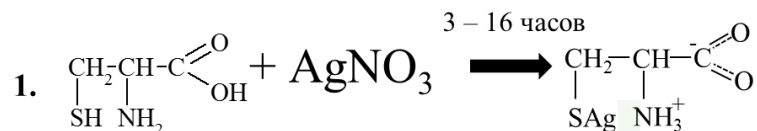
Во **второй главе** «Методология моделирования» представлен обзор методов компьютерного моделирования, применяемых в физической химии для изучения различных молекулярных систем. Отдельно выделяются мезомасштабные подходы, как наиболее адекватные к изучению надмолекулярных структур и процессов самосборки. Дано подробное описание метода диссипативной динамики частиц (ДДЧ) [1], используемого в работе в качестве основного метода исследования. В ДДЧ молекулярная система отображается на эквивалентную огрубленную (мезомасштабную) модель, построенную из одинаковых сферических частиц диаметра σ , называемых: *бидами*, *ДДЧ частицами* или просто *частицами*. Эволюция системы описывается уравнениями Ньютона. ДДЧ частицы участвуют в межмолекулярных взаимодействиях посредством короткодействующих отталкивающих консервативных сил. Их максимальная амплитуда определяется параметрами отталкивания $a_{\alpha\beta}$, связанными с параметрами Флори-Хаггинса $\chi_{\alpha\beta}$, которые в свою очередь можно рассчитать через параметры растворимости Гильдебранда δ , $\chi_{\alpha\beta} \sim (\delta_\alpha - \delta_\beta)$ [2,3]. Для молекул используются модели бусинок на пружинках. При необходимости учета формы молекулярного фрагмента, дополнительно могут вводиться потенциалы деформации углов между связями, образующих молекулу частиц. Подразумевается, что в зависимости от степени огрубления, одна частица может соответствовать группе атомов, нескольким молекулам, статистическому сегменту полимерной цепи или даже целой наночастице (НЧ), что позволяет снизить количество степеней свободы молекулярной системы и рассматривать ее поведение на больших пространственных масштабах. В свою очередь, использование мягких межмолекулярных взаимодействий позволяет изучать эволюцию наносистем на больших интервалах времени.

Также в главе описаны методики характеристики структуры молекулярных систем. В заключении главы дано описание принципов построения крупнозернистых моделей.

В **третьей главе** «Моделирование перехода цистеин серебряного раствора в гелеобразное состояние» представлены результаты изучения механизма гелеобразования в цистеин-серебряном растворе с использованием крупнозернистого моделирования на основе диссипативной динамики частиц.

Гидрогель на основе раствора L-цистеина и нитрата серебра впервые был синтезирован в Тверском государственном университете группой проф. П. М. Пахомова [4,5,6].

Созревание геля



2. ЦСР + инициатор (соль) →

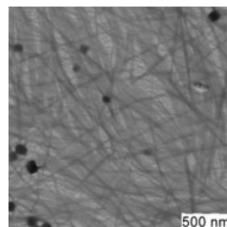


Рис. 1. Схема получения гидрогеля на основе ЦСР: (1) сливание растворов L-цистеина и нитрата серебра, с последующим выдерживанием в течении нескольких часов (созревание), (2) добавление инициатора гелеобразования. Микрофотография высушенного образца гидрогеля показывает структуру волокон гель-сетки [7].

Он относится к классу супрамолекулярных полимеров [8,9]. Для его получения используются низкоконцентрированные водные растворы L-цистеина и нитрата серебра (см. рис. 1).

При сливании реагентов, образуется мутный образец (на этом этапе формируются молекулы цистeinата серебра (ЦС) в цвиттер-ионной форме), который на этапе «созревания» (выдержки по времени) становится прозрачным. При введении в созревший ЦСР инициатора гелеобразования (соли металлов), образуется устойчивый тиксотропный гидрогель [5,6,10].

Выполненные ранее теоретические исследования [11,12,13] показали, что крупномасштабные агрегаты в ЦСР возникают за счет сцепления функциональных групп $-C(O)O^-$ и $-NH_3^+$ на поверхности кластеров из цистeinата серебра. Однако, вопрос о том, какую роль играет инициатор в механизме гелеобразования, оставался без определенного ответа. Для того, чтобы прояснить этот вопрос, была разработана мезомасштабная модель ЦСР с учетом наличия в растворе электролита.

В качестве отправной точки построения модели ЦСР был использован вывод о том, что волокна сетки геля стабилизируются за счет взаимодействия $-C(O)O^-$ и $-NH_3^+$ групп, принадлежащих цвиттер-ионам ЦС в составе соседних кластеров [11,12]. Модель содержит две основные подсистемы: цвиттер-ионы цистeinата серебра (дисперсная фаза) и растворитель (дисперсионная среда). В качестве третьей компоненты подразумевается инициатор гелеобразования.

На рис. 2а показано выбранное огрубленное представление компонент системы. Модель ЦС была построена из ДДЧ частиц четырех типов: *O*, *N*, *C* и *Ag*. Для моделирования воды были введены ДДЧ частицы типа *W*.

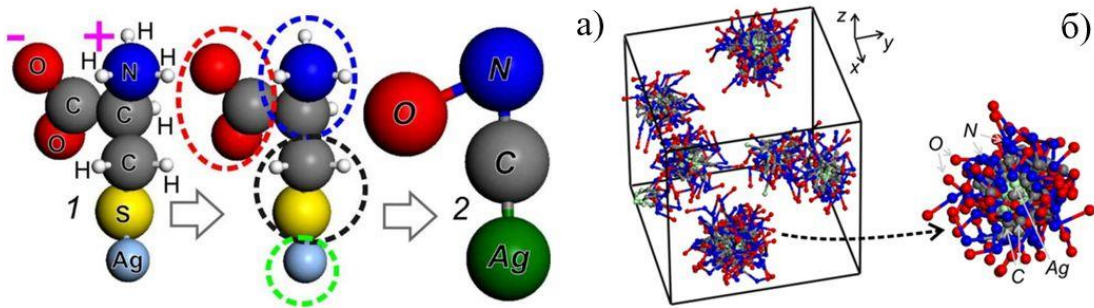


Рис. 2. а) Отображение атомистического представления цвиттер-иона ЦС 1 на мезомасштабное (огрубленное) представление 2. Пунктиром выделены группы атомов, сопоставляемых ДДЧ частицам. Здесь и далее для удобства визуализации при разметке мезомасштабных моделей используются названия химических элементов. б) Пример конечного состояния модели ЦСР в кубической ячейке моделирования (по завершению 2 000 000 ДДЧ шагов) в случае $\delta = 39.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$, $C_{\text{ЦС}} = 1 \text{ vf\%}$ и характерный вид кластера из цвиттер-ионов ЦС. Показаны биды типов O , N , C , Ag . Частицы типа W (вода) удалены.

Для учета влияния инициатора гелеобразования был предложен подход на основе плавного изменения параметров растворимости Гильдебранда δ_O и δ_N ($\delta_O = \delta_N = \delta$) ДДЧ частиц типов O и N (сопоставляемых карбоксильной и аминогруппе ЦС) по отношению к параметру растворимости воды $\delta_W = 40 \text{ (КПа)}^{1/2}$. Это позволяет моделировать ухудшение совместимости полярных групп ЦС с растворителем в результате введения электролита (например Na_2SO_4).

Построенная модель использовалась для определения условий формирования волокон гель-сетки. При проведении расчетов варьировались два главных параметра: объемная доля цистеината серебра $C_{\text{ЦС}}$ (vf\%) и параметр растворимости полярных групп ЦС δ .

На рис. 3б показан пример конечного состояния системы и вид кластеров ЦС в случае $\delta = 39.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$. Ядро кластера сформировано из силовых центров Ag и C . Образующиеся кластеры равномерно заполняют ячейку моделирования, а их число остается неизменным. Частицы O и N , находящиеся на поверхности, обеспечивают их стабилизацию. Такое состояние сопоставляется созревшему ЦСР до введения инициатора гелеобразования.

На рис. 3 показана диаграмма состояния ЦСР в координатах: $C_{\text{ЦС}}$ и δ . Для классификации возникающих состояний использовались статические структурные факторы $S(q)$ вместе с визуальным контролем внутреннего состояния ячейки моделирования. Когда $\delta \sim \delta_W$, число кластеров ЦС в ячейке моделирования остается неизменным, при этом они равномерно заполняют ячейку моделирования. Состояние $\delta \ll \delta_W$ сопоставляется макрофазному расслоению, поскольку все кластеры образуют один агрегат. В узком диапазоне параметров ($\delta \sim 35,5 \text{ (КПа)}^{1/2}$ и $C_{\text{ЦС}} \geq 1,5 \text{ vf\%}$), кластеры ЦС

могут образовывать квазистационарные нитеобразные агрегаты, которые способны замыкаться сами на себя через периодические граничные условия. Это можно проинтерпретировать как образование волокон геле-сетки. При малых значениях концентраций $C_{ЦС} < 1,5 \text{ vf}\%$ образование гелеобразного состояния не наблюдается, так как образующегося числа кластеров ЦС недостаточно для формирования замкнутого нитеобразного агрегата.

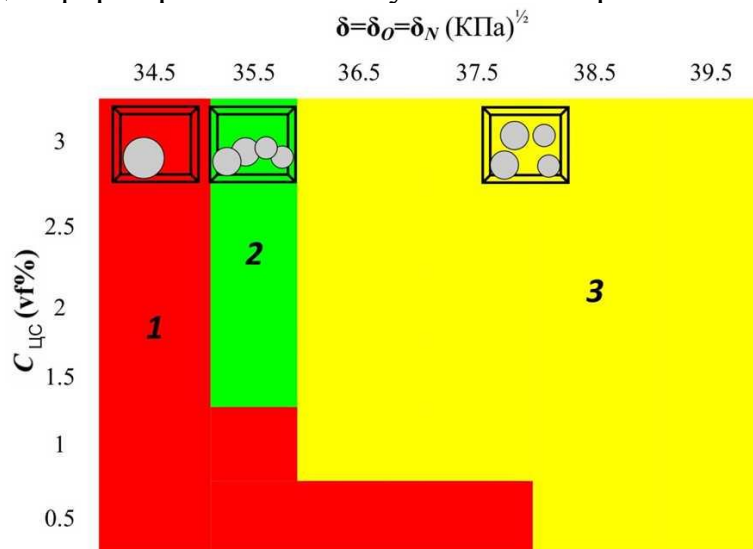


Рис. 3. Диаграмма состояний модели ЦСР, построенная по конечным состояниям моделируемой системы: 1 – макрофазное расслоение смеси ЦС/вода, 2 – гелеобразное состояние (в системе формируются нитеобразные агрегаты из кластеров ЦС), 3 – стабилизированный ЦСР (кластеры ЦС не образуют агрегатов). Общее время моделирования для состояний 1 и 3 составляет 4 000 000 ДДЧ шагов, в случае состояния 2 время моделирования составляло 10 000 000 ДДЧ шагов.

Несмотря на простое устройство, разработанная модель воспроизводит экспериментальную картину поведения ЦСР [5,14]. Это позволяет утверждать, что в основе механизма гелеобразования ЦСР лежит снижение растворимости кластеров ЦС при введении инициатора гелеобразования. При этом модель хорошо демонстрирует то, что плавное регулирование взаимодействия нанобъектов со средой может быть использовано в качестве основы управляемого механизма процесса самосборки наносистем.

Глава 4 «Моделирование синтеза молекул блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимера» посвящена поиску упрощенных путей получения аналогов белковоподобных сополимеров с использованием мезомасштабного моделирования на основе метода ДДЧ.

В главе выполнено изучение одного из возможных путей упрощенного получения белковоподобных сополимеров [15-17], базирующегося на следующей идее. Предполагается, что цепь на основе АВ-блоксополимера будет способна формировать водорастворимые глобулы, если ее построить из гидрофобного блока типа *A* и присоединить к нему сополимерный блок из гидрофобных (*A*) и гидрофильных (*B*) сомономеров [18] в ходе реакции

контролируемой радикальной сополимеризации. Очевидно, что свойства такого сополимера будут обусловлены тремя главными факторами: длиной первого блока, строением привитого блока, которое в свою очередь зависит от состава реакционной смеси и молекулярной массы всей цепи (см. рис. 4).

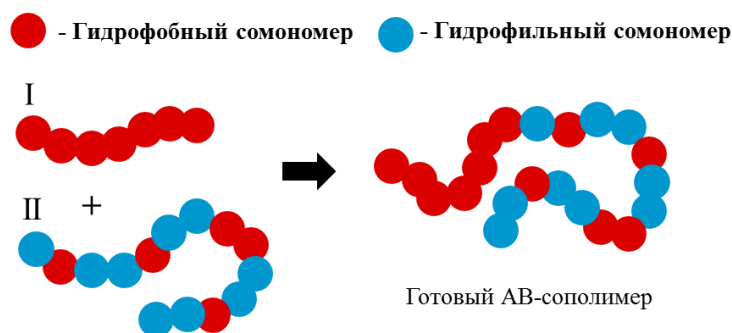


Рис. 4. Схема получения АВ-сополимера, выбранного для изучения в рамках мезомасштабного моделирования. I – затравочный первый блок, II – привитый блок.

Для проверки данной концепции и поиска окна оптимальных параметров была разработана трехкомпонентная мезомасштабная компьютерная модель, имитирующая условия экспериментального синтеза. В качестве возможных реальных сомономеров были выбраны N-винилкапролактан (ВКЛ) и N-винилимидазол (ВИ). Выбранные сомомеры имитируют химическую структуру и физико-химические свойства некоторых аминокислот, которые определяют способность ферментов к самосборке в неагрегирующую плотную глобулу. Сополимеры на основе ВКЛ известны своей способностью к термоосаждению в водных растворах при невысоких температурах (50°C).

Разработанная мезомасштабная модель включает в себя следующие компоненты: сомомеры ВКЛ (частицы типа *A*) и ВИ (частицы типа *B*), а также селективный растворитель. При моделировании реакции синтеза предполагалось, что растворитель является «хорошим» для всех сомономеров. В лабораторном синтезе для этих целей может быть использован диметилформамид (ДМФА). В качестве «плохого» растворителя подразумевалась вода, нагретая выше 50°C . Основными параметрами модели были: длина блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимера (N), длина гидрофобного полиВКЛ блока (L) и доля сомономеров ВИ (C_B) в реакционной смеси, $f_p = C_B / (C_A + C_B)$. Объемная доля растворителя $C_{\text{ДМФА}} = 64 \text{ vf}\%$ и суммарная объемная доля сомономеров $(C_A + C_B) = 36 \text{ vf}\%$, от общего объема раствора, были фиксированы. Параметризация межмолекулярного взаимодействия была выполнена посредством расчета параметров растворимости ВКЛ, ВИ, ДМФА и воды.

В ходе моделирования были получены цепи, состоящие из $N = 100, 200$ и 400 мономеров с длинами иницирующих блоков $L = 1 - 200$ и $f_p =$

0.3–0.8. Примеры мгновенных снимков набора наноструктур, полученных в условиях плохого растворителя для блоков типа А, показаны на рис. 5а.

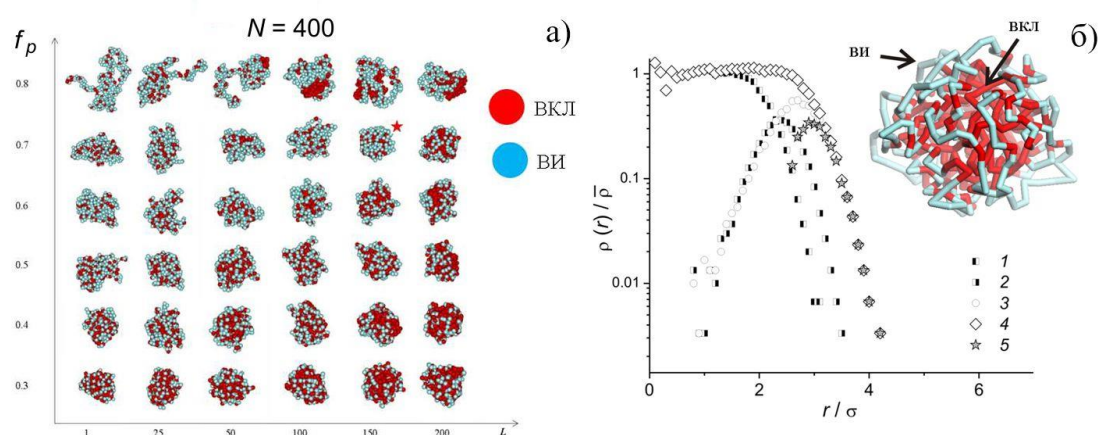


Рис. 5. а) Примеры наноструктур, формируемых цепями блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимеров ($N = 400$) при разной длине затравочного блока (L) и доли ВИ в реакционной смеси f_p . Звездой отмечена наиболее компактная глобулярная структура. б) Функция радиального распределения плотности мономеров $\rho(r)/\bar{\rho}$ относительно центра масс глобулы в составе: 1–первого ПВКЛ-блока, 2 – гидрофобных блоков привитой сополимерной цепи, 3 – гидрофильных блоков, 4 – суммарная плотность, 5 – избыток содержания гидрофильных мономеров по отношению к гидрофобным $\rho_{\text{exc}}(r)/\bar{\rho} = (\rho_{\text{ВИ}}(r) - \rho_{\text{ВКЛ}}(r))/\bar{\rho}$. $N = 400$, $L = 150$, $f_p = 0.7$.

Расчет параметров асферичности, анизотропии поверхности, радиуса инерции и функции радиального распределения плотности сомономеров позволил установить, что при $N = 400$, $L = 150$ и $f_p = 0.6 - 0.7$ образуются целевые структуры – компактные глобулярные наноструктуры сферической морфологии с развитой гидрофильной короной. Эта область на рисунке помечена звездочкой. Из рис. 5а видно, что при увеличении L и уменьшении f_p , морфология наноструктур становится ближе к сферической (что подтверждается значением параметра асферичности). Однако, при больших значениях L и малых f_p , количество гидрофильных мономеров ВИ на поверхности глобул становится слишком маленьким для того, чтобы изолировать гидрофобное ядро от контакта с растворителем, что должно приводить к агрегативной неустойчивости таких структур.

Для проверки агрегативной устойчивости полученных наноструктур, было выполнено моделирование системы, содержащей четыре глобулы, образованных из сколлапсировавших цепей, полученных при $N = 400$, $L = 150$ и $f_p = 0.7$ в условиях плохого растворителя для ДДЧ частиц типа А. Расчеты показали, что хотя глобулы, образующиеся при этих параметрах, обладают хорошо развитой короной из гидрофильных сомономеров (см. рис. 5б), тем не менее, они быстро агрегируют в течении $\sim 300\,000$ ДДЧ шагов моделирования. Это объясняется присутствием коротких гидрофобных блоков в гидрофильной короне.

Таким образом, с помощью выполненного моделирования показано, что, хотя рассмотренная методика получения *AB*-сополимеров предсказывает возможность получения компактных двухслойных глобулярных наноструктур с морфологией типа «ядро-оболочка», тем не менее, они обладают агрегативной неустойчивостью.

В конце главы было показано, что одним из способов стабилизации полученных наноструктур на основе блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимеров является использование сурфактантов.

Глава 5 «Моделирование морфологии гибридных нанокомпозитов на основе сопряженных полимеров и неорганических наночастиц» посвящена изучению способов управления структурой фотоактивного слоя полимерных солнечных батарей с помощью мезомасштабного моделирования на основе метода ДДЧ.

В настоящее время, в качестве перспективных материалов для производства фотоактивного слоя ячеек фотовольтаических элементов солнечных батарей и светодиодов выступают нанокомпозиты на основе органических π -сопряженных сополимеров (СП) и неорганических полупроводниковых наночастиц (НЧ), приготавливаемых в форме смеси или послойного гетероперехода [19]. Однако, фотовольтаические ячейки на основе гибридных нанокомпозитов обладают недостаточно высоким КПД. Предполагается, что для улучшения их характеристик необходимо получить фотоактивный слой с хорошей проводимостью. Считается, что этого можно достичь, если донорный и акцепторный материал будут образовывать биконтинуальные фазы. Это является благоприятным для транспортировки носителей зарядов. В диссертации были рассмотрены две концепции получения биконтинуальной морфологии в смеси СП/НЧ.

В основу первой концепции было положено хорошо известное свойство *AB*-диблоксополимеров, а именно, способность к микрофазному расслоению термодинамически несовместимых *A* и *B*-блоков. Предполагается, что в зависимости от химического строения и соотношения длин блоков, в объеме материала могут формироваться термодинамически устойчивые домены с кубической симметрией типа: примитивной, двойной алмазной и гироидной (G). Последняя обладает трехмерной периодичностью в пространстве [20]. Дополнительно предполагается, что неорганические наночастицы имеют хорошую совместимость только с одним из блоков сополимера. Таким образом, в объеме материала, в результате микрофазного разделения, должны формироваться взаимопроникающие домены, состоящие только из блоков СП (способных обеспечивать транспорт «дырок») и доменов, содержащих НЧ (обеспечивающих транспорт электронов).

В качестве второй концепции рассматривалась возможность формирования взаимопроникающей сети транспортных путей, в результате равномерного распределения НЧ в объеме фотоактивного слоя. Было сделано предположение, что путем подбора весовой доли НЧ и типа покрывающих их

лигандов также можно добиться формирования трехмерных периодических агрегатов.

В качестве прототипов полимерных матриц были выбраны хорошо известные СП, такие, как поли(3-гекситиофен), поли[тиено [3,4-*b*] тиофен/бензодитиофен] и поли[[2,6'-4,8- ди(5-этилгексилтиенил)бензо [1,2-*b*;3,3-*b*] дитиофен] [3-фтор-2 [(2-этилгексил) карбонил] тиено[3,4*b*]тиофендиил]]. В качестве неорганического наполнителя были выбраны НЧ на основе PbS, модифицированные лигандами (например, олеиновой кислотой). Данные сополимеры, а также ряд лигандов (олеиновая кислота, гексан-1-тиол, 2-этилгексан-1-тиол, 6-фенилгексан-1-тиол и др.), были использованы для расчета параметров растворимости, применяемых для параметризации межмолекулярных взаимодействий.

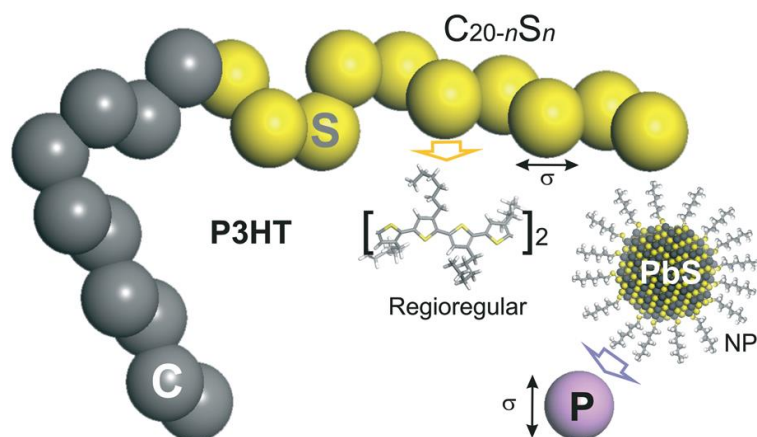


Рис. 6. Крупнозернистое представление компонентов модели смеси СП/НЧ на основе *AB*-диблоксополимера и, функционализированных лигандами, наночастиц. Здесь P3HT – пример блока *S*, а PbS пример неорганической НЧ, покрытой олеиновой кислотой.

Первая модель. Для проверки работоспособности первой концепции была разработана трехкомпонентная крупнозернистая модель смеси СП, имеющего структуру диблок сополимера и НЧ, покрытых лигандами (см. рис. 6). В качестве модели СП была использована свободно сочленённая цепь. Модель содержит три типа ДДЧ частиц. Частицы *C* и *S* образуют блоки полимерной цепи длины $N = 20$. Длина блоков ($C_{N-n}S_n$) регулировалась параметром n , который варьировался от 3 до 10. Третий тип частиц *P*, был сопоставлен неорганическим НЧ. Предполагается, что НЧ несовместимы с блоком *S*. Количество НЧ в смеси определялось отношением весовых долей сополимера и НЧ ($w_{\text{пол}}/w_{\text{НЧ}}$). Для расчетов были выбраны следующие значения: $w_{\text{пол}}/w_{\text{НЧ}} = 1:0, 1:10, 1:25$ и $1:30$.

На рис. 7, показана диаграмма состояний модели фотоактивного слоя, построенная в координатах n/N и $w_{\text{пол}}/w_{\text{НЧ}}$. В случае $w_{\text{пол}}/w_{\text{НЧ}} = 1:0$ типы возникающих структур и их расположение на диаграмме состояний соответствует фазовой диаграмме *AB*-диблок-сополимера. При $n/N = 0.35$ и $w_{\text{пол}}/w_{\text{НЧ}} = 1:0$, блоки *C* и *S* образуют взаимопроникающие сетчатые структуры с морфологией двойного гироида. С увеличением доли НЧ до $w_{\text{пол}}/$

$w_{\text{НЧ}} = 1:25$ и $1:30$, положение морфологии двойного гироида сдвигается в сторону $n/N = 0.4$, что можно объяснить эффективным увеличением длины S -блока, в результате включения НЧ в домены, образованными этими блоками.

Таким образом, полученные результаты показывают, что структурой фотоактивного слоя можно управлять с помощью выбора химического строения СП, типа лигандов и весовой доли НЧ в составе смеси.

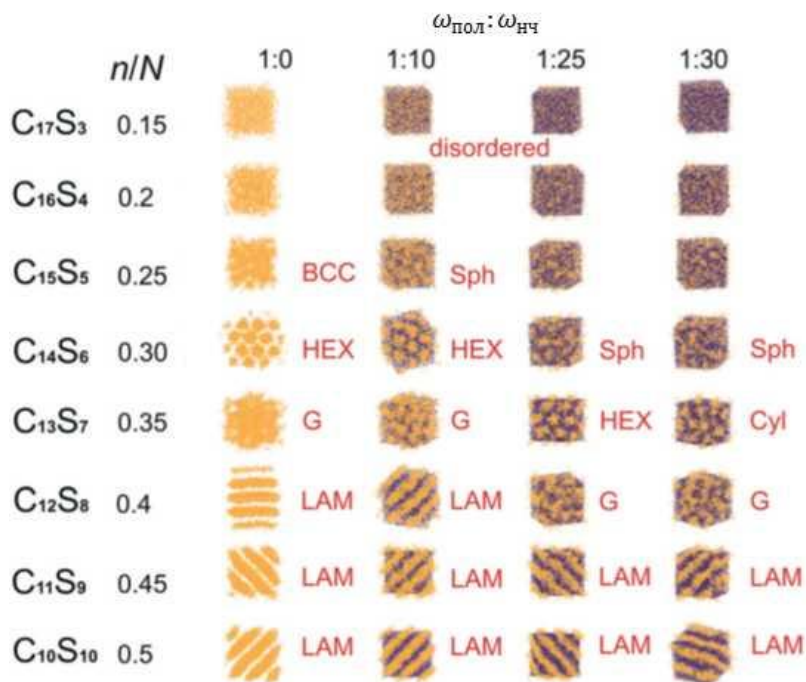


Рис. 7. Диаграмма состояния смеси диблок-сополимера $C_{(20-n)}S_n$ с НЧ в ячейке моделирования с длиной ребра 30σ . Для примера показано пространственное распределение блоков S -типа (желтый цвет) и НЧ (фиолетовый цвет). Частицы S -типа не показаны. Аббревиатуры соответствуют следующим морфологиям полимерной матрицы: объемно-центрированной кубической (BCC), гексагонально упакованным цилиндрам (HEX), двойному гироиду (G), ламелярной (LAM), неупорядоченным цилиндрам (Cyl) и случайно распределенным сферическим доменам (Sph).

Вторая модель. Для проверки работоспособности второй концепции, была разработана крупнозернистая модель фотоактивного слоя на основе смеси СП, состоящего из однотипных по химической природе сополимеров (частицы типа C) и НЧ (частицы типа P). В модели подразумевается, что НЧ покрыты лигандами, определяющими взаимодействие НЧ с полимерной матрицей. Для учета влияния жесткости цепи СП на морфологию фотоактивного слоя, кроме гармонического потенциала деформации связей между ДДЧ частицами цепи, дополнительно был введен гармонический потенциал деформации угла между их связями (см. рис. 8).

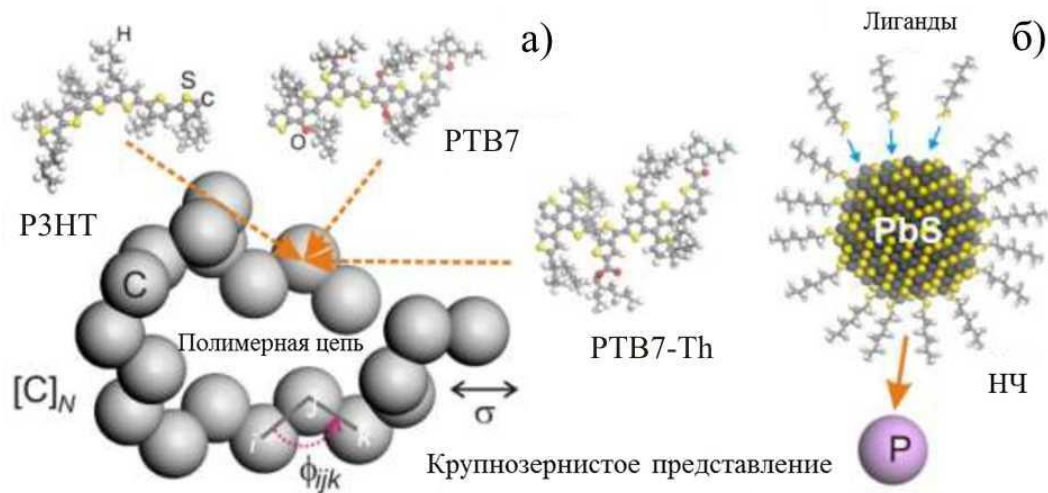


Рис. 8. Крупнозернистые модели трех различных цепей СП из построенных N частиц одного типа (а) и модель НЧ, модифицированной лигандами (б). Одна частица системы равна одной НЧ PbS , двум повторяющимся сегментам РТВ7 или РТВ7-Тн и шести мономерам РЗНТ, ϕ_{ijk} - угол между связями ДДЧ частиц в модели полимерной цепи.

В качестве главных параметров модели использовались: соотношение массовых долей СП/НЧ ($w_{пол}/w_{НЧ}$) и разность параметров растворимости подсистем C и P $\Delta\delta = (\delta_P - \delta_C)$. Отношение $w_{пол}/w_{НЧ}$ менялось от 1:1 до 1:25, а $\Delta\delta$ варьировалось от 0 до $3.75 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$. Для того чтобы судить о возможности образования биконтинуальной сетчатой структуры полимерными цепями и НЧ, был выполнен кластерный анализ и рассчитан парциальный статический структурный фактор $S_\alpha(q)$.

В случае полимерной матрицы, ДДЧ частицы типа C , во всех случаях, формировали кластер, заполняющий весь объем ячейки. На рис. 9, показана диаграмма состояний модели фотоактивного слоя в координатах $\Delta\delta$, $w_{пол}/w_{НЧ}$. Как видно, с увеличением весовой доли НЧ и с увеличением несовместимости компонентов смеси, происходит ее макрофазное расслоение. Граница, разделяющая системы с однородным распределением НЧ и макрофазным расслоением, показана как сплошная линия. Пунктирная линия обозначает область параметров, в которой НЧ образуют связанный перколирующий кластер, заполняющий весь объем ячейки моделирования.

На рис. 10, показаны снимки кластеров НЧ наибольшего размера, которые появляются в объеме ячейки в системах с $\Delta\delta = 1.5 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$. Можно заметить, что показанные кластеры равномерно заполняют весь объем ячейки с увеличением ω_P .

Таким образом, можно сделать вывод, что вторая модель также предсказывает наличие области параметров $\Delta\delta$ и $\omega_{пол}/\omega_{НЧ}$, при которых образуются непрерывные проводящие пути для носителей зарядов в подсистеме НЧ и полимерной матрицы.

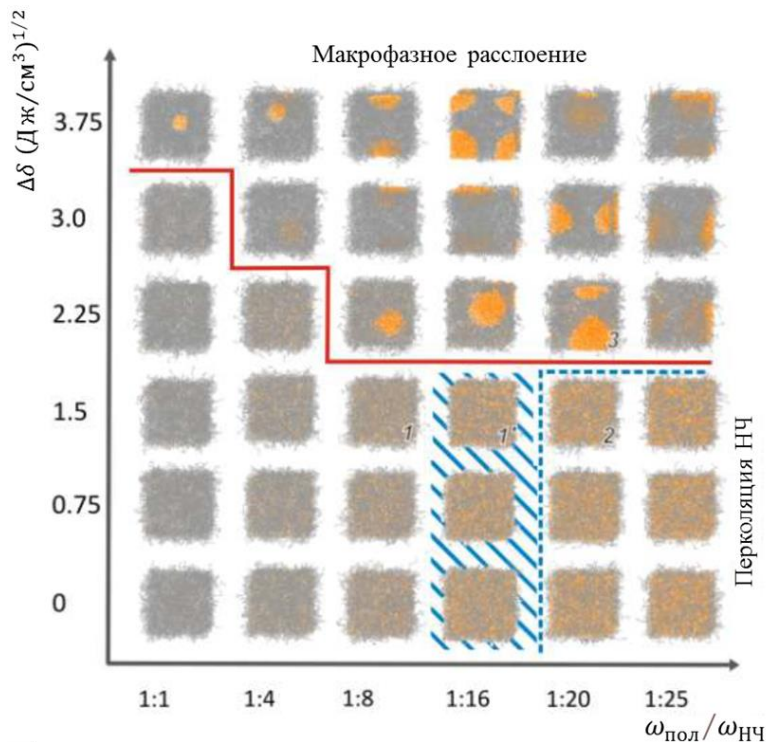


Рис. 9. Диаграмма состояния модели смеси СП/НЧ. Примеры формирующихся морфологий показаны на мгновенных снимках ячеек моделирования, при $t = 1.5 \times 10^6$ ДДЧ шагов. Сплошная красная линия разделяет области однородного распределения НЧ внутри ячейки от случаев макрофазного расслоения. Пунктирной линией обозначена область параметров, при которых НЧ образуют связанные перколирующие кластеры во всем объеме системы. Цифрами показаны реперные системы: 1 – нет перколирующего кластера из НЧ; 2 – есть; 3 – кластер из НЧ представляет собой один домен. Заштрихованная область соответствует параметрам, при которых НЧ образуют перколирующие кластеры только в некоторых расчетах. Для этого случая реперная система, обозначена цифрой 1'. Серый цвет отвечает бидам полимерной матрицы, желтый областям локализации НЧ.

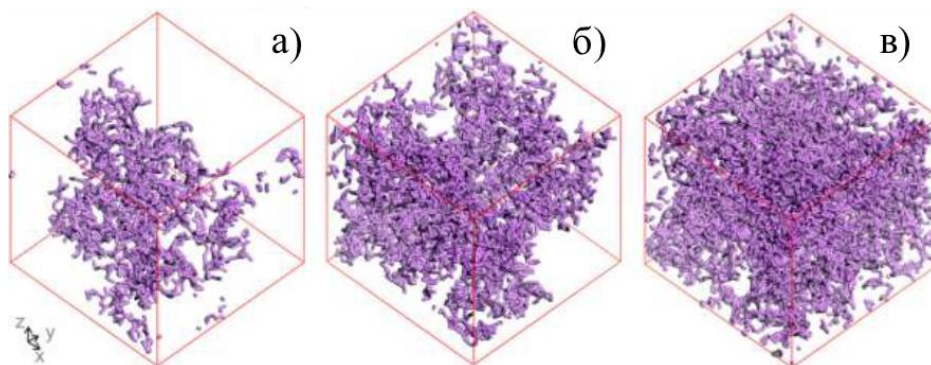


Рис. 10. Мгновенные снимки кластеров из НЧ имеющих наибольший размер для $\Delta\delta = 1.5 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$ и а) $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:16$, б) $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:20$, в) $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:25$. НЧ в кластере разделены расстоянием $\leq 1\sigma$.

Очевидно, что формирование непрерывных проводящих путей в матрице обусловлено преобладанием объемной доли полимера. В случае НЧ, появление перколяционного кластера связано с двумя факторами: 1) с

хорошей смешиваемостью НЧ с полимером, и 2) с увеличением весовой доли НЧ в системе.

Основные результаты и выводы

В диссертационной работе, в рамках мезомасштабной техники моделирования на основе метода диссипативной динамики частиц было выполнено изучение механизмов структурных превращений, реализуемых в трех молекулярных системах: цистеин серебряном растворе, растворе цепей блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимера в хорошем/плохом растворителе и нанокompозитах из сопряженных полимеров и неорганических наночастиц. Все выбранные системы по своей природе представляют собой трехкомпонентные коллоидные дисперсии, в которых способны формироваться надмолекулярные структуры, в результате процессов самосборки.

На основе результатов выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1) Изучено влияние низкомолекулярной соли инициатора гелеобразования на структуру цистеин серебряного раствора. Для этого был разработан способ учета электролита в мезомасштабных моделях, что позволило воспроизвести основные фазовые состояния системы, коррелирующие с лабораторными экспериментами. Показано, что причиной перехода ЦСР в гелеобразное состояние является снижение растворимости кластеров цистеината серебра в узком диапазоне концентраций электролита.

2) С помощью разработанной модели, воспроизводящей условия синтеза мультиблок-сополимеров на основе N-винилкапролактама (ВКЛ) и N-винилимидазола (ВИ), определены условия получения сополимерных цепей со структурой блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ, формирующих в условиях плохого растворителя для ВКЛ-блоков компактные глобулярные наноструктуры. Для цепей из 400 мономеров они образуются при длине иницирующего блока в 150 мономеров ВКЛ в реакционной смеси, содержащей 60-70 *vf*% ВИ. В этом случае глобулы имеют структуру «ядро-оболочка». Ядро образуется из иницирующего блока на основе ВКЛ, а корона состоит из присоединенного блока на основе ВКЛ и ВИ. При этом, гидрофобные блоки играют роль якорных агентов, заставляющих агрегировать присоединенный блок на гидрофобное ядро, а гидрофильные участки цепи формируют гидрофильную корону.

3) Изучение свойств глобул на основе блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимеров выявило их агрегативную неустойчивость в следствии наличия коротких гидрофобных сомономеров в гидрофильной короне. Это является следствием случайного характера присоединения сомономеров винилкапролактама и винилимидазола. Дополнительно выполненное моделирование указывает на возможность стабилизации глобул посредством использования сурфактантов.

4) Разработаны две концепции управления морфологией фотоактивного слоя пластиковых солнечных батарей на основе органо-неорганических нанокompозитов, состоящих из сопряженных сополимеров (доноров электронов) и неорганических наночастиц (акцепторы электронов).

5) Первая концепция использует хорошо известное свойство АВ-диблок-сополимеров, формировать в ходе микрофазного разделения термодинамически устойчивые домены с кубической симметрией при определенном химическом строении блоков и соотношения их длин. Дополнительно предполагается, что один из блоков должен иметь хорошую совместимость с наночастицами. В этом случае, в системе должны формироваться сетчатые бинепрерывные транспортные пути, обладающие морфологией двойного гироида (состоящие из доменов, образованных донорной и акцепторной компонентами) для носителей зарядов. Разработанная мезомасштабная модель предсказывает, что целевую структуру фотоактивного слоя можно получить, когда в СП цепи доля блока совместимого с НЧ составляет 0.4, а отношение весовых долей сополимер/НЧ составляет 1/20.

6) Вторая концепция базируется на предположении, что путем выбора лигандов, покрывающих наночастицы (изменяющих взаимодействие полимера с наночастицами) и их весовой доли, можно добиться равномерного распределения НЧ в объеме фотоактивного слоя. Согласно предсказаниям разработанной мезомасштабной модели, когда разница параметров растворимости полимера и лигандов меньше $1.5 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$, а отношение весовых долей сополимер/НЧ составляет 1/20, наночастицы могут формировать единый перколирующий (или «бесконечный» в ячейке моделирования) кластер. При этом полимер также образует 3D непрерывную структуру. Таким образом, в такой фотоактивной ячейке должны возникать бинепрерывные транспортные пути для носителей зарядов.

Цитируемая литература

1. **Hoogerbrugge, P.J.** Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics / P.J. Hoogerbrugge, J.M.V.A. Koelman // *Europhys. Lett.* – 1992. – V. 19. – I. 3. – P. 155.
2. **Miller-Chou, B.A.** A review of polymer dissolution / B.A. Miller-Chou, J.L. Koenig // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – V. 28. – I. 8. – P. 1223.
3. **Hildebrand, J.H.** The solubility of non-electrolytes / J.H. Hildebrand, R.L. Scott. – New York, 3rd ed., Dover, 1964.
4. **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.
5. **Пахомов, П.М.** Изучение процесса гелеобразования в водных растворах цистеина и нитрата серебра / П.М. Пахомов, М.М. Овчинников, С.Д. Хижняк,

- М.В. Лавриенко, W. Nierling, M.D. Lechner // Коллоидный журнал. – 2004. – Т. 66. – № 1. – С. 73-79.
6. Пат. 2317305 Российской Федерации, МПК С07К17/04. помещенные в носитель, например гель, полое волокно / Овчинников М.М., Пахомов П.М., Хижняк С.Д.; заявитель и патентообладатель: ООО «Гель-тех» (RU); заявл. 2006-03-29; опубл. 20.02.2008.
7. **Perevozova, T.V.** The processes of self-organization in aqueous solutions based on cysteamine, mercapthopropionic acid and silver nitrate / T.V. Perevozova // CONFERENCE ABSTRACTS International Student Conference «Science and Progress». – 2018. – P. 85.
8. **Brunsveld, L.** Supramolecular polymers / L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, E.W. Meijer, R.P. Sijbesma // Chemical Reviews. – 2001. – V. 101. – I. 12. – P. 4071-4098.
9. **Serpe, M.J.** Physical organic chemistry of supramolecular polymers / M.J. Serpe, S.L. Craig // Langmuir. – 2007. – V. 23, – I. 4. – P. 1626-1634.
10. **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, V. Tries // Adv. Polym. Sci. – 2000. – V. 152. – P.41-156.
11. **Комаров, П.В.** 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.
12. **Комаров, П.В.** Процессы самоорганизации и гелеобразования в водном растворе L-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.
13. **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.
14. **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 // Высокомолекул. Соединения. Сер. А. – 2011. – Т. 53. – № 9. – С. 1574-1581.
15. **Khokhlov, A.R.** Protein-like copolymers: computer simulation / A.R. Khokhlov, P.G. Khalatur // Physica A. – 1998. – V. 249. – I. 1-4. – P. 253-261.
16. **Khokhlov, A.R.** Conformation-Dependent sequence design of AB copolymers / A.R. Khokhlov, P.G. Khalatur // Physical Review Letters. – 1999. – V. 82. – I. 17. – P. 3456-3459.
17. **Лозинский, В.И.** Синтез и оценка каталитической способности сополимеров, содержащих функциональные группировки, свойственные активному центру сериновых гидролаз / В.И. Лозинский, О.Е. Заборина, Т.П.

Климова, Т.А. Бабушкина // Высокомолекулярные соединения. серия Б. – 2015. – V. 58. – I. 1. – P. 31-42.

18. **Барабанова, А.И.** Каталитические свойства диблок-сополимеров N -винилкапролактама и N -винилимидазола / А.И. Барабанова, И.В. Благодатских, О.В. Вышиванная О.В., Т.П. Климова Т.П., Н.В. Гринберг, Т.В. Бурова, А.В. Муранов, В.И. Лозинский, В.Я. Гринберг, А.С. Перегудов, А.Р. Хохлов // ДАН. – 2015. – Т. 465. – № 2. – С. 178–181.

19. **Lu, L.** Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells / L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A.M. Schneider, D. Zhao, and L. Yu // Chem. Rev. – 2015. – V. 115. – I. 23. – P. 12666-731.

20. **Matsen, M.W.** Monte Carlo phase diagram for diblock copolymer melts / M.W. Matsen, G.H. Griffiths, R.A. Wickham, O.N. Vassiliev // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 124. – I. 2. – P. 024904-9.

Список опубликованных по теме диссертации работ

1. **Komarov, P.V.** Moscale simulations on morphology design in conjugated polymers and inorganic nanoparticles composite for bulk heterojunction solar cell / P.V. Komarov, P.O. Baburkin, V.A. Ivanov, Y.-L. Li, S.-A. Chen, and A.R. Khokhlov // Solar RRL. – 2020. – V. 4. – I. 11.

2. **Бабуркин, П.О.** Можно ли учесть кристаллизуемость сопряженных полимеров в простых мезоскопических моделях? / П.О. Бабуркин, М.Д. Малышев, В.И. Иванов, S.-H. Tung, П.В. Комаров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. - Тверь : Твер. гос. ун-т. – 2019. – №. 11. – С. 398-405.

3. **Malyshev, M.D.** Molecular dynamics simulation of the aging process of the cysteine-silver solution / M.D. Malyshev, P.O. Baburkin, A.N. Adamyan, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov, P.V. Komarov // Journal of Structural Chemistry. – 2019. – V. 60. – I. 8. – P. 1344-1351.

4. **Бабуркин, П.О.** Управление морфологией полимерного фотоактивного слоя в фотовольтаических элементах: мезоскопическое моделирование / П.В. Комаров, П.О. Бабуркин, В.А. Иванов, Ш.А. Чен, А.Р. Хохлов. // ДАН. – 2019. – Т. 485. – №. 1. – С. 53–57.

5. **Komarov, P.V.** Controlling the morphology of a hybrid polymer/nanoparticle active layer of solar cells: mesoscopic simulation / P.V. Komarov, P.O. Baburkin, V.A. Ivanov, S.-A. Chen, and A.R. Khokhlov // Mol. Syst. Des. Eng. – 2019. – V. 4. – P. 390-395.

6. **Бабуркин, П.О.** Изучение характера распределения сомономеров в виртуально синтезированных блокПВКЛ-ПВКЛ-ПВИсополимерах / П.О. Бабуркин, А.В. Лебедев, П.В. Комаров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. - Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2017. – №. 9. – С. 57-63.

7. **Бабуркин, П.О.** Мезоскопическое моделирование синтеза ферментоподобных катализаторов. / П.О. Бабуркин, П.В. Комаров, А.И. Барабанова, П.Г. Халатур, А.Р. Хохлов. // ДАН. – 2016. – Т. 470. – №. 2. – С. 185–188.
8. **Бабуркин, П.О.** Моделирование формирования гелеобразного состояния в растворе меркаптида серебра под влиянием соли инициатора / П.О. Бабуркин, П.В. Комаров, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов. // Вестник ТвГУ Серия Химия. – 2016. – №. 1. – С. 74-86.
9. **Бабуркин, П.О.** Мезоскопическое моделирование ферментоподобных наноструктур на основе N-винилкапролактама и N-винилимидазола. / П.О. Бабуркин, П.В. Комаров. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. - Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2016. – №. 8. – С. 36-40.
10. **Бабуркин, П.О.** Моделирование синтеза и коллапса амфифильного АВ сополимера с затравочным гидрофобным блоком // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. - Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2015. – №. 7. – С. 63-69.
11. **Бабуркин, П.О.** Моделирование процесса гелеобразования в цистеин серебряном растворе методом диссипативной динамики частиц / П.О. Бабуркин, П.В. Комаров, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Коллоидный журнал. – 2015. – Т. 77. – №. 5. – С. 572–581.
12. **Бабуркин, П.О.** Мезоскопическое моделирование формирования крупномасштабной структуры цистеин-серебряного раствора / П.О. Бабуркин, П.В. Комаров, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Физико-химия полимеров: Синтез свойства и применение. Сб. науч. тр. - Тверь: Тверской гос. университет. – 2015. – №. 21. – С.120-125.
13. **Бабуркин, П.О.** Изучение влияния длины иницирующего гидрофобного блока на морфологию белковоподобной глобулы: диссипативная динамика частиц. / П.О. Бабуркин, П.В. Комаров. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика. – 2014. – №. 4. – С. 3-9.

Подписано в печать 20.09.2022. Формат 60 x 84¹/₁₆.

Усл.печ.л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ № 198.

Издательство Тверского государственного университета

Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, Студенческий пер., 12, корпус Б.

Тел.: (4822) 35-60-63.