

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

На правах рукописи

Бабуркин Павел Олегович

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

Специальность 1.4.4. – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

Доктор физико-математических наук, доцент

Комаров Павел Вячеславович

Тверь – 2022

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Самоорганизация в супрамолекулярных системах	
1.1. Что такое супрамолекулярные системы?.....	14
1.2. Виды супрамолекулярных систем.....	20
1.2.1. Супрамолекулярные гидрогели.....	21
1.2.2. Самосборка линейных макромолекул.....	24
1.2.3. Полимерные нанокомпозиты.....	30
1.3. Общие принципы формирования супрамолекулярных структур...34	
1.4. Выводы.....	34
Глава 2. Методология моделирования	
2.1. Обзор методов компьютерного моделирования.....	37
2.2. Метод диссипативной динамики частиц.....	41
2.3. Принципы построения крупнозернистых моделей.....	44
2.4. Параметризация крупнозернистых моделей.....	48
2.5. Анализ внутреннего состояния модели молекулярной системы...51	
2.6 Выводы.....	54
Глава 3. Моделирование перехода цистеин серебряного раствора в гелеобразное состояние	
3.1. Введение.....	55
3.2. Модель ЦСР.....	57
3.3. Параметризация модели.....	59
3.4. Результаты моделирования.....	61
3.5 Итоги главы	67
Глава 4. Моделирование синтеза молекул блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимера	
4.1. Введение.....	69
4.2. Модель получения гетерогенных АВ-мультиблок-сополимеров...71	
4.3. Параметризация модели.....	76
4.4. Результаты моделирования.....	78
4.5. Анализ распределения сомономеров в построенных цепях.....87	

4.6. Изучение агрегативной устойчивости глобул	90
4.7. Стабилизация глобул.....	92
4.8. Итоги главы.....	97
Глава 5. Моделирование морфологии гибридных нанокомпозитов на основе сопряженных полимеров и неорганических наночастиц	
5.1. Введение.....	100
5.2. Модель I. Использование АВ-диблок-сополимеров в качестве полимерной матрицы фотоактивного слоя.....	105
5.2.1. Формулировка модели.....	105
5.2.2. Результаты моделирования.....	107
5.3. Модель II. Управление распределением наночастиц в объеме фотоактивного слоя посредством выбора лигандов.....	113
5.3.1. Формулировка модели.....	113
5.3.2. Параметризация модели.....	119
5.3.3. Результаты моделирования.....	122
5.3.3.1. Протокол моделирования и дополнительные параметры.....	122
5.3.3.2. Условия макро и микрофазного расслоения.....	123
5.3.3.3. Диаграмма состояний.....	126
5.3.3.4. Структура кластеров из НЧ.....	128
5.3.3.5. Условия возникновения биконтинуальных структур	130
5.3.3.6. Взаимосвязь полученных результатов с экспериментом.....	136
5.4. Итоги главы.....	139
Основные результаты и выводы диссертационной работы.....	141
Благодарности.....	143
Список опубликованных по теме диссертации работ.....	143
Список тезисов докладов и конференций по теме диссертации.....	145
Список цитируемой литературы.....	149

Введение

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа посвящена изучению взаимосвязей между химическим составом, структурой и свойствами молекулярных систем с наноструктурной организацией, представляющих собой растворы и расплавы низко- и высокомолекулярных веществ, в которых могут проходить сложные химические процессы.

Интерес к наносистемам с фундаментальной точки зрения обусловлен комплексом особенностей, одной из которых является способность к самосборке и программируемому отклику на внешние воздействия, что определяет их потенциал для прикладного использования. Также они обладают большой гибкостью в подстройке свойств посредством регулирования структуры и соотношения исходных компонентов. Можно сказать, что понимание процессов, управляющих поведением наносистем, является ключом к разработке инновационных технологий для создания материалов с заранее заданными характеристиками (получившими название наноматериалов). При этом, квантовые эффекты, которые играют здесь заметную роль, делают наноматериалы привлекательными для управления ходом химических реакций и создания элементной базы электронных устройств нового поколения.

В качестве конкретных примеров наноматериалов и областей их использования можно отметить следующие: наноструктурированные материалы повышенной прочности и износостойкости в строительстве; с высоким ВЧ- и рентгеновским поглощением в ядерной энергетике; бактерицидные и, наоборот, биосовместимые, для биомедицинских приложений. В химической промышленности и других производствах (нефтепереработка, пищевая промышленность) имеется спрос на вещества с управляемой каталитической активностью и химической стойкостью.

В настоящее время, изучение наносистем с использованием теоретических методов возможно только для сильно 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.

На сегодняшний день компьютерное моделирование является мощным методом изучения различных явлений природы, в том числе физико-химических свойств веществ и материалов, наряду с теоретическими и экспериментальными методами. Использование КМ позволяет производить исследования на основе вычислительных моделей, учитывающих современные теоретические разработки. Можно сказать, что компьютерные модели служат не только для получения детальной информации об изучаемой системе или процессе, но и являются полигоном для проверки и уточнения новых теоретических концепций. Кроме этого, КМ позволяет рассматривать наносистемы с точки зрения изучения закономерностей формирования их структуры для выработки рекомендаций для дальнейшего экспериментального получения. При этом, регулируя строение молекул и, как следствие, их взаимодействие друг с другом, можно непосредственно управлять процессами самосборки. Однако, здесь существует много нерешенных задач, связанных прежде всего с пониманием механизмов самосборки, управлением ее хода и разработки адекватных методов исследования таких процессов.

С учетом выше сказанного можно отметить, что развитие методологии компьютерного моделирования, нацеленной на изучение и предсказание свойств наносистем, является актуальной задачей, решение которой имеет важное значение для развития методов исследования физической химии и основ химических технологий будущего.

Конкретно в данной работе выполнено изучение нескольких типов наносистем, где процессы самосборки играют ключевую роль, а именно: супрамолекулярного гидрогеля, мультиблок-сополимера и органо-

неорганических нанокompозитов. Во всех случаях использовалась методология мезомасштабного моделирования. Успех выполненных исследований определил выбор адекватного метода, способного описывать поведение выбранных систем, а также разработку компьютерных моделей, учитывающих ключевые степени свободы, отвечающих за формирование их структурной организации.

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 нанокомпозитов 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 иницилирующему 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 высоко молекулярных 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 Министерства науки Российской Федерации 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 и докладывались на следующих международных и российских конференциях:

1. XXI Всероссийская конференция ЯЛЬЧИК-2014 “Структура и динамика молекулярных систем”, Уфа ИФМК УНЦ РАН, 22 – 27 июня 2014.
2. 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.
3. XXII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов” г. Москва, 13 – 17 апреля 2015.
4. XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов” г. Москва, 11 – 15 апреля 2016.

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

18. Восьмая Всероссийская Каргинская конференция “Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ “Полимеры-2020”, г. Москва, 9 – 13 ноября 2020.

19. 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.

Глава 1. Самоорганизация в супрамолекулярных системах

1.1. Что такое супрамолекулярные системы?

Супрамолекулярная химия – междисциплинарный раздел химии, изучающий молекулярные агрегаты, которые являются результатом ассоциации двух и более химических субъединиц, связанных вместе межмолекулярными взаимодействиями. Под химическими субъединицами часто понимают супрамономеры (это могут быть как отдельные молекулы, так и более сложные структуры), которые выступают в качестве простейших “строительных блоков”, из которых формируется более сложная (надмолекулярная) структура системы. В простейшем случае это могут быть такие объекты как димеры – дискретные молекулы, составленные из двух разнородных молекул или молекулярных фрагментов. К наиболее сложным примерам супрамолекулярных систем относятся различные живые организмы, образованные из огромного числа связанных между собой функциональных подсистем [1].

Супрамолекулярную химию можно разбить на две сопряженные области [2]:

1) химию супермолекул, изучающую хорошо определенные дискретные олигомерные структуры, которые возникают в результате межмолекулярной ассоциации нескольких компонентов в соответствии с некоторой закономерностью (“программой”), лежащей в основе принципов молекулярного распознавания;

2) химию молекулярных ансамблей, изучающую так называемые полимолекулярные системы, возникающие в результате спонтанного упорядочения (самосборки) большого числа компонентов с переходом в специфическую фазу (пленка, мембрана, слой, мицелла, мезоморфная фаза).

Еще до выделения супрамолекулярной химии в отдельную область познания, в научном языке уже были введены многие термины, которые имеют к ней прямое отношение. Например, в 1906 г. П. Эрлих фактически ввел

понятие рецептора и субстрата, подчеркивая, что молекулы не реагируют друг с другом, если не связываются определенным образом [1]. Возникающая между ними связь, должна быть селективной, она появляется в результате т.н. процесса “распознавания”. Это было сформулировано Э. Фишером в 1894 г [3], который пришел к выводу, что в основе молекулярного распознавания лежит стерическое соответствие или, иными словами, геометрическая комплементарность рецептора и субстрата. Это было сформулировано как принцип “ключ-замок”.

Термин “супермолекула” вошел в широкое употребление в научной среде уже к середине 30-х годов двадцатого века. С его помощью описывали молекулярные структуры, имеющие несколько уровней организации. Примером могут служить макромолекулы белков, способные формировать первичные, вторичные, третичные и четвертичные структуры. Селективное связывание, в свою очередь, требует взаимодействия между “партнерами” по типу их сродства. Корни этой идеи находятся в работах А. Вернера [4], что делает супрамолекулярную химию в этом отношении обобщением и развитием координационной химии. Ж.-М. Лен считает, что три базовых понятия, а именно *связывание*, *распознавание* и *координация*, заложили фундамент всей супрамолекулярной химии [1].

Сам термин “супрамолекулярная химия” и основные ее понятия были введены французским ученым Ж.-М. Леном в конце 70х годов прошлого века. Именно в это время возникла необходимая инструментальная база и были отработаны методики ее применения, с помощью которых стало возможным изучать строение вещества на молекулярном уровне, что можно рассматривать как своего рода научный прорыв. Об этом Ж.-М. Лен писал: “...для возникновения и бурного развития научной дисциплины требуется сочетание трех условий. Во-первых, необходимо признание новой парадигмы, показывающей значение разрозненных и на первый взгляд не связанных наблюдений, данных, результатов и объединяющей их в единое когерентное целое. Во-вторых, нужны инструменты для изучения объектов данной

области. Здесь для супрамолекулярной химии решающую роль сыграло развитие современных физических методов исследования структуры и свойств (ИК, УФ- и особенно ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеновская дифракция и др.), позволяющих изучать даже сравнительно лабильные супрамолекулярные ансамбли, характеризующиеся низкоэнергетическими нековалентными взаимодействиями. В-третьих, необходима готовность научного сообщества воспринять новую парадигму так, чтобы новая дисциплина могла найти отклик не только среди занимающихся непосредственно ею специалистов, но и в близких (и не очень близких) областях науки. Так произошло и с супрамолекулярной химией, насколько можно судить по стремительным темпам ее развития и проникновению в другие дисциплины за последние 25 лет” [1].

Термин “супрамолекулярная химия” Ж.-М. Лен определил так: “Подобно тому, как существует область молекулярной химии, основанной на ковалентных связях, существует и область супрамолекулярной химии, химии молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей” [5]. Объектом изучения в супрамолекулярной химии являются супермолекулы и супрамолекулярные ансамбли, которые по Ж.-М. Лену представляют собой по отношению к молекулам то же, что молекулы – по отношению к атомам, где роль ковалентных связей играют межмолекулярные взаимодействия [6].

Можно сказать, что супрамолекулярная химия началась с изучения селективного связывания катионов щелочных металлов природными и синтетическими макроциклическими и макрополициклическими лигандами, краун-эфирами и криптандами [7]. К изучению подобных соединений относится расшифровка структуры антибиотика валиномицина в 1963 г., в которую большой вклад внесли ученые во главе с Ю. А. Овчинниковым [8]. Этот циклический депсипептид стал первым среди мембранно-активных комплексов, или ионофоров. Подобные вещества в растворах способны формировать комплексные соединения с щелочными катионами и переносить связанный катион через биологические мембраны. Открытие ионофоров

предоставило возможность целенаправленного регулирования ионных потоков в живых системах.

Еще одним важным этапом в становлении супрамолекулярной химии было открытие Ч. Педерсеном в 1962 г краун-эфиров [9]. Педерсен, пытаясь синтезировать ингибиторы, стабилизирующие нефтяные масла от автоокисления, получил побочный продукт – дибензо-18-краун-6. После чего он синтезировал и изучил около 60 макроциклических полиэфиров с числом кислородных атомов от 4 до 20 и размером цикла от 12- до 60-членного. Педерсеном было обнаружено то, что краун-эфир образует с катионами щелочных и щелочноземельных металлов прочные комплексы, которые можно выделить в кристаллическом виде [10].

В 1966 г. Ж.-М. Лен заинтересовался процессами, происходящими в нервной системе организма, которые в свою очередь основаны на изменениях в распределении ионов калия и натрия в клеточных мембранах. В опубликованных в то время научных работах было показано, что валиномицин может посредничать при переносе иона калия в митохондрии [2]. Тогда стало понятно, что подходящие искусственно созданные циклопептиды или их аналоги, могут являться средством изучения процесса распределения катионов в мембране и их переноса через мембрану. Кроме того, подобные свойства проявляли и другие нейтральные антибиотики энниативной и актиновой групп, что объяснялось избирательным образованием комплексов с катионами щелочных металлов. Однако для этого требовался синтез молекул химически менее активных, чем циклические пептиды. Важную роль в таком синтезе сыграли краун-эфир, рассматриваемые как вещества, в которых сочетается комплексообразующая способность с устойчивыми функциями эфиров.

К концу 60х стало известно, что соединения с трехмерной сфероидальной полостью, полностью охватывающей связанный ион, образуют более прочные комплексы, нежели макроциклы с плоской формой. В 1968 г. был получен первый трехмерный аминоэфир, названный Ж.-М. Леном

криптаном [2]. Была отмечена его способность прочно связывать ионы калия. Полученному комплексу была приписана криптанная (клеточная) структура.

Д. Крам заметил, что краун-эфиры и криптанты недостаточно хороши для приема гостевых ионов. Он отмечал, что структура их “сморщена”, не расправлена, из-за этого, при вхождении катиона внутрь полости необходимы энергетические затраты на ее оптимизацию, что сказывается на устойчивости комплексов. Тогда, Д. Крамом было решено создать “молекулы-контейнеры” с заранее предорганизованной структурой. В результате сложного многостадийного синтеза к началу 80-х гг. были получены сферанды и кавитанды [11]. В ходе дальнейших исследований было показано, что полученные соединения образуют гораздо более устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов, чем краун-эфиры и криптанты.

Чем сложнее соединение, тем более нетривиальным становится процесс молекулярного распознавания. Так, для криптантных комплексов характерно “сферическое” распознавание, при котором играют роль лишь размер сферы, аппроксимирующей субстрат, что является более простым процессом, чем “тетраэдрическое” или “линейное” распознавание. В последующие годы были изучены многочисленные разновидности процессов молекулярного распознавания, причем участвующие в процессах рецепторы принадлежат к самым разным классам соединений (краун-эфиры, криптанты, сферанды, кавитанды, циклофаны, циклодекстрины и др.). Как писал Ж.-М. Лен, “...область исследований расширялась, что привело к осознанию молекулярного распознавания как новой области химических исследований, которая, поставив в центр внимания межмолекулярные взаимодействия и процессы в общем, распространившись на целый спектр смежных областей, выросла в супрамолекулярную химию” [1,7].

В результате обобщений большого количества экспериментальных данных Ж.-М. Леном в супрамолекулярную химию были введены такие понятия как *самосборка* и *самоорганизация*, которые, по сути, переключались из биохимии. Это произошло в ходе изучения спонтанного образования

неорганических комплексов (двойных геликатов), протекающего как процесс самосборки [12]. Согласно Ж.-М. Лену, самосборка и самоорганизация описывают различные явления, хоть и частично пересекающиеся, причем самосборка – это более широкий термин, чем самоорганизация. Супрамолекулярная самосборка заключается в спонтанной ассоциации как минимум двух или более компонентов. Она приводит к образованию или дискретных супермолекул, или протяженных полимолекулярных ансамблей (молекулярные слои, пленки и т.д.). При этом процесс ассоциации происходит за счет нековалентных взаимодействий [1,13]. Молекулярные компоненты, участвующие в процессе самосборки действуют по принципу молекулярного распознавания, в основе которого лежит комплиментарность строительных блоков. По сути, этот процесс является запрограммированным в самой структуре исходных молекул. При этом наименьшие субъединицы этого процесса называются субстратом (они играют роль “ключа” или “гостя”), другие называют рецептором (играют роль “замка”, “хозяина”).

Сам процесс самосборки Ж.-М. Лен определяет, как упорядоченную самоассоциацию, которая: 1) включает системы, в которых возможно спонтанное возникновение порядка в пространстве и/или с течением времени, 2) охватывает пространственный (структурный) и временной (динамический) порядок, 3) затрагивает только супрамолекулярный (нековалентный) уровень, 4) является многокомпонентной. Таким образом, самосборка включает взаимодействие и интеграцию, обуславливающие коллективное поведение молекулярной системы [1,14].

Самосборка может происходить как в растворе, жидкокристаллической фазе, так и твердом состоянии. Основными взаимодействиями между участвующими в этом процессе субъединицами выступают водородные связи, π - π связи, электростатическое взаимодействие, донорно-акцепторное взаимодействие (по обменному механизму), а также т.н. сольвофобные взаимодействия.

Помимо исследований Ж.-М. Лена, большое значение в становлении супрамолекулярной химии внесли исследования Ч. Дж. Педерсена и Д. Дж. Крама. Все эти ученые в 1987 г. были удостоены Нобелевской премии по химии “за разработку и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями высокой избирательности”.

Подводя итог историческому обзору становления супрамолекулярной химии, можно сделать следующие выводы. Развитие методологии супрамолекулярной химии дает ключ к пониманию функционирования сложных процессов, таких как самосборка (самоорганизация) и селективное взаимодействие. Это открывает путь для разработки и создания новых материалов по принципу получения “снизу вверх”, когда целевая химическая структура формируются сама, посредством поэтапного усложнения в результате ряда последовательно протекающих процессов. В идеале такими процессами можно управлять, изменяя свойства среды. С этой точки зрения изучение супрамолекулярных систем является важной задачей для развития методологической базы нанотехнологий, которые в настоящее время аккумулируют самые передовые научно-технические разработки.

1.2. Виды супрамолекулярных систем

Как следует из определения супрамолекулярной химии, основными объектами ее изучения являются молекулярные системы, состоящие из нескольких типов молекул и наноразмерных объектов, способных к формированию надмолекулярных организаций за счет нековалентных взаимодействий. Такие системы могут приобретать новые функциональные свойства, отличные от свойств исходных “молекулярных” блоков. Именно эта особенность обуславливает большой интерес к их изучению. Хотя к настоящему времени многие закономерности, определяющие поведение супрамолекулярных систем, являются хорошо изученными, тем не менее, здесь остается много нерешенных задач. В частности, отдельную и актуальную задачу представляет собой развитие универсальных

теоретических методов, способных прогнозировать направленность и результат процессов самосборки.

Среди огромного разнообразия супрамолекулярных систем для изучения в рамках данной диссертационной работы были выбраны три принципиально разных типа наносистем: (i) гидрогель, (ii) растворы глобул на основе линейных макромолекул с гетерогенным строением и (iii) органо-неорганические наноконтролируемые из сопряженных полимеров, наполненных неорганическими полупроводниковыми наночастицами (НЧ). Рассмотрим эти системы подробнее, а именно специфику формирования в них супрамолекулярной организации и выделим некоторые нерешенные задачи.

1.2.1. Супрамолекулярные гидрогели

Гели представляют собой микрогетерогенные дисперсные системы, которые подразделяются на группы в соответствии с их свойствами и способами получения [15,16]. Обычно гели образуются в результате взаимодействия как минимум двух независимых фаз (дисперсной и дисперсионной), возникновение которых обусловлено особенностями: I) протекания химических реакций, II) взаимодействия отдельных компонент системы. Дисперсная фаза формирует армирующий скелетный каркас. Именно он удерживает дисперсионную среду и придает системе механический отклик, свойственный твердым телам. Дисперсионная фаза играет роль реакционной среды, которая поддерживает каркас в набухшем состоянии.

Особый класс физических гелей образуют супрамолекулярные полимеры (СМП) [15]. Направленность и сила межмолекулярного взаимодействия – ключевые факторы, которые определяют свойства данных систем [17,18,19,20,21]. Главной их особенностью является способность молекулярных компонент, образующих дисперсную фазу, к самосборке в супраполимерные агрегаты, такие как нити/ленты/трубки/стержни/сетки. Они стабилизируются за счет реверсивных, нековалентных межмолекулярных взаимодействий. В результате у мономерных единиц проявляются

полимерные свойства, как в континуальной фазе, так и в присутствии растворителя. Характерные размеры поперечного сечения супрамолекулярных волокноподобных структур варьируются в широких пределах 1-600 нм.

Особенности структуры и динамики супрамолекулярных полимеров, такие, как стабильность, степень полимеризации, особенности морфологии сильно зависят от силы нековалентных связей, способных к разрыву и рекомбинации. Благодаря этому супрамолекулярные гидрогели (ГГ) могут реагировать на изменение свойств внешней среды (температура, механические нагрузки, pH и др.). Следует отметить, что именно это качество представляет собой функциональную основу для построения “умных” материалов.

За длительную историю изучения ГГ накоплен большой экспериментальный массив данных по их фазовому поведению, влияния различных факторов на морфологию, реологические и другие свойства [19-23]. Для теоретического изучения ГГ наиболее интересны две взаимосвязанные задачи:

1) как и при каких условиях происходит возникновение армирующей дисперсной фазы?

2) каков физический механизм, управляющий формированием армирующего скелетного каркаса ГГ?

Первая задача вытекает из изучения критических явлений и фазовых превращений, которые являются макроскопическими свойствами коллоидных систем. Этой задаче посвящено большое число публикаций [24-30]. Вторая задача более сложная. Ее решение определяется особенностями молекулярного строения исходных химических реагентов. Поэтому для каждого типа систем может существовать свой механизм, отвечающий за особенности формирования ее структуры. Таким образом, собой представляет отдельную задачу выявление общих закономерностей процессов молекулярной самосборки. Ее решение открывает путь к целенаправленному дизайну новых материалов.

Для поиска ответа этих задач, наиболее подходящими для изучения являются супрамолекулярные гели, получаемые из низкомолекулярных веществ [19,31,32]. За последние двадцать лет вышло много публикаций, в которых описываются разные модели самосборки различных молекулярных агрегатов [17-20,31,32]. По мере роста размера этих агрегатов, между ними могут формироваться различные зацепления, благодаря которым возникают пространственные сетчатые структуры различной топологии. В результате взаимодействия с дисперсионной средой происходит связывание (загущение) молекул растворителя. При этом, в зависимости от концентрации реагентов могут формироваться гели или эмульсии [17-20]. Хотя в большинстве случаев структурные особенности пространственной гель-сетки изучены плохо, тем не менее, обобщение экспериментальных данных [17-19,33,34] позволяет сделать заключение, что за процессы самосборки в этих системах отвечают следующие факторы:

- I) хиральная структура молекул;
- II) специфика Ван-дер-Ваальсова взаимодействия между различными молекулярными структурами;
- III) наличие у молекул функциональных групп:
 - с разноименными зарядами;
 - способных формировать водородные связи;
 - с дисульфидными связями;
 - участвующих в π - π -стэкинг взаимодействии;
- IV) донорно-акцепторные взаимодействия (например обеспечивающие образование металлокомплексов);

Также немаловажным фактором является наличие у молекул силовых центров, которые позволяют им образовывать координационные связи по общей схеме “голова-хвост”. Последнее, является главной причиной образования нитеобразных агрегатов в растворах низкомолекулярных веществ. Также в состав растущих агрегатов могут входить субъединицы,

обеспечивающие их ветвление или их перекрестное связывание, что резко усложняет формирующиеся супрамолекулярные агрегаты.

Среди нерешенных задач по изучению процессов гелеобразования в растворах низкомолекулярных веществ является разработка теоретических методов прогнозирования результата (и самой возможности) самосборки. Также является важным умение строить физические модели процессов, протекающих в молекулярных системах (как последовательность простейших этапов), и учет влияния различных свойств среды (следует иметь в виду, что в качестве свойств среды может рассматриваться и ее химический состав). Решение этой задачи является важным для практического применения, а именно для разработки новых гелеобразующих соединений.

Для конкретного изучения в диссертационной работе был выбран водный цистеин серебряный раствор [35]. Эта система позволяет получать супрамолекулярные металлогели при добавлении различных солей металлов, называемых инициаторами гелеобразования. Несмотря на простой состав, механизм, управляющий процессом гелеобразования в этом растворе, все еще требует уточнения.

1.2.2. Самосборка линейных макромолекул

Способность к формированию, при определенных условиях, надмолекулярных структур линейными полимерными цепями, является одной из их важнейших особенностей. Наиболее яркими примерами таких молекул являются белки. Интерес к изучению белков также определяется их ключевой ролью во многих процессах, происходящих в живых организмах. Многие гормоны, отвечающие за регулирование обмена веществ, являются белками. Некоторые белки могут реагировать на внешние воздействия, такие как летучие вещества, свет, электрический импульс. Это определяет их роль в качестве рецепторов. Белки реализуют функции антител, которые связывают и нейтрализуют токсичные вещества и вирусные частицы. Также белки

выполняют роль биокатализаторов (называемых ферментами), регулирующих ход химических реакций.

По сути, каждая функция, выполняемая белками, представляет собой потенциальную основу для практического применения, поскольку их можно рассматривать как наномашин, нацеленные на выполнение определенной работы. Поэтому изучение принципов построения, функционирования и формирования надмолекулярных организаций белков может дать ценные сведения для конструирования новых молекулярных “механизмов”. Принцип заимствования готовых решений у природы лежит в основе философии разработки наносистем, называемой биомиметическим дизайном [36-39]. В частности, этот подход используется для разработки новых катализаторов с заданными свойствами, являющимися функциональными аналогами ферментов. Остановимся на этой задаче подробнее.

Катализаторы – это вещества, которые ускоряют ход химических реакций за счет уменьшения энергии активации реакции. Как уже было сказано выше, ферменты представляют собой супрамолекулярные системы, построенные из белковых макромолекул. Они широко используются в промышленности, например, в изготовлении текстиля, кожи, пищевых продуктов, кормов, моющих средств, фармацевтических препаратов, а также имеют широкое применение в лабораторных исследованиях, медицине, и наконец играют ключевую роль в большинстве процессов, происходящих в живых организмах. Академик Г.К. Боресков в полушуточном виде описывал Землю как безжизненную пустыню в отсутствии катализаторов.

Важной особенностью ферментов является то, что они имеют более высокую скорость катализа, в сравнении с неорганическими катализаторами. Во многом это обеспечивается их селективностью, реализуемой благодаря особой морфологии, которая является комплементарной молекулам субстрата. Использование ферментов в качестве каталитических веществ выглядит весьма заманчивым, поскольку их применение могло бы в разы ускорить химические реакции в лабораторном синтезе, фармацевтике и пищевой

промышленности. Однако, ферменты неустойчивы в условиях высоких температур (выше 60°C) и в присутствии органических растворителей. Это резко сужает условия и возможности их использования. Одним из возможных решений является разработка синтетических аналогов ферментов, построенных на неаминокислотной основе. Такие катализаторы будут способны функционировать в более жестких условиях, при этом допускается, что их активность может быть ниже, чем у природных белков.

По своему устройству, белок — полимерная цепь, построенная из повторяющихся мономерных звеньев на основе альфа-аминокислот. Молекулы аминокислот соединяются друг с другом посредством формирования полипептидной связи между их амино и карбоксильной группами. Хотя в природе встречается множество различных аминокислот, в живых организмах для синтеза белков используется только 21 аминокислота. Белкам свойственно формировать четыре уровня структурной организации. При этом сама аминокислотная последовательность рассматривается как его первичная структура. Ко вторичным структурам относят спирали и листы (регулярные структуры), различные “повороты”, переходы (относящиеся к нерегулярным структурам). При этом отдельно выделяют аминокислоты несущие функциональные группы, образующие “активные центры” белков. Регулярные вторичные структуры образуются за счет формирования множественных водородных связей между мономерами первичной структуры.

“Спираль”, “листы” и “переходы” являются “строительными блоками” для формирования третичной структуры в результате гидрофобных взаимодействий с водным раствором. Стабильность третичной структуры обеспечивается как гидрофобными взаимодействиями, так и серными мостиками между кирпичиками третичной структуры. Следует подчеркнуть, что особенностью третичной структуры молекул белка является тот факт, что неполярные группы аминокислот изолированы от водного окружения полярными аминокислотами. Можно сказать, что белковая макромолекула образует третичную глобулярную структуру типа “ядро-оболочка”. Средние

значения молекулярных масс белковых глобул составляют 5000— 150000 Да. При этом, отдельные белки могут иметь достаточно большие массы, например, тиреоглобулин свиньи — 630000 Да, гемоцианин улитки — 6600000 Да.

Наличие оболочки из гидрофильных аминокислот обеспечивает водорастворимость глобул, что является важным для функционирования живых организмов. Третичная структура белков не является застывшей, т.к. она может немного флуктуировать. По сути, она является некой усредненной конформацией, которая обладает минимальной свободной энергией. В качестве примера фермента можно привести Альфа-химотрипсин [40] ближайшего родственника трипсина, участвующего в пищеварении. Его третичная структура представляет собой компактную эллипсоидальную глобулу, содержащую три сложенные полипептидные цепи. Гидрофобные группы находятся внутри глобулы, покрытые полярными аминокислотными остатками, локализованными на поверхности. Трехмерную структуру альфа-химотрипсина помогают стабилизировать несколько дисульфидных мостиков. Катализ осуществляется на активном центре небольшого размера, образованного тремя остатками аминокислот, соединённых водородными связями.

В свою очередь четвертичная структура белка представляет собой агрегат из нескольких белковых глобул. Примером может служить гемоглобин, образованный четырьмя белковыми субъединицами. Поскольку за стабилизацию надмолекулярных образований белковых макромолекул отвечают водородные и дисульфидные связи, надмолекулярные структуры белков легко разрушаются под действием высоких температур, изменения кислотно/щелочного баланса водного раствора и различных органических растворителей [41,42].

Таким образом, можно подытожить, что за формирование надмолекулярных организаций белковых макромолекул главным образом отвечают те же факторы, что были отмечены у гелеобразующих веществ:

- I) наличие у аминокислот хирального центра;
- II) специфика Ван-дер-Ваальсова взаимодействия между различными молекулярными структурами образованных главной цепью;
- III) наличие у аминокислот функциональных групп:
 - способных формировать водородные связи;
 - способных формировать дисульфидные связи;

Также, немаловажным фактором, определяющим формирование надмолекулярных структур, является последовательность чередования аминокислот в первичной цепи, в которой, можно сказать, зашифрованы все надмолекулярные уровни самосборки белковых макромолекул.

За внешней простотой устройства белковой макромолекулы (чередование последовательностей из гидрофильных, гидрофобных частей и мономеров, образующих активные центры) и также кажущейся простотой формирования надмолекулярной структуры (молекула просто должна последовательно уровень за уровнем складываться определенным образом) скрывается нетривиальная задача поиска путей построения самособирающихся заданных последовательностей сомономеров. По сути, главная трудность, связанная с использованием готовых рецептов молекулярных “машин”, зашифрованных природой в последовательностях мономеров белковых молекул – это воспроизводство конформаций, реализующих надмолекулярные организации белков. Прямое решение этой задачи путем перебора всех возможных способов свертывания цепей белковых молекул является неосуществимой в силу огромного числа возможных комбинаций. Например, использование простой модели для поиска полного перечня всех возможных конформаций полимерной цепи из 20 звеньев, реализованной на кубической решетке, показывает, что такая цепочка будет иметь порядка 10^{13} независимых конформаций. Именно по этой причине, при разрушении или повреждении “рабочей” конформации, при воздействии неблагоприятных факторов (например, при воздействии высоких температур), денатурированные белки не восстанавливают свою структуру. Более того,

такие белки могут представлять смертельную опасность для функционирования организма, как это происходит при болезни Альцгеймера, причиной которой является накопление неправильно свёрнутых белков, обладающих способностью к формированию столбчатых агрегатов, разрушающих нейроны [43].

В живых организмах задача формирования надмолекулярной структуры белков решается на этапе их синтеза в живой клетке. По сути, “фабрики” синтеза белковых молекул в живых клетках производят сборку надмолекулярной организации белков одновременно с их синтезом в жидкой среде. В настоящее время, наиболее простой способ получения белков, осуществляется посредством программирования бактерий. Это позволяет получать как природные, так и модифицированные белки. Поэтому одной из актуальных задач разработки каталитических систем является поиск путей лабораторного синтеза белковоподобных макромолекул, способных самостоятельно формировать функциональные (в частности, способные к катализу) надмолекулярные структуры. При этом такие структуры могут быть построены из синтетических сомономеров.

Одна из важнейших задач, которую необходимо решить – разработка сополимеров, которые могут самопроизвольно сворачиваться за счет процесса самосборки в глобулярные объекты, не агрегирующие в водном растворе. Такие глобулы могут использоваться в качестве носителя каталитически активных групп.

Для решения этой задачи востребованы универсальные теоретические методы, способные предсказывать супрамолекулярные организации линейных макромолекул, исходя из химического строения выбранных сомономеров. Также изучение искусственно созданных полимерных структур, которые смогут повторять основные свойства белков, сможет не только предоставить базу для создания искусственных катализаторов на их основе, но и поможет лучше разобраться в механизмах структурообразования белковых молекул и их свойствах.

В диссертации, для конкретных исследований была выбрана макромолекула, получаемая на основе блока поли-N-винилкапролактама (ПВКЛ) и присоединенного к нему сополимерного блока из N-винилкапролактама (ВКЛ) и N-винилимидазола (ВИ). По существующей гипотезе такие молекулы должны быть способны имитировать основные функции белковых ферментов, однако условия синтеза таких молекул требуют определения.

1.2.3. Полимерные нанокомпозиты

Также к супрамолекулярным системам могут относиться некоторые разновидности нанокомпозитов. Нанокомпозитами называются мультифазные материалы, в которых хотя бы одна из фаз имеет размеры нанометрового диапазона [44]. Именно этой особенностью нанокомпозиты отличаются от традиционных композитных материалов. В настоящее время они используются уже во многих отраслях промышленности, при этом немаловажным фактором является то, что многие нанокомпозиты относятся к экологически чистым материалам [45].

Нанокомпозиты получают путем смешивания (внедрения) нескольких компонент, каждая из которых может формировать отдельные фазы. Особенности взаимодействия фаз отвечают за структурную организацию наносистемы как целого. Если одна из фаз по отношению к другим фазам выполняет связующую роль, придающую материалу структурную целостность, такая фаза называется матрицей. Заметим, что гелеобразное состояние подпадает под эти определения, поскольку гели тоже являются гетерогенными системами и растворитель можно рассматривать как матрицу, тем не менее под нанокомпозитами понимают твердые материалы. По типу матрицы нанокомпозиты можно разделить на три типа: металлические, керамические и полимерные [46].

Полимерные нанокомпозиты (ПНК) привлекают внимание благодаря своим программируемым свойствам, которые зависят от выбора полимера и

смешиваемых с ним наноматериалов (наполнителей), для улучшения свойств органической фазы. Существует достаточно много способов получения полимерных нанокомпозитов: внедрение НЧ в раствор полимера; интеркаляция полимера в слоистые силикаты; смешивание в режиме расплава; шаблонный синтез; золь-гель процесс; а также метод по включению неорганических строительных блоков в органические полимеры [46] и др.

Введение наночастиц различной природы в полимеры представляет собой один из хорошо разработанных способов получения нанокомпозитов. В результате воздействия поверхностных сил на молекулы матричного полимера, сильно изменяются их конформационные и динамические свойства. Это приводит к формированию переходного слоя полимер/НЧ (интерфейса), в котором физические характеристики матричного полимера сильно изменяются [47-53]. Подбирая тип НЧ, изменяя их форму и свойства поверхности, можно регулировать: механическую жесткость полимера, прочность на разрыв, термостойкость, газопроницаемость, прозрачность, и др. Относительно большой объём переходного слоя является причиной, благодаря которой существенное изменение свойств достигается уже при малых объёмных концентрациях наполнителя, что обеспечивает малый вес ПНК [47,54-57]. Это дает важное преимущество ПНК над традиционными материалами на основе металлов, керамик и стекла в автомобильной, авиакосмической промышленности и кораблестроении [57,58]. Возможность получения биологически инертных ПНК с различными целевыми свойствами расширяет область их применения на зелёную энергетику [59,60,61], пищевую промышленность [62], медицину и фармацевтику [63].

При разработке некоторых разновидностей ПНК также используют концепцию самосборки, которая заключается в программируемом получении целевой структуры материала в результате процессов, протекающих на молекулярном уровне. Необходимым условием для лабораторной реализации процесса самосборки является наличие высокой подвижности всех компонент, которая может быть реализована в условиях раствора (в процессе быстрого

испарения растворителя) или расплава (высокие температуры). Это условие можно обеспечить, если компоненты системы взаимодействуют только посредством обратимых межмолекулярных взаимодействий. То есть они не должны быть связаны между собой ковалентными связями. При соблюдении этого условия, смеси макромолекул с внедренными в них НЧ, по сути, представляют собой твёрдые растворы.

В случае ПНК взаимосвязь компонент может обеспечиваться такими взаимодействиями как:

I) взаимодействия Ван-дер-Ваальса;

II) водородные связи;

III) дисульфидные связи;

IV) π - π взаимодействия;

V) донорно-акцепторные взаимодействия (например, обеспечивающие образование металлокомплексов).

При изменении внешних условий (нагрев, механические воздействия и др.), образуемые этими взаимодействиями связи могут разрываться, и система получает необходимые степени свободы к динамической перестройке. Это является одним из свойств супрамолекулярных систем. Таким образом, материалы на основе полимеров, способные к самосборке, относят к супрамолекулярным полимерным композитам [64].

Благодаря способности к отклику на внешние воздействия (изменение pH, светового излучения, присутствие ферментов, повышенной температуры и т.д) супрамолекулярные нанокompозиты, в частности, нашли применение в медицине, в качестве носителей лекарственных средств [65].

Полный цикл разработки ПНК представляет собой достаточно длительный и дорогостоящий процесс, включающий выбор строения и синтез полимерной матрицы, изготовление НЧ, их последующую функционализацию, приготовление нанокompозита и его характеризацию. При этом, много времени уходит на определение оптимальной рецептуры, поскольку целевой материал может обладать высокой чувствительностью к

различным параметрам. Отдельной задачей является выбор типа полимерной матрицы. Следует отметить, что до сих пор оптимальные пути получения ПНК часто подбираются эмпирическим путём [66], при этом экспериментальное изучение структуры готовых полимерных нанокомпозитов крайне затруднено [66]. Сложность экспериментального изучения, в частности, обусловлена наличием множества параметров, каждый из которых вносит свой вклад в формирование отклика на внешнее воздействие. Следует отметить, что в настоящее время нет универсальных теоретических методов, способных точно предсказывать свойства нанокомпозитов, исходя из их рецептуры.

Существующий запрос на разработку новых материалов и нерешённые проблемы, связанные с теоретическим описанием ПНК, делают компьютерное моделирование перспективным альтернативным методом исследования. С помощью этой методологии можно не только предсказывать свойства материалов, но и выполнять их характеризацию. В этой связи большой интерес представляет разработка теоретических и программных средств для прогнозирования физических свойств полимерных материалов на основе данных о строении исходных ингредиентов и рецептуры материала. Имея под рукой теоретическую методологию и программный пакет, можно заранее осуществить проверку идей о взаимосвязи состава материала, его структуры с физическими свойствами. Это позволит оптимизировать проведение экспериментальных работ и сфокусировать их на исследованиях в узком диапазоне выбранных параметров.

Для конкретного изучения, в качестве примера самоорганизующихся нанокомпозитов, были выбраны органо-неорганические смеси из сопряженных сополимеров и неорганических полупроводниковых НЧ. Эти системы интересны с точки зрения разработки фотоактивных слоев пластиковых солнечных батарей с высоким КПД. Один из факторов, определяющих недостаточно высокий КПД этих устройств – плохая транспортная сеть носителей зарядов, генерируемых под действием

солнечного света. Для создания технологии получения эффективных пластиковых солнечных батарей эта задача требует детального внимания.

1.3. Общие принципы формирования супрамолекулярных структур

В качестве выводов можно сказать следующее. Структура супрамолекулярных систем возникает самопроизвольно, посредством поэтапной самосборки комплементарных субъединиц определенного типа, в результате селективного взаимодействия друг с другом и средой окружения.

Комплементарность означает, что структурные единицы имеют особенности строения, позволяющие им соединяться друг с другом ограниченным числом способов (т.е. они “знают” как это нужно делать). Иначе это называется самораспознаванием. Примером таких процессов являются: связывание субстрата с белком-ферментом.

В свою очередь, селективность взаимодействий означает, что направление протекания процессов структурообразования определяется особенностями взаимодействия строительных блоков друг с другом и с окружающей средой. Сила взаимодействий оказывает первостепенное влияние на прочность образованных надмолекулярных структур, что является важным в случае использования последних в качестве функциональных супрамолекулярных материалов.

В реализации процесса самосборки нужна высокая подвижность системы для транспортировки строительных блоков. Это можно реализовать в расплаве или в растворе. В частности, вода является уникальной средой для реализации этого процесса.

1.4. Выводы

В настоящее время нет однозначного пути решения задач по построению компьютерных моделей супрамолекулярных систем. Поскольку самосборка рассматривается в качестве перспективного механизма получения наносистем, требуются совместные усилия экспериментаторов и теоретиков для развития методологии управляемого создания надмолекулярных упорядочений.

Основная сложность состоит в том, что каждый тип наносистем требует своего подхода. Поэтому для разработки теоретических методов и компьютерных моделей, позволяющих изучать супрамолекулярные системы, необходимо знание специфики строения элементарных субъединиц системы и взаимодействий между ними. Также из сделанного выше обзора следует, что при разработке компьютерных моделей необходимо правильно выделять субъединицы изучаемой системы, непосредственно отвечающих за процесс самосборки и правильно параметризовать взаимодействие этих субъединиц друг с другом и окружающей средой.

Системы, выбранные для детального изучения в рамках диссертационной работы: металлогель, блок-сополимер и органо-неорганический нанокompозит, имеют общие свойства. Во-первых, это супрамолекулярные системы, способные к самосборке, обладающие несколькими масштабными уровнями организации. Во-вторых, эти системы являются растворами. Это определяет возможность их рассмотрения с использованием одинаковой методологии. Поскольку масштабы возникающих в них структур лежат в нанометровом диапазоне, можно сказать, что наиболее интересные процессы в этих системах происходят на мезомасштабном уровне. Этот факт определил выбор основного метода реализации компьютерных моделей – метода диссипативной динамики частиц (ДДЧ) [67], подробно описанного в следующей главе.

Правильно построенная модель имеет как прикладную, так и фундаментальную значимость. Прикладное значение – предсказание хода и результатов процессов самосборки. Это важно для разработки самособирающихся наноматериалов, поскольку с помощью моделирования можно произвести выбор области параметров, при которых реализуется самосборка. Если модель правильно воспроизводит экспериментальные данные, это означает, что мы верно понимаем суть физического механизма. Таким образом, фундаментальная значимость компьютерных моделей заключается в возможности проверки различных гипотез, что позволяет

получать новые знания и тем самым, способствовать развитию теоретических подходов к описанию наносистем.

Глава 2. Методология моделирования

2.1. Обзор методов компьютерного моделирования

В физической-химии компьютерное моделирование используется с целью изучения свойств молекулярных систем и происходящих в них процессов. Поскольку невозможно одновременно учесть всю совокупность физических явлений, при построении конкретных моделей приходится “жертвовать” частью степеней свободы изучаемых систем, что сужает границы использования конкретных моделей. Выделение главных степеней свободы производят исходя из четкой градации по уровням организации изучаемой системы, и из специфики протекающих в них процессов. При этом, явно учитывают характерные размеры молекулярных структур и длительности процессов, приводящих к их возникновению. Таким образом, при разработке компьютерных моделей необходимо исходить из четких представлений, для каких пространственных и временных масштабов она предназначена. Именно эта информация определяет, какой метод моделирования целесообразно выбрать для реализации модели.

Методы компьютерного моделирования молекулярных систем наглядно можно расположить в виде схемы, показанной на Рис. 1. В области, близкой к условному началу координат, находятся методы *ab initio* (от первых принципов) базирующиеся на использовании аппарата квантовой механики. Квантовая механика (КвМ) используется для изучения структуры молекул, атомных взаимодействий, электропроводимости, ширины запрещенной зоны и других свойств, которые определяются состоянием электронных оболочек отдельных атомов [68]. Методы, реализующие КвМ расчеты, основаны на решении уравнения Шредингера, но так как это не представляется возможным для системы многих частиц, то используется ряд приближений, основанных на разделении переменных для упрощения вычислений. Примером может служить теория функционала электронной плотности, основанная на теореме Хоэнберга и Кона, первое положение которой утверждает, что энергия

основного состояния молекулы является функционалом электронной плотности. Однако, даже с использованием полуэмпирических методов КвМ моделирования (в которых многие “блоки”, используемые для построения волновой функции системы, заранее численно протабулированы), тем не менее, из-за необходимости проведения большого объема вычислений, невозможно рассматривать системы, содержащие больше нескольких тысяч атомов.

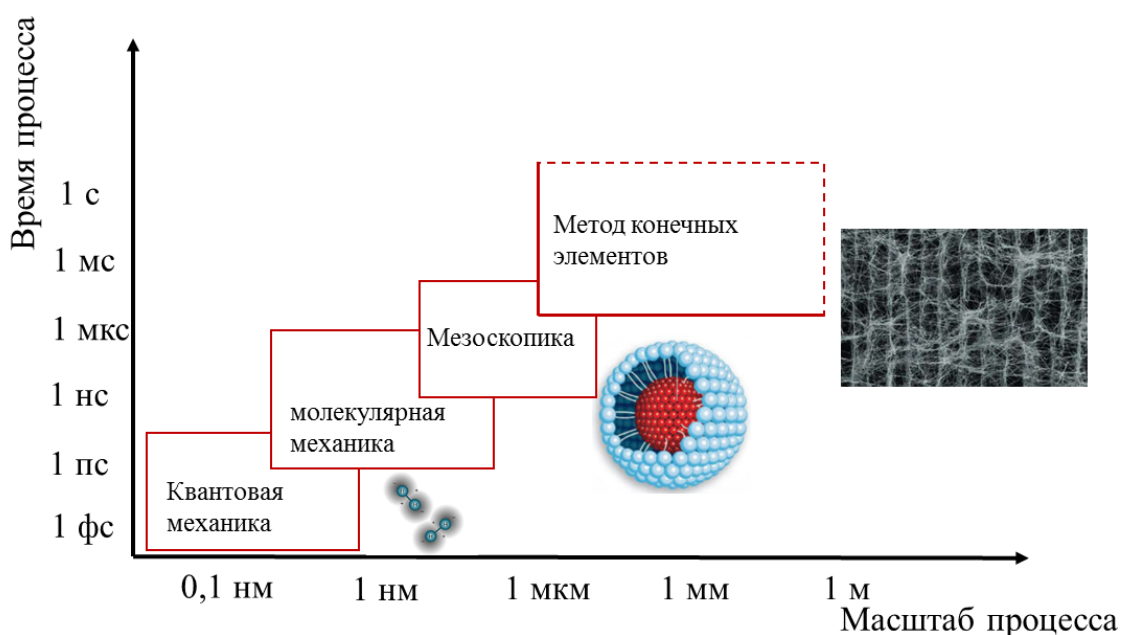


Рис. 1. Пространственно-временные масштабы и методы компьютерного моделирования [69].

Следующая группа, представленная на Рис. 1 — это методы молекулярной механики, такие как метод молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК). Они являются общепризнанными инструментами изучения свойств вещества на молекулярном уровне. Их используют, например, при решении фундаментальных и прикладных задач биоинженерии, молекулярной биофизики, изучении наноструктур, биологических мембран, металлических кластеров, полимерных структур и др. [70]. Метод Монте-Карло (метод статистических испытаний) был впервые представлен в публикации 1953 года, автором которой был Николас Метрополис. С его помощью изучались свойства двумерной системы жестких дисков, как

простейшей модели жидкости. На настоящий момент с его помощью изучают свойства разных цепных молекул и молекулярных систем [71]. Молекулярная динамика (МД) широко используется при изучении коллоидных систем и систем на основе полимеров. МД — это прямое численное моделирование, по сути, базирующееся на интегрировании классических уравнений Ньютона. Появление данного метода относят к работам Олдера и Вайнрайта, которые предложили в 1957 году вычислять траектории систем из большого числа взаимодействующих твердых шаров на ЭВМ. МД позволяет получить наиболее детальную информацию о механизмах функционирования и структурно-динамической организации молекулярных систем в нанометровых диапазонах.

Далее, на Рис. 1 идут методы, работающие на мезоскопических (промежуточных 20–100 нм и 1–1000 мкс) масштабах. К ним относятся крупнозернистые МК, МД, ланжевенкова, броуновская динамика и метод диссипативной динамики частиц (ДДЧ). Крупнозернистые модели позволяют расширить границы максимальных размеров моделируемых систем и времени их моделирования за счет отказа от точной детализации химического строения, посредством использования коллективных переменных. При этом молекулы заменяются эквивалентным множеством силовых центров, называемых мезоскопическими крупнозернистыми частицами (МЧ). Для описания взаимодействий используются силовые поля, восстановленные на основе статистической обработки результатов, полученных в рамках атомистического моделирования или посредством расчета энергетических характеристик взаимодействия групп атомов методами КМ. С помощью крупнозернистых моделей можно изучать достаточно медленные процессы структурообразования в полимерных системах, труднодоступные для изучения в рамках МД-моделирования.

Методы, работающие на макроуровне, называют континуальными. К ним относятся, например, метод конечных элементов и метод конечных объемов. Они являются численными методами, где происходит решение

дифференциальных уравнений. Методы макроуровня, в общем, подчиняются нескольким фундаментальным законам: 1) сохранения массы, 2) равновесия (основан на III законе Ньютона), 3) сохранения момента импульса, 4) сохранения энергии и 5) сохранения энтропии.

Ни один из существующих методов моделирования не может работать во всем диапазоне пространственных и временных масштабов, необходимых для детального изучения молекулярных систем. В настоящее время в качестве решения этой проблемы активно развивается методология многомасштабного моделирования. Она базируется на построении иерархической цепочки моделей: квантово-механической, молекулярно-механической, крупнозернистой и континуальной. Каждый уровень моделирования используется для параметризации модели, работающей на большем пространственном и временном масштабе. Это позволяет описывать практически весь набор физико-химических свойств изучаемой системы [69]. По сути, элементы многомасштабности используют при построении расчетных схем, начиная с методов молекулярной механики, когда некоторые параметры взаимодействия заранее неизвестны. Это позволяет разрабатывать расчетные схемы, в которых эффективно используются преимущества разных методов, для сохранения баланса между точностью и реалистичностью описания изучаемых объектов.

Для достижения целей, поставленных в данной работе, был выбран метод диссипативной динамики частиц. Использование крупнозернистых частиц, заменяющих собой части молекул или целые молекулы, позволяет моделировать процессы на более длительных временных масштабах, нежели это позволяет делать метод МД, что является необходимым условием для моделирования процессов самосборки в молекулярных ансамблях. Использование для этих целей методов, относящихся к континуальному уровню полностью исключено, поскольку в них полностью теряется информация о деталях строения отдельных молекул.

2.2. Метод диссипативной динамики частиц

Изначально метод ДДЧ был разработан для моделирования малодисперсных частиц [67,72]. В последствии он стал применяться для моделирования полимеров, эмульсий и других сложных нанодисперсных систем [73-75]. В ДДЧ применяется термостат Ланжевена и реализован учет гидродинамических взаимодействий, что позволяет использовать достаточно большие значения шага интегрирования уравнений движения, чем в методе молекулярной динамики. Благодаря этому преимуществу в ДДЧ можно изучать достаточно большие системы (в пересчете на реальный масштаб $\sim(500\text{\AA})^3$) на длительных интервалах времени (в пересчете на астрономическое время $\sim 100\text{мкс}$), что обычно недоступно в рамках атомистических методов из-за большого объема вычислений.

Поскольку для решения задач диссертационной работы был использован метод ДДЧ, остановимся на его описании подробно. В ДДЧ модель молекулярной системы строится из сферических силовых центров (называемых *бидами*, *ДДЧ частицами* или просто *частицами*) одинакового диаметра $\sigma = 1$, которые (в зависимости от выбранной степени огрубления и размера молекулярных объектов) ставятся в соответствие фрагменту макромолекулы, набору молекул или фрагменту молекулы. Фактически ДДЧ можно рассматривать как мезоскопический вариант традиционной молекулярной динамики, поскольку эволюция системы описывается системой уравнений Ньютона

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i \text{ и } \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{f}_i, \quad (1)$$

где \vec{r}_i – радиус вектор, \vec{v}_i – скорость i -го силового центра/частицы. Характерная единица времени равна $\tau = \sigma\sqrt{m/k_bT}$ (T – абсолютная температура, k_b – постоянная Больцмана, m – масса СЦ). В ДДЧ полагается, что $m = k_bT = 1$. Равнодействующая сила \vec{f}_i состоит из четырех слагаемых:

$$\vec{f}_i = \sum_{i \neq j} \overrightarrow{F_{ij}^{Spr}} + \sum_{\substack{i \neq j \\ i \neq k}} \vec{F}_{kij}^{A} + \vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^R + \vec{F}_{ij}^D, \quad (2)$$

где \vec{F}_{ij}^{Spr} , \vec{F}_{kij}^A , \vec{F}_{ij}^C , \vec{F}_{ij}^R и \vec{F}_{ij}^D – вклады следующих сил: деформации связи и угла (в модели полимерной цепи или молекулы), консервативной, случайной и диссипативной. При вычислении вкладов от \vec{F}_{ij}^C , \vec{F}_{ij}^R и \vec{F}_{ij}^D в равнодействующую силу, действующую на i -ю частицу в выражении (2), учитываются все частицы, расстояние до которых $|r_{ij}| \leq 1\sigma$.

Деформация связи между ДДЧ частицами описывается законом Гука:

$$\vec{F}_{ij}^{Spr} = C|r_{ij} - \sigma|\hat{r}_{ij}, \quad (3)$$

где C – коэффициент жесткости (обычно) равный $4k_bT/\sigma$. Штрих в (3) обозначает, что в суммировании (2) учитываются вклады от связанных между собой частиц.

Консервативные силы отвечают за межмолекулярные взаимодействия:

$$\vec{F}_{ij}^C = a_{ij}\left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right)\vec{r}_{ij}, \quad (4)$$

здесь a_{ij} – амплитуда максимального отталкивания силовых центров i и j , $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_{ij}/|\vec{r}_{ij}|$ это единичный вектор, проведенный от частицы j к i . Сила равна нулю, когда расстояние между взаимодействующими центрами равно $r_{ij} > \sigma$. Силовые константы a_{ij} связаны с параметрами Флори-Хаггинса χ_{ij} простым соотношением [74]:

$$a_{ij} = 25 + 3.497\chi_{ij}k_bT, \quad (5)$$

Когда $a_{ij} \sim 25$ это означает хорошую смешиваемость частиц с номерами i и j , т.к. для них $\chi_{ij} \sim 0$. Посредством изменения амплитуды a_{ij} можно регулировать характер взаимодействия подсистем изучаемой модели. Поскольку консервативные силы определены как линейные функции расстояния, различные силовые центры могут сильно перекрываться. При небольших a_{ij} это приводит к малым значениям исключенного объема в системе. Это ускоряет диффузию и фазовое разделение в системе. Поскольку в ДДЧ используется малое значение для радиуса обрезки взаимодействия, результативность ДДЧ возрастает как функция $O(r_c^{-3})$, что позволяет

получать достаточно длинные траектории, и как следствие, производить изучение поведения систем на больших масштабах времени.

Диссипативная (тормозящая) сила определяется следующим выражением:

$$\overline{F_{ij}^D} = -\gamma\omega^D(r_{ij})(\vec{v}_{ij} \cdot \hat{r}_{ij})\hat{r}_{ij}, \quad (6)$$

где $\gamma = 4.5\tau^{-1}$ – коэффициент трения $\omega^D(r_{ij})$ – весовая функция, она описывает гидродинамическое трение, уменьшающее энергию частиц.

Наконец, стохастическая сила имеет следующую запись:

$$F_{ij}^R = \xi\omega^R(r_{ij})\theta_{ij}\hat{r}_{ij}, \quad (7)$$

параметр ξ характеризует силу теплового шума, а θ_{ij} – случайная величина, имеющая нормальное распределение, ее среднее значение равно нулю, а дисперсия $\gamma k_B T / \tau$. Как и диссипативная сила, она является центральной. Эта сила возвращает энергию в систему, компенсируя действие диссипативной силы, т.е. обеспечивает выполнение законов сохранения. Эспаньол и Варен [73] показали, что моделируемая система представляет собой канонический ансамбль и подчиняется флуктуационно-диссипативной теореме [76], это обеспечивает переход системы в хорошо выраженное равновесное состояние. Также в работе [73] показано, что одна из двух весовых функций, входящих в выражениях (6) и (7), может быть выбрана произвольно, и этот выбор определяет вторую весовую функцию. Для простоты весовые функции обычно задаются в следующей форме:

$$(\omega^R(r_{ij}))^2 = \omega^D(r_{ij}) = (r_c - r_{ij})^2, \quad (8)$$

Функция $\omega^R(r_{ij})$ определяет направление действия силы между частицами. Так же существует взаимосвязь между константами γ и ξ , $\xi^2 = 2\gamma k_B T$, обеспечивающая отклик моделируемой системы на изменение энергии или температуры.

Сила \vec{F}_{ij}^A , описывает деформацию “валентного угла” между ДДЧ частицами. Штрих также означает, что при вычислении равнодействующей

силы (2) учитываются вклады только связанных между собою частиц. Амплитуда этой силы дается выражением:

$$|\vec{F}_{ij}^A| = -C_\alpha (|\phi_{ijk}| - \phi_0) \cdot B_\alpha(r_{ij}, r_{jk}, \phi_{ijk}), \quad \alpha = x, y, z, \quad (9)$$

где C_α – параметр жесткости на изгиб, ϕ_{ijk} – валентный угол между связями ij и jk , $\phi_0 = \pi$ – равновесное значение угла. Функция B_α учитывает зависимость силы от длины связей. Изменяя C_α , мы можем эффективно учитывать персистентную жесткость полимерной цепи.

Поскольку в ДДЧ все силы являются парными и короткодействующими, их сумма равна нулю, полные значения импульса и момент импульса сохраняются, а гидродинамика жидкости удовлетворяет уравнению Навье-Стокса. Интегрирование системы уравнений движения (1) осуществляется с помощью модифицированного метода скоростей Верле [77] с шагом $\Delta t = 0.05\tau$. Для корректного описания гидродинамических свойств системы среднечисленная плотность ρ СЦ в системе принимается равным $3\sigma^{-3}$ [75].

2.3. Принципы построения крупнозернистых моделей

Крупнозернистые модели молекулярных систем, по сути, являются отображением атомистических моделей вещества на упрощенное (огрубленное) представление. Поэтому при построении крупнозернистых моделей начинают с конструирования полноатомного представления молекулярной системы.

В полноатомном представлении полностью сохраняется информация о структуре всех объектов модели с точностью до отдельного атома. Упрощение по отношению к квантово-механическому уровню заключается в отказе от учета внутренних степеней свободы всех атомов, связанных с состоянием их электронов. Можно сказать, что в полноатомных моделях учитывается только механическое движение центров атомов.

Для учета образования химических связей и пространственного строения молекулярных объектов вводят набор различных межатомных потенциалов (деформации валентных связей, валентных углов,

межплоскостных углов, и др.) записываемых в виде набора аналитических функций. Определяемые этими потенциалами силы зависят от свободных параметров – констант взаимодействия. Последние подбираются посредством подгонки различных характеристик системы (плотность, температура стеклования, энергия когезии и др.) к экспериментальным значениям большого массива экспериментальных данных.

Как для атомистического, так и для мезоскопического моделирования важным является сохранение структуры и/или термодинамики системы. В то же время стремятся к уменьшению как можно большего числа степеней свободы. Для этого производится замена групп атомов или целых молекул на упрощенное модельное представление. При прямом отображении исходные структуры заменяются модельными, построенными из набора шариков, сцепленными пружинами. В качестве шариков выступают выделяемые (согласно некоторому принципу) группы атомов, а пружины определяют их эффективное взаимодействие (2). Дополнительно, если нужно, для сохранения структурных особенностей могут вводиться потенциалы, зависящие от угла между двумя соседними связями (9).

Для учета взаимодействия несвязанных атомов, в крупнозернистые модели вводятся дополнительные мягкие потенциалы (отталкивания и притяжения), позволяющие учитывать специфику химического строения огрубленных молекулярных фрагментов. Также дополнительно в модель вводятся диссипативные и случайные силы для правильного воспроизводства термодинамических свойств молекулярного ансамбля [68].

В настоящее время выбор огрубленного представления ничем четко не регламентирован. Он определяется как интуитивными, так и количественными представлениями о свойствах системы, исходя из предварительного анализа экспериментальных данных и/или результатов полноатомного и квантово-механического моделирования. Все это позволяет определить роль отдельных групп атомов в изучаемых процессах и структурах, что в конечном итоге позволяет принять решение о выборе

характерного пространственного масштаба системы, который в свою очередь связан с единицей измерения времени происходящих процессов. Это позволяет выполнить пересчет безразмерных величин в размерные физические величины и тем самым выполнить сравнение с экспериментом. Если переход к упрощенному представлению выполнен правильно, в модельном представлении сохраняются коэффициенты диффузии молекул, радиусы инерции и т.д. [78].

В зависимости от степени огрубления (количества атомов, объединённых в одну модельную частицу в наибольшем молекулярном объекте системы) крупнозернистые модели можно условно разделить на три основных группы: 1) низкая степень крупнозернистости – когда несколько атомов или один - два мономера объединены в одну частицу (например, схема итерационной инверсии Больцмана [79]); 2) средняя степень крупнозернистости, когда в одну модельную частицу объединяется целый статистический сегмент макромолекулы (например “модель капли” [80,81]); 3) высокая степень крупнозернистости – когда целая молекула или полимерная цепочка полностью сопоставляется с одной мягкой коллоидной-частицей в супер-крупнозернистых методах (подобные модели разработаны Мюратором и Кремером [82]).

При выборе оптимального размера ячейки моделирования необходимо учитывать выбранные для нее граничные условия, так как последние могут влиять на этот параметр. Например, в качестве минимального размера ячейки (для материала с регулярной структурой) выбирается минимально возможный размер повторяемой структуры. Если к краям ячейки моделирования применяются граничные условия, то минимальный размер последней – это минимальный размер необходимый для построения структуры материала (вещества). В случае, когда не используются граничные условия, точность вычислений будет сильно зависеть от размера системы, на что так же будут влиять свойства материала (вещества) и его морфология. Обычно, чем больше

размер моделируемой ячейки, тем выше точность расчетов [68]. Однако при этом сильно возрастают затраты времени на реализацию расчетов.

Если крупнозернистая модель правильно учитывает физическую природу моделируемой системы, она должна правильно воспроизводить динамику происходящих в ней процессов и особенности ее структуры. Поэтому результаты, полученные при помощи крупнозернистых моделей, могут напрямую сравниваться с данными, полученными в реальных экспериментах [78]. Таким образом, если модель построена правильно, результаты моделирования должны хорошо соотноситься с экспериментальными данными. Если этого не происходит, необходимо выполнить анализ причин такого несоответствия и уточнить модель.

Как правило, при построении крупнозернистых моделей выбирают реперную систему. Она должна иметь сходное строение с изучаемой системой по своим характерным масштабам и для которой есть хорошо проверенные экспериментальные результаты. На ее основе производится разработка схемы огрубления и подбор силовых параметров, описывающих взаимодействия модельных частиц. Если поведение реперной системы хорошо воспроизводит известные экспериментальные результаты, полученную модель берут за основу построения целевой модели. Это можно рассматривать как прямую задачу крупнозернистого моделирования – *на основе информации о строении молекулярной системы предсказать ее возможное поведение.*

Кроме этого, часто бывает необходимо установить механизм поведения молекулярной системы. В этом случае, решается обратная задача – *на основе известных экспериментальных данных воспроизвести поведение молекулярной системы в ее упрощенном представлении.* Если модель разработана правильно, она должна воспроизводить поведение реальной системы и тем самым давать ответ на вопрос – каков физический механизм поведения системы?

Сформулированные выше принципы были использованы для разработки и валидации крупнозернистых моделей данной диссертационной работы.

2.4. Параметризация крупнозернистых моделей

На финальном этапе построения крупнозернистых моделей, используемых в рамках метода ДДЧ, определяют параметры взаимодействия крупнозернистых частиц.

Вычисление амплитуды наибольшего отталкивания в консервативной силе a_{ij} часто базируется на известной взаимосвязи между параметрами Флори-Хаггинса χ_{ij} и параметрами растворимости Гильденбранта δ_i [83]

$$\chi_{ij} = \frac{v_{ref}(\delta_i - \delta_j)^2}{RT} - \chi_s, \quad (10)$$

где v_{ref} – объем силового центра, R – универсальная газовая постоянная. χ_s – вклад энтропии в свободную энергию смешения. Экспериментальные оценки χ_s для многих смесей полимер/растворитель дают значение 0.34 [84], поэтому этим вкладом можно пренебречь, т.к. он является небольшой поправкой в сравнении с первым слагаемым. Это выражение основано на принципе “структурного сходства и взаимной совместимости”, который хорошо работает для неполярных соединений, а также для полярных систем без водородных связей.

Оценка значений для параметров Гильдебранда может быть получена через плотность энергии когезии E_{coh}/V , которая согласно определению

$$\delta_\alpha = \sqrt{E_{coh}^{(\alpha)}/V}. \quad (11)$$

Наиболее быстро параметры растворимости можно оценить полуэмпирическими методами, например, методом Аскадского [85]. Физическая основа этого метода заключается в том, что повторяющееся звено полимера представляется в виде набора ангармонических осцилляторов, обладающих различными типами химического и межмолекулярного взаимодействий. С каждым атомом соотносится усредненная парциальная энергия дисперсионного взаимодействия, причем реальная энергия дисперсионного взаимодействия для одного и того же атома различна в зависимости от его Ван-дер-Ваальсова объема. Количественно этот объем

определяется окружающими атомами, химически связанными с рассматриваемым атомом. Энергия специфических взаимодействий учитывается добавлением одного инкремента для различных полярных групп. Потеря устойчивости такого набора осцилляторов при нагревании наступает либо при температуре стеклования (если в потенциальной энергии учитывается энергия межмолекулярного взаимодействия), либо при температуре начала интенсивной термической деструкции (если учитывается энергия химических связей, распадающегося при нагревании полимера). Расчётные схемы и входящие в них соотношения для оценки физических свойств приведены в монографиях [86,87].

Для более точного вычисления δ_α необходимо использовать моделирование в рамках метода атомистической молекулярной динамики. В этом случае величина $E_{coh}^{(\alpha)}$ характеризует интенсивность межмолекулярных взаимодействий и определяется как изменение в потенциальной энергии на каждый единичный объем материала при выключении всех межмолекулярных сил взаимодействия. Другими словами, E_{coh} можно интерпретировать как изменение в потенциальной энергии системы, при переходе молекул из конденсированного состояния в газовую фазу. На практике это требует экстенсивного сканирования большого объема конфигурационного пространства, чтобы получить репрезентативную выборку молекулярных конфигураций, характерных для равновесной структуры материала. Также энергия когезии чувствительна к точности подгонки параметров валентно-силового поля, используемого при проведении расчетов.

Также, вычисление параметров χ_{ij} может быть выполнена с использованием расширенной теории Флори-Хаггинса [88,89]. В 1941 году независимо друг от друга Флори и Хаггинс провели теоретическое рассмотрение полимерного раствора. Были сделаны следующие основные допущения: 1) поскольку длинная цепная молекула полимера не может целиком поместиться в одной ячейке квазикристаллической решетки, то

каждая макромолекула рассматривается как состоящая из Z кинетически независимых 15 отрезков, называемых сегментами, которые могут в процессе теплового движения обмениваться местами друг с другом и с молекулами растворителя; такая цепь должна быть достаточно гибкой; 2) каждый сегмент занимает в решетке ячейку, эквивалентную молекуле растворителя, и при смешении объем системы не изменяется, а поскольку смешение атермическое, то и изменение энтальпии не происходит; 3) энтропия смешения полимера с растворителем определяется только числом способов расположения молекул растворителя и сегментов макромолекул. Однако, взаимосвязанность сегментов в цепях приводит к ограничению числа возможных перестановок. Поэтому ее необходимо учитывать, что осуществляют путем введения координационного числа: если для молекул растворителя координационное число, т.е. число доступных ячеек, равно γ , то для сегментов на концах цепей ($\gamma - 1$) и для неконцевых сегментов ($\gamma - 2$); 4) Всё рассмотрение относится к полуразбавленным растворам, когда полимерные цепи сравнительно равномерно распределены по объему раствора.

В оригинальной работе параметр взаимодействия Флори-Хаггинса есть функция, зависящая только от температуры. Позднее, было сделано несколько улучшений для того, чтобы повысить точность расчетов. Большая часть улучшений теории была направлена на изменение определения параметра Флори-Хаггинса, исходя из предположений о том, что он зависит от концентрации, молекулярной массы полимера и температуры.

Работы, выполненные по расширению теории Флори-Хаггинса, могут классифицироваться так:

1) работы, направленные на устранение недостатков теории, а именно исправление вкладов энтальпии, комбинаторной энтропии и др. [90,91];

2) работы, в которых представлены новые методы определения параметра взаимодействия (χ) [92] и повышена предсказательная сила теории при расчетах фазового разделения [93];

3) а также работы, в которых осуществляются попытки представить теорию, превосходящую оригинальную Флори-Хаггинса, основанные на решеточной модели для предсказания термодинамических свойств полимерных смесей [94].

Так же был разработан комбинированный подход, с использованием теории Флори-Хаггинса и метода молекулярного моделирования [89]. В этой работе был развит системный подход расчета температурной зависимости χ параметра для бинарной смеси. Метод включает в себя выборку методом Монте-Карло и учет ограничения исключенного объема при расчете парных взаимодействий и координационного числа. Расчетные результаты для систем растворитель-растворитель и растворитель-полимер выгодно отличаются от экспериментальных данных, даже с учетом использования одинакового силового поля.

Точность такого типа расчетов зависит от теоретической модели, силового поля и ограничений самого метода. Результаты исследования [89] хорошо демонстрируют применимость молекулярного моделирования для бинарных растворов.

2.5. Анализ внутреннего состояния модели молекулярной системы

Переход моделируемых систем из начального неупорядоченного в упорядоченное состояние контролировался параметром порядка L_α . Он показывает степень неоднородности пространственного распределения частиц в ячейке моделирования с объемом V ,

$$L_\alpha(t) = \frac{1}{L^2} \int_V \left(\frac{\rho_\alpha^2(r,t)}{\rho^2} - f_\alpha^2 \right) dV, \quad (12)$$

где $\rho_\alpha(r,t)$ - локальная плотность частиц типа α в момент времени t , в окрестности точки r , а f_α это объемная доля компоненты α . Значения $L_\alpha \sim 0$ соответствуют однородной смеси. Если значение L_α превышает 0.1 [95], это указывает на возможное микрофазное разделение компонент смеси. Также этот параметр позволяет контролировать время уравнивания системы.

Когда структурная трансформация в системе завершена, параметры порядка перестают изменяться и приобретают хорошо выраженное постоянное значение $\Lambda_\alpha(t) \sim const$.

Для характеристики внутренней структуры крупнозернистой модели выполнялся расчет парциальных структурных факторов $S_\alpha(q)$, которые вычисляются как усредненные преобразования Фурье локальной плотности крупнозернистых частиц:

$$S_\alpha(q) = \frac{1}{4\pi N_{tot}} \langle \int_{|q|=q} d\omega \sum_{ij}^{N_{tot}} \exp(-i\vec{q}(\vec{r}_i^\alpha - \vec{r}_j^\alpha)) \rangle, \quad (13)$$

где N_{tot} - полное количество частиц в ячейке моделирования, \vec{q} - волновой вектор, угловые скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по мгновенным состояниям системы, а $d\omega$ обозначает интегрирование по телесному углу волнового вектора q при дополнительном условии $|\vec{q}| = q$.

Статический структурный фактор пропорционален экспериментально наблюдаемой интенсивности упругого рассеяния. С его помощью можно охарактеризовать масштабы неоднородностей l , возникающих в ячейке моделирования, используя известную взаимосвязь $l = 2\pi/q$, где q - положение пика на графике $S(q)$.

Особенности ближнего упорядочивания ДДЧ частиц характеризуются с помощью *функции радиального распределения* $g_{\alpha\alpha}(r) \equiv g_\alpha(r)$, вычисляемой с использованием обратного преобразования Фурье парциальных структурных факторов:

$$g_\alpha(r) = 1 + 1/2\pi^2 r \rho \int_0^\infty [S_\alpha(q) - 1] q \cdot \sin(q \cdot r) dq, \quad (14)$$

Для контроля формы супрамолекулярных агрегатов рассчитывались: асферичность, ацилиндричность, анизотропия поверхности и радиус инерции.

Асферичность, b , вычисляется через главные моменты инерции

$$b = J_{zz}^2 - \frac{1}{2}(J_{xx}^2 + J_{yy}^2), \quad (15)$$

эта характеристика показывает отклонение распределения частиц от сферически симметричного состояния, для которого $b = 0$.

Радиус инерции наноструктур вычислялся по формуле

$$R_g^2 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2, \quad (16)$$

где λ являются собственными числами тензора инерции.

Ацилиндричность, c , вычислялась как

$$c = \lambda_y^2 - \lambda_z^2. \quad (17)$$

Анизотропия поверхности дается выражением

$$k^2 = \frac{b^2 + (3/4)c^2}{R_g^4}. \quad (18)$$

Кластерный анализ. С его помощью проводилась проверка объединения ДДЧ частиц выделенной подсистемы в единый кластер. Для реализации анализа использовался алгоритм работы [96]. Опишем главную идею алгоритма. Его главным параметром является радиус обрезки r_b , который равен максимальному расстоянию между соседними частицами выбранного типа α , принадлежащих одному кластеру. При старте процедуры анализа всем частицам присваивается принадлежность к кластеру с порядковым номером, равным номеру частицы в общем списке (число кластеров равно числу частиц в системе). Далее выбирается первая частица i (принадлежащая к типу α) в качестве затравочной. Затем, по списку частиц производится поиск частиц j типа α ($i \neq j$), не принадлежащих к кластеру, в который входит частица i , для которых выполняется условие $r_{ij} < r_b$. Частицы, для которых это условие соблюдается, включаются в кластер, куда входит i -я частица. Далее производится поиск всех частиц, которые принадлежат к кластеру, куда входила частица j для включения в общий кластер. После того как просмотрен весь список частиц, происходит выбор частицы с номером $i = i + 1$ для поиска новых частиц, находящихся в контакте с кластером, к которому принадлежит частица i . Процедура продолжается до тех пор, пока не будет проверен весь список.

2.6. Выводы

Метод ДДЧ является методом мезоскопического моделирования. Он способен учитывать многие особенности молекулярных систем, которые труднодоступны методам, работающим на аналогичном масштабном уровне. В то же время ДДЧ является хорошо проверенной техникой моделирования. С его помощью уже реализовано достаточно большое число работ, посвященных изучению различных молекулярных систем, в том числе тех, в которых протекают процессы самосборки [97-107]. Это облегчает применение ДДЧ, поскольку метод прошел хорошую проверку и можно использовать прежние наработки. Главным преимуществом ДДЧ является его относительная простота и универсальность с точки зрения реализации крупнозернистых моделей молекулярных систем и гибкость в параметризации.

Однако, здесь есть несколько проблем, которые требуют дальнейших усовершенствований. В зависимости от решаемых задач в рамках ДДЧ также могут требоваться огромные вычислительные затраты. Поэтому поиск путей реализации быстрой эволюции во времени, необходимых для ускорения моделирования, является актуальной задачей для развития ДДЧ. При этом нет точных рекомендаций по разработке крупнозернистых моделей, поскольку решение задачи по выделению ключевых степеней свободы молекулярных систем требует хорошей интуиции и, по сути, является искусством. В некоторых случаях необходимо выполнять работы по развитию методологии ДДЧ. Например, в данной работе это пришлось делать при моделировании цистеин серебряного раствора. В этом случае, в рамках диссертационной работы, был разработан механизм учета соли инициатора гелеобразования.

В данном исследовании для реализации моделей молекулярных систем использовалась модифицированная версия пакета DPD_Chem [108], изначально разработанная проф. П.Г. Халатуром. В последствии этот пакет неоднократно модифицировался научным руководителем диссертационной работы для его адаптации к описанию различных молекулярных систем.

Глава 3. Моделирование перехода цистеин серебряного раствора в гелеобразное состояние

В главе представлены результаты изучения механизма гелеобразования в цистеин-серебряном растворе (ЦСР) с использованием крупнозернистого моделирования на основе диссипативной динамики частиц.

3.1. Введение

Прежде чем переходить к описанию выполненного изучения ЦСР, изложим основные экспериментальные данные и результаты теоретических исследований, которые были использованы для построения крупнозернистой модели этой системы. Впервые гидрогель на основе раствора L-цистеина и нитрата серебра был синтезирован в Тверском государственном университете группой проф. П. М. Пахомова [35,109, 110]. Этот гель можно отнести к классу супрамолекулярных полимеров, так как он представляет собой обратимую систему, проявляющей тиксотропные свойства, где межмолекулярные взаимодействия играют важную роль в формировании пространственной гелевой сетки [15,111]. Готовый образец геля может менять и восстанавливать свою структуру под влиянием внешних факторов, таких как температура или механическое воздействие. При этом, сам ЦСР прост в получении и уникален тем, что может формировать биосовместимый физический гидрогель, при весьма низкой концентрации дисперсной фазы (~0.01%).

Для получения гидрогеля на основе ЦСР используют низкоконцентрированные водные растворы L-цистеина и нитрата серебра с последующим введением инициатора гелеобразования, в качестве которых выступают некоторые низкомолекулярные соли металлов, содержащие как однозарядные, так и двухзарядные анионы и катионы. На Рис. 2 представлена общая схема получения гидрогеля. Первоначально, при сливании водных растворов L-цистеина и нитрата серебра, образуется мутный образец, который в дальнейшем, на этапе “созревания” (выдержки по времени) при комнатной температуре в течение нескольких часов становится прозрачным. Следующим

этапом является введение в созревший ЦСР инициатора процесса гелеобразования. Обычно концентрация вводимых солей в несколько раз ниже суммарного содержания L-цистеина и нитрата серебра [35,110,112].

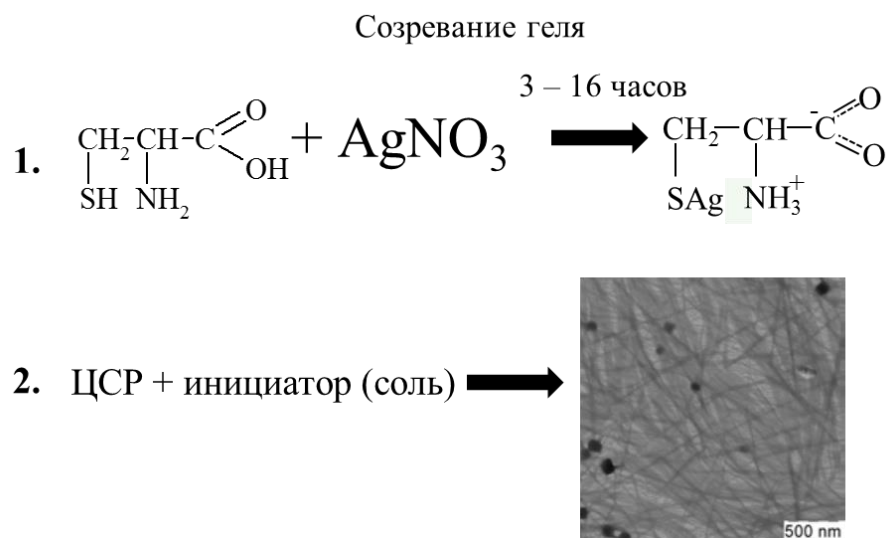


Рис. 2. Схема получения гидрогеля на основе ЦСР. Микрофотография структуры геля [113].

При сливании водных растворов L-цистеина и нитрата серебра происходит замещение атома водорода тиольной группы серебром. В результате этого формируются молекулы цистeinата серебра (ЦС) [114-116]. Затем, на стадии созревания ЦСР происходит формирование заряженных кластеров ЦС с различными радиусами инерции (1-600 нм), что подтверждается результатами динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии [117]. На микрофотографиях высушенного гидрогеля отчетливо видны сетчатые структуры (Рис. 3). При этом сами волокна гель-сетки состоят из отдельных хорошо различимых кластеров разного размера.

Выполненные ранее теоретические исследования [97,116,118] помогли разобраться в принципах, лежащих в основе формирования волокон сетки геля на наномасштабном уровне. Было показано, что крупномасштабные агрегаты могут возникать за счет сцепления небольших кластеров из цистeinата серебра и функциональных групп $\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ и NH_3^+ на их поверхности. Однако, вопросы о роли соли инициатора гелеобразования и условий возникновения

крупномасштабной структуры в ЦСР, так и оставались без ответа. Для преодоления ограничений, разработанных ранее атомистической (небольшой размер системы) и мезоскопической моделями (в которой структура кластера ЦС была заранее задана), необходимо использовать другие принципы моделирования ЦСР. Одновременное увеличение размера моделируемой системы при сохранении подвижности отдельных цвиттер-ионов ЦС можно выполнить только за счет компромиссного выбора числа компонент ЦСР, количества их степеней свободы и модели взаимодействия. Это удобно реализовать в рамках крупнозернистого моделирования, например, посредством упрощения структуры цвиттер-ионов ЦС, что позволяет сосредоточиться на изучении направленности, происходящих в системе процессов. Перейдем к описанию разработанной модели.

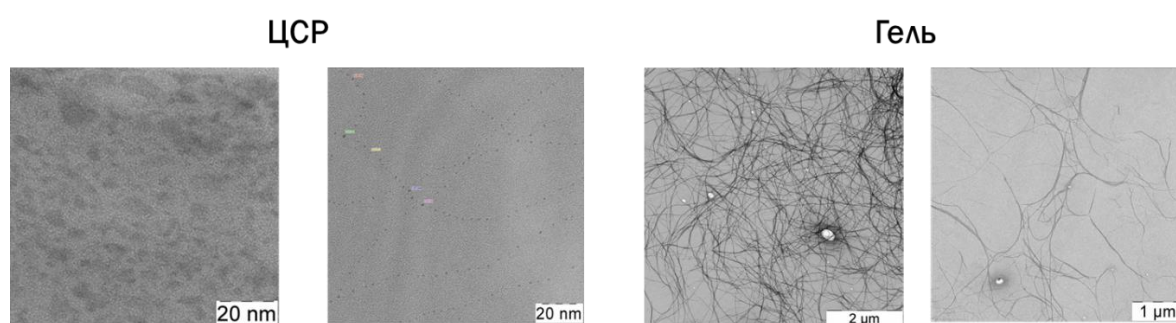


Рис. 3. Электронные микрофотографии ЦСР и полученного гидрогеля на его основе.

3.2. Модель ЦСР

Целью крупнозернистого моделирования ЦСР было решение прямой задачи – на основе экспериментальных данных построить модель, воспроизводящую процесс гелеобразования в этой системе. Приоритетом было изучение механизма влияния концентрации ЦС и соли инициатора на зарождение пространственной геле-сетки в ЦСР.

Разработанная модель ЦСР содержит две основные подсистемы: цвиттер-ионы цистеината серебра и молекулы воды, поскольку предполагается, что образование ЦС уже завершено (см. Рис. 4). Тот факт, что основная часть ЦС находится в форме цвиттер-ионов, был взят, исходя из

результатов выполненных ранее потенциометрических исследований [117]. Схема огрубления базируется на выводах работ [115] и [118] о том, что нитеобразные агрегаты геле-сетки стабилизируются за счет взаимодействия NH_3^+ и $\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ групп, принадлежащих цвиттер-ионам ЦС в составе соседних кластеров. Поэтому в качестве базовых структурных элементов модели были выбраны именно эти функциональные группы, каждой из которых была сопоставлена своя ДДЧ частица. В выбранном модельном крупнозернистом представлении, ЦС содержит четыре связанных ДДЧ частицы с условными обозначениями O , N , C и Ag , см. Рис. 4. Силовой центр O соответствует депротонированной карбоксильной группировке, N – протонированной аминогруппе, C – группировке $-\text{CH}_2\text{S}-$, Ag – атому серебра. Выбранное разбиение служит для примерного соблюдения равенства масс структурных фрагментов модельного представления молекулы ЦС и их возможной роли в формировании крупномасштабных структур в процессе гелеобразования. Частицы типа W соответствуют молекулам воды. Характеристики выделенных подсистем даны в Табл. 1.

На момент разработки модели в литературе не было найдено работ, содержащих описание способа учета низкомолекулярной соли в крупнозернистом моделировании. Работы по изучению растворов KCl и NaCl в жидком N -метилацетамиде (NMA) методом классической молекулярной динамики при 313K , показывают, что постепенное увеличение концентрации соли от 0 до 3.7 M приводит к постепенному разрушению количества водородных связей $>\text{C}=\text{O}\dots\text{H}-\text{N}-$ [120-122].

В перечисленных работах показано, что положительные ионы имеют сродство к карбонильному кислороду в NMA . Причем стабильность водородных связей снижается с увеличением концентрации ионов. Это послужило основанием предположить, что в крупнозернистой модели этот эффект можно учесть неявно, а посредством изменения параметров растворимости полярных СЦ δ_O и δ_N . Иными словами, наличие ионов диссоциированной соли изменяет смешиваемость полярных групп с

растворителем, что должно быть эквивалентно разрушению сетки водородных связей в растворе. Это предположение и было положено в основу механизма учета соли инициатора гелеобразования.

Табл. 1. Характеристики групп атомов сопоставляемых отдельной ДДЧ частице в крупнозернистой модели ЦСР.

Группа атомов в ЦС	ДДЧ частица	М [г/моль]	V_{ref} [см ³ /моль]
-C(O)O ⁻	<i>O</i>	46	39.1
-NH ₄ ⁺	<i>N</i>	32.1	47
-CH ₂ S-	<i>C</i>	48.1	51.1
Ag-	<i>Ag</i>	–	–
H ₂ O	<i>W</i>	18	17.7

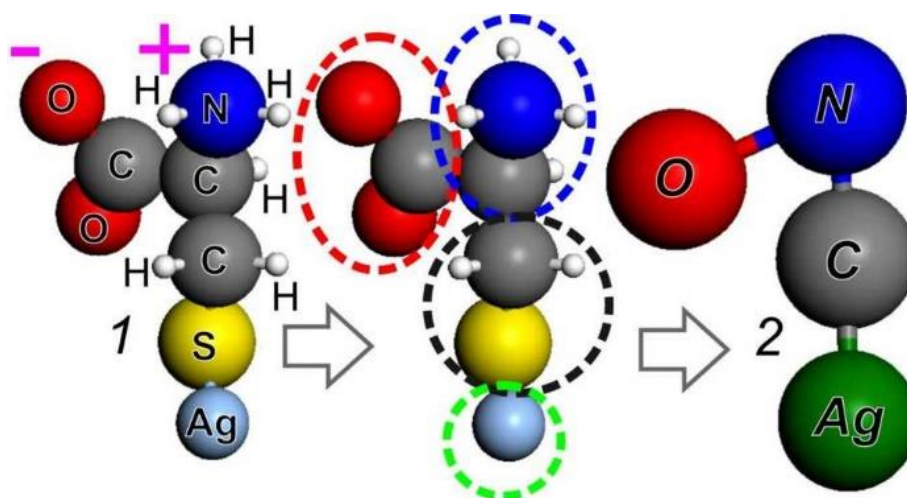


Рис. 4. Переход от атомистической (1) к огрубленной/мезоскопической (2) модели цвиттер-иона цистеината серебра.

3.3. Параметризация модели

Оценка значения для σ (диаметр ДДЧ частицы) была сделана на основе вычисления среднего молекулярного объема V_{ref} , выделенных на Рис. 4

фрагментов ЦС (обладающих примерно одинаковой массой) по методу Аскадского [85]. Их характеристики (молярная масса и объем) собраны в Табл. 1. Для v_{ref} получено следующее среднее значение $38.7 \text{ см}^3/\text{моль}$. Поскольку среднечисленная плотность системы равна $3\sigma^{-3}$, для σ имеем оценку $(3V_{ref})^{1/3} \sim 0.27 \text{ нм}$. Выбранный масштаб огрубления означает, что один силовой центр крупнозернистой модели ЦС соответствует ~ 6.5 молекулам воды.

Табл. 2. Параметры χ_{ij} рассчитанные в рамках расширенной теории Флори-Хаггинса в сочетании с валентно-силовым полем PCFF.

ЦС	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>C</i>	<i>Ag</i>	<i>W</i>
<i>O</i>	–	–	–	–	–
<i>N</i>	-1000.34	–	–	–	–
<i>C</i>	-237.47	-274.56	–	–	–
<i>Ag</i>	-211.74	-227.39	10.11	–	–
<i>W</i>	-310.99	-343.38	9.1523	24.145	–

Оценка значений χ_{ij} , необходимых для задания силовых констант a_{ij} в (5), была выполнена с использованием расширенной теории Флори-Хаггинса [88,89] с использованием валентно-силового поля PCFF [123]. Вычисленные χ_{ij} собраны в Табл. 2. Как видно из таблицы, фрагменты ЦС имеют различную степень сродства к растворителю и друг другу. Отрицательные значения χ_{ij} указывают на сильное сродство соответствующих ДДЧ частиц друг к другу. В этом случае в качестве значения a_{ij} выбирают равными 25 (т.е. χ_{ij} равны нулю) [124]. Вычисление параметров χ выполнялось по формуле (10) через параметры растворимости Гильдебранда. Выбранные значения χ_{OW} и χ_{NW} (см. Табл. 2) указывают на сильное сродство частиц *O* и *N* к растворителю (полярные ДДЧ частицы). В тоже время, χ параметры для пар *CW* и *AgW*, указывают на плохую смешиваемость подсистем *C* и *Ag* с растворителем.

Поскольку в разработанной модели ЦСР предполагается, что увеличение концентрации инициатора гелеобразования изменяет сродство полярных групп к воде, это контролировалось уменьшением δ_O и δ_N по отношению к δ_W . Учитывая, что χ_{OW} и χ_{NW} , см. Табл. 2, имеют отрицательные значения, в качестве базовых значений (отсутствие соли инициатора) для полярных ДДЧ частиц были выбраны параметры растворимости как у растворителя, т.е. $\delta_O = \delta_N = \delta_W = 40.0 \text{ (КПа)}^{\frac{1}{2}}$. При этом, значение δ_W было выбрано на основании оценки по методу Аскадского.

3.4. Результаты моделирования

Изучение эволюции модели ЦСР было выполнено в кубической ячейке с длиной ребра $L = 32\sigma$ при включенных периодических граничных условиях. Для изучения условий формирования гель-сетки варьировались два главных параметра – объемная доля частиц цистеината серебра $C_{ЦС}$ ($vf\%$) и параметры растворимости δ_i для силовых центров тип O и N . Плавным уменьшением $\delta = \delta_O = \delta_N$ моделировалось ухудшение совместимости ДДЧ частиц типа O и N с молекулами воды, в результате введения инициатора гелеобразования (например Na_2SO_4).

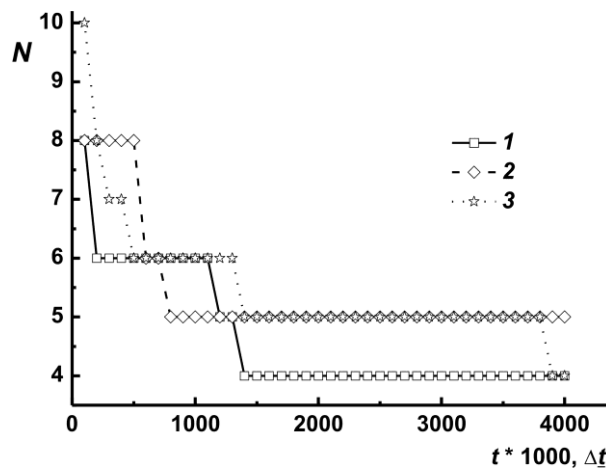


Рис. 5. Число кластеров N из частиц ЦС в ячейке моделирования, как функция времени моделирования. Цифрами обозначены номера статистически независимых систем, созданных при $\delta = 40 \text{ Мпа}^{1/2}$, $C_{ЦС} = 1.5 \text{ } vf\%$.

Чтобы проверить разработанную модель и определить характерные времена процессов, были построены три варианта начальных состояний системы со случайным распределением ЦС и воды в предположении отсутствия соли инициатора гелеобразования, когда $\delta = 40 \text{ МПа}^{1/2}$ – условие хорошей совместимости СЦ типа *O* и *N* с частицами воды. Объемная доля ЦС была выбрана равной 1 *vf*% от общего числа частиц системы, что отвечает условиям получения стабилизированного ЦСР [35,97,114]. При моделировании системы с выбранными параметрами δ_i , в ячейке быстро формируются кластеры из частиц ЦС, число которых постепенно стабилизируется, см. Рис. 5.

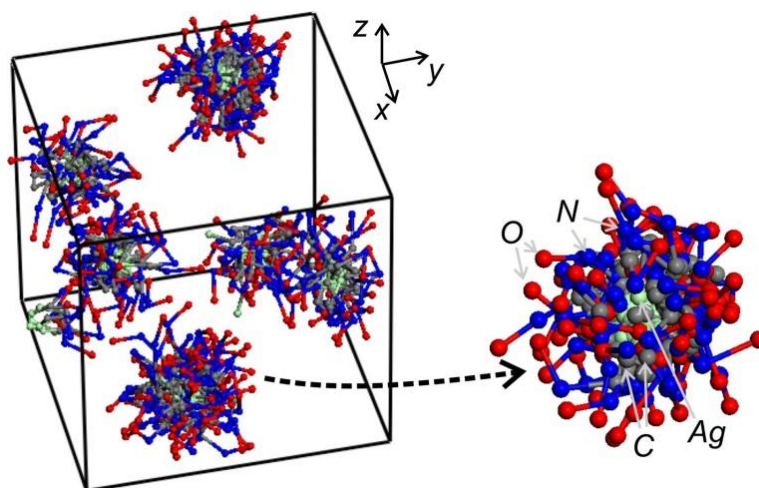


Рис. 6. Пример конечного состояния модели ЦСР в случае $\delta = 40.9 \text{ (КПа)}^{1/2}$, $C_{\text{ЦС}} = 1 \text{ vf}\%$ и характерный вид кластера из цвиттер-ионов ЦС. Для удобства на рисунке показано соответствие СЦ типов *O*, *N*, *C*, *Ag* в ЦС и удалены все мезоскопические частицы воды (подсистема *W*).

Пример конечного состояния системы и вид формирующихся кластеров показаны на Рис. 6. Ядро кластера сформировано из силовых центров *Ag* и *C*. Оболочка ядра кластера, состоит из СЦ типов *O* и *N*. Количество шагов моделирования во всех случаях составило 2 000 000 Δt ДДЧ шагов длительностью $\Delta t = 0.04\tau$, что соответствует стабилизации ЦСР за счет гидрофильной опушки кластеров ЦС. Отметим, что выполненный

контрольный просчет для одной из систем в течении $10\,000\,000 \Delta t$ ДДЧ шагов не выявил признаков агрегации кластеров ЦС.

В ходе дальнейшего моделирования значения параметров растворимости $\delta = \delta_O = \delta_N$ полярных групп плавно понижались от $40 \text{ (КПа)}^{1/2}$ до $34 \text{ (КПа)}^{1/2}$. Также производилось варьирование объемной доли ЦС $C_{\text{ЦС}}$ от $0.5 \text{ vf}\%$ до $3 \text{ vf}\%$ от общего числа частиц в системе. При всех выбранных параметрах, в ячейке быстро формируются кластеры из частиц ЦС, число которых, в зависимости от значения δ , на достигнутых временах моделирования либо стабилизируется, либо постепенно уменьшается. Пример конечных состояний системы в зависимости от δ и $C_{\text{ЦС}} = 1.5 \text{ vf}\%$ показан на Рис. 7.

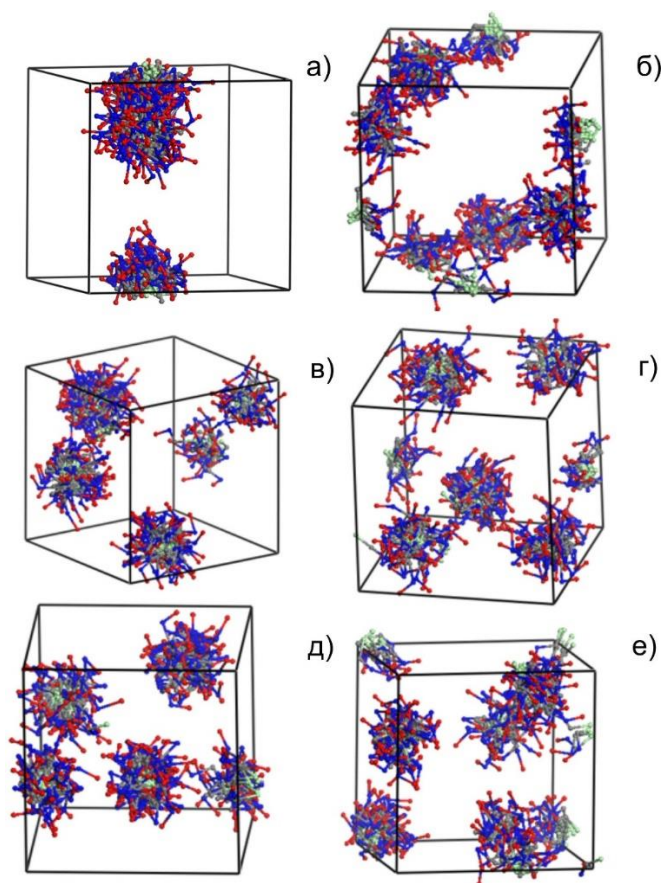


Рис. 7. Мгновенные снимки ячеек моделирования по завершении $4 \times 10^6 \Delta t$ шагов для $C_{\text{ЦС}} = 1.5 \text{ vf}\%$. Значения параметра растворимости δ для силовых центров типа O и N составляет: а) $34.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$, б) $35.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$, в) $36.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$, г) $37.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$, д) $38.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$, е) $39.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$. Цветовая схема для СЦ соответствует Рис. 4 и 6, для удобства визуализации удалены все мезоскопические частицы воды.

Максимальное время расчетов t_{max} составило от 4 000 000 Δt до 10 000 000 Δt . Наибольшее значение t_{max} использовалось для проверки выводов о состоянии системы в ячейке моделирования в случае гелеобразного состояния.

Классификация конечного состояния системы определялось из вида структурного фактора $S(q)$ (13), см. Рис. 8 и на основе визуального контроля мгновенных снимков ячеек моделирования.

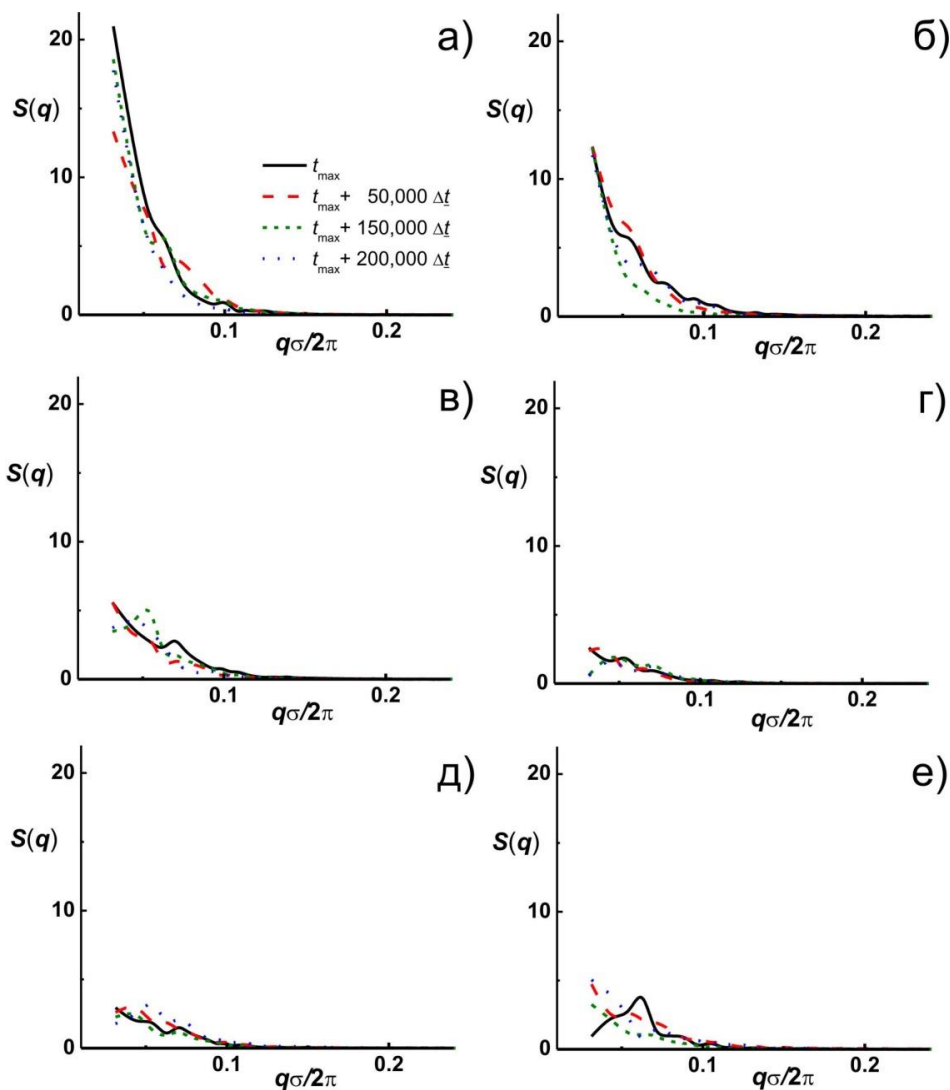


Рис. 8. Структурные факторы $S(q)$ для разного числа шагов расчетной схемы по достижении $t_{max} = 4\,000\,000 \Delta t$. Значение параметра растворимости δ для силовых центров O и N составляет: а) $34.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$, б) $35.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$, в) $36.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$, г) $37.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$, д) $38.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$, е) $39.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$. Объемная доля молекул меркаптида серебра $C_{\text{ЦС}} = 1.5 \text{ vf\%}$.

Как видно из Рис. 8а, при сильном снижении растворимости полярных групп происходит быстрый рост $S(0)$, величины, прямо пропорциональной

изотермической сжимаемости, что указывает на макрофазное разделение в системе.

В этом случае, в ячейке моделирования, как правило, формируется один кластер из всех частиц ЦС (см. Рис. 7а) т.к. системе выгодно уменьшить площадь контактов неполярных групп с растворителем. В достаточно широком диапазоне δ от 40 до 36.5 на $S(0)$ вычисленных на разных интервалах продуктивной траектории по достижении t_{max} , можно увидеть множество пиков вследствие того, что кластеры ЦС не образуют устойчивых надмолекулярных структур следующего уровня и их взаимное положение постоянно меняется. Это состояние можно сопоставить стабилизированному ЦСР, см. Рис. 7в–7е. Наконец, в узком диапазоне, когда $\delta \sim 35.5$ (КПа)^{1/2}, хотя положение пиков на $S(q)$ немного изменяется, в системе можно наблюдать взаимное выстраивание кластеров в линейные структуры, связанные через периодические граничные условия. При этом, возникающие нитеобразные агрегаты не являются стабильными. Моделирование ЦСР на больших t_{max} , вплоть до 10 000 000 Δt показывает, что после разрушения нитеобразные агрегаты могут возникать вновь. Такое поведение является характерным для супрамолекулярных гелеобразных систем, которые не являются термодинамически стабильными. Здесь необходимо отметить, что, конечно, даже на достигнутых t_{max} , достаточно трудно однозначно сделать заключение о возможности или невозможности дальнейшей агрегации кластеров ЦС (случаи, когда $\delta \sim 35.5$ (КПа)^{1/2} и $C_{ЦС} \geq 1.5$ vf%). В этом случае, использование нескольких статистически независимых расчетов (при каждом наборе δ и $C_{ЦС}$), демонстрирующих сохранение примерно одинакового числа кластеров ЦС (3–5 на каждую из ячеек) на длительных временах моделирования и формирующиеся нитеобразные агрегаты, позволяет рассматривать возникающее в системе состояние, как гелеобразное.

Диаграмма состояния ЦСР в координатах: концентрация $C_{ЦС}$, параметр $\delta = \delta_0 = \delta_N$, показана на Рис. 9. При классификации возникающих

морфологий использовались структурные факторы вместе с визуальным контролем внутреннего состояния ячейки моделирования. Как видно из рисунка, моделируемая система находится в трех различных фазовых состояниях в зависимости от концентрации цистеината серебра и величины параметра δ . В случае макрофазного разделения кластеры ЦС сливаются в один большой агрегат (Рис. 7а). В случае стабилизированного ЦСР число кластеров ЦС в системе остается практически неизменным (Рис. 7в–7е).

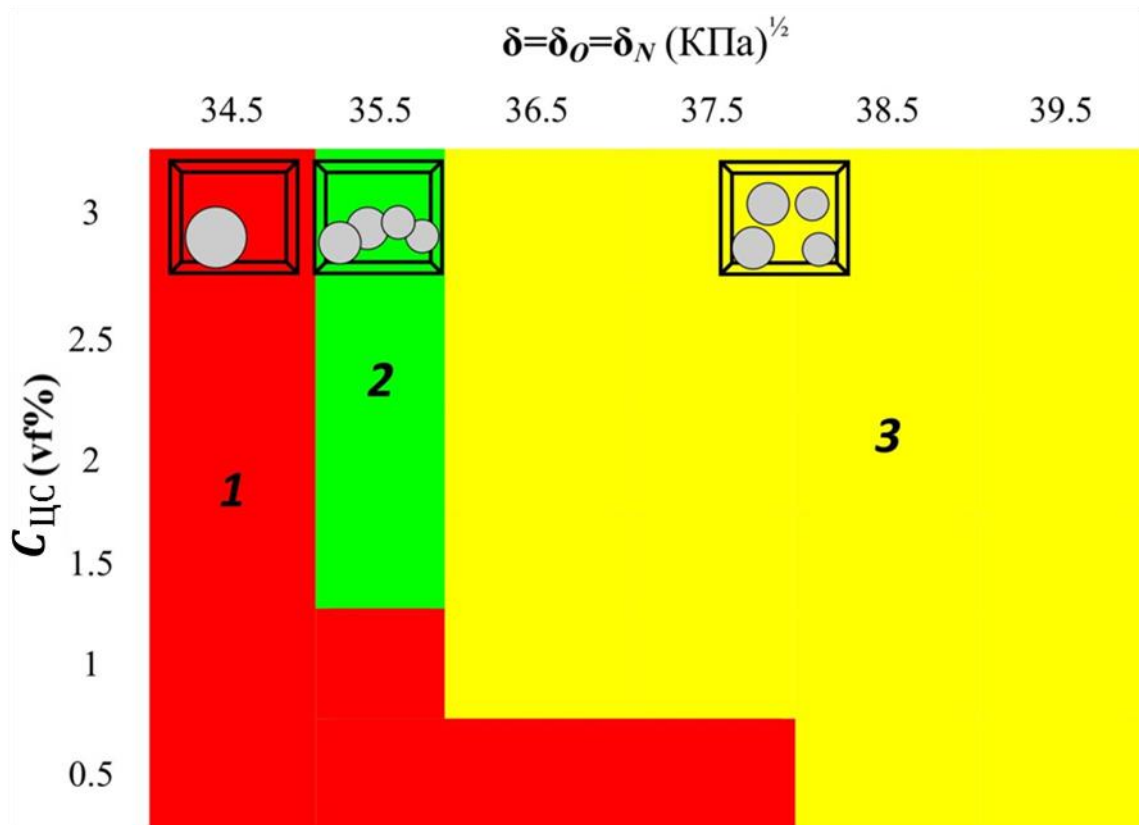


Рис. 9. Диаграмма состояний модели ЦСР, построенная по конечным состояниям ячеек моделирования. Цифры на схеме соответствуют: 1 – макрофазное разделение, 2 – гелеобразное состояние (в системе формируются нитеобразные агрегаты из кластеров ЦС), 3 – стабилизированный ЦСР (кластеры ЦС не образуют агрегатов). Общее время моделирования для состояний 1 и 3 составляет 4 000 000 Δt , в случае состояния 2 общее время моделирования составляло 10 000 000 Δt .

Наконец, 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 могут замыкаться сами на себя через периодические граничные условия, что можно проинтерпретировать как образование волокон

гель-сетки (Рис. 7б). Следует отметить, что для малых значений $C_{\text{ЦС}} < 1.5 \text{ } \nu f\%$ образование гелеобразной сетки не наблюдается т.к. образующегося числа кластеров ЦС недостаточно для формирования замкнутого через периодические граничные условия нитеобразного агрегата. Учитывая экспериментально наблюдаемое поведение растворов цистеина и нитрата серебра [35,109,114], можно заключить, что в целом вид полученной диаграммы состояний хорошо воспроизводит особенности поведения ЦСР в зависимости от концентрации инициатора гелеобразования.

3.5. Итоги главы

Таким образом, в ходе выполненных работ была разработана крупнозернистая модель ЦСР. В ней явно учитываются только цвиттерионы ЦС и вода. Частицы ЦС представлены двумя полярными (O, N) и двумя неполярными (C, Ag) ДДЧ частицами. В отсутствие инициатора ЦС формирует стабилизированные кластеры. Инициатор гелеобразования учитывался неявно, посредством постепенного уменьшения значений параметров растворимости Гильдебранда для ДДЧ частиц O и N . Это приводит к нарушению стабилизации кластеров ЦС, что в узком диапазоне изменения параметров растворимости влечет за собой выстраивание кластеров ЦС в нитеобразные агрегаты, наблюдаемые в реальном эксперименте, также в узком диапазоне концентраций соли инициатора гелеобразования. При сильном отличии параметров растворимости ДДЧ частиц O и N от частиц, моделирующих растворитель (большие концентрации электролита) кластеры ЦС агрегируют, что моделирует выпадение осадка ЦС.

Несмотря на свое простое устройство, разработанная модель воспроизводит основные фазовые состояния ЦСР. Это позволяет утверждать, что в основе механизма гелеобразования ЦСР лежит снижение растворимости кластеров ЦС, образующихся в созревшем растворе ЦСР при введении соли (инициатора гелеобразования). Данный вывод хорошо согласуется с литературными данными о способах нарушения агрегативной устойчивости

коллоидных растворов [97,125]. Причем в разработанной модели, присутствие инициатора гелеобразования вводится достаточно простым способом, посредством регулирования параметров взаимодействия мезоскопических частиц, что было сделано впервые.

Описанный механизм учета соли был использован в работах Маркиной и др. [100,126]. В этих публикациях была предложена крупнозернистая модель для изучения эффектов добавления соли желчных кислот к органозолям лецитина. С ее помощью удалось выявить механизм экспериментально наблюдаемого повышения вязкости раствора при увеличении концентрации желчных солей. Показано, что увеличение молярного отношения желчных солей к лецитину вызывает рост удлиненных мицелл лецитина, эллипсоидальной и цилиндрической формы за счет включения дискообразных молекул желчных солей. Эти червеобразные мицеллы могут запутываться в переходную сеть, проявляя заметные вязкоупругие свойства. Таким образом, предложенный способ учета соли позволил воспроизвести надмолекулярную самосборку в другой системе (на основе неполярного растворителя), что подтверждает его работоспособность.

Так, первое положение, выносимое на защиту, можно сформулировать следующим образом. *При построении крупнозернистых моделей коллоидных систем, 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.*

Глава 4. Моделирование синтеза молекул блокПВКЛ-ПВИ- ПВКЛ-сополимера

4.1. Введение

Благодаря появлению методов синтеза (со)полимеров с помощью контролируемой радикальной полимеризации, открылись новые возможности для целенаправленного получения ранее не существовавших макромолекул, способных имитировать базовые функции ферментов. В связи с этим является актуальным сначала предсказать, а потом синтезировать такой сополимер из последовательности небιологических строительных блоков, который мог бы быть способным за счет самосборки формировать целевую функциональную структуру — синтетическую глобулу с локализованными на поверхности каталитически-активными группами. Подобно их природным аналогам, такие глобулы должны растворяться в воде и избирательно связывать реагенты.

В качестве синтетических аналогов ферментов могут выступать белковоподобные АВ-сополимеры, в которых сомомеры двух типов, с различным сродством к растворителю, распределены вдоль по цепи особым образом. Благодаря этому в водной среде белковоподобные сополимеры могут принимать глобулярную конформацию, свойственную природным белкам. Пространственная структура белковоподобных сополимеров соответствует конформации, когда гидрофильные мономеры (типа А) образуют поверхность глобулы, которая экранирует плотное гидрофобное ядро, состоящее из гидрофобных мономеров (типа В), тем самым препятствуя взаимной агрегации таких наноструктур [127]. Описанная имитация строения белков является достаточно грубой, но позволяет воссоздать базовое поведение ферментов в растворителе.

Существует несколько подходов для создания белковоподобных полимеров. Самым первым является способ, предложенный академиком А.Р. Хохловым и П.Г. Халатуром [128,129], который известен в литературе как “конформационно-зависимый дизайн АВ-сополимеров” (КЗД). Изначально он

базировался на идее “раскрашивания” в “два цвета” мономеров, входящих в состав гомополимера, находящегося в глобулярном или адсорбированном состоянии полимерной цепи. В последствии данная концепция была усовершенствована [130].

На основе выполненных теоретических разработок был сформулирован и реализован протокол синтеза белковоподобных сополимеров [132], моделирующих особенности работы активного центра сериновых гидролаз (трипсин, α -химотрипсин, различные липазы, ацетилхолинэстераза и др.) [133]. Однако разработанные способы синтеза являются достаточно сложными и дают низкий выход продукта. При этом, каталитическая активность синтезированных сополимеров не является сопоставимой с активностью ферментов, созданных живой природой. Дело в том, что энзимы являются более сложными объектами, в отличии от АВ-сополимеров. Например, следует упомянуть, что в построении первичной структуры может использоваться набор из 20 стандартных аминокислот. При этом пространственное строение третичной структуры белковой глобулы обладает комплементарностью к молекулам субстрата. Это позволяет точно позиционировать субстрат (при его присоединении к белку) по отношению к каталитически активному центру (состоящему из радикалов аминокислот), что обеспечивает правильное и быстрое протекание химической реакции, за которые отвечает конкретный фермент.

Хотя, как было отмечено выше, каталитические способности белковоподобных сополимеров значительно хуже, чем у природных аналогов, они способны работать в более жестких условиях (выше 60°C) и могут обладать свойствами включения/выключения при изменении внешних условий. Таким образом, если найти простой способ получения белковоподобных сополимеров, они смогут использоваться в качестве “умных” катализаторов. Их низкая каталитическая активность может быть компенсирована высокими концентрациями каталитических глобул. Поэтому поиск новых и дешевых способов получения синтетических аналогов

ферментов, которые были бы способны работать в более жестких условиях, пусть и не со столь высокой активностью, является актуальной задачей.

В качестве рабочей концепции, для теоретической проработки в рамках диссертационной работы, был выбран следующий протокол. Предполагается, что экспериментальный синтез АВ-сополимеров можно осуществлять в две стадии [134]. Сначала может быть получен первый (инициирующий или “затравочный”) гидрофобный блок. Затем, в ходе контролируемой радикальной сополимеризации к нему может быть присоединен сополимерный блок (А/В) из последовательности гидрофобных и гидрофильных сомономеров. Особенность чередования сомономеров в привитом блоке определяется условиями проведения химической реакции. Способность первого блока вызывать формирование гидрофобного ядра, также, как и способность более гидрофильного привитого сополимерного блока стабилизировать глобулы в условиях микрофазного расслоения, будут зависеть от длин (молекулярной массы) и состава обоих блоков. Для проведения конкретных исследований были выбраны два базовых сомономера: N-винилимидазол (ВИ) и N-винилкапролактама (ВКЛ).

4.2. Модель получения гетерогенных АВ-мультиблок-сополимеров

Описанная выше концепция была положена в основу компьютерной модели, нацеленной на предсказание условий получения молекул гетерогенных мультиблок-сополимеров из N-винилкапролактама (ВКЛ) и N-винилимидазола (ВИ), как модельной основы ферментоподобных глобул. Выбранные сомомеры имитируют химическую структуру и физико-химические свойства некоторых аминокислот, которые определяют способность ферментов к самосборке в неагрегирующую плотную глобулу. Сополимеры на основе ВИ являются гидрофильными, а получаемые из ВКЛ известны своей способностью к термоосаждению в водных растворах при температурах выше 50°C. При этом, в нормальных условиях они хорошо

водорастворимы. Это свойство может быть использовано для управления конформационным поведением целевого сополимера.

Для моделирования условий синтеза гетерогенных мультиблок-сополимеров на основе метода ДДЧ была построена модель реакционной смеси, в состав которой входят сомономеры N-винилкапролактама и N-винилимидазола, мономеры типа А и В соответственно, а также селективный растворитель. В нашем случае растворителями являются вода и диметилформамид (ДМФА). ДМФА является “хорошим” растворителем для всех сомономеров, вода является “плохим” растворителем для ВКЛ при $T > 50^{\circ}\text{C}$. Модельное представление компонентов реакционной смеси показано на Рис. 10.

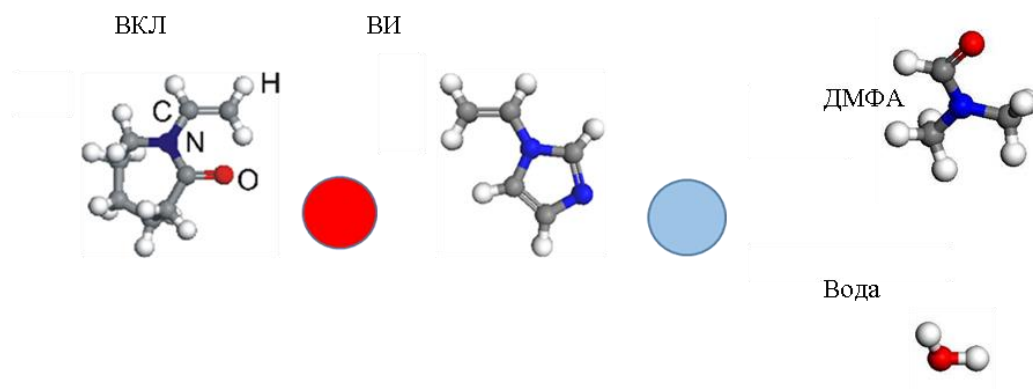


Рис. 10. Атомистическое и мезомасштабное представление компонентов компьютерной модели, а также маркировка атомов. ВКЛ – N-винилкапролактама (ДДЧ частица типа А), ВИ – N-винилимидазол (В).

Компьютерная реализация реакции сополимеризации повторяет основные этапы синтеза сополимеров в условиях лаборатории [134]:

(1) моделирование реакции синтеза блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимера в результате реакции сополимеризации ПВКЛ-блока (зародыша цепи) с сомономерами ВКЛ и ВИ в условиях “хорошего” растворителя для всех компонентов системы;

(2) коллапс виртуально синтезированного сополимера в условиях “плохого растворителя” для мономеров ВКЛ. В ходе этого этапа образуются нанобъекты различной морфологии.

Основными параметрами модели были: длина цепи блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимера N , длина полиВКЛ блока L и отношение объемных долей сомономеров ВКЛ и ВИ в реакционной смеси, определяемое параметром $f_p = C_B / (C_A + C_B)$. Объемная доля растворителя $C_{\text{ДМФА}} = 64\%$ и доля сомономеров $(C_A + C_B) = 36\%$ от общего объема раствора были фиксированными (что соответствует условиям лабораторного синтеза).

Так как мономеры ВКЛ и ВИ имеют простую структуру, является возможным использовать простейшее огрубление, при отображении атомистической модели молекул на мезомасштабное представление. При этом, каждому из сомономеров соответствует одна “комплексная” ДДЧ частица. Каждая комплексная частица состоит из одного сферического силового центра и двух “линкеров”. Первые могут участвовать во всех межчастичных взаимодействиях, тем самым вносить основной вклад в динамику моделируемой системы. Линкеры могут связываться посредством ковалентных связей с вероятностью ω_{ij} , при этом, они могут участвовать только в двух межмолекулярных взаимодействиях: деформация связи (линкер-линкер, линкер-ДДЧ частица) и деформация углов (линкер-ДДЧ частица-линкер, линкер-линкер-ДДЧ частица). Таким образом линкеры отвечают за химические превращения, протекающих в изучаемой системе.

При отображении исходной атомистической структуры на мезоскопическую, линкеры ставятся в соответствие атомам, которые участвуют в химической реакции, см. Рис. 11.

Для моделирования радикальной полимеризации линкерам присваиваются метки *term* и *react*. Изначально все линкеры, кроме двух, расположенных на концах ПВКЛ блока, имеют пустую метку. Метка *Term* обозначает запрет линкеру на участие в химической реакции, она присваивается концевому мономеру цепи. Метка *react* соответствует активному реакционному центру, способному формировать химическую связь с линкером другой ДДЧ частицы, находящейся на расстоянии не

превышающим радиус захвата $R_c \leq \sigma$ с вероятностью ω_{ij} . После образования новой связи метка *react* передается свободному линкеру присоединенной частицы. Таким образом, в реакционной смеси обеспечивается одномерный рост полимерной цепи.

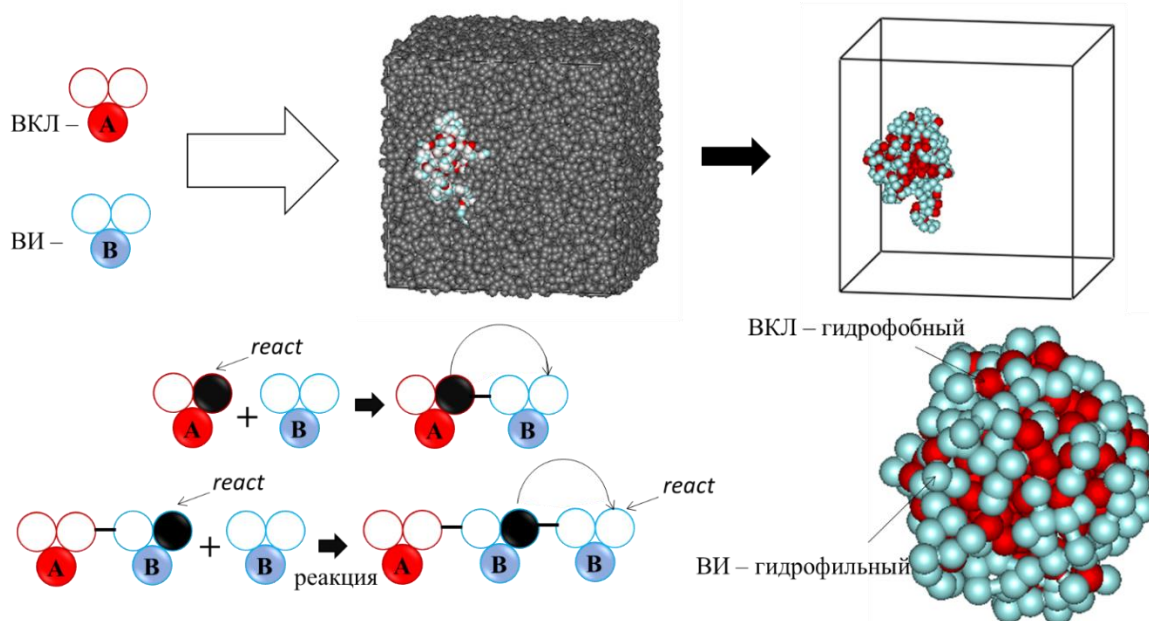


Рис. 11. Принцип реализации моделирования реакции радикальной сополимеризации. Показан принцип “работы” линкеров и пример наноструктуры формирующейся внутри ячейки моделирования. React – метка обозначающая активный радикал.

Перейдем к описанию алгоритма расчетной схемы:

Этап 1. На первом этапе строится начальное состояние реакционной смеси, посредством задания координат частиц датчиком случайных чисел в кубической ячейке с длиной ребра 19σ и периодическими граничными условиями. На этом этапе в ячейку моделирования вводится полиVKЛ (ПVKЛ) блок длины L мономеров с реакционным центром на одном из концевых мономеров. Отношение объемных долей VI и VKЛ f_p варьировалась в диапазоне от 0.3 до 0.8, длина первого ПVKЛ блока $L = 0 \div 200$. Для VKЛ и VI на этапе моделирования синтеза полимерной цепи выбирались параметры взаимодействия, соответствующие поведению сомономеров в условиях “хорошего” растворителя (ДМФА).

Этап 2. На втором этапе расчетной схемы моделируется синтез полимерной цепи. Реакция сополимеризации прерывалась, когда общая длина цепи достигала $N = 100, 200$ или 400 мономеров. Таким образом, был построен ряд сополимерных цепей разного состава и длины.

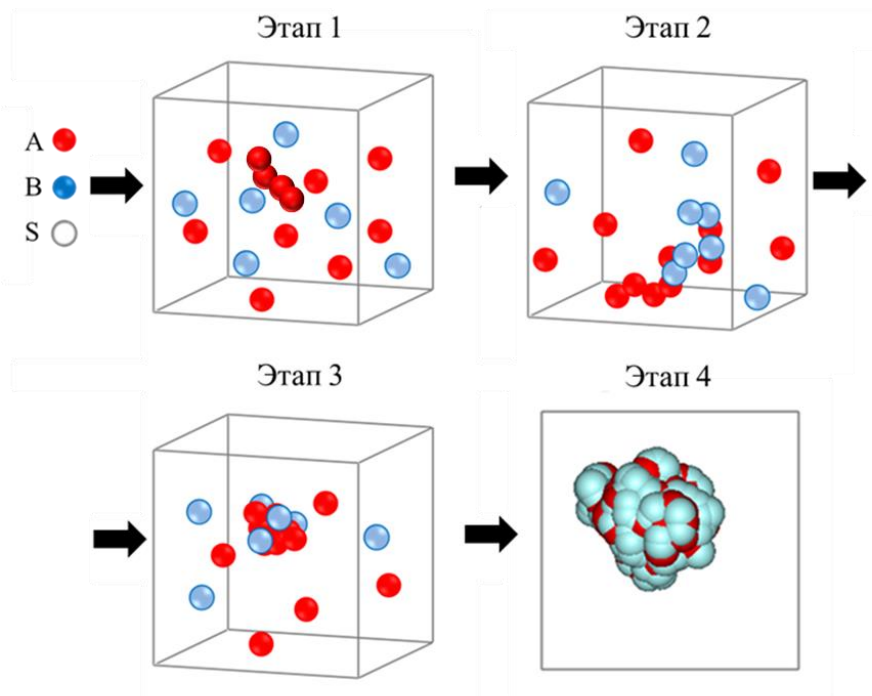


Рис. 12. Схематическое представление расчетной схемы моделирования синтеза блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимера в “хорошем” растворителе и коллапса в “плохом” растворителе. Этап I – начальное состояние, этап II – синтез полимерной цепи, этап III – коллапс цепи в плохом растворителе, этап IV – исследование свойств глобулы.

При моделировании реакции радикальной сополимеризации химические связи между мономерами формировались с вероятностью ω_{ij} через каждые $n = 100$ шагов расчетной схемы, необходимых для релаксации сополимерной цепи. Конкретные значения $\omega_{\text{ВКЛ,ВКЛ}} = 0.31$, $\omega_{\text{ВКЛ,ВИ}} = 1$, $\omega_{\text{ВИ,ВИ}} = 0.77$ были выбраны на основе экспериментально определенных констант r_1 и r_2 [135].

Этап 3. На третьем этапе расчетной схемы моделировался коллапс полученных полимерных цепей. Сначала проводилась замена всех непрореагировавших сомономеров на частицы растворителя, а значения $\chi_{\text{ВКЛ,ДМФА}}$ и $\chi_{\text{ВИ,ДМФА}}$ переключались на $\chi_{\text{ВКЛ,ВОДА}}$ и $\chi_{\text{ВИ,ВОДА}}$, что соответствует переносу цепей в водный раствор с температурой выше температуры

термоосаждения для ВКЛ. Параметры взаимодействия выбирались так, чтобы создать условия “плохого” растворителя для ПВКЛ блоков, вода при $T \sim 325\text{K}$. Коллапс цепей проходил в течении $400\,000 \Delta t$ ДДЧ шагов. В ходе дальнейшего моделирования проводилась релаксация всех систем в течение $1\,200\,000 \Delta t$ ДДЧ-шагов. В таких условиях сополимерная цепь коллапсировала, образуя наноструктуры с разной морфологией. После этого записывались продуктивные траектории для дальнейшего анализа.

Этап 4. Наконец, на заключительном этапе производилась характеристика морфологии наноструктур, полученных на основе сколлапсированных сополимерных цепей и их агрегативной устойчивости, что будет описано отдельно. Основные этапы расчетной схемы – моделирование синтеза сополимерных цепей и их дальнейший коллапс схематически представлены на Рис. 12.

4.3. Параметризация модели

Силовые параметры a_{ij} рассчитывались в рамках атомистической молекулярной динамики с использованием валентно-силового поля второго поколения PCFF [136] (Рис. 13).

С целью сокращения вычислительных затрат использовались относительно небольшие молекулярные системы из 50, 100 и 200 молекул каждого вида (ВКЛ, ВИ и ДМФА). Плотности ячеек моделирования были выбраны равными 1 г/см^3 (для ВКЛ и ВИ), 0.9 г/см^3 (для ДМФА). Время продуктивного счета составляло 100 пс, что достаточно для уравнивания построенных систем. Использование ячеек моделирования с различным числом молекул позволяет оценить влияние размера системы на результат расчета. Расчет средней энергии когезии, после уравнивания систем в NVT ансамбле при 298K и 353K, выполнялся в ходе рабочей прогонки длительностью 100пс. Полученные значения параметров a_{ij} для систем разного размера показано на Рис. 13. Из графика видно, что параметры взаимодействия для ВКЛ, ВИ и ДМФА остаются практически неизменными

при увеличении размера систем, поэтому конкретные значения параметров a_{ij} были получены в результате усреднения полученных значений, см. Табл. 3.

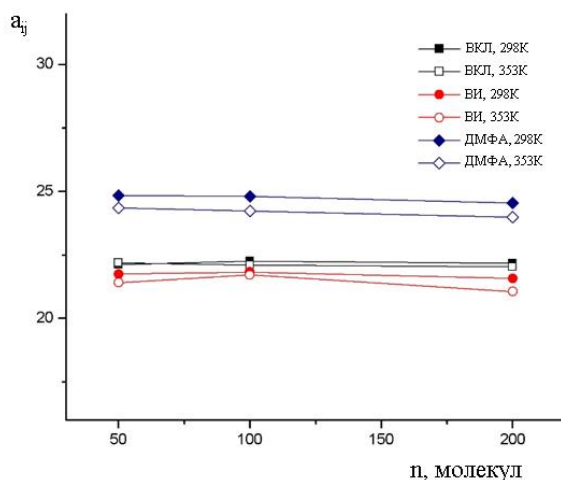


Рис. 13. Значения a_{ij} для ВКЛ, ВИ и ДМФА при разных температурах и числе частиц в системе.

Табл. 3. Силовые параметры взаимодействия для ВКЛ и ВИ в условиях “хорошего” (ДМФА) и “селективного” (H_2O) растворителей (синтез полимерных цепей происходил при параметрах, выбранных для ДМФА, а коллапс уже полученных цепей при параметрах, выбранных для воды).

a_{ij} (ДМФА)	ВКЛ	ВИ		ДМФА
ВКЛ	25	25.6		25.68
ВИ	-	25		26.09
ДМФА	-	-		25
a_{ij} (H_2O)	ВКЛ	ВИ		H_2O
ВКЛ	25	25.03		40
ВИ	-	25		25
H_2O	-	-		25

После того, как полимерная цепь сворачивалась и принимала новую конформацию, см. Рис. 14, производилась ее дальнейшая релаксация в течении 1 200 000 Δt ДДЧ шагов, для расчета продуктивной траектории.

Для того, чтобы понять, в какой области параметров стоит синтезировать полимерные цепи, способные образовывать компактные глобулярные структуры в условиях “плохого” растворителя для ПВКЛ блоков, была проведена характеристика полученных наноструктур. Для этого были рассчитаны такие параметры как асферичность, анизотропия поверхности, радиус инерции, распределение радиальных плотностей $\rho(r)/\bar{\rho}$ ($\bar{\rho}$ - средняя плотность мономеров внутри глобулы) для гидрофильных и гидрофобных мономеров относительно центра масс наноструктуры.

Также вычислялись площадь молекулярной поверхности S наноструктуры в случае зондирования частицей диаметра σ (поверхность Коннолли) и объем V , заключенный в эту поверхность, асферичность b , анизотропия поверхности k и радиус инерции Rg сколлапсировавшей цепи.

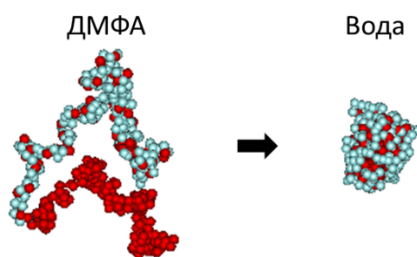


Рис. 14. Визуальный пример полимерной цепи в ДМФА и воде, “хорошем” и “селективном” растворителе соответственно.

4.4. Результаты моделирования

В результате выполненного моделирования были построены цепи блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимеров в области параметров: $N = 400, 200, 100$; $L = 1 - 200$; $f_p = 0.3 - 0.8$ и получен набор наноструктур на их основе см. Рис. 15. Основываясь на визуальном контроле полученных нанообъектов можно заключить, что при значении $f_p > 0.7$ для $N = 400$ и $L = 1 - 200$; $f_p > 0.7$ для $N = 200$ и $L = 1 - 100$; $f_p > 0.7$ для $N = 100$ и $L = 1 - 50$

образующиеся структуры не формируют компактных глобулярных состояний.

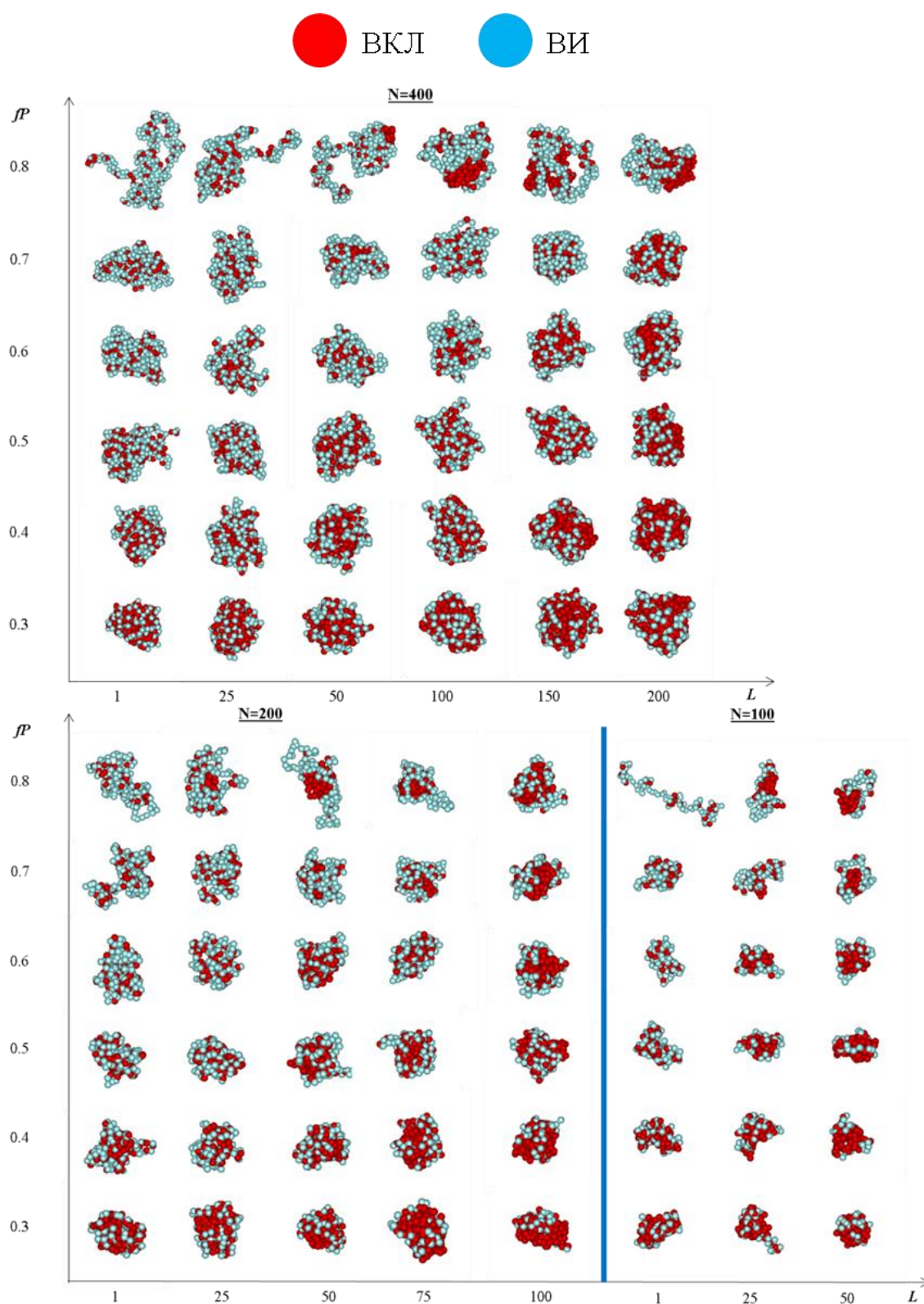


Рис. 15. Примеры полученных наноструктур в заданной области параметров: $f_p = 0.3 - 0.8$, длина полиВКЛ блока $L = 1 - 200$ в зависимости от размера цепи $N = 100, 200$ и 400 .

При минимальной длине L и значении $f_p = 0.8$ цепь находится в набухшем состоянии. Только с увеличением L , когда в ее составе имеется достаточно длинный гидрофобный ПВКЛ блок, цепь коллапсирует с образованием плотного гидрофобного ядра. При этом привитый ПВИ-ПВКЛ-сополимерный блок налипает на ядро за счет гидрофобных звеньев с образованием гидрофильной короны. Общей закономерностью является то, что при увеличении L и уменьшении f_p , морфология наноструктуры становится ближе к сферической. Однако, при больших значениях L и малых f_p количество гидрофильных мономеров ВИ на поверхности глобулы становится слишком маленьким для того, чтобы изолировать гидрофобное ядро от контакта с растворителем, что должно приводить к агрегативной неустойчивости таких структур.

После того, как ПВКЛ блок образует плотное гидрофобное ядро, ПВИ-ПВКЛ-сополимерный блок может сформировать развитую гидрофильную корону. Она будет образовываться только в том случае, если параметры N , L и f_p принимают оптимальные значения. Тогда, гидрофобные участки, входящие в состав ПВИ-ПВКЛ-сополимерного блока, встраиваясь в гидрофобное ядро, могут формировать гидрофильные петли из ВИ, стабилизирующие глобулу.

На основе визуального контроля можно выделить следующую область параметров, которая в первом приближении удовлетворяет требованиям, а именно, структуре, имеющей морфологию близкую к сфере, с плотным гидрофобным ядром и развитой гидрофильной опушкой. При $N = 400, 200, 100$ и соответственно $L=1-200$ и $f_p=0.5-0.7$; $L=1-100$ и $f_p=0.6-0.7$; $L=1-50$ и $f_p=0.6-0.7$ можно наблюдать образование целевых наноструктур.

На Рис. 16, показаны графики зависимости анизотропии поверхности (b), асферичности (k^2) и квадрата радиуса инерции (Rg^2) от длины иницирующего блока для сколлапсировавших цепей из $N = 400, 200, 100$ мономеров. Хорошо видно, что изменение длины ПВКЛ блока L и

соотношении объемных долей мономеров f_p , в реакционной смеси позволяют управлять морфологией нанобъектов. Причем, чем больше L , тем меньшее влияние на морфологию объекта оказывает параметр f_p .

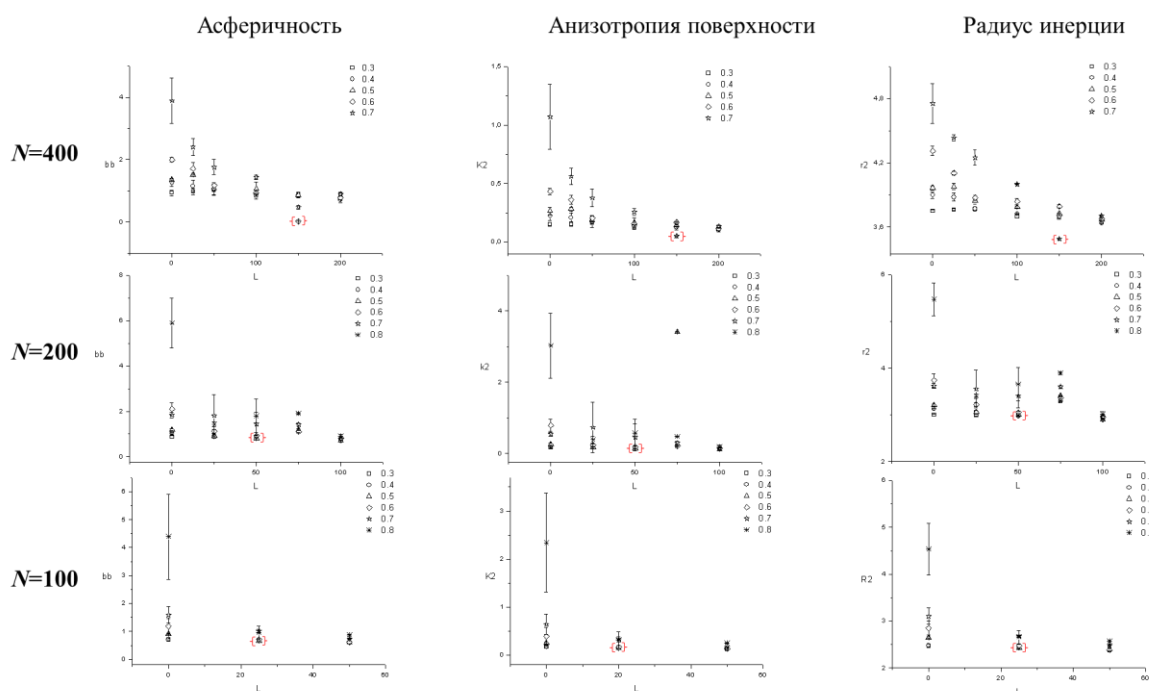


Рис. 16. Усредненные значения асферичности, анизотропии поверхности и радиуса инерции в зависимости от длины иницирующего блока (L) для наноструктур, полученных на основе полимерных цепей длиной $N = 400$, 200 и 100 мономеров. Красными фигурными скобками отмечены параметры глобул, удовлетворяющих требованиям: i) морфология близкая к сферической, ii) развитая гидрофильная корона.

С ростом длины иницирующего ПВКЛ блока L , асферичность, анизотропия поверхности и радиус инерции нанобъектов уменьшаются и достигают минимальных значений в достаточно узком диапазоне изменения L и f_p . В случае $N = 400$, 200 и 100 соответственно, при длинах иницирующего блока $L = 150$, 50 и 25 соответственно, характеристики b , k^2 и Rg^2 достигают наименьших значений, что свидетельствуют о компактной морфологии соответствующих наноструктур.

Стоит отметить, что при очень длинном гидрофобном блоке L относительно общей длины N , также должны будут образовываться компактные наноструктуры, так как полимерная цепь будет стараться уменьшить площадь соприкосновения с растворителем, что наблюдается на

Рис. 15. Однако, в этом случае, малая длина ПВИ-ПВКЛ-сополимера не позволяет формировать гидрофильный слой, предотвращающий агрегацию глобул в растворе.

На Рис. 17, продемонстрировано поведение функции V/S (отношения объема глобулы к площади ее поверхности), характеризующей компактность полученных наноструктур, в зависимости от числа мономеров L в первом ПВКЛ-блоке и состава реакционной смеси f_p . Можно сказать, что общей закономерностью является увеличение компактности глобул с ростом L и уменьшении f_p . Как видно из Рис. 15 и 16 при $N = 400$ и $L = 150$ образуется наноструктура, имеющая наиболее компактную морфологию, так как отношение V/S в данном случае максимально. Когда $N = 200$, V/S имеет минимум при $L = 50$ (см. Рис. 18). В случае $L = 100$, отношение V/S демонстрирует монотонный рост (см. Рис. 18).

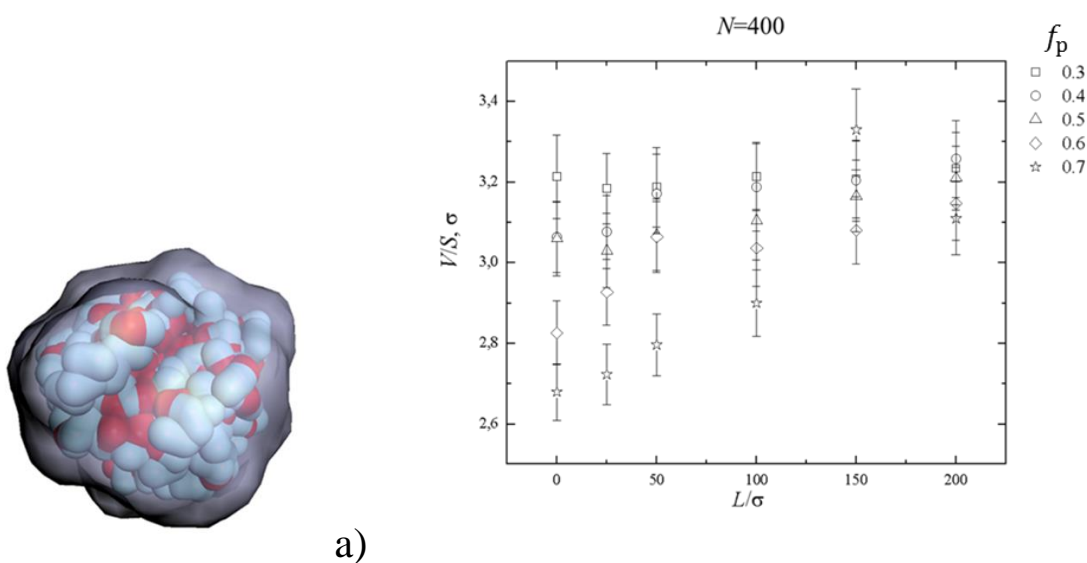


Рис. 17. а) Мгновенный снимок глобулы ($N = 400$), с визуализацией поверхности Коннолли (диаметр пробной частицы 1σ). б) Отношение объема глобулы V , заключенной в поверхность Коннолли, к площади поверхности S в зависимости от числа мономеров L в иницирующем гидрофобном ПВКЛ-блоке при различных f_p (этот параметр указан с права от графика).

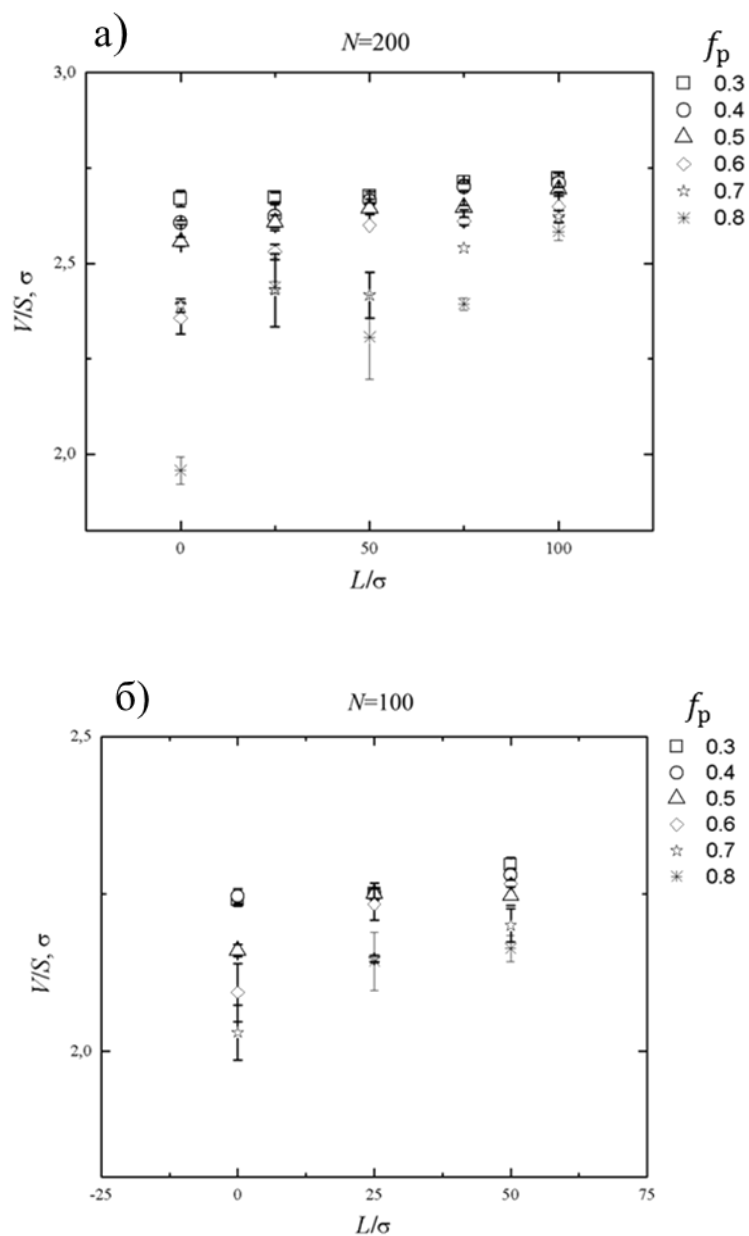


Рис. 18. Отношение объема глобулы V , заключенной в поверхность Коннолли, к площади поверхности S в зависимости от числа мономеров L в первом гидрофобном ПВКЛ-блоке при различных f_p показанных сбоку от графиков а) $N = 200$, б) $N = 100$.

Сопоставив результаты, представленные на Рис. 15 и 16, можно выделить область параметров для $N = 400$, 200 и 100 соответственно, в которой глобулы имеют плотную структуру с морфологией близкой к сфере. А именно при $L = 150$ и $f_p = 0.6 - 0.7$; $L = 50$ и $f_p = 0.6 - 0.7$; $L = 25$ и $f_p = 0.6 - 0.7$.

Заметим, что сами по себе компактные глобулы не могут рассматриваться в качестве целевых наноструктур, если они не обладают хорошей водорастворимостью, что должно проявляться как агрегативная устойчивость. В случае компьютерного моделирования это означает, что целевые наноструктуры не должны сливаться друг с другом при непосредственном контакте в результате столкновений.

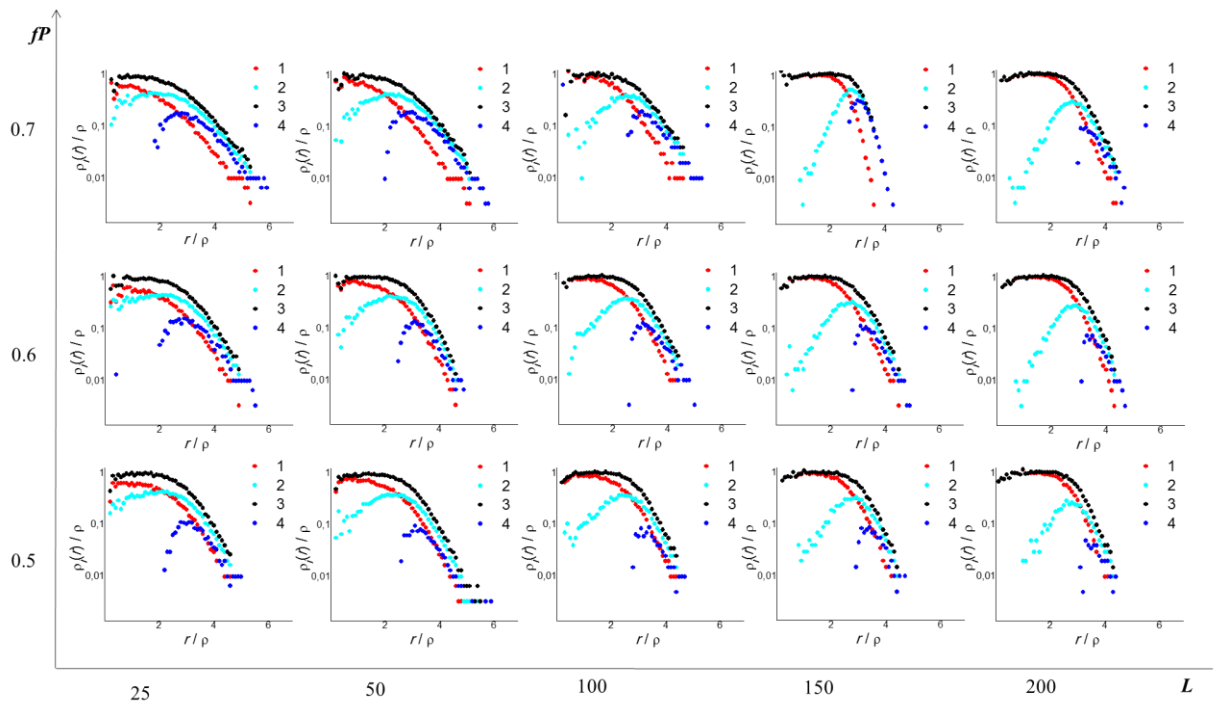


Рис. 19. Распределение гидрофобных и гидрофильных сомономеров на поверхности глобул: гидрофобные (1), гидрофильные (2), суммарная плотность мономеров (3), разница плотностей относительно центра масс глобулы (4). Для наглядности представлены результаты для глобул, полученных на основе цепей длиной 400 мономеров.

О возможной агрегативной устойчивости полученных наноструктур можно сделать вывод из характера распределения гидрофобных и гидрофильных сомономеров на поверхности глобулы. На Рис. 19, представлены графики нормированной плотности сомономеров $\rho(r)/\bar{\rho}$ относительно центра масс цепи. Полученные зависимости позволяют выполнить классификацию полученных наноструктур по предполагаемому характеру взаимодействия с растворителем. Было сделано предположение, что если толщина слоя h (когда $\rho_{exc}(r)/\bar{\rho} > 0$) превышает 2σ , то такие глобулы

можно рассматривать как стабилизированные. Т.е. предполагается, что в этом случае толщина гидрофильной оболочки будет достаточна для создания стерической защиты от взаимной агрегации глобул вследствие контакта их гидрофобных звеньев. В противном случае ($h < 2\sigma$) глобулы рассматривались как нестабилизированные. При этом, использование характеристик V/S и h вместе с визуальным контролем позволяет выделить оптимальную область параметров (L, f_p) , где возникают компактные глобулы с хорошо развитой стабилизирующей гидрофильной оболочкой.

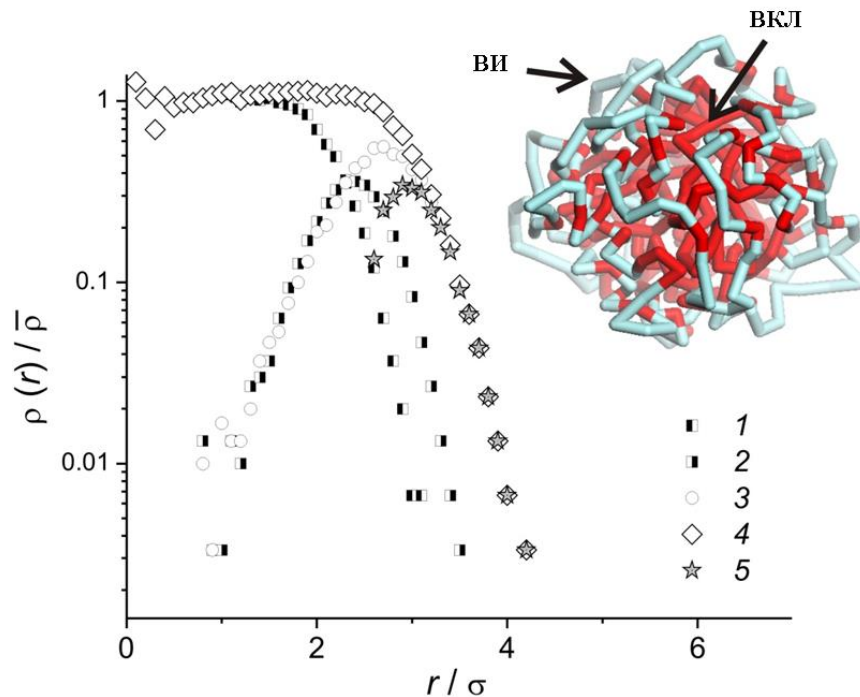


Рис. 20. Пример мгновенного снимка сколлапсировавшей цепи в условиях воды (50°C) и соответствующая функция радиального распределения плотности мономеров $\rho(r)/\bar{\rho}$ относительно центра масс глобулы: 1 – в составе первого ПВКЛ-блока, 2 – в составе гидрофобных блоков (ВКЛ) привитой сополимерной цепи, 3 – в составе гидрофильных блоков (ВИ) привитой цепи, 4 – суммарная плотность, 5 – избыток содержания гидрофильных мономеров по отношению к гидрофобным $\rho_{\text{exc}}(r)/\bar{\rho} = (\rho_{\text{ВИ}}(r) - \rho_{\text{ВКЛ}}(r))/\bar{\rho}$. $N = 400$, $L = 150$, состав реакционной смеси СДМФА = 64 об. %, $f_p = 0.7$.

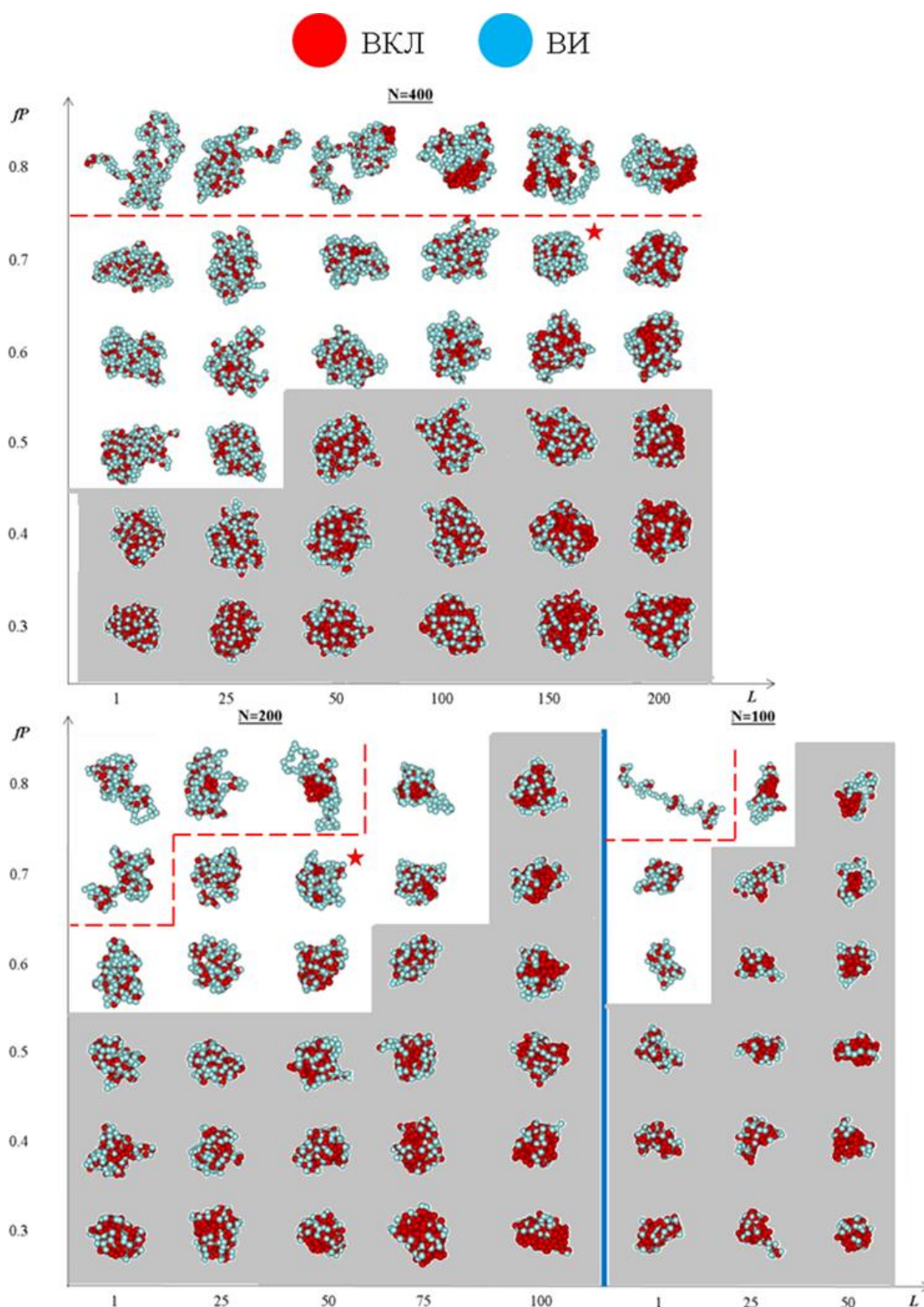


Рис. 21. Области параметров для полимерных цепей, в которых образуются компактные глобулярные структуры сферической морфологии с развитой гидрофобной опушкой. Красным пунктиром отделены наноструктуры неправильной морфологии, серым показана область нерастворимых структур. Звездой отмечены “идеальные” глобулярные структуры, выбранные исходя из характеристических параметров, представленных выше.

На Рис. 20 представлен пример визуализации морфологии наиболее компактной глобулы и поведения функции $\rho(r)/\bar{\rho}$, построенной для $N = 400$ и $L = 150$. На основе представленных результатов можно утверждать, что полученная наноструктура имеет хорошо выраженное двухслойное строение.

В ее центре располагается компактное гидрофобное ядро, сформированное первым ПВКЛ-блоком (Рис. 16, маркеры 1), а на поверхности присутствует хорошо развитая гидрофильная оболочка (Рис. 20, маркеры 3). На основе Рис. 20 можно сделать вывод, что визуально данная структура имеет высокую степень сходства с белковоподобными сополимерами [128,129,137-139]. Характер распределения гидрофобных мономеров в составе присоединенного сополимерного блока (Рис. 19, маркеры 1 и 2) свидетельствует, что часть гидрофобных блоков внедрена в гидрофобное ядро, сформированное первым ПВКЛ-блоком. Это позволяет предположить, что в этом случае гидрофильная корона должна обладать высокой агрегационной устойчивостью.

Таким образом, анализ результатов асферичности, анизотропии поверхности, радиуса инерции, компактности и радиального распределения плотности мономеров позволяет выделить область параметров для цепей с длинами $N = 400, 200$ и 100 , в которой могут образовываться компактные глобулярные наноструктуры сферической морфологии с развитой гидрофильной короной. Для $N = 400$ оптимальные параметры это $L = 150$ и $f_p = 0.6 - 0.7$, для $N = 200$ это это $L = 25 - 75$ и $f_p = 0.6 - 0.7$, для $N = 100$ целевые структуры не образуются. Оптимальные глобулярные структуры на Рис. 21 отмечены красными звездами.

4.5. Анализ распределения сомономеров в построенных цепях

Чтобы понять, какой тип корреляции присутствует в распределении сомономеров в цепях, формирующих компактные глобулы в селективном растворителе, отдельно был выполнен анализ структуры “идеальных цепей” ПВИ-ПВКЛ-сополимера.

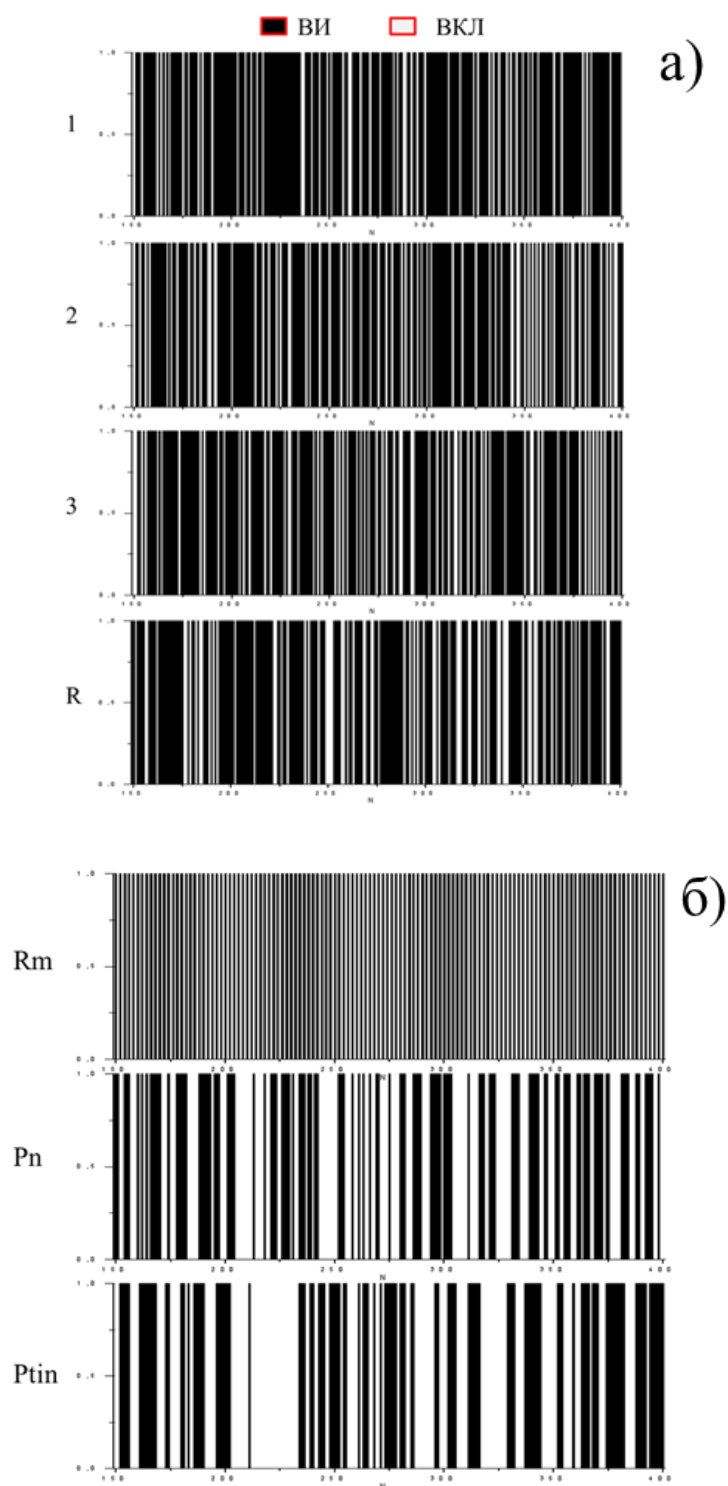


Рис. 22. а) Распределение сомономеров ВИ и ВКЛ вдоль полимерной цепи. Случаи 1, 2, 3 построены для привитого ПВКЛ-ПВИ-блоков, имеющих идентичный набор сомономеров. Случай R построен для случайного сополимера с соотношением гидрофобных и гидрофильных мономеров в нем, как и для привитого ПВКЛ-ПВИ-блока. б) Распределение мономеров в регулярном (Rm), пуассоновском (Pn) и белковоподобном (Ptin) сополимерах.

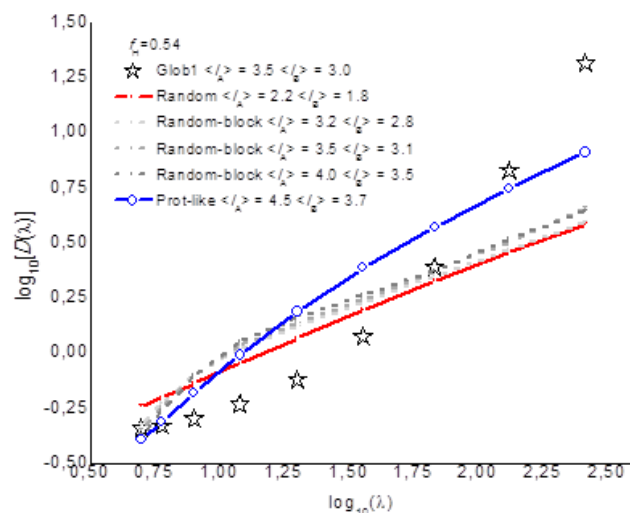


Рис. 23. Вариация числа сомономеров D , ВИ, ВКЛ в составе части цепи сополимера длины λ . Для получения зависимости использовалась вся цепь длиной $N=400$ мономеров с учетом иницирующего гидрофобного ПВКЛ блока.

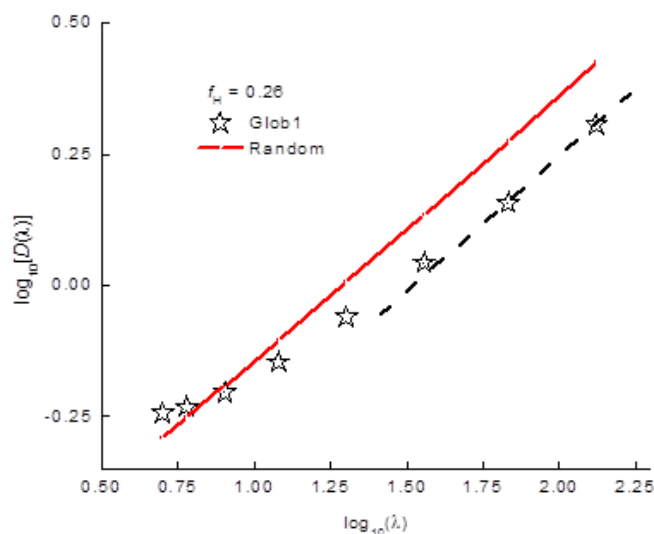


Рис. 24. Вариация числа сомономеров D , ВИ, ВКЛ в составе части цепи сополимера длины λ . Для привитого ПВКЛ-ПВИ-блока длиной $N=250$ (т.е. для получения зависимости использовалась цепь без иницирующего гидрофобного ПВКЛ блока).

Для этого были синтезированы *in silico* двадцать статистически независимых полимерных цепей с $N = 400$ и $L = 150$, когда $f_p = 0.7$ (условия синтеза “идеальной цепи”, Рис. 21). Во всех случаях были получены компактные глобулы в условиях плохого растворителя для сомономеров ВКЛ.

На Рис. 22а представлено распределение сомономеров ВКЛ и ВИ на привитом ПВИ-ПВКЛ-блоке цепи. Видно, что сополимер имеет большие включения ПВИ блоков во всех трех представленных случаях. При этом, гидрофобные ПВКЛ блоки имеют меньшую длину.

Известно, что распределение сомономеров вдоль цепи может сильно влиять на свойства полимера. В белковых молекулах существует определенная последовательность мономерных звеньев, которая обеспечивает необходимые механические и химические свойства. Таким образом, вид последовательности сомономеров в цепи является важным фактором, который определяет структуру и свойства сополимера. Для случайных сополимеров характерно то, что если их “разрезать” на две части, то распределения мономеров вдоль двух новых цепей будут подобны друг другу и исходной цепи. Вариация числа сомономеров D , ВИ и ВКЛ в составе блока длины λ представлена на Рис. 23 и 24. Из Рис. 23 видно, что корреляция в распределении длин блоков сомономеров в блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимере имеет сильное отличие от случаев случайного, случайно-блочного и белковоподобного сополимера [140]. В то же время, сопоставляя вид корреляции распределения длин блоков в случайном сополимере с распределением сомономеров в блоке, привитом к иницирующему (см. Рис. 24), можно сказать, что привитый блок представляет собой случайную последовательность сомономеров. Это означает, что в гидрофильной короне с большой вероятностью будут находиться и гидрофобные блоки, которые могут приводить к снижению агрегативной устойчивости глобул на основе блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимеров [141]. При этом анализ распределения сомономеров относительно центра глобул (представленный на Рис. 19) может не обнаружить наличие единичных сомономеров в короне.

4.6. Изучение агрегативной устойчивости глобул

Для того, чтобы проверить агрегативную устойчивость глобул, полученных на основе блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимера, было выполнено

моделирование системы из четырех идентичных глобулярных структур синтезированных при $N = 400$, $L = 150$ и $f_p = 0.7$ (“идеальная цепь”).

Процесс моделирования включал в себя три этапа (Рис. 25):

1) на первом этапе производилась релаксация одной глобулы на основе блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимера (“идеальная цепь”) в селективном растворителе в течении 100 000 Δt ДДЧ шагов;

2) далее производилось двукратное “репродуцирование” отрелаксированной системы вдоль двух независимых направлений (x и y) так, чтобы результирующая суперячейка содержала четыре глобулы;

3) полученная система была отрелаксирована в течении 5 000 000 Δt ДДЧ шагов.

Если в результате финальной релаксации все четыре глобулы не агрегировали, система считалась агрегативно устойчивой.

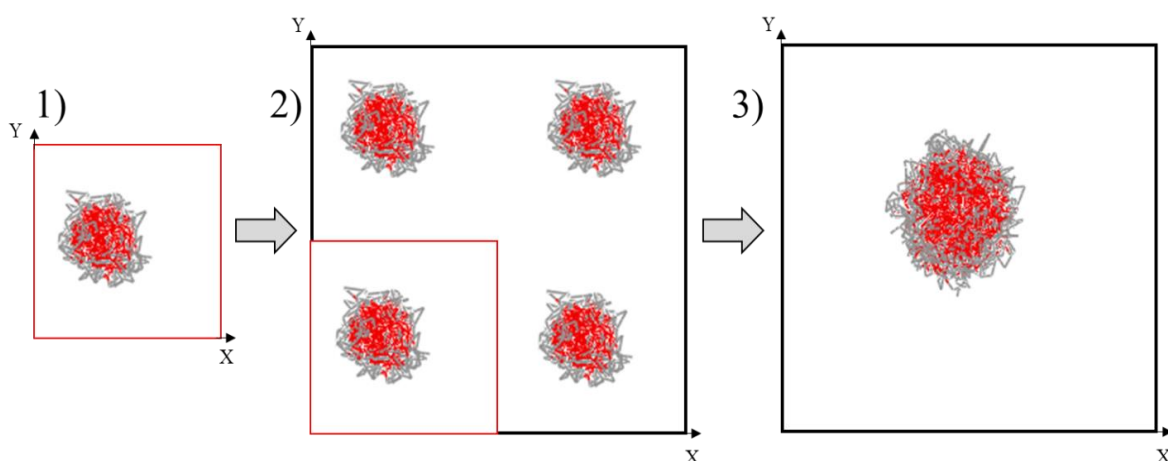


Рис. 25. Схема процесса моделирования агрегативной устойчивости глобул на основе блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимера “синтезированных” при $N = 400$, $L = 150$ и $f_p = 0.7$ (“идеальная цепь”). На третьем этапе показан мгновенный снимок ячейки моделирования после моделирования в течение 300 000 ДДЧ шагов, видно, что все глобулярные структуры “схлопнулись” в один большой агрегат.

Примеры конечных состояний ячеек моделирования показаны на Рис. 26. Видно, что глобулярные структуры уже после 300 000 Δt ДДЧ шагов образуют один агрегат. Это подтверждает выводы, сделанные на основе статистического анализа характера распределений длин гидрофобных и

гидрофильных блоков в цепи сополимера о возможной нестабильности глобул в водной среде при высоких температурах.

Далее в работе был рассмотрен вопрос о возможности стабилизации

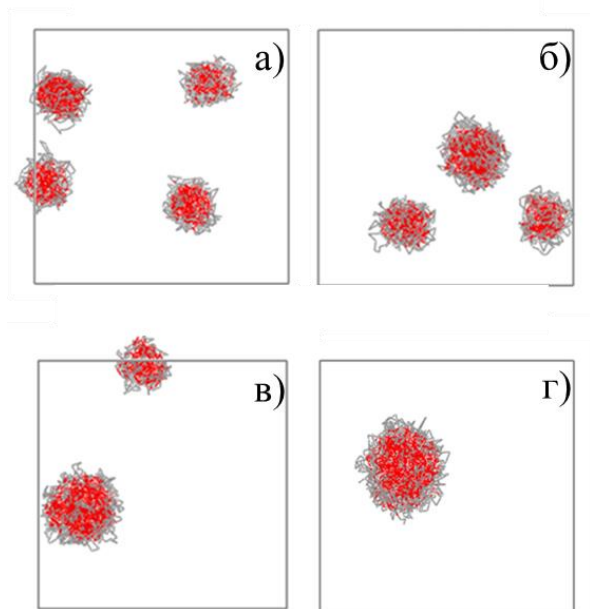


Рис. 26. Мгновенные снимки ячеек моделирования, полученные на разных временах моделирования: а) 10 000 Δt ДДЧ шагов, б) 50 000 Δt ДДЧ шагов, в) 100 000 Δt ДДЧ шагов, г) 300 000 Δt ДДЧ шагов.

глобулярных структур на основе блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимера, полученных при $N = 400$, $L = 150$ и $f_p = 0.7$.

4.7. Стабилизация глобул

Проведем параллель с результатами, полученными для другой системы. В качестве хорошего примера стабилизированных в воде глобулярных наноструктур можно привести кластеры из цистeinата серебра (ЦС), рассмотренные в третьей главе (см. Рис. 6). Их стабилизация обеспечивается особенностями строения цвиттерионов ЦС. В этих молекулах можно выделить части, обладающие разной полярностью (см. Рис. 4 и Табл. 1). По этой причине ядро кластера из цистeinата серебра состоит из гидрофобной группировки $AgS-CH_2-CH<$. Стабилизация же кластеров ЦС, наблюдаемых в модели ЦСР в третьей главе, происходит за счет полярных групп, формирующих поверхность агрегатов. Нужно отметить, что два силовых центра

гидрофобного участка молекулы ЦС, представляющих собой Ag – и $-CH_2S-$, имеют достаточно плохое сродство друг с другом. Поэтому ядро кластера из ЦС по сути является двухслойным, поскольку центральная часть образована атомами серебра Ag . Таким образом, гидрофобное ядро кластера полностью экранируется гидрофильной поверхностью. Учитывая это, можно сделать предположение, что для стабилизации глобул на основе блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимера можно использовать сурфактанты, подобные по своей структуре цвиттерионам ЦС. По своему устройству эти молекулы должны представлять собой линейные цепочки, состоящие из гидрофильной и гидрофобной частей. Гидрофобная часть сурфактанта должна встраиваться в гидрофобные участки глобулы, находящимся на поверхности. В таком случае, гидрофильная часть сурфактанта будет формировать дополнительную корону, тем самым обеспечив растворимость глобулярных наноструктур.

Исходя из предположений, сделанных выше, для стабилизации глобулярных структур из блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимера были выбраны модельные сурфактанты с линейной молекулярной структурой. Для решения задачи по стабилизации глобул необходимо подобрать соотношение гидрофобной и гидрофильной части сурфактанта и такие параметры взаимодействия, чтобы эти молекулы могли быть способными внедряться в ядро глобул.

Рассмотрим модельную систему, состоящую из одной сформировавшейся глобулы, молекул сурфактанта и селективного растворителя (воды). В качестве прототипа сурфактанта, после нескольких серий неудачных тестовых расчетов, были выбраны два типа модельных молекул: А) цепочка из четырех ДДЧ частиц с разной растворимостью (растворимость плавно изменяется от гидрофобной к гидрофильной части); Б) цепочка, состоящая из одной гидрофобной ДДЧ частицы и пяти гидрофильных частиц. Рассмотренные модели схематически представлены на Рис. 27.

В случае сурфактанта типа “А” углы между связями частиц не фиксировались (свободно сочленённая цепь). В случае сурфактанта “Б” деформация угла между связями определялась потенциалом Гука с константой жесткости $4k_B T / \text{rad}^2$ и равновесным значением угла 180° , что обеспечивало стержнеобразную конформацию модели молекулы.

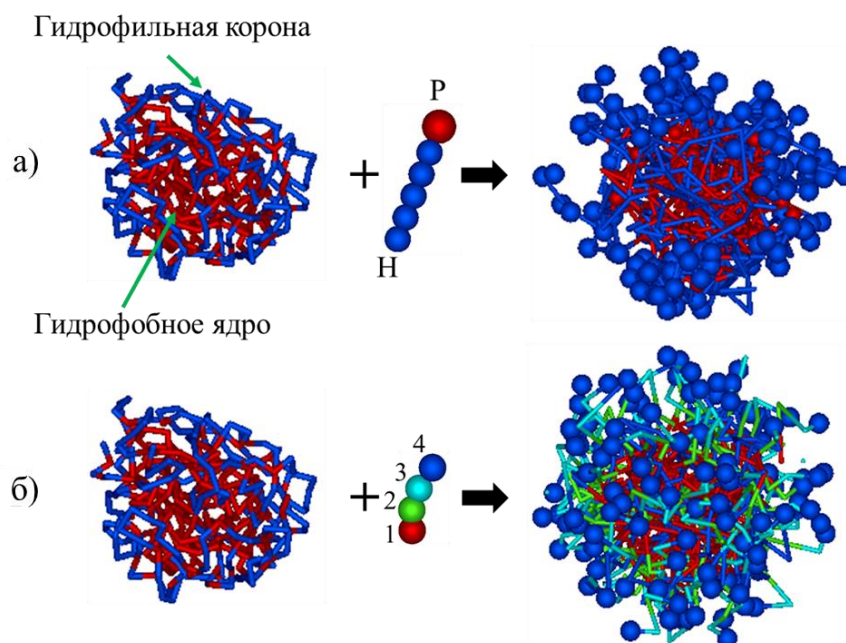


Рис. 27. Модельное представление глобулы, сурфактантов (типов “А” и “Б”) и модифицированной глобулы, где гидрофобная часть сурфактантов встроена в ядро глобулы, а гидрофильная часть находится на поверхности. а) Номерами 1, 2, 3, 4 обозначено ДДЧ частицы сурфактанта (А) у которых сродство к растворителю плавно изменяется от частицы с номером 1 до частицы с номером 4. б) Буквы “Н” и “Р” обозначают гидрофильные и гидрофобные ДДЧ частицы соответственно.

Концентрация сурфактантов в моделируемой системе была выбрана такой, чтобы иметь возможность полностью покрыть подготовленную глобулу. В результате уравнивания системы в течении $1\,000\,000 \Delta t$ ДДЧ шагов, молекулы сурфактанта агрегировали на глобуле и внедрялись в нее своими гидрофобными фрагментами.

После подготовки модифицированной глобулы, содержащая ее ячейка (с сурфактантами типов “А” и “Б”) репродуцировалась только вдоль оси абсцисс и ординат. Таким образом, были подготовлены новые суперячейки, содержащие по четыре глобулы. Далее, для проверки агрегативной

устойчивости модифицированных сурфактантами глобул, происходило моделирование подготовленных систем в течении 1 000 000 Δt ДДЧ шагов. Время моделирования было выбрано исходя из вышеуказанных данных о том, что в течении $\sim 300\,000 \Delta t$ ДДЧ шагов глобулы без сурфактантов полностью агрегировали в один кластер.

Табл. 4. Значения $\chi_{i,j}$ параметров для систем с сурфактантами “А” и “Б”. Красным выделены параметры взаимодействия, которые менялись для систем А (было рассмотрено три варианта набора параметров А-1, А-2 и А-3) и Б (Б-1, Б-2 и Б-3), все остальные параметры были фиксированы.

Тип А	ВИ	ВКЛ	4	3	2	1	Вода	
ВИ	0.0							
ВКЛ	0.01	0.0						
4	0.01	8.0	0.0					
3	0.01	0.01	0.51	0.0				
2	0.01	0.01	2.0	0.51	0.0			
1	0.01	0.0	18.0	12.5	8.0	0.0		
Вода	0.0	18.0	0.0	0.51	2.0	18.0	0.0	
А-1	ВИ	ВКЛ	А-2	ВИ	ВКЛ	А-3	ВИ	ВКЛ
4	0.01	8.0	4	4.0	2.0	4	8.0	4.0
3		0.01	3		4.0	3		8.0
Тип Б	ВИ	ВКЛ	Н	Р	Вода	Б-1	ВИ	ВКЛ
ВИ	0.0					Н	0.01	8.0
ВКЛ	0.01	0.0				Б-2	ВИ	ВКЛ
Н	0.01	8.0	0.0			Н	4.0	2.0
Р	0.0	0.0	0.0	0.0		Б-3	ВИ	ВКЛ
Вода	0.0	18.0	0.0	18.0	0.0	Н	8.0	4.0

Табл. 4 содержит значения выбранных χ параметров, использованных для задания параметров отталкивания a_{ij} (5). При проведении расчетов для каждой системы (с сурфактантами типов А и В) было посчитано по три

варианта систем “глобула плюс сурфактант”. При этом, для каждого типа сурфактантов было рассмотрено три разных варианта параметров взаимодействия, обозначенных соответственно, как А-1, А-2, А-3, Б-1, Б-2, Б-3, см. Табл. 4.

На Рис. 28 показаны примеры конечных состояний, наблюдаемых в построенных системах по истечении 1 000 000 Δt ДДЧ шагов моделирования. На мгновенных снимках видно, что модифицированные глобулы сохранились в неагрегированном состоянии только в случае четырех вариантов модельных систем из шести рассмотренных. Таким образом, параметры взаимодействия сурфактантов, используемых в этих случаях (см. Табл. 4, а именно А-1, А-2, А-3 и Б-3), могут быть использованы как ориентировочные, для выбора реальных химических структур с целью стабилизации глобулярных структур на основе блокПВКЛ-ПВКЛ-ПВИ-сополимеров.

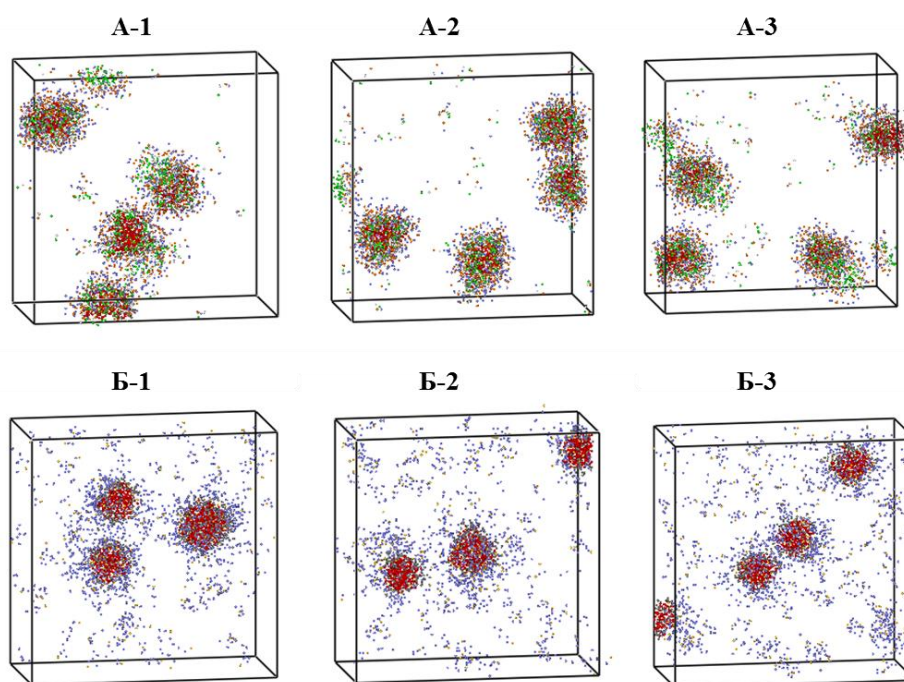


Рис. 28. Мгновенные снимки систем моделирования с четырьмя глобулами, модифицированными сурфактантом типа “А” и “Б” в условиях водного раствора. Видно, что только в системах с параметрами взаимодействия А-1, А-2, А-3 и Б-3 наблюдаются стабилизированные глобулы.

4.8. Итоги главы

В ходе выполненных исследований впервые разработана мезомасштабная модель, позволяющая воспроизводить условия лабораторного синтеза мультиблок-сополимеров на основе иницирующего блока из поливинилкапролактама с последующим наращиванием второго блока из винилкапролактама и винилимидазола.

С помощью выполненного моделирования показано: (I) рассмотренная методика синтеза позволяет получить модельные сополимерные цепи, которые в условиях бесконечно разбавленного раствора при изменении характера растворителя способны формировать компактные двухслойные глобулярные наноструктуры с морфологией типа “ядро-оболочка”; (II) целевые наноструктуры возникают, когда доля иницирующего ПВКЛ-блока составляет 25-38% от общего состава сополимера, а доля мономеров ВИ по отношению к ВКЛ в реакционной смеси составляет $f_P \approx 0.7$.

Образование компактных глобулярных объектов, предсказываемых моделью, обеспечивается за счет гидрофобного ПВКЛ блока.

На основе анализа распределения сомономеров показано, что возникающая структура короны будет не способна полностью стабилизировать возникающие глобулы на основе одиночных цепей. Предполагалось, что короткие ПВКЛ сегменты в присоединенном ПВИ-ПВКЛ-блоке, встраиваясь в гидрофобное ядро, будут способствовать формированию гидрофильных петель из более длинных ПВИ-блоков (контактирующих с растворителем), которые и будут обеспечивать стабильность глобулы в условиях селективного растворителя.

Однако, детальное исследование серии из 20 независимо “синтезированных” *in silico* глобул (при параметрах, отвечающих формированию наиболее компактных глобул с хорошо развитой гидрофильной короной), выявило случайный характер дальних корреляций в распределении длин блоков в цепи. Это означает, что глобулы на основе блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимеров будут агрегативно неустойчивыми.

Дополнительно выполненное моделирование указывает на возможность стабилизации глобул посредством использования сурфактантов.

Экспериментальный синтез блокПВКЛ-ПВИ-ПВКЛ-сополимеров в ходе двухстадийной контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (RAFT-полимеризация) производился в рамках проекта РФФ-14-13-00544. Протокол синтеза описан в нашей статье [127] и отчете [142]. На первой стадии реакции получали ПВКЛ-блоки. Далее RAFT-полимеризацией были получены ПВКЛ-блоки с радикальной концевой группой. На второй стадии синтезированы сополимеры с постоянной молекулярной массой первого ПВКЛ-блока, но с разными молекулярными массами и составом второго привитого поли(ПВКЛ-ПВИ)-блока. При температуре 25°C в водных средах (ниже θ -температуры ПВКЛ) наблюдается частичная агрегация синтезированных цепей (M_n для ПВКЛ 5180, 11200 и 14800 Да), массовый процент агрегатов не превышает 1% [142].

Результаты экспериментальной работы [143], где использовался протокол синтеза, обсуждавшейся в разделе 4.2, показывают, что использование в качестве настраиваемых катализаторов термочувствительных молекулярно однородных АВ-диблок-сополимеров вместо сополимеров, содержащих блок на основе статистических АВ-сополимеров, является более предпочтительным, поскольку позволяет регулировать гидрофильно-гидрофобный баланс и управлять строением супрамолекулярных структур (хотя они могут частично агрегировать в разбавленных растворах). В публикации [143] был также описан синтез сополимера $VKL_{62}P(VKL-co-VI)$. Полученный сополимер отвечает условиям синтеза $N = 200$, $L = 50$, $f_p = 0.3$, моделировавшегося в диссертации (см. раздел 4.4). Согласно теоретическим предсказаниям (Рис. 15), глобулы, формируемые $VKL_{62}P(VKL-co-VI)$ должны быть слабо прикрыты гидрофильной короной, которая не может обеспечивать стабилизацию глобулярных наноструктур при высоких температурах. В то же время, результаты эксперимента указывают на

формирование достаточно больших агрегатов в растворе ВКЛ₆₂П(ВКЛ-со-ВИ) при температурах выше точки помутнения (T_{CP}) для ПВКЛ. Радиусы инерции образующихся агрегатов ≈ 350 нм, что с учетом величины масштаба крупнозернистой модели значительно больше теоретического предсказания разработанной модели (см. Рис. 16, $N = 200$, $L = 50$, $f_p = 0.3$). Формирование больших агрегатов в экспериментальном исследовании свидетельствует о частичной агрегации цепей ВКЛ₆₂П(ВКЛ-со-ВИ), что не противоречит результатам, полученным в диссериационной работе. Агрегаты на основе ВКЛ₆₂П(ВКЛ-со-ВИ) могут стабилизироваться за счет формирования гидрофильной короны в результате выталкивания гидрофильных блоков из ядра мезоглобул. Следует отметить, что в этом случае, при многократных циклах нагрева/охлаждения раствора, в результате неконтролируемого процесса самосборки, часть сополимерных цепей может образовывать нерастворимые агрегаты.

Выполненные исследования позволяют сформулировать следующее положение, выносимое на защиту. *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 то же время, полученные результаты указывают на агрегативную неустойчивость построенных глобул в следствии случайного характера распределения длин ПВИ и ПВКЛ-блоков, привитых к иницилирующему ПВКЛ-блоку. Для обеспечения агрегативной устойчивости полученных наноструктур можно использовать сурфактанты.*

Глава 5. Моделирование морфологии гибридных нанокompозитов на основе сопряженных полимеров и неорганических наночастиц

5.1. Введение

В настоящее время солнечная энергия рассматривается как перспективный источник электрогенерации. Это связано с несколькими факторами. Быстрый рост населения планеты сопровождается увеличением промышленного производства, что требует постоянного наращивания потребления электроэнергии. Однако издержки на ее выработку также непрерывно увеличиваются, поскольку мировые запасы углеводородов истощаются, а рост выбросов парниковых газов, при их сжигании, сильно ухудшает экологию Земли. В решении этой проблемы привлекательность солнечной энергетики заключается в том, что основная масса населения планеты сосредоточена в тропических и субтропических регионах. Там же находится много пустыющих, пустынных и полупустынных земель, не пригодных для сельскохозяйственного использования.

С середины прошлого века основная доля солнечной электрогенерации производится с помощью фотоэлектрических преобразователей на основе неорганических, кристаллических или аморфных полупроводников (в основном кремния). Изначально они использовались как автономный источник энергии на космических кораблях и в уединенных поселениях. В последнее время под солнечные электростанции выделяются значительные площади. Несмотря на снижение цен на традиционные солнечные батареи, стоимость производимой ими энергии остается высокой. В настоящее время, в качестве дешевой альтернативы традиционным солнечным батареям активно разрабатывается технология производства фотоячеек на основе сопряженных полимеров, органических красителей и комбинации этих материалов.

Сопряженные полимеры (СП) являются интересными органическими макромолекулами, поскольку обладают полупроводниковыми свойствами. Материалы на их основе являются эластичными, им можно легко придавать любую форму, а также, они имеют низкую стоимость поточного производства. Согласно оценкам, органические солнечные батареи смогут обеспечить производство более дешевой электроэнергии, в сравнении с традиционными на основе кристаллического кремния, если они будут обладать КПД преобразования солнечной энергии порядка 15 – 20 % при ресурсе эксплуатации около 10 лет [144,145].

Механизм фотопреобразования в неорганических и органических фотовольтаических (ФВ) ячейках имеет фундаментальное различие. Если в неорганических фотоэлементах поглощение света вызывает образование свободной пары электрон-дырка, то в органических ФВ ячейках, при поглощении фотона сначала происходит образование квазичастиц – экситонов, представляющих собой возбужденное состояние электронов. Их упрощенно рассматривают как связанное состояние электрона в зоне проводимости (низшей свободной молекулярной орбитали) и образующейся вакансии, “дырки”, в высшей занятой молекулярной орбитали. Чтобы обеспечить значительный квантовый выход, электрически нейтральные экситоны должны успеть диффундировать к границе раздела между двумя фазами со смещенными уровнями энергии (образуемых донорными и акцепторными материалами), где они распадаются на электрон и дырку. Таким образом, размер донорных и акцепторных доменов, должен быть в пределах средней длины диффузии экситонов. Ее среднее значение в сопряженных полимерах варьируется в пределах 4 – 20 нм [144,146,147]. Поскольку ФВ ячейка должна обладать термомеханической стабильностью, толщина фотоактивного слоя должна составлять ~ 100 – 500 нм.

Эффективность преобразования энергии в органических ФВ ячейках может быть улучшена путем смешивания специально подобранных пар электронно-донорных и акцепторных материалов со смещением

энергетических уровней на 0.3 eV . Донорами электронов могут быть органические молекулы или полимеры, а акцепторами – органические молекулы, фуллерены, углеродные нанотрубки, неорганические наночастицы (НЧ) [148-150]. Самое важное различие донорных и акцепторных материалов, с точки зрения взаимодействия и самовзаимодействия, это оказываемое ими влияние на морфологию фотоактивного слоя полимерных солнечных батарей. В результате взаимодействия донора и акцептора, в материале может формироваться объемный гетеропереход в результате испарения растворителя и/или после пост-обработки отжигом [151-154]. При этом, основная задача по оптимизации структуры фотоактивного слоя заключается в выборе таких условий, при которых формируются домены, размеры которых сопоставимы с длиной диффузии экситонов, которые при этом обладают достаточной степенью связанности, чтобы максимальное число носителей зарядов могли достигнуть катода и анода.

В настоящее время наиболее перспективными материалами для производства фотоактивного слоя солнечных батарей и светодиодов считаются наноконпозиты на основе органических сопряженных сополимеров и неорганических наночастиц, приготавливаемых в форме смеси или послойного гетероперехода [145]. Неорганические НЧ (акцепторы и переносчики электронов) внедряют в полимерную матрицу (полимерный донор) для облегчения диссоциации экситонов. НЧ на основе неорганических полупроводников (CdS , CdSe , CuInSe_2 , PbS , Si , TiO_2 , ZnO и ZnS) считаются перспективными типами акцепторов, так как они могут обеспечить большее поглощение света и, следовательно, способствовать генерации дополнительного фототока [148-150]. Иногда такие НЧ называют квантовыми точками. В настоящее время экспериментаторы научились гибко управлять многими характеристиками НЧ, в частности, их структурой, размером и формой. Это непосредственно влияет на ширину запрещенной зоны, квантовый выход, фотолюминесценцию и спектр поглощения в области УФ, видимого и инфракрасного излучения [155-158].

В ряде работ по исследованию органо-неорганических гибридных материалов для оптоэлектронных применений отмечается недостаточно высокий КПД [149,150,162,163], что ограничивает область их применения [144,148-150,159]. Малая эффективность ФВ устройств на основе гибридных материалов, в частности, объясняется частичной неконтролируемой агрегацией НЧ, что приводит к формированию больших несвязанных друг с другом доменов. Ожидается, что, если в объеме смеси из СП и неорганических наночастиц научиться формировать непрерывные донорные и акцепторные домены с биконтинуальной морфологией, то можно получить фотоактивный слой с хорошими проводящими свойствами. Это может значительно увеличить КПД пластиковых солнечных батарей. Реализация этого на практике означает необходимость контроля разделения фаз в смеси СП/НЧ.

За последнее время был достигнут значительный прогресс в развитии органических ФВ ячеек, которые основываются на смеси неорганических наночастиц и матрицы из сопряженных полимеров [145,160-164]. В такой смеси происходит микрофазное разделение между НЧ и СП с ожидаемо плохой смешиваемостью. Кроме того, домены из наночастиц имеют разные размеры [148,149], которые могут контактировать друг с другом, образуя непрерывные транспортные пути для электронов, но могут и оставаться изолированными доменами, рассредоточенными по объему полимерной матрицы, в которой генерируемые заряды могут рекомбинировать и рассеиваться в виде тепла. Наличие большого числа изолированных доменов из НЧ снижает квантовый выход и КПД фотослоя.

Распределение наночастиц в объеме материала можно контролировать изменением их весовой доли и подбором типа лигандов, покрывающих поверхность неорганических НЧ. Реакция обмена лигандов, покрывающих НЧ, [165,166] может быть осуществлена либо в фазе раствора (постсинтез) [167-173], либо в ходе процедуры образования твердой фазы (после осаждения) [172-175]. Обычно во время этих процессов длинноцепочечные лиганды заменяются другими, для улучшения транспорта заряда между

полупроводниковыми НЧ (из-за сокращения толщины интерфейса полимер/НЧ и расстояния между частицами) и для поддержания высокой эффективности фотогенерации.

В этой главе описаны результаты исследований морфологии фотоактивного слоя в органо-неорганических солнечных элементах на основе объемного гетероперехода с НЧ в качестве акцептора и полупроводниковых СП в качестве донора. В качестве прототипов полимерной матрицы были выбраны хорошо известные СП, такие как поли(3-гекситиофен) (РЗНТ), поли[тиено [3,4-*b*] тиофен/бензодитиофен] (РТВ7) 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]] (РТВ7-Th). В качестве наполнителя выбраны полупроводниковые НЧ на основе PbS. Предполагается, что их поверхность модифицирована лигандами.

Из стоящих на повестке дня задач по улучшению свойств полимерного фотоактивного слоя, была выбрана проблема о разработке способов получения хорошо организованных транспортных путей для зарядов в смесях НЧ/СП. В диссертационной работе удалось сформулировать две концепции, как это можно сделать с использованием процессов самосборки.

Первая концепция предполагает, что для решения поставленной задачи можно использовать хорошо известное свойство АВ-диблок-сополимеров (ДС), заключающееся в том, что в зависимости от химического строения А и В блоков и соотношения их длин в ходе микрофазного разделения, в объеме материала происходит формирование термодинамически устойчивых доменов с кубической симметрией типа: примитивной (Р), двойной алмазной (DD) и гироида (G), имеющих трехмерную периодичность в пространстве [176]. Следовательно, ФВ ячейка, в которой в силу микрофазного разделения образуются такие структуры, будет обладать хорошо организованной проникающей сетью проводящих путей, что должно положительно сказываться на эффективности ФВ устройств. Дополнительно предполагается,

что полупроводниковый наполнитель должен иметь хорошую совместимость только с одним блоком сополимера.

Вторая идея базируется на предположении, что путем выбора лигандов, покрывающих наночастицы (изменяющих взаимодействие полимер/НЧ) и их весовой доли (управляющей размером доменов НЧ), можно добиться равномерного распределения НЧ в объеме фотоактивного слоя без формирования изолированных доменов.

Обе эти идеи легли в основу двух моделей, каждая из которых была реализована в рамках метода диссипативной динамики частиц.

5.2. Модель I. Использование АВ-диблок-сополимеров в качестве полимерной матрицы фотоактивного слоя.

5.2.1. Формулировка модели

Исходя из изложенных выше соображений, была построена теоретическая модель фотоактивного слоя на основе смеси сопряженного линейного АВ-диблок-сополимера и полупроводниковых наночастиц. Компоненты модели схематически показаны на Рис. 29.

Моделирование фазового поведения смеси СП/НЧ было выполнено с использованием техники мезомасштабного моделирования, на основе метода диссипативной динамики частиц, который был успешно использован для изучения других молекулярных систем [177], что также было продемонстрировано в двух предыдущих главах.

В ДДЧ, как уже было описано ранее, реальная система отображается на упрощенное крупнозернистое представление, заменяющее химическую структуру всех веществ набором сферических ДДЧ частиц диаметром σ и массой m .

Среднее значение диаметров полупроводниковых НЧ примерно равняется одному сегменту Куна в случае поли(3-гексилтиофен-2,5-диил) (РЗНТ). Это значение может быть выбрано в качестве единицы длины σ . Таким

образом предполагается, что одна ДДЧ частица модели соответствует либо одиночной НЧ наполнителя, либо фрагменту цепи СП из восьми мономерных звеньев РЗНТ (рис. 29).

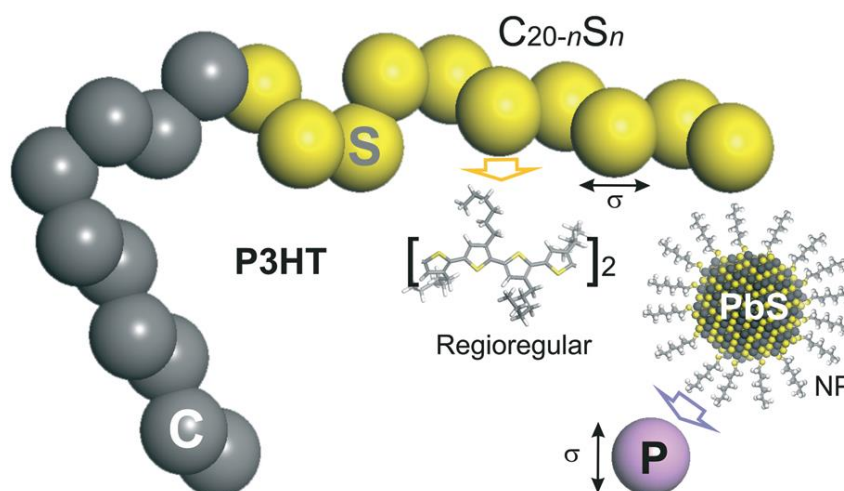


Рис. 29. Крупнозернистое представление компонентов модели смеси СП/НЧ на основе АВ-диблок-сополимера и функционализированных лигандами полупроводниковых наночастиц. Предполагается, что РЗНТ может выступать в качестве основы блока *S*, а НЧ на основе PbS могут служить прототипом неорганических НЧ, покрытых олеиновой кислотой (прототип лигандов).

Крупнозернистая модель смеси СП/НЧ включает в себя ДДЧ частицы трех типов – *C*, *S* и *P*, которые соответствуют блокам сополимера и полупроводниковых НЧ соответственно. Выбранные обозначения компонентов модели (*C*, *S* и *P*) продиктованы удобством визуализации. Предполагается, что в описываемой модели, один из блоков сополимера, а именно цепочка (образованная ДДЧ частицами типа *C*) хорошо совместима с НЧ (ДДЧ частицы типа *P*), а цепочка (образованная ДДЧ частицами *S*) наоборот, несовместима с НЧ. Сополимерные цепи имеют состав, выражаемый формулой $C_{N-n}S_n$, где N - длина цепи СП, n – длина блока *S*, а $(N - n)$ – длина блока *C*. Для определения взаимодействий в моделируемой системе, в качестве реального прототипа были выбраны мономеры РЗНТ в качестве реального прототипа частиц типа *S*. Предполагается, что химическая природа частиц типа *C* определяет несовместимость блоков сополимера, которая в модели была фиксирована. Предполагается, что изменением

параметра n , можно управлять структурой фотоактивного слоя, в котором НЧ и блоки сополимера образуют области с кубической симметрией. Поскольку структура материала может зависеть от концентрации НЧ, в качестве второго параметра модели было выбрано отношение весовых долей $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}}$ полимера и НЧ соответственно.

Обычно, при жидкофазном формировании фотоактивного слоя, НЧ покрывают лигандами, чтобы облегчить их растворимость. Следовательно, выбор типа лиганда сильно влияет на взаимодействие НЧ с полимерной матрицей. Для оценки параметров взаимодействия ДДЧ частиц в модели были использованы следующие лиганды: олеиновая кислота, гексан-1-тиол, 2-этилгексан-1-тиол, 6-фенилгексан-1-тиол и др. [165,178]. С использованием метода Аскадского [179] для этих лигандов, был получен следующий диапазон значений параметров растворимости: $15.8 - 18.2 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$. Значение параметра растворимости $17.3 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$, рассчитанное для РЗНТ, хорошо попадает в этот диапазон. Это означает, что на практике действительно можно подобрать лиганды, обеспечивающие совместимость НЧ с РЗНТ. Отталкиваясь от этого результата, были использованы следующие значения параметров Флори-Хаггинса: $\chi_{C,P} = 0$ для ДДЧ частиц типов C и P (хорошо смешиваемые подсистемы); и $\chi_{C,P} = \chi_{S,P} = 1$ для других пар компонент модели, для задания сильной несовместимости между блоками цепи СП и между S -блоками и НЧ.

5.2.2. Результаты моделирования

В выполненных расчетах длина цепи сополимера была зафиксирована значением $N = 20$, а величина параметра n изменялась в диапазоне от 3 до 10. Для соотношения массовых долей сополимера и НЧ ($\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}}$), были выбраны следующие значения: 1:0, 1:10, 1:25 и 1:30. Начальные конфигурации смеси СП/НЧ генерировались случайным образом в кубической ячейке со значениями длин ребер $L = 24\sigma$ и 30σ , для проверки зависимости типов возникающих состояний от объема моделируемой системы (т.е. эффекта

конечного размера). Плотность частиц в моделируемой системе составляла $\rho\sigma^3 = 3$. Величина шага интегрирования уравнений движения была выбрана равной $\Delta t = 0.05\tau$. Общее время уравнивания каждой системы составляло 10^6 ДДЧ шагов, что достаточно для возникновения и стабилизации объемно-упорядоченных фаз; следующие 2×10^6 ДДЧ шагов использовались для расчета характеристик полученных образцов. Чтобы избежать влияния начальной конфигурации, было выполнено три серии независимых расчетов для каждого набора выбранных параметров. Для контроля микрофазного расслоения рассчитаны параметры порядка Λ (12).

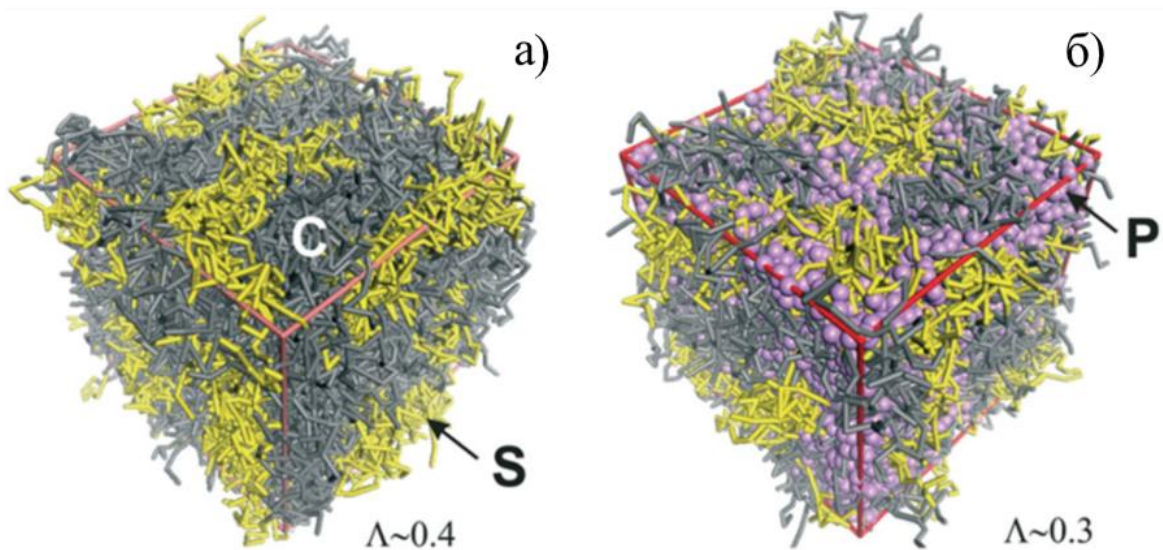


Рис. 30. Изображения конечных состояний смеси СП/НЧ после 10^6 ДДЧ шагов, полученных при следующих параметрах: а) $L = 24\sigma$, $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:0$ ($C_{13}S_7$); б) $L = 24\sigma$, $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:30$ $C_{12}S_8$. Размеры частиц на этом рисунке не масштабируются. Расцветка частиц соответствует Рис. 29.

Для $4 < n < 10$, когда $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:0$ и $1:1$ и для $5 < n < 10$, когда $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:25$ и $1:30$, в ячейке происходит достаточно быстрое микрофазное разделение блоков полимерной цепи. Такое поведение может быть объяснено большим значением $N\chi_{C,S} = 20$, что соответствует режиму сильной сегрегации блоков C и S . НЧ формируют кластеры внутри доменов, образованных блоками из C -частиц, что можно наблюдать на Рис. 30, где показаны два примера возникающих структур. Меньшее значение параметра порядка в случае второй системы обусловлено наличием в ней внедренных НЧ (ДДЧ частицы типа P).

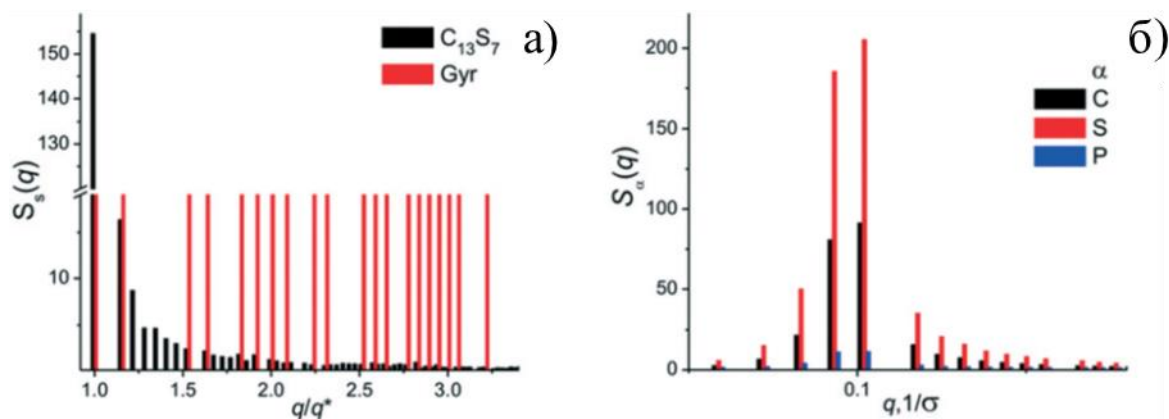


Рис. 31. Зависимость усредненного $S_S(q)$ от q / q^* , где q^* - положение первого, наиболее интенсивного максимума для системы $C_{13}S_7$ с $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:0$ (см. мгновенный снимок на Рис. 30) а) Вертикальные линии показаны для $q = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}/L$, где h, k и l - индексы Миллера. Результат ДДЧ расчетов (показаны черными линиями) сравниваются с гармониками фазы гироида (красные линии одинаковой высоты). б) Парциальный структурный фактор $S_\alpha(q)$ для компонент C, S и P в системе $C_{12}S_8$ при $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:30$ (см. мгновенный снимок на Рис. 30б).

Для точной идентификации возникающих морфологий были рассчитаны парциальные структурные факторы (13). Они сравнивались с характерными рефлексами гироида (G) (Рис. 31а), объемно-центрированной кубической упаковкой (ВСС), гексагонально упакованными цилиндрами (HEX) и ламелярными структурами (LAM) [180], по аналогии с работой [177]. Такое сравнение демонстрирует, что при моделировании системы, показанной на Рис. 30а, ДДЧ частицы организованы в виде двойного гироида. Из Рис. 31б видно, что рефлексы для трех компонент (C, S и P) имеют аналогичное поведение, а это указывает на одинаковый тип упорядочения во всех трех компонентах.

На основе полученных результатов была рассчитана диаграмма состояний, представленная на Рис. 32. Она построена в координатах n и $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}}$. На этом рисунке также показаны мгновенные снимки распределения ДДЧ частиц S -типа, несовместимых с НЧ и частиц P -типа (моделирующих НЧ). В случае $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:0$ типы возникающих наноструктур и их расположение на фазовой диаграмме соответствует фазовой диаграмме диблок-сополимеров.

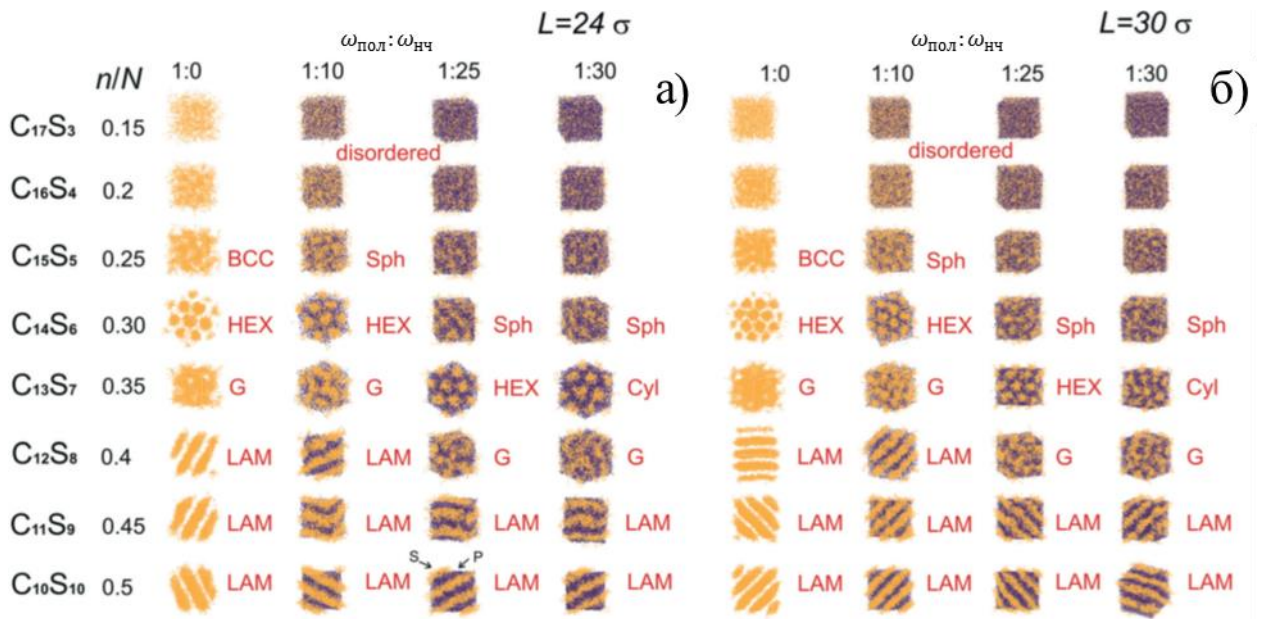


Рис. 32. Диаграмма состояния смеси сопряженного диблок-сополимера $C_{20-n}S_n$ с НЧ в ячейке моделирования размером $L = 24\sigma$ (а) и $L = 30\sigma$ (б). На рисунке показано пространственное распределение блоков S -типа (желтый цвет); НЧ (P) представлены в виде фиолетовых сфер между областями из блоков S -типа; частицы S -типа не показаны. Аббревиатуры соответствуют следующим типам упаковок: объемно-центрированной кубической (BCC), гексагонально упакованным цилиндрам (HEX), гироидной (G), ламелярной (LAM), неупорядоченным цилиндрам (Cyl) и случайно распределенным сферическим доменам (Sph). В случае упорядоченных состояний $\Lambda > 0,17$.

Рис. 32 свидетельствует, что для рассматриваемого диапазона параметров нет явной зависимости типа конечных структур от размера ячейки моделирования. Как видно из рисунка, при $n = 7$ и $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:0$, блоки C и S образуют взаимопроникающие сетчатые домены с морфологией двойного гироида. С увеличением доли НЧ в системе до $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:25$ и $1:30$, положение гироидной фазы сдвигается в сторону большего значения n . Этот сдвиг можно объяснить эффективным увеличением длины S -блока в результате внедрения НЧ в домен, образованный ДДЧ частицами типа C .

Как уже отмечалось выше, наличие 3D перколяции для донорных и акцепторных доменов является наиболее благоприятным фактором для получения полимерного фотоактивного слоя с хорошей проводимостью носителей заряда. В представленной модели такие структуры возникают в случае цепей $C_{12}S_8$, и отношения $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:25, 1:30$, когда реализуется

объединение кластеров наночастиц в единую структуру. В этом случае S -блоки и отдельно наночастицы вместе с C -блоками образуют непрерывные домены, которые вместе образуют морфологию двойного гироида. Это подтверждается расчетом структурного фактора $S_\alpha(q)$, см. Рис. 31б, который демонстрирует, что все компоненты (C , S и P) имеют похожие рефлексы. При этом НЧ образуют один большой кластер, что подтверждается результатами кластерного анализа с использованием алгоритма из работы [205]. На Рис. 33а представлены мгновенные снимки ячеек моделирования для нескольких систем, на которых видны ДДЧ частицы типа S (во всех случаях, образуют структуру типа гироид), а также распределение компонент $S + P$ и $S + P + C$. На Рис. 33б показаны распределения кластеров НЧ, по их размерам. Для каждого размера кластеров определялось значение их объемной доли в системе. Видно, что перколирующие кластеры из НЧ образуются при больших весовых долях НЧ. По результатам кластерного анализа также можно сделать вывод, что домены, образованные ДДЧ частицами типа S и $C + P$, имеют биконтинуальную морфологию типа двойного гироида, когда $n = 8$ и $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1: 25$ и $1: 30$.

Дополнительно была проверена стабильность гироидных наструктур при введении в модель “небольшой” несовместимости наночастиц с полимером. Для этого варьировались параметры Флори – Хаггинса $\chi_{C,P}$, и $\chi_{S,P}$, следующим образом: $\chi_{C,P} = \gamma$, $\chi_{S,P} = 1 + \gamma$, $\chi_{C,S} = 1$, при этом параметр γ изменялся от 0.5 до 1.5.

На Рис. 34 показано, как структура гироидов для каждого из доменов образованных ДДЧ частицами типа C , S и P менялись, при варьировании параметра γ от 0 до 2. Случай $\gamma = 0$ соответствует результатам, описанным выше (см. Рис. 32). Из рисунка видно, что при увеличении γ , НЧ начинают формировать непрерывный кластер. Эти результаты демонстрируют, что значения параметров растворимости лигандов не обязательно должны быть близкими к значениям для одного из двух блоков сополимера.

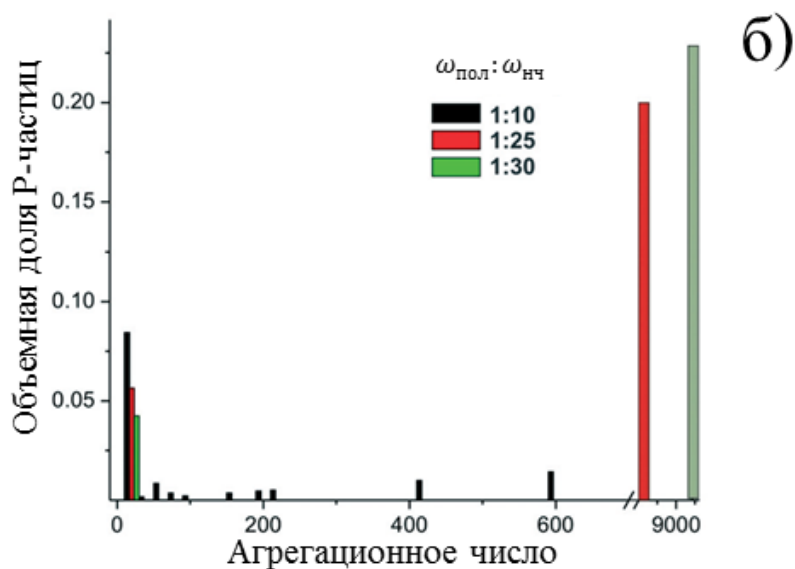
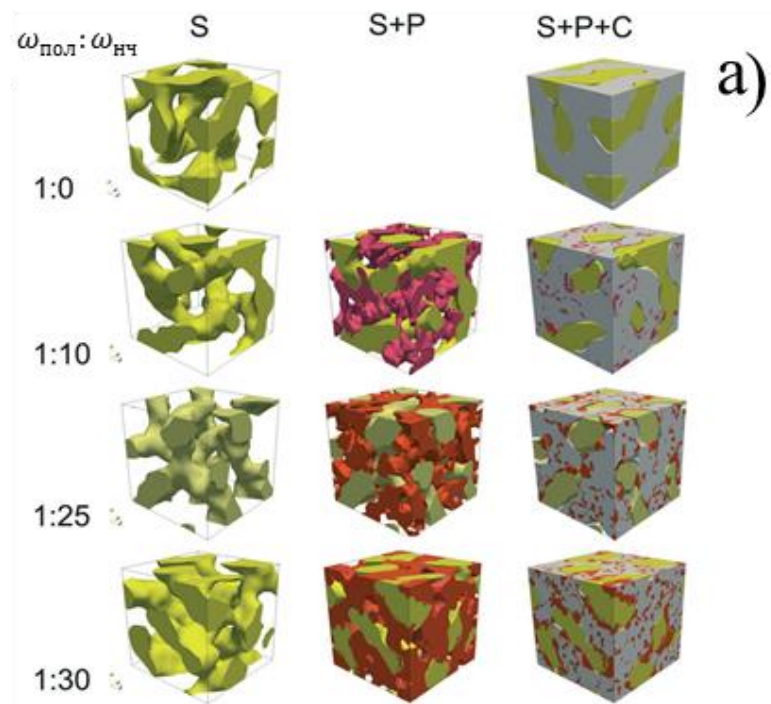


Рис. 33. а) Внутреннее строение систем с морфологией гироидного типа. б) Объемная доля P -частиц в кластерах в зависимости от агрегационного числа для трех систем, имеющих структуру гироида: $C_{13}S_7$ ($\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{нч}} = 1:10$) и $C_{12}S_8$ ($\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{нч}} 1:25$ и $1:30$).

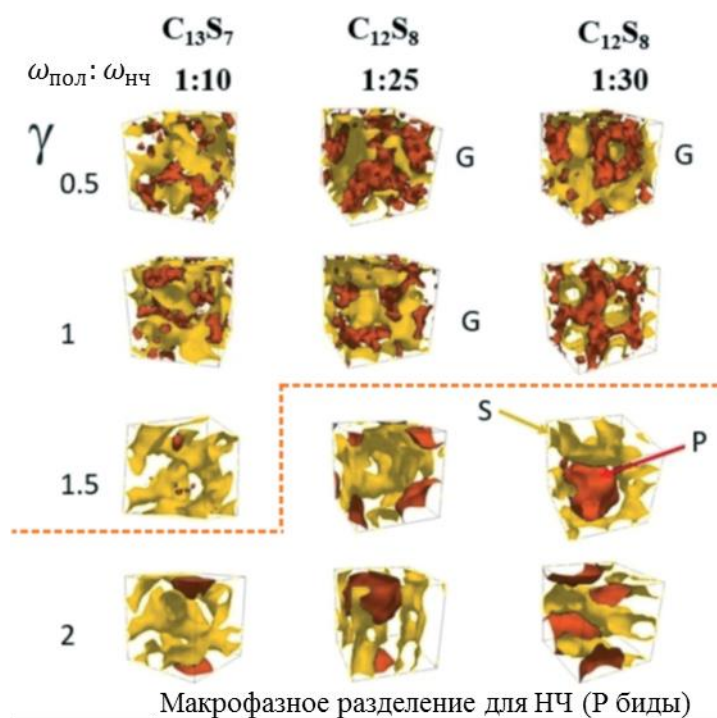


Рис. 34. Примеры изменений морфологии смесей сопряженных диблок-сополимеров $C_{20-n}S_n$ ($n = 7, 8$) с НЧ при изменении параметра γ . Представлены конечные состояния для трех систем со структурой гироида: $C_{13}S_7$ ($\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{нч}} = 1:10$) и $C_{12}S_8$ ($\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{нч}} = 1:25$ и $1:30$). Размер ячейки моделирования $L = 24\sigma$. На рисунке показано пространственное распределение ДДЧ частиц типа S (желтый цвет) и P (красный), при этом частицы типа C не отображаются. Аббревиатура G соответствует параметрам, когда все домены (из ДДЧ частиц типа C, S и P) образуют просачивающиеся структуры гироидного типа.

Таким образом, разработанная модель предсказывает возможность получения фотоактивного слоя с биконтинуальной сетчатой структурой в объеме фотоактивного слоя.

5.3. Модель II. Управление распределением наночастиц в объеме фотоактивного слоя посредством выбора лигандов.

5.3.1. Формулировка модели

Для построения второй модели гибридного материала на основе смеси СП/НЧ в качестве прототипов полимерной матрицы были выбраны следующие полимеры: поли (3-гекситиофен) (РЗНТ) [181,182,183,184], поли [тиено[3,4-b] тиофен/бензодитиофен] (РТВ7) [185] 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]] (РТВ7-Th) [186,187] как

типичные примеры различных π -сопряженных полимеров с линейной структурой, см. Рис. 35.

Выбор перечисленных СП определялся следующими соображениями. РЗНТ – наиболее изученный широкозонный СП в органической оптоэлектронике, включая его применение для создания фотоактивных слоев с хорошим КПД при комнатном освещении. РТВ7-Th – один из наиболее изученных узкозонных СП, предложенный проф. С.-А. Ченом и его командой [186], с помощью которого впервые достигли эффективности преобразования солнечной энергии в органических фотовольтаических ячейках более 10% [187]. Что касается РТВ7, это первый СП с малой шириной запрещенной зоны, который демонстрирует большое значение КПД, при этом его акцепторная часть идентична РТВ7-Th.

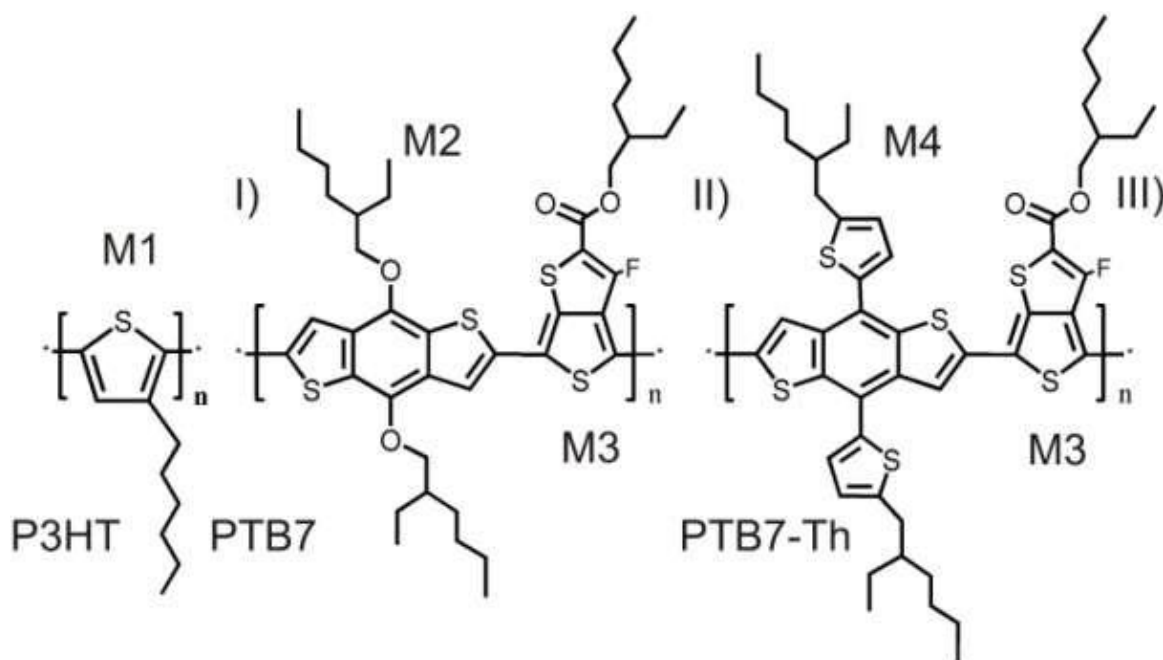


Рис. 35. Химические структуры повторяющихся сегментов средне- и узкозонных π -сопряженных полимеров: I) РЗНТ, II) РТВ7 и III) РТВ7-Th. Условное разделение на сомономеры М1-М4 сделано для удобства обозначения.

Чтобы отобразить химическую структуру выбранных СП на мезоскопическое представление, мономерные звенья этих полимеров были разделены на гетероциклические сомономеры, обозначенные как М1-М4 (Рис. 36.). Это разделение сделано для облегчения понимания свойств этих

полимеров, что необходимо для параметризации и проверки модели. Привитые алкильные боковые цепи обеспечивают растворимость в органических растворителях и смешиваемость с лиганд-модифицированными наночастицами. В Табл. 5 представлены различные характеристики выделенных сомономеров М1-М4.

Таблица 5. Параметры СП и сомономеров в их составе.

	М1(РЗНТ)	М2	М3	М4	М2М3(РТВ7)	М4М3(РТВ7-Тb)
Молярный вес M_n , г/моль	166	445	312	577	757	889
Единица повторяющейся длины l , Å	4.2	9.1	4.2	9.1	13.3	13.3
Молярный объем V_n , см ³ /моль	154	422	241	523	632	733
Плотность ρ , г/см ³	1.1	1.1	1.3	1.2	1.2	1.21
C_∞	3.5	3.9	3.5	4.5	3.7	4.1
Параметр растворимости δ_C , (Дж/см ³) ^{1/2}						
Аскадский	17.3	16.9	19.9	17.6	18.1	18.4
Ван Кревелен	18.5	18.7	19.4	19.3	19.1	19.4
Федерс	19.9	19.9	21.5	20.7	20.6	21.0
МД	17.9±0.2				16.2±0.5	15.1±0.9

Один из возможных способов отображения реальной полимерной цепи из n мономеров линейного размера l в крупнозернистое представление в виде цепочки из N ДДЧ частиц, диаметра σ , основывается на рассмотрении этих цепей как цепей с гауссовой статистикой (которая соответствовала бы конформации СП в расплаве или в θ -точке). Это позволяет выбрать в качестве модельной цепи свободно сочлененную цепь (см. Рис. 3б).

Подчеркнем, что каждой частице модельной цепи соответствует несколько сомономеров реальной макромолекулы. Поэтому в нашей модели мы имеем дело с “гомополимерами”, состоящими из идентичных субъединиц. Для построения модели такой цепи необходимо выбрать в качестве

крупнозернистой частицы (диаметра σ) статистический сегмент (длины b) исходной цепи. Статистический сегмент определяется химической структурой полимера цепи и может быть рассчитан как [188]

$$b = C_{\infty}l, C_{\infty} = \langle R^2 \rangle / nl^2, \quad (19)$$

где C_{∞} – характеристическое отношение реальной полимерной цепи (этот параметр используется как мера жесткости полимерной цепи), $\langle R^2 \rangle$ – усредненный квадрат межконцевого расстояния, а n – количество мономерных звеньев в реальной цепи. Количество ДДЧ частиц в крупнозернистой модели цепи определяется как

$$N = \frac{n}{C_{\infty}}, \quad (20)$$

Непосредственно значение C_{∞} можно оценить с помощью полуэмпирического метода Бицерано [189].

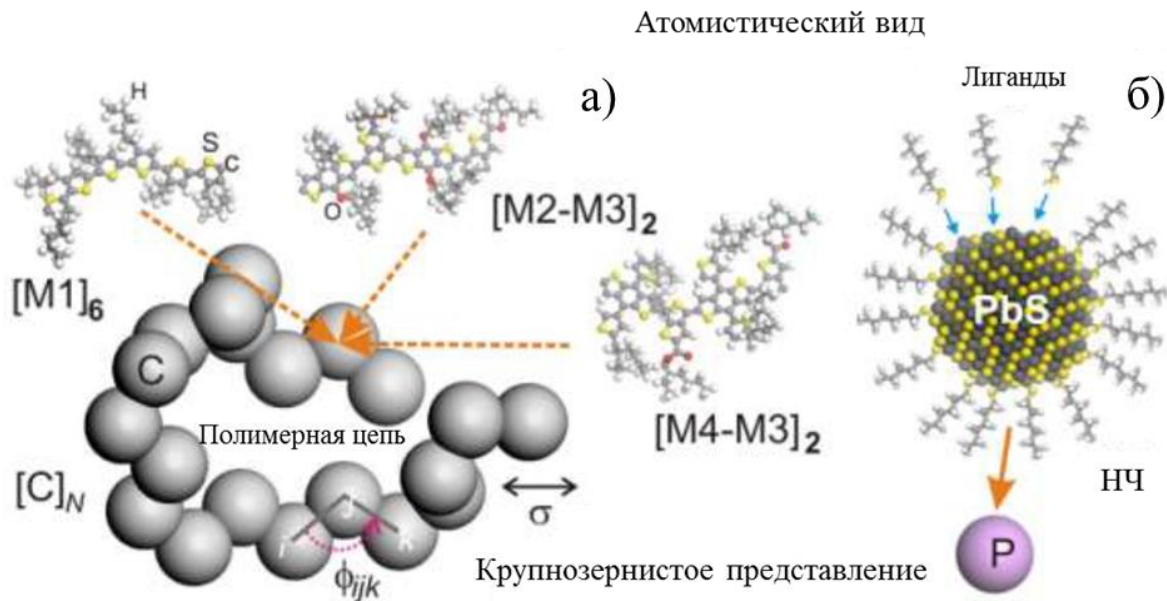


Рис. 36. Крупнозернистые модели трех различных цепей СП из N ДДЧ частиц (а) и НЧ, модифицированных лигандами (б). Одна ДДЧ частица модели сопоставляется одной полупроводниковой НЧ PbS, двум повторяющимся сегментам РТВ7 или РТВ7-Th или шести мономерным звеньям РЗНТ, ϕ_{ijk} – угол между связями ДДЧ частиц.

Жесткость цепей СП, показанных на Рис. 36, в основном определяется пространственным углом между ароматическими кольцами сомономеров М1-

M1, M2-M3 и M3-M4, при этом вращение вокруг соответствующих межмономерных связей в цепи СП ограничено.

В диссертации были выполнены оценки C_∞ для гомополимерных цепей на основе сомономеров $[M1]_n$ (РЗНТ), $[M2]_n$, $[M3]_n$, $[M4]_n$ и для РТВ7 (представленных как $[M2M3]_n$) и РТВ7-Тн ($[M4M3]_n$). Полученные значения C_∞ лежат в интервале от 3.5 (РЗНТ) до 4.5 ($[M4]_n$).

Как видно из Табл. 5, характеристические отношения РТВ7 и РТВ7-Тн практически равны среднему значению C_∞ , принятому для соответствующих пар цепочек, ($[M2]_n$, $[M3]_n$) и ($[M3]_n$, $[M4]_n$), соответственно. Основываясь на этих результатах (см. Табл. 5) и используя формулу (19), мы можем получить следующую оценку длины статистического сегмента полимерных цепей на основе сомономеров M1-M4: $14.7 \text{ \AA} \leq b \leq 40.95 \text{ \AA}$. Значение $b=14.7 \text{ \AA}$ соответствует случаю РЗНТ. Хорошо известно, что РЗНТ – это полугибкий полимер. Экспериментальные оценки его персистентной длины лежат в пределах от 24 \AA до 33 \AA [190,191], что дает длину статистического сегмента b в интервале $48\text{--}66 \text{ \AA}$. Для РТВ7 и РТВ7-Тн персистентная длина экспериментально не определялась, но для РТВ7 теоретические оценки [192,193] предсказывают достаточно большие значения для персистентной длины, около $60\text{--}100 \text{ нм}$, за счет перекрытия электронных облаков π -орбиталей. Здесь следует сделать два замечания. Как показывает сравнение выполненных оценок с экспериментом, использование полуэмпирического метода и предположения о Гауссовой статистике полимерной цепи, сильно занижают значение длины статистического сегмента b . Однако, это не умаляет возможности использования полуэмпирических методов для быстрого прогнозирования свойств СП полимеров (например, параметров растворимости) для изучения структурных свойств, когда особенности электронной структуры не вносят решающего вклада. И последнее, но не менее важное замечание: для правильного описания формирования каких-либо структурно-ориентированных и/или трансляционных упорядочений

требуется корректный учет жесткости модельных цепей [194]. Таким образом, в данную модель необходимо явно вводить учет жесткости полимерной цепи СП. Это можно сделать посредством выбора константы жесткости C деформации угла между связями ДДЧ частиц (9).

В качестве прототипа наночастиц в представленной модели также используются НЧ PbS диаметром ~ 2.8 нм (обеспечивающих высокую эффективность преобразования энергии фотонов в электрическую). Предполагается, что атомы свинца на поверхности могут связываться с лигандами, содержащими концевые группы $-SH$ или $-COOH$ [195,196], см. рисунок 37.

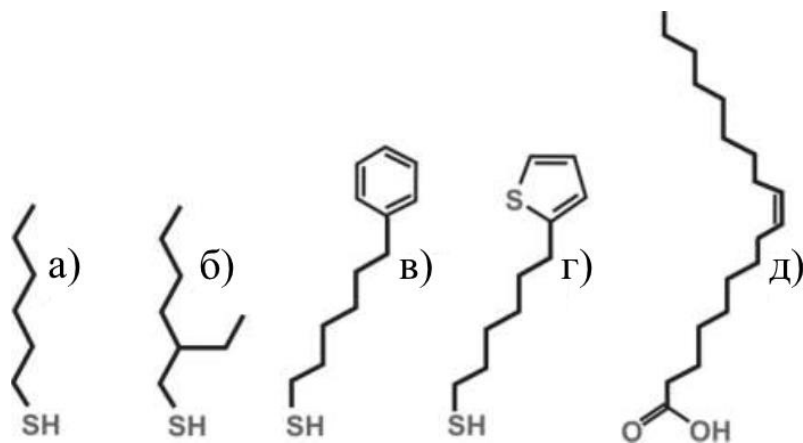


Рис. 37. Лиганды: а) гексан-1-тиол (НТ), б) 2-этилгексан-1-тиол (ЕНТ), в) 6-фенилгексан-1-тиол (РНТ), г) 6- (тиофен-2-ил) гексан-1-тиол (ТНТ), д) олеиновая кислота.

Отметим, что величина диаметра НЧ лишь немного меньше чем сегмент Куна $b \sim 5$ нм РЗНТ, что примерно равно шести линейным размерам мономерной единицы РЗНТ (единица повторяющейся длины l в Табл. 5), а также удвоенной длины l для РТВ7 и РТВ7-Th. Исходя из этих соображений, единица длины масштаба модели σ была выбрана равной 26.6 \AA . Таким образом, одна ДДЧ частица моделируемой системы примерно равна одной реальной НЧ, шести мономерам РЗНТ и двум мономерам РТВ7 или РТВ7-Th. Поскольку персистентная длина РЗНТ довольно велика по сравнению с размером полупроводниковой НЧ (что также ожидаемо для персистентной длины РТВ7 и РТВ7-Th), в ДДЧ модели введена внутримолекулярная

жесткость цепей СП с помощью дополнительной силы F_{ij}^A , описывающей деформацию валентного угла между последовательными частицами цепей СП (9).

Выбранная стратегия крупнозернистого представления схематически показана на Рис. 36. Модель гибридного материала фотовольтаических ячеек включает два компонента с присвоенными названиями C и P (см. Рис. 36). В качестве модели СП используется цепочка $[C]_N$ из N ДДЧ частиц типа C . Вторая компонента модели, ДДЧ частицы типа P , соответствует полупроводниковым наночастицам. Зная C_∞ и массу сомономеров, соответствующих одной частице, легко оценить количество последних N в крупнозернистой модели цепочки. Учитывая, что СП-цепи обычно имеют длину из 12–104 мономерных звеньев [197], хорошим приближением является выбор $N = 20$. Например, в случае РЗНТ, такая крупнозернистая цепь соответствует реальной цепи с молекулярной массой ~ 20000 а.е.м., а для РТВ7 и РТВ7-Th выбранная длина соответствует цепям с ~ 30000 а.е.м. и ~ 35000 а.е.м. соответственно.

5.3.2. Параметризация модели

Чтобы завершить разработку модели, необходимо оценить значения параметров Флори-Хаггинса $\chi_{i,j}$, необходимых для параметризации амплитуды максимального отталкивания $a_{i,j}$ между ДДЧ частицами (5). Как и в предыдущих главах, для оценки χ мы можем использовать известную взаимосвязь между параметрами Флори-Хаггинса и параметрами растворимости Гильдебрандта δ_i [83,84] см. раздел 2.4 формула (10).

Для значения $v_{ref} \sim 1224$ см³/моль использовался средний молярный объем шести мономеров РЗНТ, двух РТВ7 и одного РТВ7-Th (что соответствует выбранному размеру НЧ, см. Табл. 5). Оценка параметров растворимости δ_C , для выбранных сомономеров проводилась с использованием метода Аскадского [179], Ван Крелевена [198] и Федерса [199] (см. Табл. 5). В результате был получен довольно узкий диапазон

значений $\delta_c = 16.9 - 21.5 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$. Это хорошо согласуется с $\delta_{[M_2-M_3]}$ и $\delta_{[M_4-M_3]}$, полученными простым усреднением $\delta_{[M_i-M_j]} = (V_{M_i}\delta_{M_i} + V_{M_j}\delta_{M_j})$ [83], где V_{M_i} и V_{M_j} мольные доли сомономеров M_i и M_j в цепи. Литературные данные для РЗНТ (значения $\delta = 19 - 20 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$) [200-202] и для РТВ7 (значение $\delta = 18.72 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$) [193] хорошо попадают в установленный интервал δ_c . Для оценки параметров растворимости также использовались расчеты, выполненные в рамках метода молекулярной динамики с силовым полем PCFF [203]. Для этих целей были использованы протоколы моделирования, разработанные ранее [204,205]. Как видно из Табл. 5, точность прогнозов с использованием полуэмпирических методов в большинстве случаев хорошо согласуется с результатами, полученными с помощью метода молекулярной динамики.

Хотя в литературе нет общепринятого подхода для определения параметров растворимости наночастиц, в представленной модели эта проблема имеет простое решение. Будем исходить из того, что поверхность НЧ полностью покрыта лигандами. Поэтому выбор типа лигандов фактически определяет взаимодействие НЧ с полимерной матрицей [206-209] и позволяет контролировать смешиваемость НЧ с полимером. Следует подчеркнуть, что протекание обмена лигандами [167-173] в работе не рассматривалось, поскольку данная модель нацелена только на изучение формирования морфологии смеси СП и полупроводниковых НЧ.

На Рис. 37 показаны различные лиганды, используемые для модификации поверхности НЧ. Поскольку функциональная группа лигандов прикреплена к поверхности полупроводниковой НЧ, она не контактирует с полимерной матрицей, и поэтому не влияет на взаимодействие НЧ с полимером. По этой причине, все оценки параметров растворимости лигандов были выполнены без учета вклада их функциональных групп (которые в расчетах были заменены на группу CH_3), что снижает значение $\delta_{Ligands}$. Например, в случае олеиновой кислоты, при расчете δ с учетом группы

$C(O)OH$ имеем $19.1 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$, что больше значений в Табл. 6. Таким образом, имеем пересечение интервала значений $\delta_{Ligands} = 15.5 - 19.7 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$ с интервалом значений для цепей СП $\delta_C = 16.9 - 21.5 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$ (см. Табл. 5). Таким образом, учитывая, что при высокой плотности модификации поверхности НЧ их взаимодействие друг с другом и с полимерной матрицей определяется свойствами привитого к поверхности лиганда, будем полагать, что $\delta_P = \delta_{Ligands}$.

Таблица 6. Параметры растворимости лигандов с функциональными группами, замещенными метильными группами.

Лиганд	Параметр растворимости $\delta_C, \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$ Метод Аскадского	Ван Кревелен	Федерс
НТ	15.5	16.6	17.3
ЕНТ	15.7	16.4	17.1
РНТ	17.3	18.2	18.9
ТНТ	16.8	18.4	19.7
Олеиновая кислота	15.8	16.9	17.4

Выполненные оценки δ_P и δ_C показывают, что если δ_C фиксировано (определяется химической структурой СП), мы можем контролировать смешиваемость НЧ/СП путем выбора типа лигандов (δ_P), потому что $\chi_{PC} \propto (\delta_P - \delta_C)^2 = (\Delta\delta)^2$ см. выражение (10). Таким образом, когда $\chi_{PC} = 0$, НЧ и СП имеют хорошую смешиваемость. При больших значениях χ_{PC} , НЧ будут стремиться уменьшить площадь контакта с матрицей, что должно приводить к макрофазному расслоению компонентов смеси. При малых значениях χ_{PC} , НЧ могут агрегировать на локальных масштабах, с образованием протяженного фрактала – (перколирующего) кластера на больших масштабах по энтропийным причинам [210,207,211,212]. Отталкиваясь от значений параметров растворимости, собранных в Табл. 5 и 6, будем изменять $\Delta\delta$ от 0 до $3.75 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$, что согласно вышеизложенным предположениям, позволит контролировать смешиваемость НЧ с полимерной матрицей.

5.3.3. Результаты моделирования

5.3.3.1. Протокол моделирования и дополнительные параметры

Моделирование было выполнено в кубической ячейке с длиной ребра $L = 24\sigma$, с использованием периодических граничных условий [77]. В предыдущем разделе было показано, что для близкой по своему устройству модели, увеличение размера ячейки моделирования до $L = 30\sigma$ не сказывается на морфологии системы [103], поэтому другие размеры ячеек в данном моделировании не рассматривались. Все начальные состояния генерировались случайным образом. Для интегрирования уравнений движения (1) был использован метод Верле [77] шагом $\Delta t = 0.05\tau$.

Используя значения $\sigma \sim 26.6 \text{ \AA}$ (см. Раздел 5.3.1.) и среднюю массу ДДЧ частицы, получаем следующую оценку для единицы времени в модели, равную $\tau \sim 0.06 \text{ нс}$, что определяет длительность одного шага системы интегрирования уравнений движения.

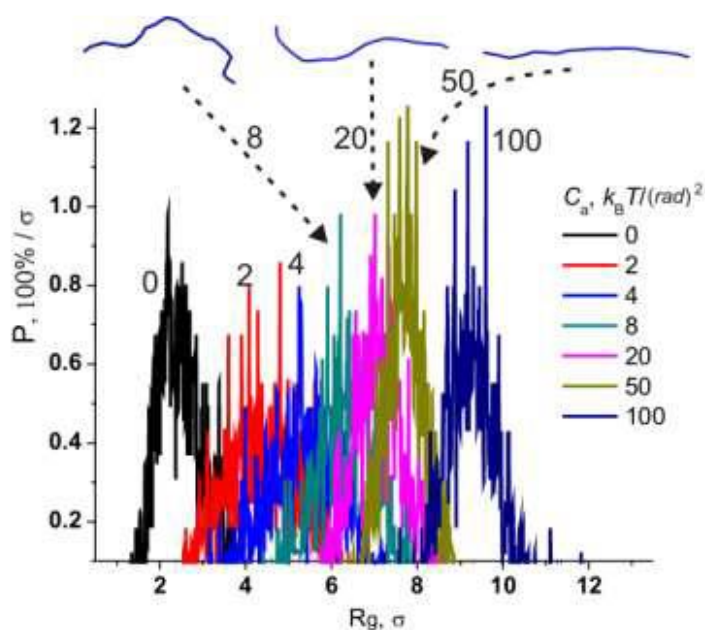


Рис. 38. Распределение плотности вероятности $P(R_g)$, значений радиуса инерции R_g для цепей СП с разной жесткостью (указана в легенде). Типичные формы цепи показаны с использованием проволочной модели для $C_a = 8, 20$ и $50 k_b T / \text{rad}^2$.

Выше обсуждалась необходимость явного учета жесткости полимерной цепи. В разработанной модели она контролируется константой жесткости C_a ,

см., определение силы деформации валентного угла (9). Для выбора C_a была смоделирована система, содержащая 690 цепей [C]₂₀. Константа жесткости изменялась в диапазоне $0 - 100 k_B T / (rad)^2$ (здесь *rad* - радиан) при фиксированном значении равновесного угла $\phi_0 = \pi$. На Рис. 38 представлено распределение плотности вероятности $P(R_g)$ для значений радиуса инерции полимерной цепи R_g , для разных значений C_a . Рассчитанные средние значения R_g лежат в диапазоне от 2.7σ (для $C_a = 0$) до 9σ ($C_a = 100k_B T / (rad)^2$), что соответствует вытянутой конформации цепи. Было установлено, для $C_a = 2k_B T / (rad)^2$ эффективная длина статистического сегмента модельной цепи $b \approx 2.4\sigma$ ($\sim 63.3 \text{ \AA}$), что отвечает РЗНТ [190,191]. В случае $C_a = 8k_B T / (rad)^2$, эффективный статистический сегмент $b \approx 3.2\sigma$ (85.4 \AA), что сопоставимо с предсказаниями для РТВ7 ($\sim 100 \text{ \AA}$) [192,193]. Для дальнейших расчетов было выбрано значение $C_a = 2k_B T / (rad)^2$. Следует отметить, что изменение C_a в диапазоне $1 - 3k_B T / (rad)^2$ практически не влияет на получаемый тип структурного упорядочения моделируемой системы.

5.3.3.2. Условия макро и микрофазного расслоения

На первом этапе моделирования смесей СП/НЧ были проанализированы условия возникновения биконтинуальных структур в подсистемах наночастиц и полимерных цепей. Для этого были проварьированы два главных параметра модели: отношение весовых долей СП/НЧ ($\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}}$) и разность параметров растворимости $\Delta\delta = (\delta_P - \delta_C)$. Отношение $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}}$ изменялось от 1:1 до 1:25, а $\Delta\delta$ от 0 до $3.75 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$. Для каждого набора параметров было проведено три статистически независимых расчета, чтобы исключить влияние начальных состояний.

Следует отметить, что изменение $\Delta\delta = (\delta_P - \delta_C)$ в выражении (10) можно интерпретировать как изменение химической структуры СП, или как изменение химической структуры лигандов. Таким образом, выбор широкого диапазона изменения этого параметра, позволяет изучать, как изменение химической структуры компонент смеси влияет на морфологию

фотоактивного слоя. Поскольку заданная персистентная длина модели полимерной цепи отвечает РЗНТ, будем полагать, что δ_C соответствует значению РЗНТ. Тогда изменение $\Delta\delta$ отвечает выбору лигандов, покрывающих НЧ. Таким образом, плавное увеличение/уменьшение δ_P по отношению к δ_C ухудшает совместимость СП и НЧ.

Для контроля фазового разделения в системе производилось вычисление параметра порядка Λ_α , который показывает степень упорядоченности (неоднородности) пространственного распределения частиц в ячейках моделирования [205,213].

На Рис. 39 показан пример эволюции Λ_P и Λ_C для наночастиц и полимера в трех системах для двух значений разности параметров растворимости $\Delta\delta = 1.5 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$ и $2.25 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$ и для двух отношений массовых долей полимера и наночастиц $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:8$ и $1:20$. Как будет показано ниже, наиболее интересные изменения морфологии модели фотоактивного слоя происходят вблизи именно этих значений.

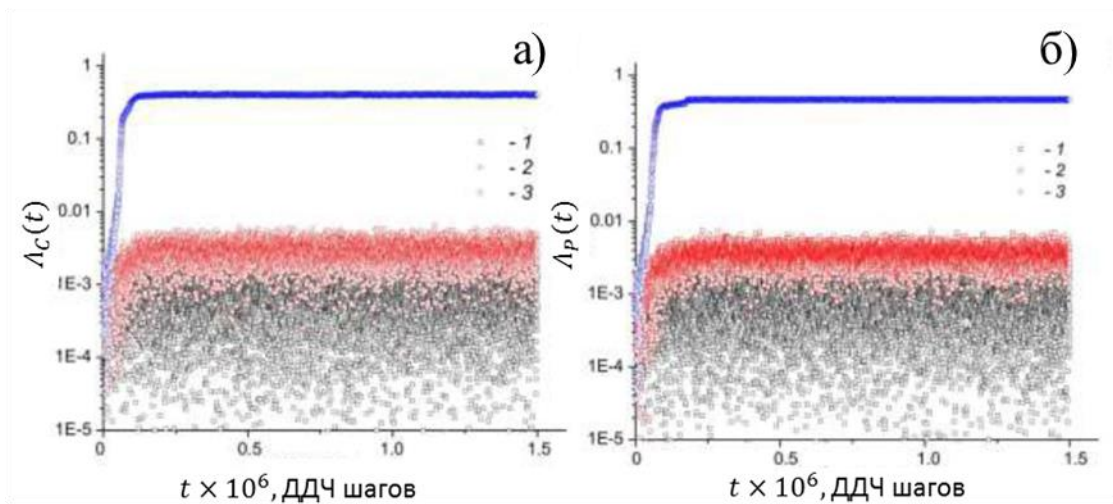


Рис. 39. Поведение параметра порядка для компонент C (а) и P (б) в случае (1) $\Delta\delta = 1.5 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$, $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:8$; (2) $\Delta\delta = 1.5 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$, $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:20$; и (3) $\Delta\delta = 2.25 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$, $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:20$.

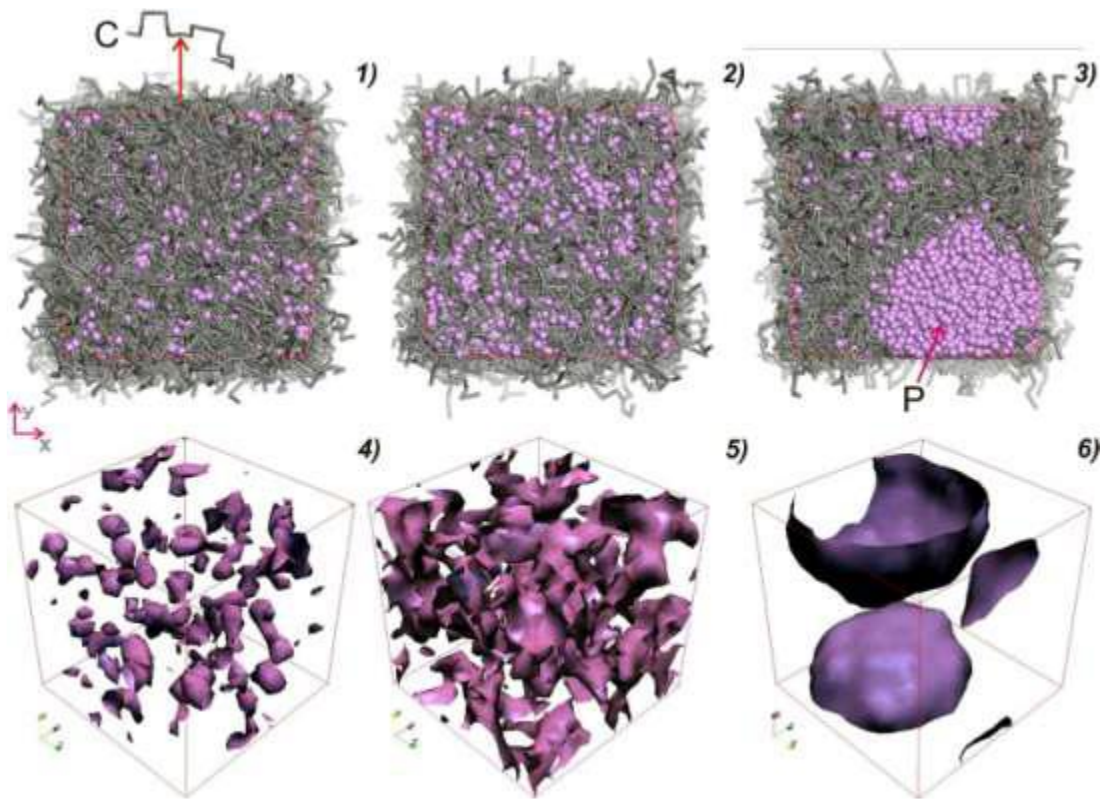


Рис. 40. Примеры мгновенных снимков конечных состояний смеси СП/НЧ для $t = 1.5 \times 10^6 \Delta t$ ДДЧ шагов в случае следующих значений параметров модели: $\Delta\delta = 1.5 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$, $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:8$ (снимок 1 и 4) (параметр порядка $\Lambda_p < 0.001$); $\Delta\delta = 1.5 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$, $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:20$ (2, 5) ($\Lambda_p \sim 0.003$); $\Delta\delta = 2.25 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$, $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:20$ (1, 6) ($\Lambda_p \sim 0.4$). Полимерные цепи (серый цвет) показаны с помощью проволоочной модели; НЧ показаны фиолетовыми шариками (1–3). Мгновенные снимки под номерами 1–3 соответствуют системам, отмеченным такими же номерами, как и на Рис. 39 и далее. Снимки 4–6 показывают поверхности изоплотности для НЧ равной 2. Все мгновенные снимки предполагают существование периодических граничных условий по всем направлениям. Кластер на снимках 3 и 6 представляет собой единый домен (разделенный на несколько частей, соединенных друг с другом через противоположные грани ячейки моделирования). Кластер на снимках 2 и 5 представляет собой единый кластер, связанный через периодические граничные условия (перколирующий кластер).

Быстрый выход Λ_α на насыщающее плато отражает процесс перехода систем в состояние равновесия за время меньше, чем $0.25 \times 10^6 \Delta t$ ДДЧ шагов. Дальнейшее увеличение времени моделирования до $4 \times 10^6 \Delta t$ шагов ДДЧ не меняет возникающих структурных упорядочений в системе. Для выполнения усреднений различных характеристик в качестве продуктивного

участка траектории был выбран интервал времени от $0.5 \times 10^6 \Delta t$ до $1.5 \times 10^6 \Delta t$ ДДЧ шагов.

Малые значения параметра порядка $\sim 10^{-3}$ в случае $\Delta\delta = 1.5$ (Дж/см³)^{1/2} и $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:8$ соответствуют неупорядоченному однородному распределению НЧ в матрице.

Примеры конечных состояний показаны на Рис. 40. Во всех случаях полимерные цепи заполняют объем ячейки между НЧ или образуемыми ими кластерами. Также на этом рисунке схематически, с помощью поверхностей, включающих в себя области заполненных только НЧ, показаны различные типы распределения НЧ в объеме ячейки моделирования. Из этого рисунка видно, что распределение НЧ определяется значениями параметров $\Delta\delta$ и $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}}$.

Рис. 39 и Рис. 40 демонстрируют, что увеличение массовой доли НЧ до $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:20$, при умеренном значении несовместимости НЧ с матрицей $\Delta\delta = 1.5$ (Дж/см³)^{1/2}, увеличивает значение L_p до ~ 0.003 . В случае $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:8$, НЧ формируют небольшие кластеры. При $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:20$ НЧ образуют один непрерывный домен, равномерно заполняющий объем ячейки моделирования (в системе возникает микроупорядочение).

При фиксированном значении $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:20$, увеличение $\Delta\delta$ приводит к формированию одного сферического домена из НЧ. Пример такого домена показан на Рис. 40 (снимки 3 и 6). При этом, параметр порядка демонстрирует резкое увеличение $L \sim 0.4$. Возникающая морфология может быть проинтерпретирована как макрофазное расслоение.

5.3.3.3. Диаграмма состояний

На Рис. 41 показана диаграмма состояний модельной системы фотоактивного слоя в переменных $\Delta\delta$ и $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}}$.

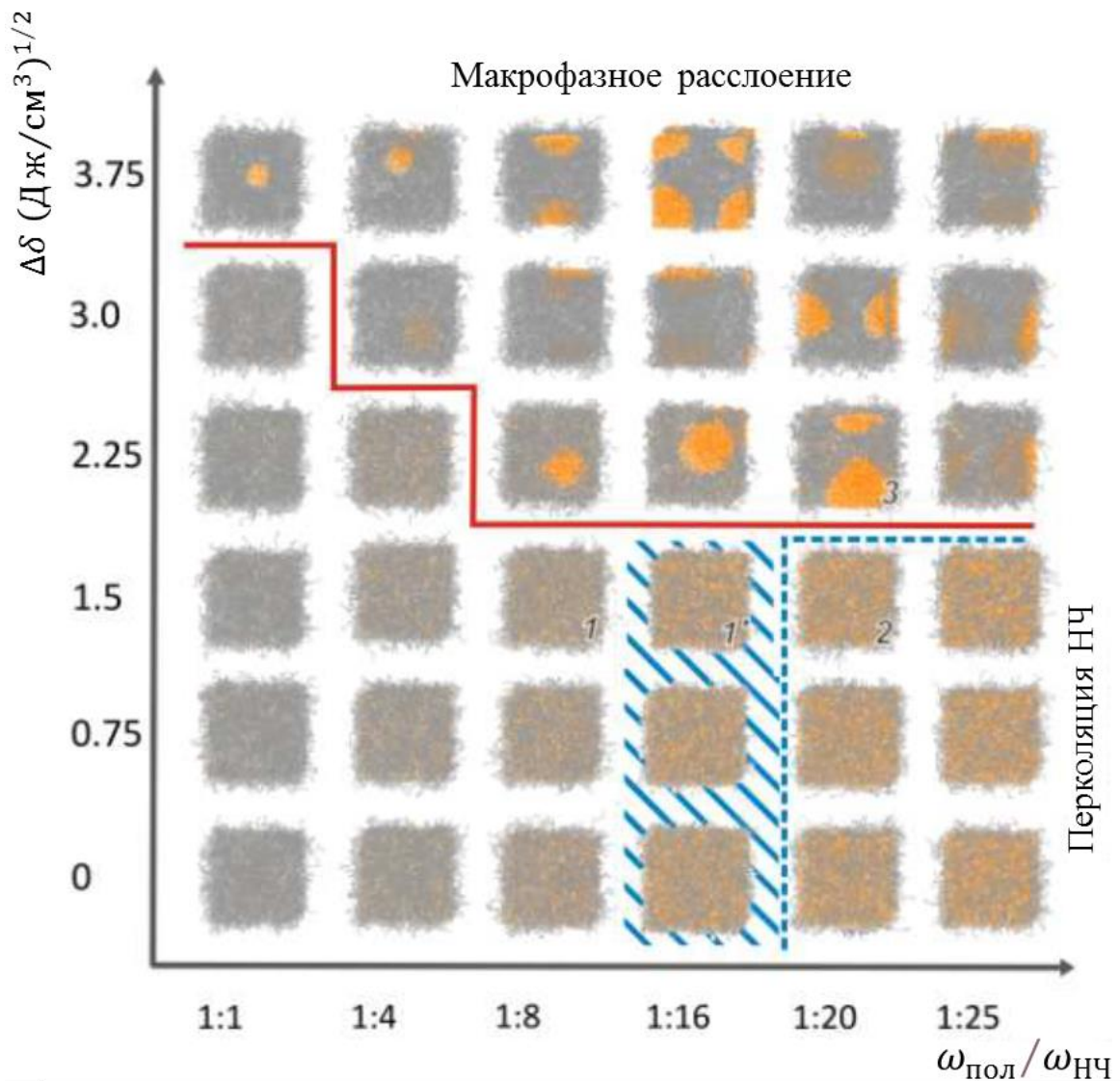


Рис. 41. Диаграмма состояния модели смеси НЧ/СП. Визуализация внутреннего упорядочения показана на мгновенных снимках ячеек моделирования при $t = 1.5 \times 10^6 \Delta t$ ДДЧ шагов. Сплошная линия разделяет системы с однородным распределением НЧ от случаев макрофазного расслоения. Пунктирной линией обозначена область параметров, в которой НЧ образуют связанные перколирующие кластеры, заполняющие весь объем ячейки (НЧ в кластере разделены на расстоянии $\leq 1\sigma$). Цифры 1, 2 и 3 указывают расположение систем с упоминавшихся ранее на Рис. 40 (мгновенные снимки (1, 4), (2, 5) и (3, 6), соответственно). Заштрихованная область соответствует параметрам, при которых НЧ образуют перколяционные кластеры только в некоторых статистически независимых расчетах. Для этого случая (поскольку они имеют особенности переходных систем) была введена дополнительная система маркировки, обозначенная цифрой 1'.

Как видно из рисунка, с увеличением доли НЧ в системе, и ростом несовместимости компонентов происходит макрофазное расслоение. Граница, разделяющая системы с макрофазным расслоением и равномерным распределением компонент, показана как сплошная линия. Пунктирная линия обозначает область параметров, в которой НЧ образуют связанный перколирующий кластер, заполняющий весь объем ячейки моделирования, такой как показан на Рис. 40, (снимки 2 и 5). Эта и другие области, отмеченные на этом рисунке, будут обсуждаться ниже.

5.3.3.4. Структура кластеров из НЧ

Чтобы охарактеризовать внутреннюю структуру смеси, был рассчитан парциальный статический структурный фактор $S_\alpha(q)$ для ДДЧ частиц типа $\alpha = C, P$, см. (13).

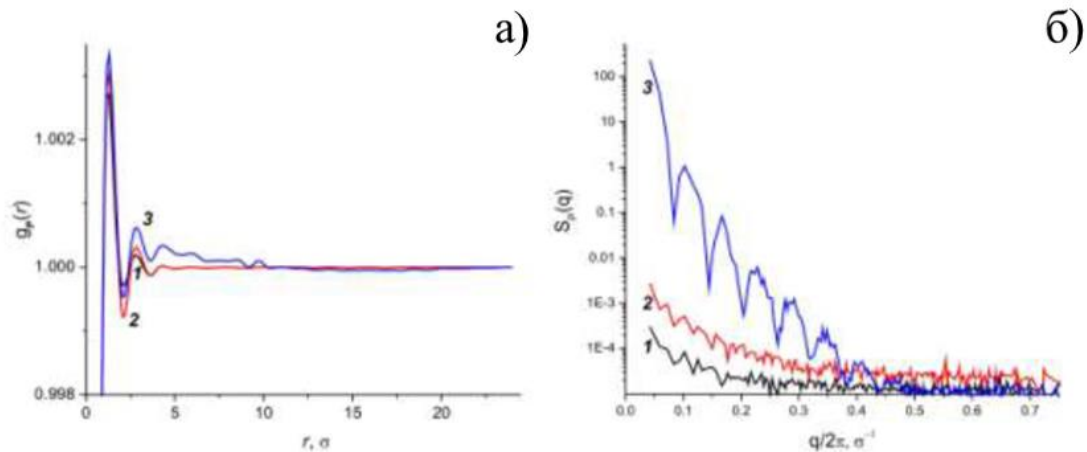


Рис. 42. Примеры парциальных (а) радиальных функций распределения $g_P(r)$ и (б) структурных факторов $S_P(q)$, рассчитанных для НЧ в системах с параметрами: $\Delta\delta = 1.5 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$, $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:8$ (кривая 1); $\Delta\delta = 1.5 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$, $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:20$ (2); $\Delta\delta = 2.25 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$, $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:20$ (3). Эти цифры на кривых соответствуют номерам на диаграмме состояний Рис. 41.

На Рис. 42а. показаны функции радиального распределения $g_P(r)$, рассчитанные для подсистемы НЧ в случае трех репрезентативных систем, обозначенных теми же цифрами, как показано на Рис. 41. Для систем 1 и 2, имеющих одинаковое значение $\Delta\delta = 1.5 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$ и разное весовое соотношение СП/НЧ $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:8$ и $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:20$, $g_P(r)$ имеют

одинаковое положение максимумов и минимумов, при этом высота их амплитуд пропорциональна весовой доли НЧ. Первые два хорошо заметных пика на $g_P(r)$ и более слабый третий пик (позиции которых разделены расстоянием $\sim 1.5\sigma$) указывают на наличие ближнего порядка в распределении НЧ, характерного для жидкости. Следует отметить, что $g_C(r)$ для частиц полимерной матрицы демонстрирует аналогичное поведение. Таким образом, смеси СП/НЧ, при малых $\Delta\delta$ (см. Рис. 41), находятся в аморфном состоянии. Повышение несовместимости НЧ и полимерной матрицы от $\Delta\delta = 1.5$ до $2.25 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$, при сохранении весовой доли НЧ $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:20$, приводит к сильному изменению внутреннего состояния системы, что сопровождается появлением серии пиков $g_P(r)$ в диапазоне от 4.2σ до 12.0σ (см. Рис. 42а, переход от системы 2 к системе 3). Такой профиль функции радиального распределения обусловлен сильной агрегацией НЧ, что подтверждается визуальным контролем внутреннего состояния ячейки моделирования (см. Рис. 40, мгновенные снимки 3 и 6).

На Рис. 42б, показаны структурные факторы $S_P(q)$ для наночастиц, рассчитанных для тех же трех систем, как и на Рис. 42а. Поведение структурного фактора подтверждает выводы о типах возникающих морфологий. В случае систем 1 и 2 с $\Delta\delta = 1.5 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$, $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:8$ и $\Delta\delta = 1.5 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$, $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:20$ соответственно, структурные факторы $S_P(q)$ имеют слабые пики при $q/2\pi \approx 0.1\sigma^{-1}$, $0.13\sigma^{-1}$ и $0.16\sigma^{-1}$ из-за наличия ближнего порядка характерного для жидкостей. Для системы 3 с $\Delta\delta = 2.25 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$ и $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:20$ значение $S_P(q)$ в пределе $q \rightarrow 0$ резко возрастает. Поскольку по определению $\lim_{q \rightarrow 0} S(q) \sim \rho k_T k_B T$ [214], резкий рост $S_\alpha(0)$ указывает на увеличение изотермической сжимаемости, что указывает на агрегацию НЧ (макрофазное расслоение), см. Рис. 40., (снимки 3, 6) и Рис. 41.

5.3.3.5. Условия возникновения биконтинуальных структур

Сделанный выше вывод о природе упорядочения НЧ не дает ответа на вопрос о возможности образования биконтинуальной сетчатой структуры из НЧ и цепей полимерной матрицы.

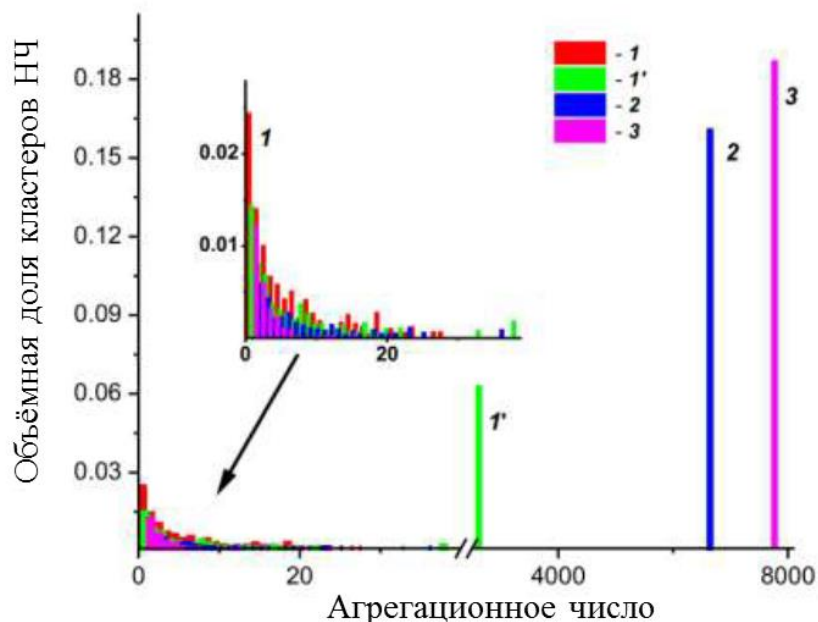


Рис. 43. Объемная доля частиц типа P (НЧ) в кластерах (по отношению к общему количеству частиц в ячейке моделирования) с разным агрегационным числом для систем, отмеченных цифрами 1, 1', 2 и 3, как и на рисунке 41. НЧ считаются принадлежащими к одному кластеру, если расстояние между ними $\leq 1\sigma$.

Чтобы исследовать этот аспект, был выполнен кластерный анализ для ДДЧ частиц типа C (с учетом их связанности в цепи) и P . Для этой цели была использована процедура из работы [96], описанная в разделе 2.5.

Для проведения кластерного анализа использовался радиус обрезки $r_b = 1\sigma$. (см. раздел 2.5). На Рис. 43 показана объемная доля кластеров НЧ в зависимости от агрегационного числа, то есть от числа частиц в кластере. Можно отчетливо наблюдать увеличение объемной доли больших кластеров при увеличении доли НЧ в системе и несовместимости полимерной матрицы с наночастицами. На Рис. 43 видно, что наибольший кластер образуется в системе 3, когда наблюдается макрофазное разделение ($\Delta\delta = 2.25 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$ и

$\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:20$, см. снимок 6 на Рис. 40). Во всех системах также наблюдается образование относительно небольших агрегатов из НЧ. Однако, в случае систем 1 и 2, согласно поведению $g_{\text{НЧ}}(r)$ и $S_{\text{НЧ}}(q)$, распределение НЧ характеризуется возникновением ближнего порядка, характерного для жидкостей. Таким образом НЧ, несмотря на тот факт, что они входят в состав довольно крупных агрегатов, сохраняют равномерное пространственное распределение.

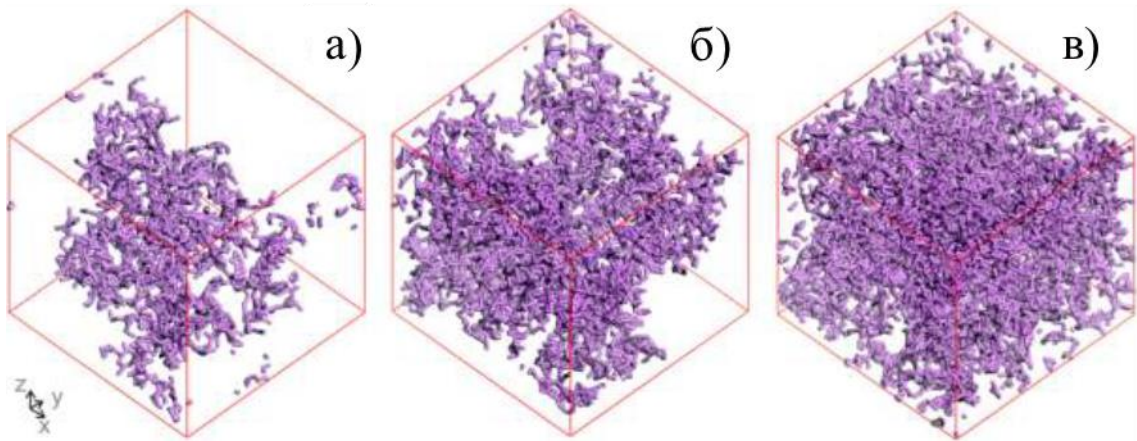


Рис. 44. Снимки наибольших кластеров из НЧ в системах с $\Delta\delta = 1.5$ $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$ и $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:16$ (А), $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:20$ (В), $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:25$ (С). Проволочные модели демонстрируют сетку контактов между наночастицами. НЧ в кластерах разделены на расстояния $\leq 1\sigma$.

На Рис. 44 показаны снимки кластеров НЧ наибольшего размера, которые появляются в объеме ячейки в системах с $\Delta\delta = 1.5$ $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$. Можно заметить, что показанные кластеры равномерно заполняют весь объем ячейки с увеличением ω_p .

Чтобы оценить проводящие свойства моделируемого материала, дополнительно был проведен анализ наличия перколяции в выбранной подсистеме частиц. Для этого использовался модифицированный алгоритм кластерного анализа. В нем были сделаны следующие дополнения. Наличие перколяции проверялось после завершения процедуры поиска и выделения всех кластеров в ячейке моделирования. Далее, среди всех найденных кластеров производился выбор наибольшего агрегата. При проверке наличия перколяции для кластера, образованного из ДДЧ частиц заданного типа,

производился поиск числа путей $N_{\text{путей}}$ (хотя бы одного), двигаясь по которым (от частицы к частице), можно пройти через всю ячейку моделирования в заданном направлении (x, y, z) и вернуться в исходную точку через периодические граничные условия. Такие структуры будем называть “транспортными путями”. Если это условие выполнялось хотя бы для одного из направлений, кластер считался перколирующим, что является оптимальным для транспортировки носителей зарядов. При этом самый большой кластер может включать значительную часть НЧ, см. Рис. 44б и 44в.

При анализе наличия перколяции, главным образом изучался следующий вопрос – могут ли кластеры, образуемые ДДЧ частицами C (с учетом их связанности в полимерную цепь) и P перколировать в объеме ячейки по всем трем координатным направлениям x, y, z ? Две ДДЧ частицы считаются соприкасающимися, если расстояние между ними меньше, чем радиус отсечки r_b (см. раздел 2.5). При проведении анализа радиус отсечки был фиксирован значением $r_b = 1\sigma$.

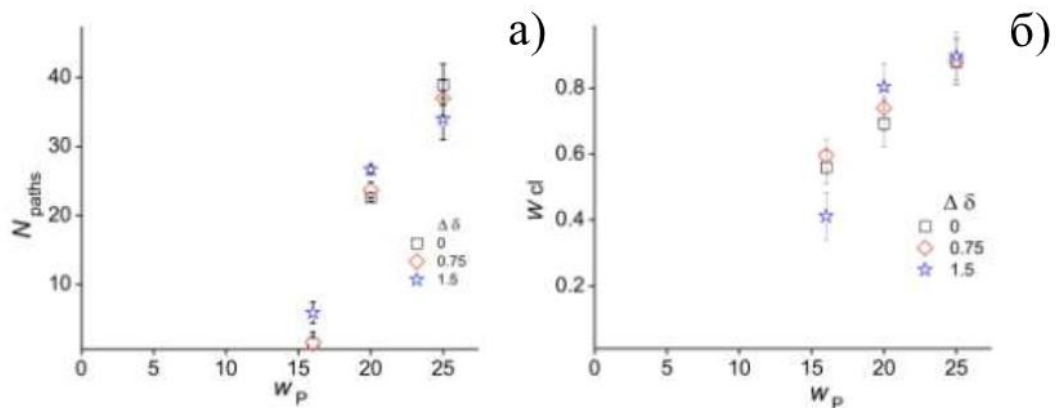


Рис. 45. Характеристики кластеров наибольшего размера, образованных НЧ как функция массовой доли НЧ $\omega_{\text{НЧ}}$. Во всех случаях $\omega_{\text{пол}} = 1$, радиус отсечки $\leq 1\sigma$. а) Среднее количество “проводящих” путей ($N_{\text{путей}}$), которые могут соединять все грани ячейки моделирования, проходящие через секущие плоскости, параллельные граням XY, XZ и YZ , построенные с шагом 1σ . б) Доля ω_{cl} от общего числа НЧ, содержащихся в самом большом кластере, который перколирует по всем направлениям. При увеличении массовой доли НЧ ω_P в системе, такой кластер включает почти все НЧ.

Было установлено, что ДДЧ частицы в составе полимерных цепей образуют перколирующие кластеры во всей рассмотренной области значений параметров. Область, выделенная на диаграмме состояний (см. Рис. 41) пунктирной линией, соответствует конечным состояниям модели фотоактивного слоя в которой ДДЧ частицы полимерных цепей и НЧ одновременно формируют биконтинуальные перколяционные структуры.

Область, заштрихованная на Рис. 41, при $0 \leq \Delta\delta \leq 1.5$ (Дж/см³)^{1/2} и $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} = 1:16$, соответствует случаям, когда НЧ: 1) не формируют 3D перколяционный кластер по хотя бы в одном из статистически независимых образцов, 2) перколяция утрачена хотя бы по одному из координатных направлений.

В заштрихованной области на Рис. 41, возникающие кластеры характеризуются наличием небольшого количества “проводящих путей” ($N_{\text{путей}} = 0 - 5$, см. Рис. 45а), проходящих через плоскости, разрезающие ячейку в направлениях параллельных граням ячейки. При $\omega_{\text{НЧ}} > 16$, перколяционные кластеры включают в себя большую часть НЧ системы и характеризуются большим количеством “проводящих путей”. Вблизи и выше порога перколяции (значения $\omega_{\text{НЧ}}$ при которых такие структуры возникают впервые) они имеют сетчатую морфологию [215]. Сечение перетяжек между узлами сетки варьируется от 1 до 8σ .

Таким образом, можно сделать вывод, что в определенной области параметров $\Delta\delta$ и $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}}$ образуются непрерывные проводящие пути в подсистеме наночастиц и полимерной матрицы. 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.

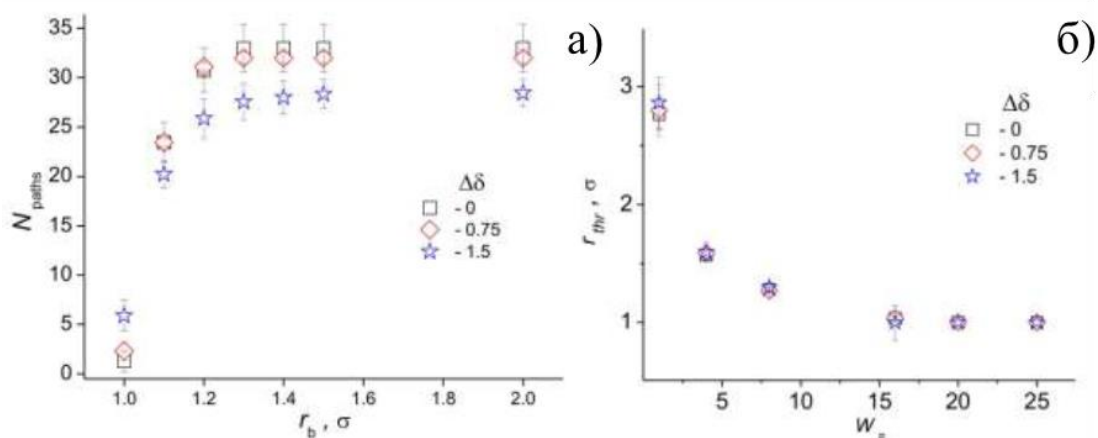


Рис. 46. а) Среднее количество проводящих путей в зависимости от r_b , где $\omega_{пол}/\omega_{НЧ} = 1:16$; б) зависимость порога r_{thr} от массовой доли НЧ $\omega_{НЧ}$.

Согласно проведенному анализу, перколяционный кластер, образованный НЧ, возникает при $\omega_{НЧ} > 16$ ($N_{путей} \gg 1$ на Рис. 45). Поскольку перколяционный кластер (согласно приведенному выше определению) образован из контактирующих НЧ, то это условие является благоприятным для наивысшей электронной подвижности в фотоактивном слое. С другой стороны, как известно, дистанции через которые возможно туннелирование электронов внутри СП-матрицы составляет около 5~7 нм [216] (что в модели соответствует расстояниям 1.9 ~ 2.6 σ). Таким образом, смеси СП/НЧ с $16 < \omega_{НЧ}$ могут также иметь относительно высокую подвижность электронов вследствие их туннелирования, когда в системе образуются достаточно крупные сетчатые агрегаты из НЧ. Поэтому был проведен дополнительный анализ изменения связности кластеров из НЧ из-за возможного эффекта туннелирования электронов. Этот анализ был проделан посредством варьирования радиуса отсечки r_b в алгоритме кластерного анализа в диапазоне от 1 до 3 σ . На Рис. 46а показано, как количество найденных путей $N_{путей}$ зависит от r_b , в случае $\omega_{пол}/\omega_{НЧ} = 1:16$ (образцы близки к порогу перколяции для системы НЧ). Видно, что при $r_b = 1.1\sigma$ НЧ уже образуют достаточно много связанных путей $N_{путей} = 20 - 25$, т.е. они либо имеют прямой контакт, либо разделены небольшим расстоянием. Учитывая, что значительное увеличение $N_{путей}$ происходит при достаточно малых значениях r_b , это можно

рассматривать как благоприятный фактор для хорошей проводимости в смесях СП/НЧ при отношении массовых долей $\omega_{пол}/\omega_{НЧ} = 1:16$.

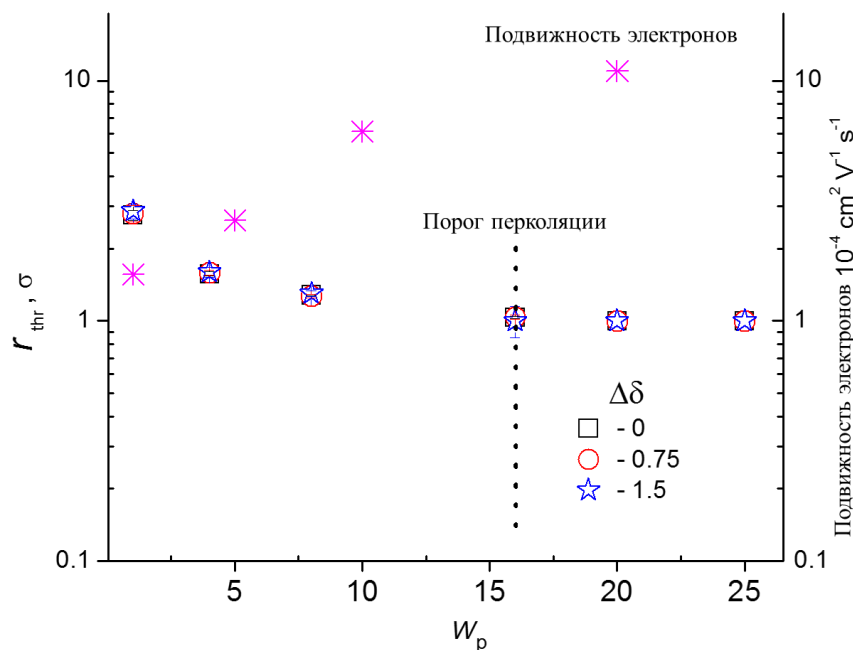


Рис. 47. Корреляция между экспериментальной подвижностью электронов [106,218] и пороговым значением радиуса отсечки для расчета контактов между НЧ в нашей модели.

На Рис. 46б показана зависимость порогового значения $r_b \equiv r_{thr}$, выше которого (при $r_b > r_{thr}$) алгоритм кластерного анализа определяет возникновение перколяционной сетки между соседними НЧ, соединяющими все грани ячейки моделирования. Значение r_{thr} может интерпретироваться как среднее расстояние между НЧ в образуемой ими сетчатой структуре. Как видно на Рис. 46б, r_{thr} демонстрирует тенденцию к сильному уменьшению с увеличением массовой доли НЧ. Кроме того, даже при $\omega_{пол}/\omega_{НЧ} = 1:1$ имеем значение $r_{thr} \approx 2.8 \sigma$ (или ≈ 7 нм), что не является помехой для туннелирования электронов. Нужно иметь в виду, что увеличение расстояния между НЧ снижает вероятность туннелирования по экспоненциальному закону [216], и, таким образом, эффективность сетчатой структуры из НЧ в качестве транспортной среды уменьшается. Рис. 46б, может быть сопоставлен

с экспериментально наблюдаемой электронной подвижностью в фотоактивном слое. Выполненное сопоставление значений подвижности электронов, полученное в работе проф. Ш.А. Чена [103,218] с r_{thr} , показывает на наличие корреляции между поведением этих величин. Как видно из Рис.47, уменьшение r_{thr} хорошо коррелирует с ростом электронной подвижности.

5.3.3.6. Взаимосвязь полученных результатов с экспериментом

Теперь обсудим вопрос о том, как применить полученные результаты для предсказания поведения реальных смесей сопряженных полимеров с неорганическими полупроводниковыми НЧ покрытых лигандами.

При создании модели фотоактивного слоя были использованы общие закономерности поведения полимерного нанокомпозита. Это позволило свести задачу к изучению влияния ключевых факторов (определяющих поведение супрамолекулярных систем), а именно межмолекулярного взаимодействия (выражается в модели через параметры растворимости Гильдебранда, непосредственно связанные с параметром Флори-Хаггинса) и весовой доли основных компонентов смеси (сопряженный полимер/неорганические полупроводниковые НЧ). Нужно обратить внимание на то, что лиганды не присутствуют в модели явно, а учитываются через свойства поверхности НЧ. Еще один важный параметр — это линейный размер эффективной субъединицы модели (ДДЧ частицы). В представленной крупнозернистой модели этот параметр равен линейному размеру нескольких мономерных звеньев полимера и сопоставим с диаметром НЧ.

В качестве примера сопоставления результатов, предсказываемых моделью с реальными системами, рассмотрим смесь РЗНТ с полупроводниковыми НЧ PbS с диаметром $\sim 26.6 \text{ \AA}$. Т.е. это НЧ, для которых изначально и была построена модель. Будем полагать, что поверхность НЧ покрыта олеиновой кислотой (выступающей в качестве лиганда). В случае РЗНТ хорошая оценка параметра растворимости составляет $\sim 19 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$ (см. Табл. 5). Олеиновая кислота имеет параметр растворимости $\delta \sim 17 \text{ (МПа)}^{1/2}$, поэтому $\Delta\delta \sim 2 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$. Отсюда имеем, что эта система будет

локализована между третьим и четвертым рядом на диаграмме состояний Рис. 41, т.е. на границе областей, соответствующих макрофазному разделению и однородному распределению НЧ в смеси. Таким образом, можно ожидать, что однородное распределение полупроводниковых НЧ может появиться в этой смеси, когда соотношение весовой доли СП и НЧ $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}} > 1:16$. Также можно ожидать, что выбор лигандов с параметром растворимости $17 < \delta < 19$ (Дж /см³)^{1/2} будет более оптимальным решением для получения фотоактивного слоя с биконтинуальной морфологией распределением полимерных цепей и НЧ.

Рассмотрим вопрос о том, как решать обратную задачу, а именно как предложить химическую структуру компонент, которая могла бы обеспечить оптимальную морфологию смеси?

Поскольку каждая частица модельной полимерной цепи соответствует нескольким сомономерам реальной цепи, то мы имеем дело в нашей модели с гомополимерными цепями, состоящими из идентичных эффективных субъединиц, которые, однако, несут в своих параметрах информацию о реальном размере части реальной макромолекулы (сопоставляемой в качестве прототипа крупнозернистой модели) и о параметре растворимости Гильдебрандта этого полимера. Таким образом, конкретный химический состав компонентов учитывается только в значениях ключевых параметров модели — $\Delta\delta$ и $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}}$, отвечающих за формирование структуры смеси СП/НЧ. Поэтому рекомендации по целенаправленному поиску оптимальной химической структуры сопряженных полимеров и лигандов, для модификации неорганических полупроводниковых НЧ, можно сформулировать следующим образом: при различии параметров растворимости Гильдебранда имеющихся полимеров и лигандов, выбрать соответствующие пары с наименьшим значением этой разницы (с учетом всех других чисто химических факторов, которые могут ограничить выбор). Предполагается, что эти результаты смогут послужить рекомендациями по сокращению выбора типа лигандов на основе конкретной химической структуры полимера. Хотя структура неорганической

полупроводниковой НЧ оказывает сильное влияние на эффективность преобразования энергии (а также на свойства интерфейса СП/НЧ), только лиганды, покрывающие НЧ непосредственно влияют на морфологию фотоактивного слоя.

Что касается влияния диаметра НЧ, можно использовать следующие оценки. В представленной модели структурное подобие и взаимная совместимость компонентов смеси определяется значением χ параметра, который связан с параметрами растворимости, см. (8). Таким образом, чтобы предсказать, где будет располагаться система с НЧ большего диаметра на фазовой диаграмме, необходимо ввести поправочный коэффициент $(V_{new_ref}/V_{ref})^{1/2}$, здесь $V_{ref} = 1224 \text{ см}^3/\text{моль}$ средний молярный объем ДДЧ частиц для цепей РЗНТ, РТВ7 и РТВ7-Th, и V_{new_ref} , значение молярного объема фрагмента полимерной цепи равного диаметру наночастиц, которые планируются быть использованными для получения фотоактивного слоя. Таким образом, чем больше диаметр наночастиц, тем более узким становится диапазон $\Delta\delta$, благоприятный для формирования биконтинуальной морфологии в смеси.

Более нетривиальным является коррекция соотношения весовых долей $\omega_{пол}/\omega_{НЧ}$, при которых возникает биконтинуальная морфология смеси. При моделировании акцентировалось внимание на соотношении средней массы выбранных полимерных субъединиц к массе наночастицы PbS с диаметром 26.6 \AA . Таким образом, если предполагается использовать более тяжелые наночастицы, то граница возникновения порога перколяции для неорганических полупроводниковых НЧ сместятся влево от значения $\omega_{пол}/\omega_{НЧ} = 1:16$ и наоборот.

В заключение стоит отметить, что представленная модель не учитывает изменение объема занимаемом лигандами, если при реализации процесса формирования фотоактивного слоя подразумевается использование реакции обмена лигандов [172,175]. В этом случае, в фотоактивном слое могут

образовываться большие пустоты [175], что может провоцировать возникновение механических напряжений во время термического отжига. В дальнейшем это может приводить к возникновению трещин в фотоактивном слое между доменами образованных СП и неорганическими полупроводниковыми НЧ. Предположительно это не должно существенно изменять общую биконтинуальную морфологию фотоактивного слоя [174,103].

5.4. Итоги главы

В ходе выполненных исследований впервые удалось показать, что посредством выбора типа лигандов (покрывающих поверхность неорганических полупроводниковых НЧ) и химической структуры блоков сопряженного сополимера (тип мономеров, отношение длин блоков) возможно контролировать морфологию фотоактивного слоя солнечных батарей.

Также, в ходе компьютерных экспериментов показано, что морфологией смеси из сопряженных полимеров и НЧ можно управлять посредством изменения типа сомономеров полимера и типа лигандов, а также весовой доли НЧ в составе смеси.

В достаточно простых модельных системах удалось найти область параметров, при которых происходит формирование биконтинуальных морфологий фотоактивного слоя для подсистем полимера и НЧ, благоприятных для транспортировки носителей зарядов. Найденные области параметров (n , $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}}$) в первой модели и ($\Delta\delta$, $\omega_{\text{пол}}/\omega_{\text{НЧ}}$) во второй модели, могут служить в качестве рекомендаций для проведения экспериментальных работ, нацеленных на разработку эффективных органических солнечных батарей.

Одна из разработанных концепций недавно нашла свое подтверждение в экспериментальной работе [218], где использовались результаты сделанных теоретических предсказаний. В [218] был синтезирован диблок-сополимер на основе РЗНТ и полистирола (ПС). ПС блок является хорошо смешиваемым с

неорганическими полупроводниковыми НЧ, покрытых олеиновой кислотой. В результате, в объеме нанокомпозита образуется бинепрерывная сетчатая морфология, как предсказано в ДДЧ моделировании (Модель I). Для активного слоя с использованием блок-сополимера РЗНТ-ПС в качестве донора и неорганических полупроводниковых НЧ PbS в качестве акцептора, при массовом соотношении 1:20, эффективность преобразования энергии составила 4.18%, что выше, чем у смеси РЗНТ/НЧ (3.66%), имеющей такое же массовое соотношение. Формирование биконтинуальной морфологии было подтверждено с помощью сканирующей электронной микроскопии. Таким образом, разработанная концепция прошла прямую экспериментальную проверку.

На основе выполненных исследований можно сформулировать два положения, выносимых на защиту.

Первое положение по Главе 5. Посредством выбора химической структуры АВ-диблок-сополимера и лигандов, покрывающих неорганические наночастицы, можно получить фотоактивный слой органо-неорганических солнечных батарей с биконтинуальными транспортными путями для носителей зарядов.

Второе положение по Главе 5. 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.

Основные результаты и выводы диссертационной работы

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.

В ходе выполненных работ были получены следующие результаты и 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 мультблок-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 об% 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 нанокмозитов, 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 $1.5 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$, 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.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору физико-математических наук Комарову Павлу Вячеславовичу, МГУ им М.В. Ломоносова за предоставление доступа к вычислительным ресурсам кластера Ломоносов, МСЦ РАН за предоставление доступа к кластеру МВС-100k. Также автор признателен за финансовую поддержку Министерству науки Российской Федерации (проекты № 4.1325.2014/К и № 4.5508.2017/БЧ), Российскому научному фонду (проект № 14-13-00544) и Российскому фонду фундаментальных исследований (проекты № 17-53-52009 и № 18-33-00146).

Список опубликованных по теме диссертации работ

1. **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.
2. **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.

3. **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.
4. **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.
5. **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.
6. **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.
7. **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.
8. **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.

9. **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.
10. **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.
11. **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.
12. **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.
13. **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.

Список тезисов докладов и конференций по теме диссертации

14. **Бабуркин, П.О.** Моделирование процесса гелеобразования в цистеин-серебряном растворе / П.О. Бабуркин, П.В. Комаров // XXI Всероссийская конференция “Структура и динамика молекулярных систем”: тез. докл. – Яльчик, 2014.
15. **Бабуркин, П.О.** Моделирование процесса гелеобразования в цистеин-серебряном растворе методом диссипативной динамики частиц / П.О.

- Бабуркин, П.В. Комаров // XII Всероссийская конференция с международным участием “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам”: тез. докл. – Иваново, 2015. – С. 79.
16. **Бабуркин, П.О.** Влияние длины иницирующего гидрофобного блока АВ-сополимера на морфологию надмолекулярных структур, формирующихся в условиях водного раствора / П.О. Бабуркин // XXII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов”: тез. докл. – Москва, 2015.
17. **Бабуркин, П.О.** Моделирование синтеза АВ-сополимера с затравочным гидрофобным блоком: мезоскопическое моделирование / П.О. Бабуркин // XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов”: тез. докл. – Москва, 2016.
18. **Бабуркин, П.О.** Изучение условий возникновения гелеобразного состояния в растворе меркаптида серебра: мезоскопическое моделирование / П.О. Бабуркин, П.В. Комаров // XXIII КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ международная конференция “Физика, химия и новые технологии”: тез. докл. – Тверь, 2016.
19. **Бабуркин, П.О.** Компьютерное моделирование синтеза искусственных ферментов на основе N-винилкапролактама и N-винилимидазола / П.О. Бабуркин // Студенческая стендовая сессия “Начинающий учёный” НУ!: тез. докл. – Москва, 2016. – С. 2.
20. **Бабуркин, П.О.** Синтез АВ-сополимера на основе N-винилкапролактама и N-винилимидазола: мезоскопическое моделирование / П.О. Бабуркин // XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов “Физико-химия и технология неорганических материалов”: тез. докл. – Москва, 2016. – С. 195.
21. **Бабуркин, П.О.** Влияние соли инициатора на формирование геля сетки в цистеин серебряном растворе / П.О. Бабуркин, П.В. Комаров, М.Д. Малышев, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // XXIII Всероссийская конференция

- “структура и динамика молекулярных систем”: тез. докл. – Яльчик, 2016. – С. 9.
22. **Бабуркин, П.О.** Компьютерное моделирование синтеза сополимеров на основе N-винилкапролактама и N-винилимидазола / П.О. Бабуркин, А.И. Барабанова, П.В. Комаров // Седьмая всероссийская каргинская конференция “Полимеры – 2017”: тез. докл. – Москва, 2017.
23. **Baburkin, P.O.** Computer simulation of synthesis of copolymers based on N-vinylcaprolactam and N-vinylimidazole / P.O. Baburkin, A.I. Barabanova, P.V. Komarov // 9th international symposium molecular mobility and order in polymer systems: book of abstracts – St.Petersburg, Russia, 2017. – P. P-223.
24. **Бабуркин, П.О.** Крупнозернистое моделирование получения ферментоподобных глобул на основе блокА-АВ-сополимеров / П.О. Бабуркин, П.В. Комаров // XXIV Каргинские чтения международная конференция “Физика, химия и новые технологии”: тез. докл. – Тверь, 2017.
25. **Бабуркин, П.О.** Компьютерное моделирование процессов самосборки в водных растворах серосодержащих аминокислот / П.О. Бабуркин // XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов “Физико-химия и технология неорганических материалов”: тез. докл. – Москва. 2018. – С. 160.
26. **Бабуркин, П.О.** Моделирование морфологии гибридных нанокомпозитов сопряженных полимеров и неорганических наночастиц для органических солнечных элементов / П.О. Бабуркин, А.А. Маркина // XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов”: тез. докл. – Москва, 2018. – С. 129.
27. **Бабуркин, П.О.** Закономерности протекания процесса самоорганизации в цистеин-серебряном растворе / П.О. Бабуркин, М.Д. Малышев, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов, П.В. Комаров // VIII Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика”: Сборник научных трудов. – Тверь, 2018. – С. 49.

28. **Бабуркин, П.О.** Закономерности протекания процесса самоорганизации в водных растворах серосодержащих аминокислот / П.О. Бабуркин, М.Д. Малышев, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // IX Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика”: Сборник научных трудов. – Тверь, 2019.
29. **Бабуркин, П.О.** Изучение агрегативной устойчивости глобул на основе амфифильных блокПВКЛ-ПВКЛ-ПВИ-сополимеров / П.О. Бабуркин // XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов”: тез. докл. – Москва, 2019.
30. **Бабуркин, П.О.** Построение крупнозернистых моделей матриц сопряженных полимеров с учетом их кристаллизации / П.О. Бабуркин // XXVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов”: тез. докл. – Москва, 2020.
31. **Бабуркин, П.О.** Исследование агрегативной устойчивости глобулярных наноструктур на основе винилкапролактама и N-винилимидазола / П.О. Бабуркин, А.И. Барабанова, П.В. Комаров // Восьмая всероссийская каргинская конференция “Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ “Полимеры-2020”: тез. докл. – Москва, 2020. – С. 63
32. **Бабуркин, П.О.** Управление морфологией фотоактивного слоя полимерного нанокомпозита на основе сопряженных полимеров и квантовых точек / П.О. Бабуркин, П.В. Комаров / XXVII Каргинские чтения. Всероссийская молодежная конференция “Физика, химия и новые технологии”: тез. докл. – Тверь, 2021. – С. 23.

Список цитируемой литературы

1. **Lehn, J.-M.** Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives. / J.-M. Lehn – Weinheim, – 1995. Русский перевод: Лен. Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы // Ж.-М. Лен – Новосибирск, – 1998.
2. **Лен, Ж.-М.** Химия за рубежом / Ж.-М. Лен – М., 1989. – С. 13.
3. **Fischer, E.** Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme / E. Fischer // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1894. – V. 27. – I. 3. – P. 2985-2993.
4. **Werner, A.** Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen / A. Werner // Zeitschrift für anorganische Chemie. – 1893. – V. 3. – I. 1. – P. 267-330.
5. **Lehn, J.-M.** Cryptates: inclusion complexes of macropolycyclic receptor molecules / J.-M. Lehn // Pure Appl. Chem. – 1978. – V. 50. – I. 9-10. – P. 871-892.
6. **Lehn, J.-M.** Supramolecular Chemistry: Receptors, Catalysts, and Carriers / J.-M. Lehn // Science. – 1985. – V. 227. – I. 4689. – P. 849-856.
7. **Lehn, J.-M.** Macrocyclic receptor molecules: Aspects of chemical reactivity. Investigations into molecular catalysis and transport processes / J.-M. Lehn // Pure and Appl. Chem. – 1979. – V. 51. – P. 979.
8. **Овчинников, Ю. А.** Мембранно-активные комплексоны. / Ю.А. Овчинников, В.Т. Иванов, А.М. Шкроб // – М: Наука. 1974. – С. 463.
9. **Педерсен, Ч. Дж.** Химия за рубежом / Ч.Дж. Педерсен – М., 1989.
10. **Пожарский, А.Ф.** Супрамолекулярная химия. Часть 1. Молекулярное распознавание / А.Ф. Пожарский // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №. 9. – С. 32-39.
11. **Cram, D.J.** Cavitands: Organic Hosts with Enforced Cavities / D.J. Cram // Science. – 1983. – V. 219. – I. 4589. – P. 1177-1183.
12. **Lehn, J.-M.** Spontaneous assembly of double-stranded helicates from oligobipyridine ligands and copper(I) cations: structure of an inorganic double helix / A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1987. – V. 84. – I. 9. – P. 2565-2569.

13. **Lehn, J.-M.** Design of organic complexing agents Strategies towards properties / J.-M. Lehn // *Struct. Bonding.* – 1973. – V. 16. – P. 1-69.
14. **Lawrence, D.S.** Self-Assembling Supramolecular Complexes / D.S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95. – I. 6. – P. 2229-2260.
15. **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.
16. **Фридрихсберг, Д.А.** Курс коллоидной химии. СПб. : Лань, – 2010. – С. 416.
17. **Terech, P.** Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels / P. Terech, R.G. Weiss // *Chem. Rev.* – 1997. – V. 97. – I. 8. – P. 3133-3160.
18. **Maity, G.C.** Low molecular mass gelators of organic liquids / G.C. Maity // *Journal of Physical Sciences.* – 2007. – V. 11. – I. 1. – P. 156-171.
19. **Estroff, L.** Water gelation by small organic molecules / L. Estroff, A.D. Hamilton // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – I. 3. – P. 1201-1217.
20. **Loos, M.** Design and application of self-assembled low molecular weight hydrogels / M. Loos, B.L. Feringa, J.H. Esch // *Eur. J. Org. Chem.* – 2005. – V. 2005. – I. 17. – P. 3615-3631.
21. **Liu, K.** 25th anniversary article: reversible and adaptive functional supramolecular materials: “noncovalent interaction” matters / K. Liu, Y.T. Kang, Prof. Z. Q. Wang, X. Zhang // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – I. 39. – P. 5530-5548.
22. **Wichterle, O.** Hydrophilic gels for biological use / O. Wichterle, D. Lím // *Nature.* – 1960. – V. 185. – I. 4707. – P. 117-118.
23. **Lin, C.-C.** Hydrogels in controlled release formulations: network design and mathematical modeling / C.-C. Lin, A.T. Metters // *Advanced Drug Delivery Reviews.* – 2006. – V. 58. – I. 12-13. – P. 1379-1408.
24. **Flori, P.J.** Introductory lecture / P.J. Flori // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* – 1974. – V. 57. – P. 7-18.

25. **Coniglio, A.** Site-Bond Correlated-Percolation Problem: A Statistical Mechanical Model of Polymer Gelation / A. Coniglio, H.E. Stanley, W. Klein // *Phys. Rev. Lett.* – 1979. – V. 42. – I. 8. – P. 518.
26. **Stauffer, D.** Can percolation theory be applied to critical phenomena at gel points? / D. Stauffer // *Pure and Applied Chemistry.* – 1981. – V. 53. – I. 8. – P. 1479-1487.
27. **Stauffer, D.** Gelation and critical phenomena / D. Stauffer, A. Coniglio, M. Adam // *Adv. Polym. Sci.* – 1982. – V. 44. – P. 103-158.
28. **Веденов, Л.Л.** Надмолекулярные жидкокристаллические структуры в растворах амфифильных молекул / Л.Л. Веденов, Е.Б. Левченко // *Успехи физических наук.* – 1983. – Т. 141. – №. 1. – С. 3-53.
29. **Gelbart, W.M.** The “new science” of complex fluids / W.M. Gelbart, A. Ben-Shaul // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – I. 31. – P. 13196-13189.
30. **Philipse, A.P.** On the density and structure formation in gels and clusters of colloidal rods and fibers / A.P. Philipse, A.M. Wierenga // *Langmuir.* – 1998. – V. 14. – I. 1. – P. 49-54.
31. **Esch, J.H.** New functional materials based on self-assembling organogels: from serendipity towards design / J.H. Esch, B.L. Feringa // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – V. 39. – I. 13. – P. 2263-2266.
32. **Esch, J.V.** Low molecular weight gelators for organic solvents / J.V. Esch, F. Schoonbeek, M. Loos, E.M. Veen, R.M. Kellogg, B.L. Feringa // *Supramolecular science: where it is and where it is going* / Ed. by R. Ungaro, E. Dalcanale. Netherlands: Kluwer Academic Publishers. – 1999. – V. 527. – P. 233 – 259.
33. **Fuhrhop, J.-H.** Fluid and solid fibers made of lipid molecular bi-layers / J.-H. Fuhrhop, W. Helfrich // *Chem. Rev.* – 1993. – V. 93. – I. 6. – P. 1565-1582.
34. **Глебов А.Н.** Григорьева И.Г. // *Коорд. химия.* – 2002. – Т. 28. – №. 5. – С. 395.
35. **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.

36. **Miller, S.** The Origin of Life on Earth / S. Miller, L. Orgel. – NJ, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1974.
37. **Schultz, E.** Principles of Protein Structure / E. Schultz, R.H. Schirmer. – Berlin, Springer-Verlag, 1979.
38. **Kimura, M.** The natural theory of molecular evolution / M. Kimura. – Cambridge, Cambridge University Press, 1983.
39. **Grosberg, A.Yu.** Giant molecules: here and there and everywhere... / A.Yu. Grosberg, A.R. Khokhlov. – New York, Academic, 1997.
40. **Овчинников, Ю.А.** Биоорганическая химия / Ю.А. Овчинников. – М.: Просвещение, 1987. – 816 с.
41. **Марри, Р.** Биохимия человека / Р. Марри, Д. Греннер, П. Мейес, В. Родуэлл. – М.: Мир, 1993. – тт. 1–2.
42. **Албертс, Б.** Молекулярная биология клетки / Б. Албертс, Д. Брей, Дж. Льюс. – М.: Мир, 1994. – тт. 1–3.
43. **Hashimoto, M.** Role of protein aggregation in mitochondrial dysfunction and neurodegeneration in Alzheimer's and Parkinson's diseases / M. Hashimoto, E. Rockenstein, L. Crews, E. Masliah // NeuroMolecular Medicine: journal. — 2003. — Vol. 4, — I. 1-2. — P. 21-36.
44. **Roy, R.** Alternative perspectives on “quasicrystallinity”: non-uniformity and nanocomposites / R. Roy, R.A. Roy, D.M. Roy // Materials Letters. – 1986. – V. 4. – I. 8-9. – P. 323-328.
45. **Choa, Y.H.** Preparation and characterization of metal: ceramic nanoporous nanocomposite powders / Y.H. Choa, J.K. Yang, B.H. Kim, Y.K. Jeong, J.S. Lee, T. Nakayama et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – V. 266. – I. 1-2. – P. 12-19.
46. **Camargo, P.H-C.** Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities / P.H-C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych // Review article Mat. Res. – 2009. – V. 12. – I. 1.
47. **Wang, Y.** Identifying interphase properties in polymer nanocomposites using adaptive optimization / Y. Wang, Y. Zhang, H. Zhao, X. Li, Y. Huang, L.S.

- Schadler, W. Chen, L.C. Brinson // *Composites Science and Technology*. – 2018. – V. 162. – C. 146-155.
48. **Xiong, Q.L.** Atomistic investigation of the interfacial mechanical characteristics of carbon nanotube reinforced epoxy composite / Q.L. Xiong, S.A. Meguid // *European Polymer Journal*. – 2015. – V. 69. – P. 1-15.
49. **Wang, M.** Atomistic simulation of interfacial behaviour in graphene-polymer nanocomposite / M. Wang, C. Yan // *Science of Advanced Materials*. – 2014. – V. 6. – I. 7. – P. 1501-1505.
50. **Suter, J.L.** Large-scale molecular dynamics study of montmorillonite clay: emergence of undulatory fluctuations and determination of material properties / J.L. Suter, P.V. Coveney, H.C. Greenwell, M-A. Thyveetil // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111. – I. 23. – P. 8248-8259.
51. **Skomorokhov, A.S.** Molecular dynamics study of ternary montmorillonite–mt2etoh–polyamide-6 nanocomposite: structural, dynamical, and mechanical properties of the interfacial region / A.S. Skomorokhov, A.A. Knizhnik, B.V. Potapkin // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2019. – V. 123. – I. 12. – P. 2710-2718.
52. **Singh, A.** Effect of temperature on elastic properties of CNT-polyethylene nanocomposite and its interface using MD simulations / A. Singh, D. Kumar // *Journal of molecular modeling*. – 2018. – V. 24. – I. 7. – P. 1-11.
53. **Liu, F.** Molecular dynamics simulation on interfacial mechanical properties of polymer nanocomposites with wrinkled graphene / F. Liu, N. Hu, H. Ning, Y. Liu, Y. Li, L. Wu // *Computational Materials Science*. – 2015. – V. 108. – P. 160-167.
54. **Naffakh, M.** Morphology and thermal properties of novel poly (phenylene sulfide) hybrid nanocomposites based on single-walled carbon nanotubes and inorganic fullerene-like WS₂ nanoparticles / M. Naffakh, A.N. Diez-Pascual, C. Marco, G. Ellis // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – I. 4. – P. 1418-1425.
55. **Shin, H.** Effect of interphase percolation on mechanical behavior of nanoparticle-reinforced polymer nanocomposite with filler agglomeration: A multiscale approach

- / H. Shin, S. Yang, J. Choi, S. Chang, M. Cho // *Chemical Physics Letters*. – 2015. – V. 635. – P. 80-85.
56. **Yao, S-H.** Influence of aspect ratio of carbon nanotube on percolation threshold in ferroelectric polymer nanocomposite / S-H. Yao, Z-M. Dang, M-G. Jiang, H-P. Xu // *Applied physics letters*. – 2007. – V. 91. – I. 21. – P. 212901.
57. **Qiao, R.** Simulation of interphase percolation and gradients in polymer nanocomposites / R. Qiao, L.C. Brinson // *Composites Science and Technology*. – 2009. – V. 69. – I. 3-4. – P. 491-499.
58. **Gu, H.** An overview of multifunctional epoxy nanocomposites / H. Gu, C. Ma, J. Gu, J. Guo, X. Yan, J. Huang, Q. Zhang, Z. Guo // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – V. 4. – I. 25. – P. 5890-5906.
59. **Al-Oqla, F.M.** Natural fiber reinforced conductive polymer composites as functional materials: A review / F.M. Al-Oqla, S.M. Sapuan, T. Anwer, M. Jawaaid, M.E. Hoque // *Synthetic Metals*. – 2015. – V. 206. – P. 42-54.
60. **Liu, W.J.** Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions / W.J. Liu, H. Jiang, H.Q. Yu // *Green Chemistry*. – 2015. – V. 17. – I. 11. – P. 4888-4907.
61. **Giese, M.** Functional materials from cellulose-derived liquid-crystal templates / M. Giese, L.K. Blusch, M.K. Khan, M.J. MacLachlan // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – V. 54. – I. 10. – P. 2888-2910.
62. **Singh, T.** Application of nanotechnology in food science: perception and overview / T. Singh, S. Shukla, P. Kumar, V. Wahla, V.K. Bajpai, I.A. Rather // *Frontiers in microbiology*. – 2017. – V. 8. – P. 1501.
63. **Wróblewska-Krepsztul, J.** Biopolymers for biomedical and pharmaceutical applications: recent advances and overview of alginate electrospinning / J. Wróblewska-Krepsztul, T. Rydzkowski, I. Michalska-Pozoga // *Nanomaterials*. – 2019. – V. 9. – I. 3. – P. 404.
64. **Li, X.** Supramolecular Polymer Nanocomposites for Biomedical Applications / X. Li, W. Xu, Y. Xin, J. Yuan, Y. Ji, S. Chu, J. Liu, Q. Luo // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – I. 4. – P. 513.

65. **Merino, S.** Nanocomposite hydrogels: 3D polymer-nanoparticle synergies for on-demand drug delivery. / S. Merino, C. Martin, K. Kostarelos, M. Prato, E. Vazquez // ACS Nano. – 2015, – V. 9. – I. 5. – P. 4686–4697.
66. **Zeng, Q.H.** Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites / Q.H. Zeng, A.B. Yu, G.Q. Lu // Progress in polymer science. – 2008. – V. 33. – I. 2. – P. 191-269.
67. **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.
68. **Odegard, G.M.** Computational multiscale modeling – nanoscale to macroscale / G.M. Odegard / Elsevier. – 2018. – V. 6. – P. 28-51.
69. **Комаров, П.В.** Использование многомасштабного моделирования для изучения свойств нанодисерсных полимерных систем / П.В. Комаров // - Тверь: ТвГУ, 2014. – С. 5-8.
70. **Балабаев, Н.К.** Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров / Н.К. Балабаев, К.В. Шайтан // М.: Книжный дом, 2009. – С. 35-36.
71. **Рабинович, А.Л.** Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров / А.Л. Рабинович, В.А. Иванов // М.: Книжный дом, 2009. – С. 63-67.
72. **Koelman, J.M.V.A.** Dynamic simulations of hard-sphere suspensions under steady shear / J.M.V.A. Koelman, P.J. Hoogerbrugge // Europhysics Letters. – 1993. – V. 21. – № 3. – P. 363-368.
73. **Espanol, P.** Statistical-mechanics of dissipative particle dynamics / P. Espanol, P. Warren // Europhysics Letters. – 1995. – V. 30. – I. 4 – P. 191-196.
74. **Groot, R.D.** Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation / R.D. Groot, P.B. Warren // The Journal of Chemical Physics. – 1997. – V. 107. – I. 11. – P. 4423-4435.

75. **Groot, R.D.** Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation / R.D. Groot, T.J. Madden // *Journal of Chemical Physics*. – 1998. – V. 108. – I. 20. – P. 8713-8724.
76. **Doi, M.** The theory of polymer dynamics. oxford: oxford science publications / M. Doi, S.F. Edwards. – UK. 1986.
77. **Allen, M.P.** Computer Simulation of Liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley. – Oxford: Clarendon Press. 1987.
78. **Gooneie, A.** A Review of Multiscale Computational Methods in Polymeric Materials / A. Gooneie, S. Schuschnigg, C. Holzer // *Polymers*. – 2017. – V. 9. – I. 1. – P. 16.
79. **Bayramoglu, B.** Coarse-grained modeling of polystyrene in various environments by iterative Boltzmann inversion / B. Bayramoglu, R. Faller // *Macromolecules*. – 2012. – V. 45. – I. 22. – P. 9205–9219.
80. **Pierleoni, C.** A soft effective segment representation of semidilute polymer solutions / C. Pierleoni, B. Capone, J-P. Hansen // *The Journal of Chemical Physics*. – 2007. – V. 127. – I. 17. – P. 1102.
81. **Capone, B.** A systematic coarse-graining strategy for semi-dilute copolymer solutions: from monomers to micelles / B. Capone, I. Coluzza, J-P. Hansen // *J. Phys.: Condens. Matter* 23. – 2011. – V. 23. – I. 19. – P. 4102.
82. **Murat, M.** From many monomers to many polymers: Soft ellipsoid model for polymer melts and mixtures / M. Murat, K. Kremer // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 108. – I. 10. – P. 4340–4348.
83. **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.
84. **Hildebrand, J.H.** The solubility of non-electrolytes / J.H. Hildebrand, R.L. Scott. – New York, 3rd ed., Dover, 1964.
85. **Аскадский, А.А.** Компьютерное материаловедение полимеров / А.А. Аскадский, В.И. Кондращенко. – М: Научный мир, 1999. – т. 1.
86. **Аскадский, А.А.** Химическое строение и физические свойства полимеров / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев. – М: Химия, 1983.

87. **Askadskii, A.A.** Physical properties of polymers. prediction and control. – Amsterdam: Gordon and Breach Publ., 1996.
88. **Blanco, M.J.** Molecular silverware / M.J. Blanco // *Comput. Chem.* – 1991. – V. 12. – I. 2. – P. 237.
89. **Fan, C.F.** Application of molecular simulation to derive phase diagrams of binary mixtures / C.F. Fan, B.D. Olafson, M. Blanco, S.L. Hsu // *Macromolecules.* – 1992. – V. 25. – I. 14. – P. 3667-3676.
90. **Chan, H.S.** Solvation: effects of molecular size and shape / H.S. Chan, K.A. Dill // *J. Chem. Phys.*, – 1994. – V. 101. – I. 8. – P. 7007-7026.
91. **Vetere, A.** A simple modification of the Flory-Huggins theory for polymers in non-polar or slightly polar solvents / A. Vetere // *Fluid Phase Equil.* – 1987. – V. 34. – I. 1. – P. 21-35.
92. **Sun, Z.** Determination of Flory-Huggins interaction parameter and self-diffusion coefficients in ternary polymer solutions by quasielastic light scattering / Z. Sun, C.H. Wang // *J. Chem. Phys.* – 1995. – V. 103. – I. 9. – P. 3762-3766.
93. **Bergfeldt, K.** Segregation and association in mixed polymer solutions from Flory-Huggins model calculations / K. Bergfeldt, L. Piculell, P. Linse // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – I. 9. – P. 3680-3687.
94. **Taimoori, M.** Generalized Flory-Huggins model for heat of mixing and phase behaviour calculations of polymer-polymer mixtures / M. Taimoori, H. Modarress, G.A. Mansoori // *J. Appl. Poly. Sci.* – 2000. – V. 78. – I. 7. – P. 1328-1340.
95. **Spyriouni, T.** A Molecular modeling study of binary blend compatibility of polyamide 6 and poly(vinyl acetate) with different degrees of hydrolysis: an atomistic and mesoscopic approach / T. Spyriouni, C. Vergelati // *Macromolecules.* – 2001. – V. 34. – I. 15. – P. 5306-5316.
96. **Markina, A.A.** Self-assembly of lecithin and bile salt in the presence of inorganic salt in water: mesoscale computer simulation / A.A. Markina, V.A. Ivanov, P.V. Komarov, A.R. Khokhlov, S.-H. Tung // *J. Phys. Chem. B.* – 2017. – V. 121. – I. 33. – P. 7878–7888.

97. **Baburkin, P.O.** Simulation of gelation process in cysteine-silver solution by dissipative dynamics method / P.O. Baburkin, P.V. Komarov, S.D. Khizhnyk, P.M. Pakhomov // Colloid Journal. – 2015. – T. 77. – №. 5. – P. 572-581.
98. **Komarov, P.V.** Designing artificial enzymes from scratch: experimental study and mesoscale simulation / P.V. Komarov, O.E. Zaborina, T.P. Klimova, V.I. Lozinsky, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov // Chemical Physics Letters. – 2016. – V. 661. – I. 16. – P. 219-223.
99. **Markina, A.A.** Effect of polymer chain stiffness on initial stages of crystallization of polyetherimides: Coarse-grained computer simulation / A. Markina, V. Ivanov, P. Komarov, S. Larin, J.M. Kenny, S. Lyulin // Journal of polymer science Part B. – 2017. – V. 55. – I. 16. – P. 1254-1265.
100. **Markina, A.A.** Self-Assembly of lecithin and bile salt in the presence of inorganic salt in water: mesoscale computer simulation / A.A. Markina, V.A. Ivanov, P.V. Komarov, A.R. Khokhlov, S-H. Tung // J. Phys. Chem. – 2017. – V. 121. – I. 33. – P. 7878-7888.
101. **Baburkin, P.O.** Computer simulation of structuring in aqueous L-cysteine-silver-nitrate solutions under the action of initiating salt / P.O. Baburkin, P.V. Komarov, M.D. Malyshev, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov // Colloid Journal. – 2017. – V. 79. – P. 577-587.
102. **Guseva, D.V.** Dynamic and Static Mechanical Properties of Crosslinked Polymer Matrices: Multiscale Simulations and Experiments / D.V. Guseva, V.Y. Rudyak, P.V. Komarov, B.A. Bulgakov, A.V. Babkin, A.V. Chertovich // Polymers. – 2018. – V. 10. – I. 7. – P. 792.
103. **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, A.R. Khokhlov // Mol. Syst. Des. Eng. – 2019. – V. 4. – I. 2. – P. 390-395.
104. **Rudyak, V.Yu.** Accounting for π - π stacking interactions in the mesoscopic models of conjugated polymers / V.Yu. Rudyak, A.A. Gavrilov, D.V. Guseva, S-H. Tung, P.V. Komarov // Mol. Syst. Des. Eng. – 2020. – V. 5. – I. 6. – P. 1137-1146.

105. **Komarov, P.V.** Mesoscale 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, A.R. Khokhlov // Solar. – 2020. – V. 4. – I. 11.
106. **Malyshev, M.D.** Effect of nanoparticles surface bonding and aspect ratio on mechanical properties of highly cross-linked epoxy nanocomposites: mesoscopic simulations / M.D. Malyshev, D.V. Guseva, V.V. Vasilevskaya, P.V. Komarov // Materials. – 2021. – V. 14. – I. 21. – P. 6637.
107. **Komarov, P.V.** Magnetoresponse smart nanocomposites with highly cross-linked polymer matrix / P.V. Komarov, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov // Polymers advanced technologies. – 2021. – V. 32. – I. 10. – P. 3922-3933.
108. DPDChem Software [Электронный ресурс] / A.V. Berezkin, P.G. Khalatur, P.V. Komarov, A.R. Khokhlov – режим доступа: <https://www.researchgate.net/project/DPDChem-Software>.
109. **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.
110. 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.
111. **Serpe, M.J.** Physical organic chemistry of supramolecular polymers / M.J. Serpe, S.L. Craig // Langmuir. – 2007. – V. 23, –I. 4. – P. 1626-1634.
112. **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.
113. **Perevozova, T.V.** The processes of self-organization in aqueous solutionsbased on cysteamine, mercapthopropionic acid and silver nitrate / T.V.

Perevozova // CONFERENCE ABSTRACTS International Student Conference “Science and Progress”. – 2018. – P. 85.

114. **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 // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* – 2011. – Т. 53. – № 9. – С. 1574-1581.
115. **Комаров, П.В.** Изучение структуры и стабильности нитеобразных агрегатов из молекул меркаптида серебра методом атомистической молекулярной динамики / П.В. Комаров, И.В. Михайлов, В.Г. Алексеев, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // *Коллоидный журнал.* – 2011. – Т. 73. – № 4. – С. 470-480.
116. **Komarov, P.V.** 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.
117. **Алексеев, В.Г.** Комплексообразование ионов Ag^+ с L-цистеином / В.Г. Алексеев, А.Н. Семенов, П.М. Пахомов // *Журнал неорганической химии.* – 2012. – Т. 57. – № 7. – С. 1115-1118.
118. **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.
119. **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.
120. **Pattanayak, S.K.** A molecular dynamics simulations study on the behavior of liquid N-methylacetamide in presence of NaCl: Structure, dynamics and H-bond properties / S.K. Pattanayak, S. Chowdhuri // *Journal of Molecular Liquids.* – 2012. – V. 172. – P. 102-109.

121. **Pattanayak, S.K.** Effects of concentrated NaCl and KCl solutions on the behaviour of aqueous peptide bond environment: single-particle dynamics and H-bond structural relaxation / S.K. Pattanayak, S. Chowdhuri // *Molecular Physics*. – 2013. – V. 111. – I. 21. – P. 3297-3310.
122. **Pattanayak, S.K.** Effects of co-solutes on the hydrogen bonding structure and dynamics in aqueous N-methylacetamide solution: a molecular dynamics simulations study / S.K. Pattanayak, P. Chettiyanandy, S. Chowdhuri // *Molecular Physics Volume*. – 2014. – V. 112. – I. 22. – P. 2906-2919.
123. **Sun, H.** Force field for computation of conformational energies, structures, and vibrational frequencies of aromatic polyesters / H. Sun // *Comput. Chem.* – 1994. – V. 15. – I. 7. – P. 752-768.
124. **Auer, A.A.** Theoretical study of the twin polymerisation - from chemical reactivity to structure formation / A.A. Auer, A. Richter, A.V. Berezkin, D.V. Guseva, S. Spange // *Macromolecular theory and simulations*. – 2012. – V. 21. – I. 9. – P. 615-628.
125. **Воюцкий, С.С.** Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976.
126. **Markina, A.A.** Self-assembly of micelles in organic solutions of lecithin and bile salt: Mesoscale computer simulation / A.A. Markina, V.A. Ivanov, P.V. Komarov, A.R. Khokhlov, S-H. Tung // *Chemical Physics Letters*. – 2016. – V. 664. – P. 16-22.
127. **Бабуркин, П.О.** Мезоскопическое моделирование синтеза ферментоподобных катализаторов / П.О. Бабуркин, П.В. Комаров, А.И. Барабанова и др. // *Доклады Академии Наук*. – 2016. – Т. 470. – № 2. – С. 185-188.
128. **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.
129. **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.

130. **Berezkin, A.V.** Computer modeling of synthesis of proteinlike copolymer via copolymerization with simultaneous globule formation / A.V. Berezkin, P.G. Khalatur, and A.R. Khokhlov. // Journal of chemical physics. – 2003. – V. 118. – I. 17. – P. 8049.
131. **Khokhlov A.R.** Computer Modeling of Radical Copolymerization under Unusual Conditions / A.R. Khokhlov, A.V. Berezkin, P.G. Khalatur // Journal of polymer science part A. – 2004. – V. 42. – I. 21. – P. 5339-5353.
132. **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. – №. 1. – С. 31-42.
133. **Диксон, М.** Уэбб Э. Ферменты. // пер. с англ. под ред. В.К. Антонова, А.Е. Браунштейна. – М.: Мир, 1982. – Т. 1, – С. 291-329.
134. **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.
135. **Хавула, Е.В.** Термочувствительные сополимеры N-винилкапролактама с N-винилазолами / Е.В. Хавула, В.А. Кузнецов, В.Н. Вережников, Г.В. Шаталов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2003. – Т. 5. – № 3. – С. 333–337.
136. **Sun, H.** Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes / H. Sun // Macromol. – 1995. – V.28. – P.701.
137. **Берёзкин, А.В.** Моделирование гетерогенного синтеза полимеров с учетом их конформационной и диффузионной подвижности: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук: 02.00.06 / А.В. Берёзкин; – М. – 2008. – 303 с.

138. **Lozinsky, V.I.** The approaches to chemical synthesis of protein-like copolymers / V.I. Lozinsky // *Adv. Polym. Sci.* – 2006. – V. 196. – P. 87–127.
139. **Комаров, П.В.** Принципы конструирования наноструктурированных полимерных катализаторов: мезоскопическое моделирование / П.В. Комаров, П.Г. Халатур, А.Р. Хохлов // *Доклады академии наук.* – 2015. – Т. 464. – № 3. – С. 305-309
140. **Genzer, J.** Conformation-Dependent design of synthetic functional copolymers / J. Genzer, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov // *Elsevier.* – 2012. – V. 6. – P. 689–723.
141. **Бабуркин, П.О.** Изучение характера распределения сомономеров в виртуально синтезированных блокпвкл-пвкл-пви-сополимерах / П.О. Бабуркин, А.В. Лебедев, П.В. Комаров / *Межвузовский сборник научных трудов.* – 2017. – №. 9. – С. 57-63.
142. Биомиметический дизайн ферментоподобных наноструктурированных катализаторов на полимерной основе. : отчет о НИР: / ФГБУН Инст. Элементоорганических соедин. РАН; рук. Хохлов А. Р. – М., 2017. – 45 с. – № ЦИТИС 01201463456.
143. **Барабанова, А.И.** Синтез, термочувствительное поведение и каталитические свойства амфифильных диблок-сополимеров п-винилкапролактама и п-винилимидазола / А.И. Барабанова, И.В. Благодатских, О.В. Вышиванная, А.В. Муранов, А.С. Перегудов, А.Р. Хохлов / *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 2021. – Т.63. – №. 4. – С. 263–282.
144. **Coakley, K.M.** Conjugated polymer photovoltaic cells / K.M. Coakley, M.D. McGehee // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – I. 23. – P. 4533-4542.
145. **Lu, L.** Recent advances in bulk heterojunction polymer solar cells / L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A.M. Schneider, D. Zhao, L. Yu // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115. – I. 23. – P. 12666-12731.

146. **Shaw, P.E.** Exciton diffusion measurements in poly(3-hexylthiophene) / P.E. Shaw, A. Ruseckas, I.D.W. Samuel // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20. – I. 18. – P. 3516-3520.
147. **Halls, J.M.** Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell / J.M. Halls, K. Pichler, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 68. – I. 22. – P. 3120-3122.
148. **Wright, M.** Organic—inorganic hybrid solar cells: a comparative review / M. Wright A. Uddin // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2012. – V. 107. – P. 87-111.
149. **Saunders, B.R.** Hybrid polymer/nanoparticle solar cells: preparation, principles and challenges / B.R. Saunders // *J. Colloid Interface Sci.* – 2012. – V. 369. – I. 1. – P. 1-15.
150. **Liu, R.** Hybrid organic/inorganic nanocomposites for photovoltaic cells / R. Liu // *Materials.* – 2014. – V. 7. – I. 4. – P. 2747-2771.
151. **Yu, G.** Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions / G. Yu, A.J. Heeger // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 78. – I. 7. – P. 4510.
152. **Halls, J.J.M.** Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks / J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes // *Nature.* – 1995. – V. 376. – P. 498-500.
153. **Yu, G.** Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions / G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger // *Science.* – 1995. – V. 270. – I. 5243. – P. 1789-1791.
154. **Greenham, N.C.** Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity / N.C. Greenham, X. Peng, A.P. Alivisatos // *Phys. Rev. B* – 1996. – V. 54. – I. 24. – P. 17628.
155. **Schaller, R.D.** Seven excitons at a cost of one: redefining the limits for conversion efficiency of photons into charge carriers / R.D. Schaller, M. Sykora, J.M. Pietryga, V.I. Klimov // *Nano Lett.* – 2006. – V. 6. – I. 3. – P. 424-429.

156. **Anikeeva, P.O.** Photoluminescence of CdSe/ZnS core/shell quantum dots enhanced by energy transfer from a phosphorescent donor / P.O. Anikeeva, C.F. Madigan, S.A. Coe-Sullivan, J.S. Steckel, M.G. Bawendi, V. Bulović // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 424. – I. 1. – P. 120-125.
157. **Tvrđy, K.** Photoinduced electron transfer from semiconductor quantum dots to metal oxide nanoparticles / K. Tvrđy, P.A. Frantsuzov, P.V. Kamat // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 2011. – V. 108. – I. 1. – P. 29-34.
158. **Ning, Z.** Graded doping for enhanced colloidal quantum dot photovoltaics / Z. Ning, D. Zhitomirsky, V. Adinolfi, B. Sutherland, J. Xu, O. Voznyy, P. Maraghechi, X. Lan, S. Hoogland, Y. Ren, E.H. Sargent // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – I. 12. – P. 1719-1723.
159. **Lee, C.W.** Investigations of organic light emitting diodes with cdse(zns) quantum dots / C.W. Lee, C.H. Chou, J.H. Huang, C.S. Hsu, T.P. Nguyen // *Mater. Sci. Eng., B.* – 2008. – V. 147. – I. 2-3. – P. 307–311.
160. **Zhou, Y.** Bulk-heterojunction hybrid solar cells based on colloidal nanocrystals and conjugated polymers / Y. Zhou, M. Eckab, M. Kruger // *Energy Environ. Sci.* – 2010. – V. 3. – I. 12. – P. 1851-1864.
161. **Reiss, P.** Conjugated polymers/semiconductor nanocrystals hybrid materials—preparation, electrical transport properties and applications / P. Reiss, E. Couderc, J. De Girolamo, A. Pron // *Nanoscale.* – 2011. – V. 3. – I. 2. – P. 446-486.
162. **Ren, S.** Inorganic–organic hybrid solar cell: bridging quantum dots to conjugated polymer nanowires / S. Ren, L.-Y. Chang, S.-K. Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulović, M. Bawendi, S. Gradečak // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11. – I. 9. – P. 3998-4002.
163. **Mir, S.H.** Organic-inorganic hybrid functional materials: An integrated platform for applied technologies / S.H. Mir, L.A. Nagahara, T. Thundat, P. Mokarian-Tabari, H. Furukawa, A. Khosla // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2018. – V. 165. – I. 8. – P. B3137.
164. **Xie, S.** Recent progress in hybrid solar cells based on solution-processed organic and semiconductor nanocrystal: perspectives on device design / S. Xie, X.

- Li, Y. Jiang, R. Yang, M. Fu, W. Li, Y. Pan, D. Qin, W. Xu, L. Hou // *Appl. Sci.* – 2020. – V. 10. – I. 12. – P. 4285.
165. **Moule, A.J.** Hybrid solar cells: basic principles and the role of ligands / A.J. Moule, L. Chang, C. Thambidurai, R. Vidu, P. Stroeve // *Journal of Materials Chemistry.* – 2012. – V. 22. – I. 6. – P. 2351-2368.
166. **Freitas, J.N.** A comprehensive review of the application of chalcogenide nanoparticles in polymer solar cells / J.N. Freitas, A.S. Gonçalves, A.F. Nogueira // *Nanoscale.* – 2014. – V. 6. – I. 12. – P. 6371-6397.
167. **Hindson, J.C.** Morphological study of nanoparticle– polymer solar cells using high-angle annular dark-field electron tomography / J.C. Hindson, Z. Saghi, J.-C. Hernandez-Garrido, P.A. Midgley, N.C. Greenham // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11. – I. 2. – P. 904-909.
168. **Radychev, N.** Physical origin of the impact of different nanocrystal surface modifications on the performance of CdSe/P3HT hybrid solar cells / N. Radychev, I. Lokteva, F. Witt, J. Kolny-Olesiak, H. Borchert, J. Parisi // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – I. 29. – P. 14111-14122.
169. **Böhm, M.L.** The influence of nanocrystal aggregates on photovoltaic performance in nanocrystal–polymer bulk heterojunction solar cells / M.L. Böhm, R.J.P. Kist, F.S.F. Morgenstern, B. Ehrler, S. Zarra, A. Kumar, Y. Vaynzof, N.C. Greenham // *Adv. Energy Mater.* – 2014. – V. 4. – I. 12. – P. 1400139.
170. **Ananthakumar, S.** Effect of ligand exchange in optical and morphological properties of CdTe nanoparticles/P3HT blend / S. Ananthakumar, J. Ramkumar, S.M. Babu // *Solar Energy.* – 2014. – V. 106. – P. 151-158.
171. **Ning, Z.** Solar cells based on inks of n-type colloidal quantum dots / Z. Ning, H. Dong, Q. Zhang, O. Voznyy, E.H. Sargent // *ACS Nano.* – 2014. – V. 8. – I. 10. – P. 10321-10327.
172. **Korala, L.** Ligand-exchanged CZTS nanocrystal thin films: does nanocrystal surface passivation effectively improve photovoltaic performance? / L. Korala, M.B. Braun, J.M. Kephart, Z. Tregillus, A.L. Prieto // *Chem. Mater.* – 2017. – V. 29. – I. 16. – P. 6621-6629.

173. **You, H.R.** Recent research progress in surface ligand exchange of PbS quantum dots for solar cell application / H.R. You, J.Y. Park, D.H. Lee, Y. Kim, J. Choi // *Appl. Sci.* – 2020. – V. 10. – P. 975.
174. **Firdaus, Y.** Enhancement of the photovoltaic performance in P3HT: PbS hybrid solar cells using small size PbS quantum dots / Y. Firdaus, E. Vandenplas, Y. Justo, R. Gehlhaar, D. Cheyns, Z. Hens, M. Van der Auweraer // *J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 116. – I. 9.
175. **Hickey, R.T.** Morphological consequences of ligand exchange in quantum dot-Polymer solar cells / R.T. Hickey, E. Jedlick, B.S.S. Pokuri, A.E. Colbert, Z.I. Bedolla-Valdez, B. Ganapathysubramanian, D.S. Ginger, A.J. Moulé // *Organic Electronics.* – 2018. – V. 54. – P. 119-125.
176. **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.
177. **Komarov, P.V.** Self-organization of amphiphilic block copolymers in the presence of water: A mesoscale simulation / P.V. Komarov, I.N. Veselov, P.G. Khalatur // *Chem. Phys. Lett.* – 2014. – V. 605–606. – P. 22–27.
178. **Greaney, M.J.** Ligand engineering in hybrid polymer:nanocrystal solar cells / M.J. Greaney, R.L. Brutchey // *Mater. Today.* – 2015. – V. 18. – I. 1. – P. 31–38.
179. **Askadskii, A.A.** Computational materials science of polymers / A.A. Askadskii. – Cambridge international science publishing, 2001.
180. **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. Ivanov, S-A. Chen, A.R. Khokhlov // *Molecular systems design&engineering.* – 2019. – V. 4. – I. 2. – P. 390-395.
181. **Li, G.** High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends / G. Li, V. Shrotriya, J.S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang // *Nat. Mater.* – 2005. – V. 4. – P. 864-868.

182. **Ma, W.L.** Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology / W.L. Ma, C.Y. Yang, X. Gong, K.H. Lee, A.J. Heeger // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – V. 15. – I. 10. – P. 1617-1622.
183. **Liang, Y.** Highly efficient solar cell polymers developed via fine-tuning of structural and electronic properties / Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.-T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – I. 22. – P. 7792-7799.
184. **Park, S.H.** Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100% / S.H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A.J. Heeger // *Nat. Photonics.* – 2009. – V. 3. – P. 297-302.
185. **Liang, Y.** For the bright future—bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4% / Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – I. 20. – P. E135-E138.
186. **Liao, S.-H.** Fullerene Derivative-Doped Zinc Oxide Nanofilm as the Cathode of Inverted Polymer Solar Cells with Low-Bandgap Polymer (PTB7-Th) for High Performance / S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, Y.-S. Cheng, S.-A. Chen // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – I. 34. – P. 4766-4771.
187. **Liao, S.-H.** Single junction inverted polymer solar cell reaching power conversion efficiency 10.31% by employing dual-doped zinc oxide nano-film as cathode interlayer / S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, P.-N. Yeh, Y.-S. Cheng, Y.-L. Li, Y.-H. Lee, S. Sharma, S.-A. Chen // *Scientific Reports.* – 2014. – V. 4. – P. 6813.
188. **Rubinstein, M.** *Polymer Physics* // M. Rubinstein, R.H. Colby. Oxford University Press, 2003.
189. **Bicerano, J.** *Prediction of polymer properties*, third edition / J. Bicerano. – New York: Marcel Dekker Inc. US, 2002.
190. **Heffner, G.W.** Molecular characterization of poly(3-hexylthiophene) / G.W. Heffner, D.S. Pearson // *Macromolecules.* – 1991. – V. 24. – I. 23. – P. 6295-6299.
191. **Cesar, B.** Synthesis of polystyrene-poly-3 hexylthiophene block copolymers and characterization by x-rays and neutron scattering / B. Cesar, M. Rawiso, A. Mathis, B. Franois // *Synth. Met.* – 1997. – V. 84. – I. 1-3. – P. 241-242.

192. **Vezie, M.** Exploring the origin of high optical absorption in conjugated polymers / M. Vezie, S. Few, I. Meager, G. Pieridou, B. Dörling, R.S. Ashraf, A.R. Goñi, H. Bronstein, I. McCulloch, S.C. Hayes, M. Campoy-Quiles, J. Nelson // *Nature Mater.* – 2016. – V. 15. – I. 7. – P. 746-753.
193. **Ryno, S.M.** Deconstructing the behavior of donor–acceptor copolymers in solution & the melt: the case of PTB7 / S.M. Ryno, C. Risko // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – V. 21. – I. 15. – P. 7802-7813.
194. **Ivanov, V.A.** Conformational properties of semiflexible chains at nematic ordering transitions in thin films: a monte carlo simulation / V.A. Ivanov, A.S. Rodionova, J.A. Martemyanova, M.R. Stukan, M. Müller, W. Paul, K.Binder // *Macromolecules.* – 2014. – V. 47. – P. 1206-1220.
195. **Kanelidis, I.** The role of ligands in coinage-metal nanoparticles for electronics / I. Kanelidis, T. Kraus // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2017. – V. 8. – P. 2625-2639.
196. **Kim, Y.-H.** High efficiency perovskite light-emitting diodes of ligand-engineered colloidal formamidinium lead bromide nanoparticles / Y.-H. Kim, G.-H. Lee, Y.-T. Kim, C. Wolf, H.J. Yun, W. Kwon, C.G. Park, T.-W Lee // *Nano Energy.* – 2017. – V. 38. – P. 51-85.
197. **Chang, Y.-T.** Bipolar and unipolar silylene-diphenylene σ - π conjugated polymer route for highly efficient electrophosphorescence / Y.-T. Chang, S. Sharma, M.-K. Hung, Y.-H. Lee, S.-A. Chen // *Scientific Reports.* – 2016. – V. 6. – P. 38404.
198. **Van Krevelen, D.W.** “Computational Modeling of Polymers” / D.W. van Krevelen; edited by J. Bicerano, Marcel Dekker, New York, 1992. – P. 55-123.
199. **Feders, R.F.** A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids / R.F. Feders // *Polym. Eng. Sci.* – 1974. – V. 14. – I. 2. – P. 147-154.
200. **Machui, F.** Determination of solubility parameters for organic semiconductor formulations / F. Machui, S. Abbott, D. Waller, M. Koppe, C.J. Brabec // *Macromol. Chem. Phys.* – 2011. – V. 212. – I. 19. – P. 2159-2165.

201. **Duong, D.T.** Molecular solubility and hansen solubility parameters for the analysis of phase separation in bulk heterojunctions / D.T. Duong, B. Walker, J. Lin, C. Kim, J. Love, B. Purushothaman, J. E. Anthony, T. Nguyen // *Polymer Physics*. – 2012. – V. 50. – I. 20. – P. 1405-1413.
202. **Lee, S.** Tunable solubility parameter of poly (3-hexyl thiophene) with hydrophobic side-chains to achieve rubbery conjugated films / S. Lee, H. Jeon, M. Jang, K.-Y. Baek, H. Yang // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2015. – V. 7. – I. 2. – P. 1290-1297.
203. **Sun, H.** Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes / H. Sun // *Macromolecules*. – 1995. – V. 28. – I. 3. – P. 701-712.
204. **Komarov, P.V.** Nanoscale morphology in sulphonated poly(Ether ether ketone)-based ionomeric membranes: Mesoscale simulations / P.V. Komarov, I.N. Veselov, P.G. Khalatur // *Polymer Science, Ser. A*. – 2010. – V. 52. – I. 2. – P. 191-208.
205. **Markina, A.** Effect of polymer chain stiffness on initial stages of crystallization of polyetherimides: coarse-grained computer simulation / A. Markina, V. Ivanov, P. Komarov, S. Larin, J.M. Kenny, S. Lyulin // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* – 2017. – V. 55. – I. 16. – P. 1254.
206. **Fischer, H.** Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications / H. Fischer // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2003. – V. 23. – I. 6-8. – P. 763-772.
207. **Shen, J.** Revisiting the dispersion mechanism of grafted nanoparticles in polymer matrix: a detailed molecular dynamics simulation / J. Shen, J. Liu, Y. Gao, D. Cao, L. Zhang // *Langmuir*. – 2011. – V. 27. – I. 24. – P. 15213-15222.
208. **Takai, C.** A novel surface designed technique to disperse silica nano particle into polymer / C. Takai, M. Fugii, M. Takahashi // *Colloids Surf. A*. – 2007. – V. 292. – I. 1. – P. 79-82.
209. **Komarov, P.V.** Molecular dynamics study of interface structure in composites comprising surface-modified sio2 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. – I. 3. – P. 187-197.
210. **Liu, J.** Nanoparticle dispersion and aggregation in polymer nanocomposites: insights from molecular dynamics simulation / J. Liu, Y. Gao, D. Cao, L. Zhang, Z. Guo // *Langmuir.* – 2011. – V. 27. – I. 12. – P. 7926-7933.
211. **Xavier, P.** Nanoparticle induced miscibility in LCST polymer blends: critically assessing the enthalpic and entropic effects / P. Xavier, P. Rao, S. Bose // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18. – I. 1. – P. 47-64.
212. **Katelhon, E.** The role of entropy in nanoparticle agglomeration / E. Katelhon, S.V. Sokolov, T.R. Bartlett, R.G. Compton // *Chem. Phys. Chem.* – 2017. – V. 18. – I. 1. – P. 51-54.
213. **Groot, R.D.** On the role of hydrodynamic interactions in block copolymer microphase separation / R.D. Groot, T.J. Madden, D.J. Tildesly // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. – I. 19. – P. 9739.
214. **Kenn, D.A.** A comparison of various commonly used correlation functions for describing total scattering / D.A. Kenn // *J. Appl. Crystallogr.* – 2001. – V. 34. – I. 2. – P. 172-177.
215. **Stauffer, D.** Scaling theory of percolation clusters / D. Stauffer // *Physics Reports.* – 1979. – V. 54. – I. 1. – P. 1-74.
216. **Winkler, J.R.** Long-Range electron tunneling / J.R. Winkler, H.B. Gray // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – I. 8. – P. 2930-2939.
217. **Wu, S.-E.** Single conjugated polymer with four stepwise homo levels for effective hole injection across large barrier 1.4 eV to core-shell quantum dot layer for electroluminescence in inverted QLED / S.-E. Wu, S. Sharma, H.-L. Chen, S.-A. Chen, P.V. Komarov, V.A. Ivanov, A.R. Khokhlov // *Advanced Optical Materials.* – 2022. – V. 10. – I. 10. – P. 2102508.
218. **Nguyen, D.-T.** Polymer-quantum dot composite hybrid solar cells with a bi-continuous network morphology using the block copolymer poly(3-hexylthiophene)-b-polystyrene or its blend with poly(3-hexylthiophene) as a donor

// D.-T. Nguyen, S. Sharma, S.-A. Chen, P.V. Komarov, V.A. Ivanov, A.R. Khokhlov // Materials advances. – 2021. – V. 2. – I. 3. – P. 1016-1023.