ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

КОМАРОВ Павел Вячеславович

МНОГОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук,
профессор В.М. Самсонов

ТВЕРЬ – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 6
ГЛАВА 1. ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ L-ЦИСТЕИНА И НИТРАТА СЕРЕБРА 15
§1.1. Общие закономерности гелеобразования на основе низкомолекулярных загустителей 15
1.1.1. Супрамолекулярные полимеры 16
1.1.2. Механизмы формирования супрамолекулярных полимеров 17
§1.2. Гидрогели на основе L-цистеина и нитрата серебра 22
1.2.1. Получение цистеин-серебряного раствора 23
1.2.2. Результаты экспериментальных исследований 24
1.2.3. Феноменологическая модель гелеобразования в ЦСР 28
§1.3. Многомасштабная модель ЦСР 29
1.3.1. Квантово-механическое моделирование 30
1.3.1.1. Взаимодействие двух молекул меркаптида серебра 30
1.3.1.2. Оценка устойчивости супраполимерных цепочек из частиц МС 33
1.3.2. Атомистическое моделирование 36
1.3.2.1. Основные параметры модели 36
1.3.2.2. Параметризация валентно-силового поля 37
1.3.2.3. Учет особенностей взаимодействия атомов серы и серебра 38
1.3.2.4. Подготовка начальных состояний ЦСР 39
1.3.2.5. Методика МД расчетов 41
1.3.2.6. Результаты атомистического моделирования 42
1.3.3. Иллюстрация самосборки сетки геля. Мезоскопическое моделирование 52
1.3.3.1. Мезоскопическая модель ЦСР на базе метода МК (модель I) 53
1.3.3.2. Мезоскопическая модель ЦСР на базе метода крупнозернистой молекулярной динамики (модель II) 56
§1.4. Промежуточные выводы 60
ГЛАВА 2. УПРАВЛЯЕМАЯ САМОСБОРКА В РАСТВОРАХ СИЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ 63
§2.1. Жесткоцепные полиэлектролиты как строительные блоки наноструктурированных материалов 63
§2.2. Моделирование формирования непрерывного металлического покрытия из НЧ золота на фрагменте ДНК 66
2.2.1. Использование ДНК для матричного синтеза нанопроводов 66

2.2.2. Оценка основных факторов, управляющих процессом самосборки НЧ металла на стержнеобразном полианионе 68
2.2.3. Построение модели металлизации ДНК 74
2.2.3.1. Переход от реальных объектов к модельным 74
2.2.3.2. Аппроксимация металлического потенциала Гупта 76
2.2.3.3. Расчетная схема 80
2.2.4. Использование заряженных наночастиц 82
2.3.4.1. Модель Э1 82
2.3.4.2. Модель Э2 89
2.3.4.3. Модель Э3 93
2.2.5. Использование нейтральных наночастиц 94
§2.3. Формирование надмолекулярных структур из жесткоцепных полианионов 97
2.3.1 Локально анизотропные структуры 97
2.3.1.1. Описание модельной системы 97
2.3.1.2. Построение модели на основе теории PRISM 98
2.3.1.3. Модель на основе метода Монте-Карло 101
2.3.1.4. Результаты моделирования 102
2.3.2. Наноструктуры с высокой степенью упорядочения 107
2.3.2.1. Модель и метод расчета 108
2.3.2.2. Самосборка лентообразных наноструктур 110
2.3.2.3. Пространственные характеристики лентообразных агрегатов 118
2.3.2.4. От модельных объектов к реальным 120
2.3.2.5. Влияние структуры поликатионов на морфологию агрегатов 122
§2.4. Промежуточные выводы 125
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 130
§3.1. Топливные элементы и проблемы их совершенствования 130
3.1.1. Типы топливных элементов 132
3.1.2. Полимерные ионообменные мембраны 134
3.1.2.1. Основные типы полимеров, используемых для производства протон-проводящих мембран 135
3.1.2.2. Механизм протонного транспорта 137
3.1.2.3. Теоретические представления о строении ионообменных мембран на основе перфторированных сульфокислотных полимеров 139

3.1.2.4. Теоретическое изучение ионообменных мембран 141
§3.2. Исследование морфологии полимерных ионообменных мембран 142
3.2.1. Модельное представление цепей СПЭЭК 143
3.2.2. Основные принципы метода мезоскопической динамики 144
3.2.3. Мезоскопическая модель ионообменной мембраны 150
3.2.4. Параметры межмолекулярного взаимодействия 152
3.2.5. Влияние композиционного состава цепи иономера на морфологию мембраны. Случай регулярного строения цепи 156
3.2.6. Атомистическое моделирование мембран на основе СПЭЭК 165
3.2.7. Влияние нарушения регулярного строения полимерной цепи на морфологию мембраны на основе СПЭЭК 168
§3.3. Амфифильные диблок-сополимеры как основа создания ионообменных мембран с улучшенными свойствами 172
3.3.1. Модель и метод расчета 173
3.3.1.1. Метод ДДЧ 174
3.3.1.2. Силовые константы межчастичного взаимодействия 176
3.3.3. Влияние соотношения длин блоков в цепи на морфологию водных каналов 177
§3.4. Изучение реакции переноса протона в водных каналах протонообменных мембран 180
3.4.1. Модель ионных каналов 181
3.4.2. Тестовые расчеты чистой воды и раствора HCl 183
3.4.3. Моделирование реакции передачи протонов 185
3.4.4. Изучение динамики переноса заряда 190
§3.5 Промежуточные выводы 192
ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ 195
§4.1. Конструкционные материалы и способы их моделирования 195
4.1.1. Общие проблемы моделирования полимерных матриц и наноструктурированных материалов 195
4.1.2. Моделирование сшитых полимерных матриц 196
4.1.3. Эквивалентность ультратонких полимерных пленок на твердых поверхностях и наполненных полимерных матриц 200
4.1.4. Моделирование наполненных матриц с модифицированным наполнителем 202
§4.2. Моделирование полимерных сеток 204
4.2.1. Некоторые физические свойства реперной системы на основе циклоалифатической

эпоксидной смолы 205
4.2.2. Построение полимерной матрицы 207
4.2.2.1. Модели мономеров 207
4.2.2.2. Реализация алгоритма построения полимерной матрицы 208
4.2.2.3. Методология моделирования 214
4.2.3. Структурные и температурные свойства 216
4.2.3.1. Структура ЦАЭР 216
4.2.3.2. Плотность системы 217
4.2.3.3. Температура стеклования 218
4.2.3.4. Коэффициент температурного расширения 220
4.2.3.5 Топологические свойства матрицы ЦАЭС 220
4.2.4. Общая схема моделирования полимерных матриц 221
§4.3. Использование упрощенных моделей для предсказания физических свойств органо-неорганических нанокомпозитов 223
4.3.1. Модель нанокомпозита и методика расчетов 224
4.3.1.1. Состав модели 224
4.3.1.2. Вычисление парциальных зарядов в модели наполнителя 226
4.3.1.3. Построение образцов нанокомпозита 227
4.3.2. Тестовые расчеты реперных систем 228
4.3.3. Зависимость температурных и структурных свойств нанокомпозита на основе ПИ/SiO_2 от весовой доли наполнителя 230
4.3.3.1. Результаты расчета коэффициента линейного расширения 231
4.3.3.2. Структура матрицы полиимида 232
4.3.4. Структура интерфейса в композитах на основе полиимида и модифицированной подложки SiO_2 235
4.3.4.1. Анализ распределения свободного объема в зоне интерфейса 236
4.3.4.2. Структура зоны интерфейса ПИ/SiO_2 238
4.3.4.3. Конформационные свойства молекул модификатора 241
4.3.5. Основные факторы, влияющие на свойства интерфейса полиимид/SiO_2 244
§4.4. Промежуточные выводы 245
ВЫВОДЫ 249
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 257
СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ 289

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы. Прогресс в создании новых функциональных материалов и технологий их производства связан с разработкой способов целенаправленного регулирования пространственной структуры вещества на нанометровых масштабах. Это требует развития новых экспериментальных приемов манипулирования молекулами, частицами и их совокупностями, а также теоретических методов для предсказания свойств нанодисперсных систем, к которым относятся наноматериалы. Применительно к системам на основе полимеров сложность таких задач определяется наличием огромного разнообразия молекулярных объектов и изменчивостью их физико-химических свойств.

Сделанный за последние два десятилетия прорыв в повышении точности численных расчетов, подкрепляемый стремительным развитием вычислительной техники, привел к выделению методологии компьютерного моделирования в отдельную отрасль знаний. В настоящее время в области естественных наук компьютерное моделирование играет такую же важную роль, как теория и эксперимент, поскольку оно позволяет значительно наращивать сложность математических моделей, а в некоторых случаях полностью заменить многоэтапные лабораторные исследования с использованием дорогостоящего оборудования и реагентов. Выполнение экспериментальных разработок часто требует объединения усилий многих научных коллективов для проведения химического синтеза, характеризации и испытания новых материалов. Использование компьютерного моделирования позволяет исследовать сложные молекулярные системы усилиями небольшого коллектива на унифицированном оборудовании. С его помощью можно проводить и валидацию различных теоретических методов. Вместе с этим сравнение полученных результатов с экспериментом позволяет проверять и систематически совершенствовать сами вычислительные модели.

Стоящие на повестке дня задачи по дальнейшему развитию вычислительных методов прогнозирования свойств полимерных наноматериалов продиктованы отсутствием универсальных теоретических подходов для достаточно точного описания физико-химических свойств нанодисперсных систем. В этой ситуации основные усилия направляются на разработку гибридных расчетных схем, основанных на концепции многомасштабного моделирования (ММ) [1–8]. В настоящее время это наиболее последовательный подход, позволяющий изучать практически любые вещества, исходя из их химического строения, количественного соотношения компонентов и физических условий.

Методология ММ подразумевает сквозное описание, основанное на классификации структурных масштабов, присутствующих в молекулярных системах. По сути оно заключается в реализации иерархического рассмотрения взаимосвязей «структура» → «свойство» при переходе с одного масштабного уровня моделирования на другой. Для этого в рамках ММ строится связанная иерархия моделей, например: квантово-механическая (КМ), молекулярно-механическая (атомистическая), мезоскопическая и др. (рис. 1). Выбранные пространственный и временной масштабы определяют уровень и характер детализации моделей вещества. При этом верно и обратное утверждение: именно уровень детализации определяет допустимые масштабы моделирования как по размеру изучаемых структур, так и по длительности процессов. Отметим, что переход по иерархии моделей возможен не только в сторону огрубления описания, но и, наоборот, в сторону увеличения детализации изучаемых систем. Хотя концепция данной методологии сформулирована достаточно давно, большинство ее реализаций сводится к построению двумасштабных схем моделирования. В основном это переходы между атомистическим и мезоскопическими уровнями [7;9;10].

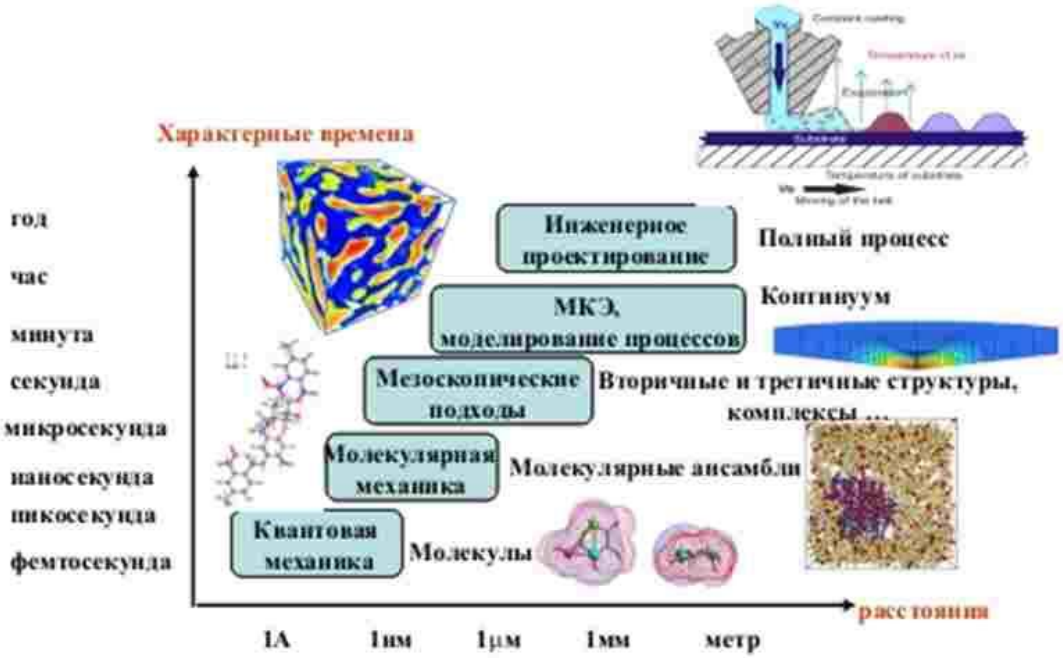


Рисунок 1 – Концепция многомасштабности в компьютерном моделировании материалов

Несомненно, наиболее строгий уровень рассмотрения обеспечивают методы квантовой механики. Они позволяют выполнять моделирование исходя из первых принципов (*ab initio*) на основе решения уравнения Шредингера. Для построения модельных систем необходимо задать только координаты атомов вещества. КМ методы дают точную информацию о свойствах различных молекулярных группировок, позволяют рассчитывать их энергетические характеристики, электронные спектры, магнитные

оптические и электрические свойства и т.д. Считается, что наиболее сбалансированную методику проведения расчетов в этом случае предоставляют методы на основе теории функционала электронной плотности. Однако использование аппарата квантовой механики делает моделирование чрезвычайно емким по времени процессом. Этот уровень рассмотрения позволяет изучать системы, содержащие несколько тысяч атомов на интервалах времени до 10–100 пс.

Классические методы молекулярного моделирования включают различные варианты атомистической молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК). Они основаны на использовании законов аналитической механики и статистической физики с феноменологическими потенциалами межатомного взаимодействия. Атомистические методы можно рассматривать как микроскопические теории, описывающие свойства систем, содержащих до миллиона атомов, на интервалах времени порядка микросекунды. Точность описания определяется адекватностью выбора модели внутри- и межмолекулярного взаимодействия, называемой валентно-силовым полем (ВСП). Параметры ВСП подбираются подгонкой так, чтобы воспроизвести заданную совокупность физических свойств набора известных веществ. Кроме этого они могут быть определены и с помощью квантово-механических расчетов.

Крупнозернистые модели на основе метода Монте-Карло, ланжевенова, броуновская и диссипативная динамика частиц (ДДЧ) используются для моделирования на промежуточных молекулярных и мезоскопических масштабах. Они позволяют изучать системы с характерным масштабом 20–100 нм на интервалах времени 1–1000 мкс. Это достигается за счет отказа от атомистической детализации посредством перехода к более крупным масштабам с помощью использования коллективных переменных. Все молекулы заменяются эквивалентным множеством силовых центров, называемых мезоскопическими частицами (МЧ). Для описания взаимодействий между МЧ необходимо использовать классические или огрубленные (так называемые «крупнозернистые») потенциалы, восстановленные на основе статистической обработки результатов, полученных в рамках атомистического моделирования или посредством расчета энергетических характеристик взаимодействия групп атомов методами КМ. К этому уровню моделирования можно отнести и теоретико-полевые методы, базирующиеся на континуальном описании молекулярных систем. К ним относятся метод самосогласованного среднего поля и его варианты, такие, как динамический метод функционала плотности (ДМФП). Отдельно можно выделить методы на основе теории интегральных уравнений, например PRISM (polymer reference interaction site model).

Системы макроскопических масштабов моделируются с использованием методов механики сплошной среды, гидродинамики и конечных элементов. В частности, расчеты с помощью моделей сплошной среды основываются на обобщении данных атомистического и мезоскопического моделирования в виде уравнений состояния, механических характеристик, кинетических определяющих соотношений для описания пластичности и разрушения.

Одна из основных проблем, с которой приходится сталкиваться при разработке многомасштабных моделей различных молекулярных наносистем, связана с необходимостью сопряжения различных пространственных и временных масштабов (от субнанометрового уровня до микро- и макроуровня, от фемтосекунд до нано- и микросекунд). Сопряжение уровней означает обмен критически значимой информацией между уровнями моделирования для параметризации моделей систем. Таким образом, для дальнейшего развития методологии ММ необходимо научиться извлекать и передавать различные расчетные характеристики (при строгом контроле точности) между уровнями моделирования в рамках последовательных цепочек вида квантово-механические расчеты ↔ атомистическое моделирование ↔ мезоскопическое моделирование ↔ механика сплошных сред ↔ макроскопические свойства материала.

На первом шаге (переход от квантовой механики к атомистическому моделированию) сопряжение может происходить двумя способами: (I) квантово-механические расчеты используются для восстановления модельных потенциалов межатомного/межмолекулярного взаимодействия путем подгонки набора параметров; (II) выполняется построение т.н. совмещенных квантово-классических моделей, в которых выделенная часть системы (примерно до сотни атомов) описывается на квантовом уровне, а бóльшая часть системы – с использованием классических потенциалов. Также видится очевидным переход между континуальными мезоскопическими методами и хорошо разработанными методами механики сплошной среды. Наибольшие проблемы вызывают сопряжение методов частиц (МД, МК, ДДЧ) и полевых методов (ДМФП), а также переход от огрубленной (крупнозернистой) модели системы к детализированной атомистической модели и обратно. При сопряжении методов, принадлежащих разным масштабным уровням, по пути снизу вверх (от КМ методов) необходимо выполнять последовательное, шаг за шагом, увеличение пространственно-временного масштаба с постепенным понижением степеней свободы в системе. При обратном движении сверху вниз от макроскопического уровня возникают проблемы, связанные с неоднозначностью восстановления деталей строения системы.

Таким образом, **актуальность диссертационной работы** определяется потребностью в разработке и приобретении опыта использования гибридных теоретических подходов, ориентированных на предсказание физико-химических свойств новых материалов, характеризующихся наличием нескольких масштабов длины и времени. Именно к таким системам и относятся нанодисперсные полимерные материалы, находящиеся в фокусе данного диссертационного исследования.

Автором выполнена разработка и дана иллюстрация использования ряда иерархических моделей, позволяющих проводить исследования сложных молекулярных систем по общей схеме «химическая структура компонентов + состав системы + свойства среды» → «метод» → «свойство». Для решения поставленных задач были задействованы квантово-химические, атомистические и мезомасштабные методы моделирования. Полученные результаты позволят повысить эффективность трудозатрат на разработку и конструирование новых материалов для биомедицины, электроники и зеленой энергетики. Выполненные разработки могут служить также методической базой дальнейшего совершенствования многомасштабного моделирования нанодисперсных полимерных систем.

Цели и задачи. Работа посвящена разработке методологии многомасштабного моделирования нанодисперсных полимерных систем, ее применению и получению рекомендаций по оптимизации свойств наноструктурированных материалов. Для достижения поставленных целей были сформулированы следующие конкретные задачи:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

– выполнено исследование свойств нанокомпозита на основе полиимида (получаемого на основе мономеров 3,3’,4,4’-дифенилтетракарбоновой кислоты и 1,3-бис(4-аминофенокси)бензола) и оксида кремния с модифицированной и немодифицированной поверхностью. Построение модели нанокомпозита реализовано с учетом аналогии между ультратонкими полимерными пленками и полимерными матрицами с внедренными наночастицами. Это позволило существенно упростить весь процесс моделирования. Показано, что свойствами нанокомпозитов можно управлять посредством изменения весовой доли и свойств поверхности неорганической компоненты.

Теоретическая и практическая значимость. Показаны примеры применения методологии многомасштабного моделирования для изучения широкого круга молекулярных систем. Разработанные гибридные многомасштабные модели могут быть использованы для построения и предсказания физико-химических свойств как полимерных нанодисперсных материалов, так и других сложных молекулярных систем, имеющих несколько масштабов внутренней организации.

Полученные результаты вносят важный вклад в развитие нового направления в компьютерной химии – целенаправленного дизайна новых функциональных материалов по общей схеме «химическая структура» → «модель/расчетный метод» → «свойство».

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

На защиту выносятся следующие положения:

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

2) механизм формирования гель-сетки в цистеин-серебряном растворе состоит в следующем: в результате образования донорно-акцепторных связей Ag-S образуются кластеры из меркаптида серебра, которые сливаются в волокна гель-сетки благодаря формированию водородных связей между $–NH_3^+$ и $–C(O)O^–$ группами на их поверхности;

3) с помощью жескоцепных поликатионов с различной локализацией зарядов можно управлять результатом самосборки стержнеобразных полианионов;

4) посредством подбора химического строения линейной цепи иономера можно управлять морфологией ионообменных мембран и получить связанную систему водных каналов при низком содержании воды в системе;

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

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

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

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

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы были представлены и докладывались на ведущих профильных (по тематике выполненных исследований) всероссийских и международных конференциях: 5-м, 6-м и 7-м Международных симпозиумах «Molecular order and mobility in polymer systems» (Санкт-Петербург, 2005, 2008, 2011); Международной конференции «Trends in nanoscience» (Kloster Irsee, ФРГ, 2007); 42-м Международном конгрессе IUPAC «World polymer congress MACRO 2008» (Тайбей, Тайвань, 2008); Международном семинаре «Theory and computer simulation of polymers: new developments» (Москва, 2010); XIV, XVI, XVII XVIII, XIX, XX Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2007, 2009-2013); 4-й и 5-й Всероссийских Каргинских конференциях (Москва, 2007, 2010); I и II Всероссийских конференциях «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (Москва, 2008, 2009); XIV Симпозиуме по межмолекурному взаимодействию и конформациям молекул (Челябинск, 2008); V Международном симпозиуме «Design and synthesis of supramolecular architectures» (Казань, 2009); Международной конференции по физико-химии олигомеров «Олигомеры 2009» (Волгоград, 2009); XV Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Петрозаводск, 2010); 20-й Международной конференции «Polymer Networks Group 20th Conference» (Goslar, ФРГ, 2010); IV Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2011» (Москва, 2011); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойство оксидов» (Ростов-на-Дону, 2011); Международной конференции «Workshop on Exploring the Structures and Dynamics of Water at Interfaces» (NCKU, Тайвань, 2011); Российско-Французском симпозиуме по композитным материалам (Санкт-Петербург, 2012) и Международном симпозиуме «Baltic Polymer Symposium 2013» (Trakai, Латвия, 2013).

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

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

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

ГЛАВА 1. ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ L-ЦИСТЕИНА И НИТРАТА СЕРЕБРА

Материалы данной главы опубликованы в следующих работах: 9в; 15в; 19в; 20в; 22в; 24в; 25в; 7с; 12с; 14с; 17с; 18с; 23с; 24с; 26с; 28с; 30с; 31с; 34с; 9т; 13т; 17т–19т; 23т; 27т; 33т–36т; 41т–43т (см. список основных работ по теме диссертации).

§1.1. Общие закономерности гелеобразования на основе низкомолекулярных загустителей

Гели представляют собой микрогетерогенные дисперсные (коллоидные) системы, которые формируются посредством взаимодействия двух независимых фаз, выделяющихся вследствие особенностей протекания химической реакции или несовместимости отдельных компонент. Доминантная дисперсионная фаза представляет собой среду, в которой твердая фаза формирует пространственный скелетный каркас (гель-сетку, пену и др.), придающий всей системе механическую прочность. При этом жидкая компонента выступает как реакционная среда, поддерживающая каркас в набухшем состоянии.

По своему строению гели являются уникальными материалами, поскольку обладают свойствами как твердого, так и жидкого состояния. Они позволяют связывать и удерживать от растекания большие объемы жидкостей. Гели могут использоваться как контейнеры с регулируемым выходом связанного вещества, что делает их удобными («умными») реакционными средами. Благодаря этим свойствам гели нашли широкое применение в производстве лакокрасочных материалов, клеев, медицинских препаратов, смазок, косметики и т.д.

Большой интерес вызывают вещества, способные к формированию физических гелей. К ним относятся частицы глины, полимеры, белки и некоторые небольшие органические молекулы (с весом меньше 2000 а.е.м.), называемые низкомолекулярными загустителями [11;12]. Среди них отдельно выделяют соединения, приводящие к образованию гидрогелей (ГГ) [13;14]. ГГ находятся в фокусе многих исследований, поскольку играют важную роль в производстве продуктов питания, товаров личной гигиены и в биомедицинских приложениях [15].

Для эффективного использования уникальных свойств гидрогелей необходимо детальное понимание общих закономерностей, приводящих к формированию особенностей их пространственной структуры. За более чем столетнюю историю исследования ГГ накоплен большой фактический материал по их фазовому поведению, морфологии и реологическим свойствам [13–15]. При теоретическом изучении ГГ выделяют два

взаимосвязанных вопроса: 1) *как и при каких условиях происходит возникновение трехмерной сетки геля* и 2) *каков механизм этого процесса*. Первый вопрос связан с изучением критических явлений и фазовых переходов, которые являются макроскопическими свойствами коллоидных систем. Он в достаточной мере освещен в большом числе публикаций [16–22]. Второй вопрос, наиболее сложный и плохо изученный, связан с особенностями молекулярного строения ГГ. В последнее время этот вопрос вызывает повышенный интерес, поскольку ГГ представляют собой относительно простые и удобные системы для изучения процессов самоорганизации методами самосборки, понимание которых открывает путь к целенаправленному дизайну новых материалов [13;23;24].

Ввиду того что гелеобразование с участием низкомолекулярных соединений еще недостаточно изучено, необходим детальный анализ накопленных экспериментальных данных с целью выявления общих закономерностей самоорганизации в таких системах. Эта информация является полезной не только для практического применения (разработка новых гидрогелей с улучшенными свойствами), но и для построения теоретических моделей, способных предсказывать гелеобразующие свойства новых низкомолекулярных загустителей.

В данном параграфе обсуждаются общие закономерности формирования физических гелей на основе примеров поведения различных супрамолекулярных систем.

1.1.1. Супрамолекулярные полимеры

Гелеобразные состояния могут быть дифференцированы по различным признакам, основанным на их структуре, типе перекрёстного связывания и среде формирования [12]. В зависимости от способа получения гели классифицируются на природные и синтетические. Искусственные гели могут быть подразделены на классы по типу использованных молекул − полимерные и низкомолекулярные. Полимерные гели могут быть образованы в результате формирования перекрёстных связей между макромолекулами. Когда гели формируются в результате образования химических связей, они являются стабильными и не могут быть приведены в исходное жидкое состояние в отличие от систем, сформированных нековалентными взаимодействиями, которые являются реверсивными. Соединения, формирующие гель в присутствии органического растворителя, называются органогелями, в то время как гели, сформированные в присутствии воды, называются гидрогелями. В результате удаления растворителя гели могут быть преобразованы в аэрогели, криогели и ксерогели.

Особый класс гель-сеток способны формировать агрегаты (*стержни, ленты,*

спирали, *трубки* и *нити*) [11–14;23;24], состоящие из мономерных единиц, удерживаемых вместе за счет реверсивных и высоко ориентированных вторичных взаимодействий. Поскольку для таких молекулярных объектов прослеживается аналогия с полимерами, они были названы *супрамолекулярными полимерами* (СМП) [25;26]. В результате у формируемых агрегатов проявляются полимерные свойства как в континуальной фазе, так и при их растворении.

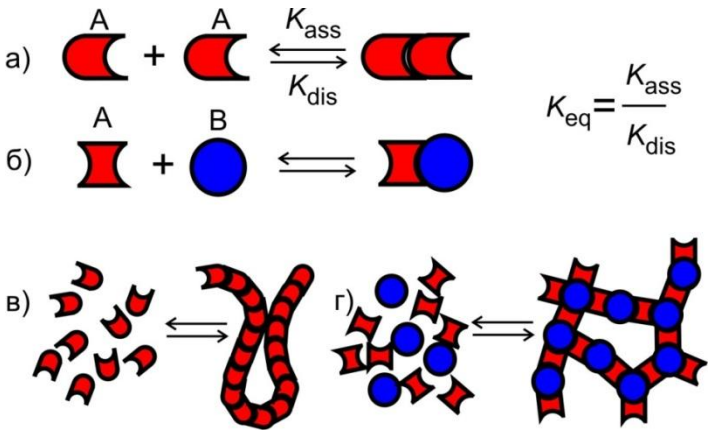
1.1.2. Механизмы формирования супрамолекулярных полимеров

Большинство низкомолекулярных соединений, способных формировать гели в водной среде, были случайно открыты в ходе экспериментальных исследований. Они обычно состоят из гидрофильных компонентов и гидрофобных ароматических групп или длинных углеводородных цепей. Гидрофильные частицы отвечают за присоединение воды к молекуле, в то время как гидрофобные части способны ориентировать молекулы посредством гидрофобных взаимодействий. За последнее десятилетие появилось достаточно большое число публикаций, в которых излагаются феноменологические модели самосборки малых молекул в супрамолекулярные агрегаты вытянутой формы, такие, как *стержни*, *ленты*, *спирали*, *трубки* и *нити* [11–14;23;24]. Когда эти структуры становятся достаточно длинными и переплетенными, они формируют пространственные сетки различной топологии, связывающие молекулы растворителя, и в зависимости от концентрации реагентов могут образовываться гели или эмульсии [11–14].

Структурные и динамические параметры, которые определяют свойства супрамолекулярных полимеров, такие, как степень полимеризации, стабильность и особенности морфологии, функционально зависимы от силы нековалентных связей, способных разрываться и рекомбинировать. Благодаря этому СМП могут реагировать на внешние воздействия так, как на это не способны обычные макромолекулярные соединения. При этом возможности комбинирования молекул, образующих СПМ, содержат огромный потенциал для контролируемого видоизменения свойств образуемых ими гелеобразных материалов.

В 80–90е годы Рихейдж и Гоффман опубликовали ряд работ, посвященных исследованию вязкоупругих свойств водных растворов червеобразных мицелл, которые были известны тем, что формировали гель при низких концентрациях [27;28]. Было показано, что червеобразные агрегаты образуются из небольших амфифильных молекул за счет нековалентных связей, при этом они могут проявлять механические свойства, характерные для полимеров. Эти работы позволили описать концепцию формирования главной цепи СМП (по схеме, изображенной на рис. 1.1) за счет межмолекулярного

взаимодействия между концевыми группами молекул, играющих роль мономеров [26].



а) Самоориентированный мономер СПМ (K_{eq} – константа равновесия, константа скорости K_{ass} прямой и K_{diss} обратной реакции); б) комплементарные мономеры; в) пример формирования линейного СПМ из самоориентированного мономера; г) пример формирования сетчатого СПМ из мономеров различного сорта

Рисунок 1.1 – Схематичное представление формирования супрамолекулярных полимеров

Используя ориентированную комплементарную пару частиц (A-B) или самоориентированную частицу (A), можно описать практически все известные структуры полимеров, включая линейные, гомо- и сополимеры, перекрёстно связанные сетки и даже (гипер) разветвленные структуры в случае комплементарных пар. В СМП, которые сформированы за счет обратимых ассоциаций бифункциональных мономеров, степень полимеризации определяется: особенностями межмономерного взаимодействия, концентрацией раствора и значением константы устойчивости образовавшегося комплекса [25]. Таким образом, как необходимое условие формирования СМП большой молекулярной массы требуется высокое значение константы скорости прямой реакции для мономерных частиц. По аналогии с полимерами длина цепи СМП может быть зафиксирована посредством добавления монофункциональных мономеров для блокирования концевых групп.

Другой тип СМП формируется за счет обратимого координационного взаимодействия металл-лиганд – т.н. координационные полимеры [29]. Эти соединения являются ближайшими аналогами обычных макромолекул, потому что в основе их формирования лежат достаточно сильные взаимодействия металл-лиганд, а их обратимость может регулироваться химическими методами. При этом правильный подбор металла и иона может вызвать формирование достаточно стабильных координационных полимеров, а степень их полимеризации зависит от тех же факторов, что и в случае обычных полимеров.

В 1990 году Фокуэй и др. [30] предложили способ получения новых СМП, отличительной чертой которых было наличие большого числа перекрестных межмономерных водородных связей. В продолжение этих исследований Сиджбесма и др. [31] представили СМП, формирующиеся за счет образования водородных связей между частицами на основе уреидопиримидина (УП) (рис. 1.2). Частицы УП проявляют

склонность к самодимеризации (в апротонном растворителе), поэтому если УП группы присоединены к концам мономерного звена, они переводят олигомерные силоксаны из густых жидкостей в вязкоупругие термопластики. Супрамолекулярное перекрестное связывание через УП группы способствует появлению у СМП модулей упругости в шесть раз выше, чем у полимеров с тем же набором перекрестно связанных ковалентных групп.

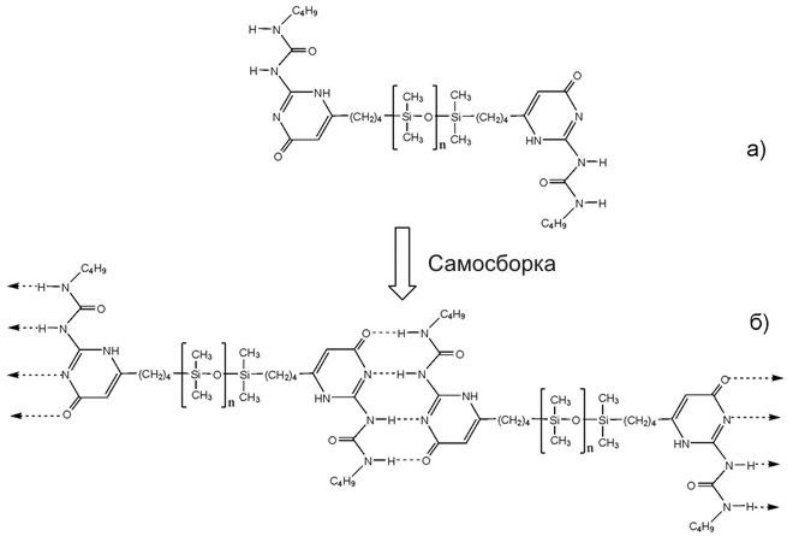


Рисунок 1.2 – а) Частицы на основе диметилсилоксана с концевыми группами из уреидопиримидин; б) принцип формирования супрамолекулярного полимера на их основе [31]

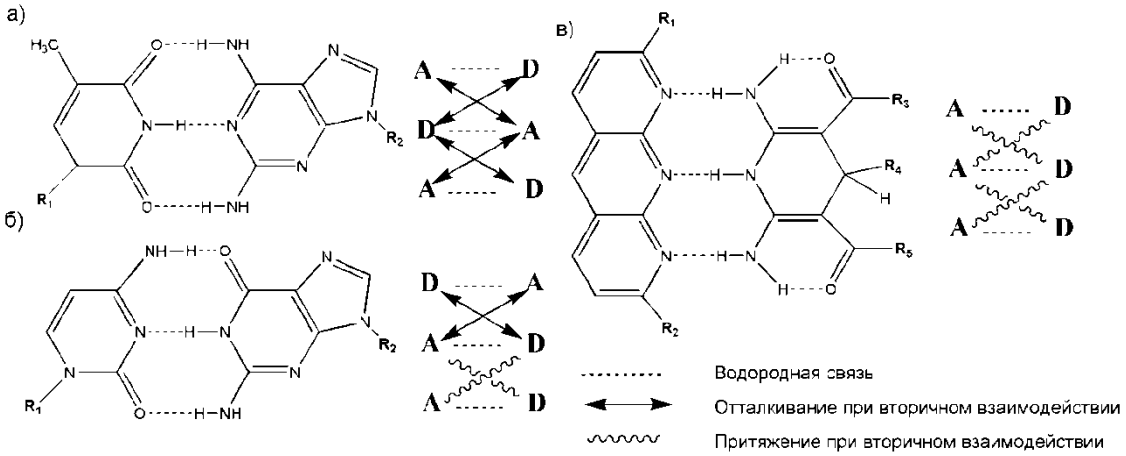


Рисунок 1.3 – Стабильность комплексов с различными частицами, образованными водородными связями (**A** – акцептор, **D** – донор) [25]

Комбинирование нескольких функциональных групп (ФГ), способных к образованию водородных связей, в мономерные звенья является хорошим способом увеличения силы такого вида взаимодействия. Сила одинарных водородных связей зависит от природы донора и акцептора, а также от свойств растворителя. Было показано, что частичная агрегация соседних донорных и акцепторных сегментов является дополнительным фактором, который оказывает значительное воздействие на силу

комплексообразования. Этот феномен был впервые обнаружен при ассоциации линейных сеток с областями, образованными тремя водородными связями [32]. Для комплексов между парами частиц типа ADA–DAD (см. рис. 1.3) константа ассоциации равна ~10^2 л/моль в хлороформе. Эта же величина для комплексов вида DAA–DDA составляет ~10^4 л/моль, а для комплекса частиц AAA–DDD превышает 10^5 л/моль. Данный эффект проявляется из-за разницы между вторичными взаимодействиями этих частиц. В комплексах диагонально противоположные частицы одного вида отталкиваются друг от друга (когда обе частицы акцепторы, рис. 1.3а), в то время как неравноправные части притягиваются друг к другу (рис. 1.3б). Поэтому для комплекса частиц на рис. 1.3в, когда число притягивающихся вторичных взаимодействий максимально, константа ассоциации имеет наибольшее значение.

Необходимо отметить, что при образовании СМП (посредством множественного связывания водородными связями) особенно важными свойствами мономеров являются самосопряженность и возможность таутомерии. Последнее может привести к потере комплексообразования в отсутствие комплементарности, когда вследствие таутомеризации частиц между ними возникает отталкивающее вторичное взаимодействие [25;33].

Анизотропия строения молекул также может приводить к формированию линейных структур при определенных концентрациях реагентов термотропных жидкокристаллических мезофаз. Это характерно для дискообразных молекул, структур с дисковидным центром и с определенным количеством боковых цепей на периферии [11;25]. Центр таких молекул состоит преимущественно из плоских ароматических колец, в то время как боковые цепи представляют собой гибкие алкильные цепи. Сильное π-π взаимодействие делает дискотические молекулы способными к агрегации в полярных и неполярных растворителях. Это вызывает образование стержнеобразных и червеобразных СМП, что было впервые открыто в 1977 г. Плотная межмолекулярная укладка является следствием поляризуемости и сильного межмолекулярного контакта плоских ароматических систем. В полярных или аполярных растворителях π-π стекинг может быть значительно усилен гидрофобными взаимодействиями. Ионные и водородные связи также могут играть важную роль в данном случае.

Посредством несложной модификации молекулярной структуры органические гелеобразователи могут быть преобразованы в гидрогелеобразователи. Примером может служить трансформация органического гелеобразователя на основе мочевины посредством введения гидрофильных карбоксильных групп и гидрофобных алкильных звеньев (см. рис. 1.4а [14;34]). Наличие длинной углеводородной цепи $–(CH_2)_m–$ способствует усилению

агрегации в воде посредством гидрофобных взаимодействий. Было обнаружено, что полученные соединения формируют гель в фосфатном буфере с pH в диапазоне от 5.9 до 7.9. Точные значения pH для получения геля зависели от длины линкера $–(CH_2)_m–$. Использование криоэлектронной микроскопии показало присутствие в гидрогеле скрученных лент. Рентгеноструктурные данные, полученные для осадка с $n = 5$ и концентрированного геля с $n = 11$ (гели были приготовлены в присутствии $CaCl_2$), позволили сформулировать механизм агрегации для синтезированных молекул. Предполагается, что гелеобразование осуществляется посредством формирования водородных связей между карбонильными группами мочевины, гидрофобными взаимодействиями алкильных цепей и координацией карбоксилатов вокруг Ca^{2+} [34].

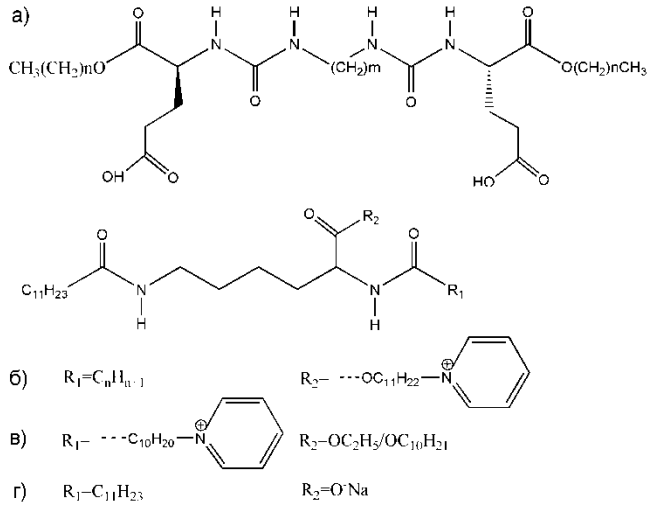


Рисунок 1.4 – Гидрогелеобразователи, полученные конверсией различных органических загустителей, основанных на аминокислотах [14]

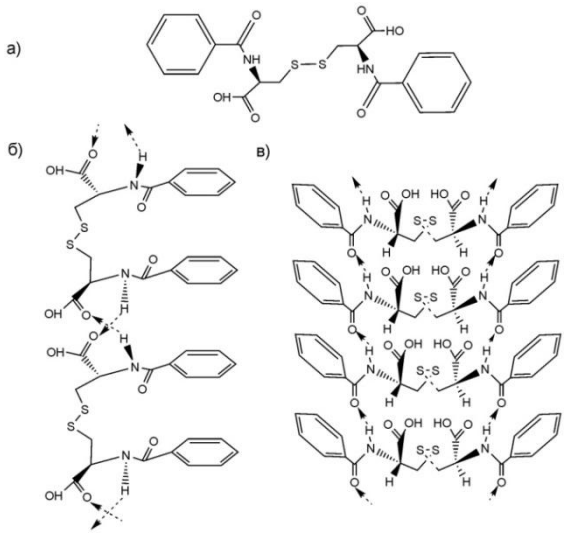


Рисунок 1.5 – а) Гидрогелеобразователь на основе ароил-L-цистина; выявленные упаковки молекул в: б) спиральной и в) линейной конформации [14]

Другой пример группы гидрогелеобразователей показан на рис. 1.4б–г. Эти соединения были получены посредством модификации диамидных органических загустителей на основе L-цистеина посредством введения катионоактивных, гетероатомных и анионных карбоксильных групп [35]. Электронная микроскопия показывает существование гель-сеток с тонкими волокнами для концентраций меньше 1 мг/мл. Анализ ИК спектров гелей, полученных в растворе диметилсульфоксид/дейтерированная вода, выявил присутствие водородных связей между амидами. При этом смещение частоты валентных колебаний CH_2-групп указывает на то, что алкильные цепочки становятся более плотно упакованными. Полученные данные указывают на то, что в системе происходит агрегация молекул за счет гидрофобных

взаимодействий, после чего формируется гель-сетка за счет перекрестных водородных связей.

В работах группы Менгера было изучено гелеобразование в растворах на основе производных ароил-L-цистина [36;37], см. пример на рис. 1.5а. Уже достаточно давно было известно, что это соединение формирует прозрачные гели фибриллярной структуры при концентрации 1 мг/мл. Наблюдаемое гелеобразование является термообратимым, зависит от pH происходит только тогда, когда 3.4 < pH < 2.2. Интересно, что замещение связи S—S на CH_2—CH_2 или CH=CH, а ароматических групп – на алифатические приводит к потере способности к структурированию в системе. В свою очередь, замещение карбоксильной группы на низкомолекулярные амиды приводит к возрастанию гелеобразующей способности. При этом манипуляции с ароматическими группами оказывают сильное влияние на агрегационное поведение, доказывая то, что эти группы также важны для получения гелеобразного состояния. Для соединения, показанного на рис. 1.5а, рентгеноструктурный анализ позволил выявить две упаковочные модели, схематически изображенные на рис. 1.5б,в. Они образуются молекулами в спиральной конформации (за счет водородных связей и π-π стекинга) и линейной конформации (за счет водородных связей между амидами). Этот пример доказывает, что гель-сетка может формироваться посредством нескольких конкурирующих пространственных упаковок.

Таким образом, супрамолекулярные полимеры представляют собой обратимые соединения (похожие по многим свойствам на традиционные полимеры), которые могут быть разрушены и способны рекомбинировать за время эксперимента в зависимости от внешнего влияния (например, температуры, механического воздействия и др.). Результаты описанных выше работ свидетельствуют, что за возникновение пространственной гель сетки на основе СМП отвечают следующие факторы: *ван-дер-ваальсовое взаимодействие, наличие у молекул комплементарных функциональных групп, π-π стекинг, способность к образованию металлокомплексов за счет формирования донорно-акцепторных связей, анизотропия строения молекул*. Иными словами, наличие у молекул нескольких силовых центров, позволяющих им образовывать перекрестные межмолекулярные связи, является главной инициирующей причиной роста супрамолекулярных нитеобразных и сеточных агрегатов в растворах низкомолекулярных веществ. Также очевидно, что характер распределения функциональных групп у образующихся агрегатов должен способствовать развитию разветвленной пространственной структуры гель-сетки.

§1.2. Гидрогели на основе L-цистеина и нитрата серебра

К супрамолекулярным полимерам можно отнести и недавно синтезированный в

Тверском госуниверситете гидрогель на основе L–цистеина и $AgNO_3$ [38;39]. Характерной особенностью цистеин-серебряного раствора являются: способность к структурированию при низком содержании реагентов (~0.01%), тиксотропное поведение и наличие в системе биоактивных веществ [40–42]. Серебро является хорошим антисептиком, а цистеин это аминокислота, которая участвует в связывании тяжелых металлов в живом организме, участвует в процессах формирования тканей кожи, входит в состав гормонов, пептидов и белков. Несмотря на относительную простоту данной системы, точный механизм гелеобразования в ней долгое время оставался неустановленным. Таким образом, низкоконцентрированные водные растворы на основе L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР) и гидрогели на их основе являются, во-первых, удобной модельной системой для изучения процессов самосборки малых молекул (к которым относится гелеобразование), а во-вторых, они могут служить матрицей для создания новых биоактивных веществ и различных медицинских препаратов.

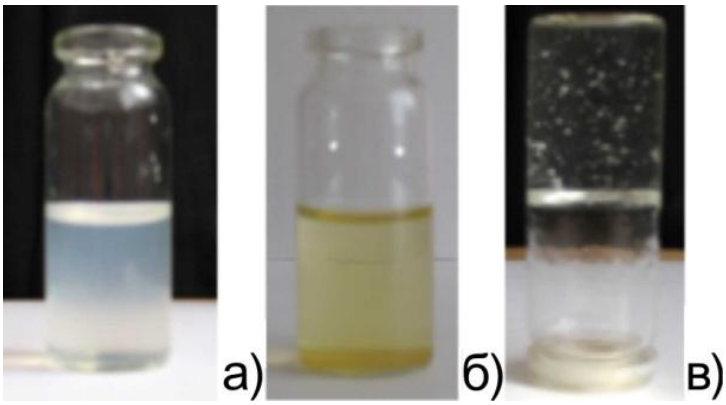
Хотя исследования комплексообразования L-цистеина с ионами металлов, в том числе с серебром и различными наночастицами, проводятся уже в течение многих лет [43–46], гелеобразующие способности L-цистеина ранее были неизвестны. По своей классификации ГГ на основе ЦСР относятся к классу супрамолекулярных металлокомплексных гелей [25;26].

1.2.1. Получение цистеин-серебряного раствора

Для получения ГГ на основе ЦСР используют низкоконцентрированные (~0.01% по массе) водные растворы L-цистеина, $AgNO_3$ и Na_2SO_4 – инициатор гелеобразования. Необходимо отметить, что все экспериментальные результаты по изучению цистеинсеребряного раствора (приводимые в данной главе) получены соавторами публикаций, выполненных по теме данного раздела. На рис. 1.6 для наглядности представлена общая схема получения ГГ на основе водных растворов L-цистеина и $AgNO_3$ [38;39]. В начальный момент при сливании водных растворов L-цистеина и нитрата серебра, например, с концентрациями 3.08 и 3.85 ммоль/л, образуется мутный образец (рис. 1.6а). Затем в результате выдержки («стадия созревания») при комнатной температуре в течение нескольких часов ЦСР становится прозрачным, приобретая слегка желтоватую окраску (рис. 1.6б) и значение pH = 3.1.

Для инициирования процесса гелеобразования в ЦСР дополнительно вводят электролит. Заметим, что в качестве инициаторов могут быть использованы водные растворы различных солей, содержащих как однозарядные (Cl^-, Br^-, HSO_4^-, SCN^-, JO_3^-, JO_4^-), так и двухзарядные анионы (SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_8^{2-}$, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}) [41,47].

Концентрация вводимых солей была, как правило, в несколько раз ниже суммарного содержания L-цистеина и $AgNO_3$ в ЦСР. Например, в случае изображенного на рис. 1.6 образца концентрация введенной соли сульфата натрия составляет 0.2 ммоль/л. Образовавшийся прозрачный гидрогель устойчив в перевернутой пробирке.



а) Смесь исходных компонентов сразу после смешивания; б) ЦСР, прошедший стадию созревания; в) гель, образованный после добавления электролита в созревший ЦСР. Концентрации для L-цистеина, нитрата серебра и сульфата натрия составляет: 3.08, 3.85 и 0.2 ммоль/л.

Рисунок 1.6 – Схема получения гидрогеля на основе L-цистеина и нитрата серебра

1.2.2. Результаты экспериментальных исследований

Достоверно установлено, что при сливании растворов цистеина и нитрата серебра формируется меркаптид серебра (МС) в результате замещения атома водорода в тиольной группе серебром [48]. Это подтверждается методом инфракрасной (ИК) спектроскопии по исчезновению полосы поглощения на частоте 2544 $см^{-1}$, ответственной за валентные колебания тиольной группы (–SH) в молекуле цистеина, см рис. 1.7а. Из рис. 1.7б следует, что карбоксильные группы в ЦСР являются депротонированными, в то время как полосы поглощения карбонильных групп (1710–1790 $см^{-1}$) отсутствуют. Возникновение водородных связей приводит к значительному расширению и снижению интенсивности полосы поглощения в области средних частот, что является более выраженным в ИК-спектрах ЦСР и геля. Присутствие сульфат-ионов в спектре гидрогеля наблюдается в диапазоне 1130–1080 $см^{-1}$, что может служить дополнительным подтверждением нековалентного связывания после добавления инициатора гелеобразования.

В соответствии с данными ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии процесс созревания ЦСР (стадия после смешивания компонент до введения инициатора гелеобразования) сопровождается ростом полос поглощения в районе 310 и 390 нм (рис. 1.8). Предполагается, что эти полосы связаны с переносом заряда между атомом серы (донор) и атомом серебра (акцептор) различных частиц МС, что сопровождается формированием супрамолекулярных олигомеров. Кроме того, частицы МС в ЦСР являются цвиттер-ионами, которые могут также ассоциировать с избыточными ионами серебра. Было обнаружено, что разбавление ЦСР приводит к уменьшению интенсивности полос 310

и 390 нм, что может свидетельствовать о диссоциации супрамолекулярных агрегатов. При этом наличие указанных полос нельзя объяснить плазмóнным резонансом у наночастиц серебра, который в зависимости от их формы и размера наблюдается на длине волны 391 нм и выше [49].

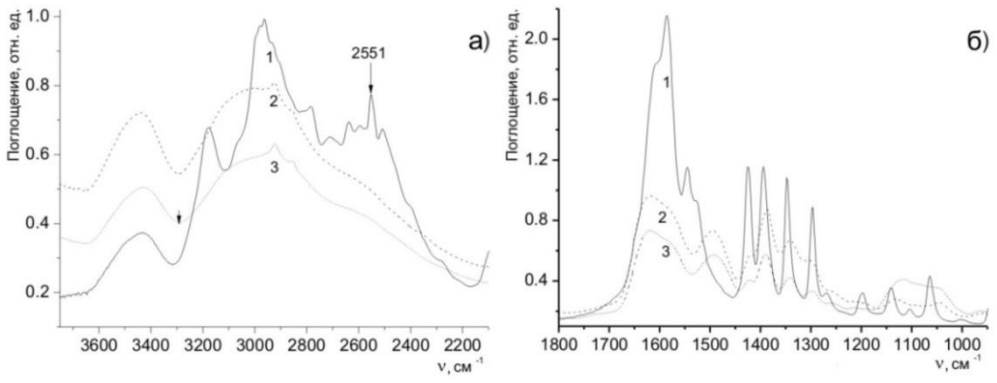


Рисунок 1.7 – ИК-спектры сухого порошка L-цистеина (1), замороженного и высушенного ЦСР (2) и ЦСР в гелеобразном состоянии (3) в двух диапазонах: а) 3750–2110 см$^{-1}$; б) 1800–900 см$^{-1}$

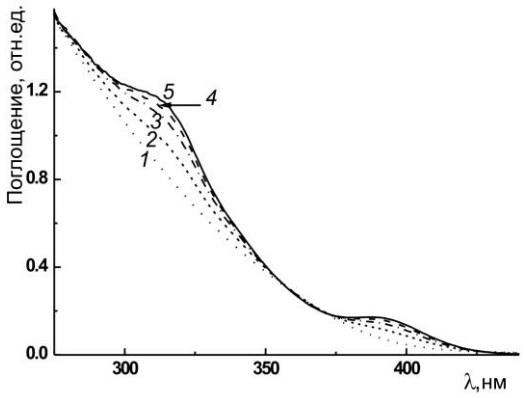


Рисунок 1.8 – УФ-спектры поглощения ЦСР на стадии созревания: 1) 0; 2) 30; 3) 60; 4) 90; 5) 120 мин после смешивания исходных компонент. T = 298.15 K ($C_{L–Cys}$ = 3.0, C_{AgNO3} = 3.75 ммоль/л)

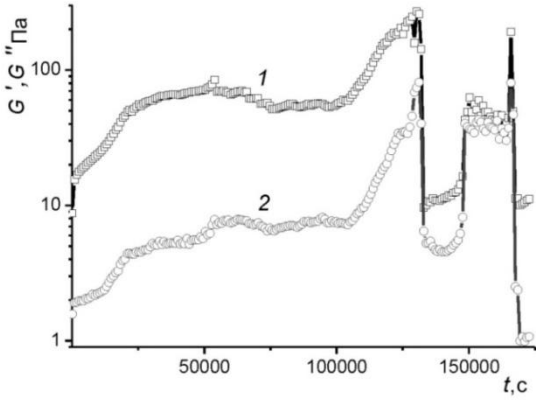
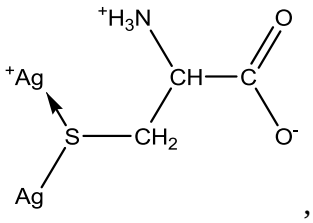


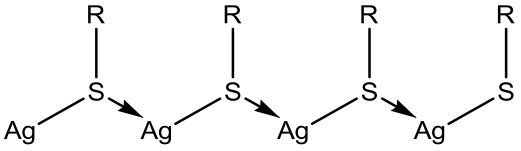
Рисунок 1.9 – Зависимость модуля сдвига (1) и потерь (2) ЦСР ($C_{L\text{-}Cys}$=3.0, C_{AgNO_3} = 3.75 ммоль/л) при добавлении Na_2SO_4 ($C_{Na_2SO_4}$ = 0.25 ммоль/л) от времени при T = 298.15 K и частоте осцилляций 1 Гц

Потенциометрическое исследование эффектов комплексообразования показало, что в способном к гелеобразованию ЦСР (т.е. при pH ~ 3) доминирующей формой являются биядерные протонированные комплексы Ag_2HCys^+, самосборка которых, возможно, и приводит к желированию системы [50]. Найдено значение $\lg\beta(Ag_2HCys^+) = 27.28 \pm 0.12$. Можно предполагать следующую структуру комплексов



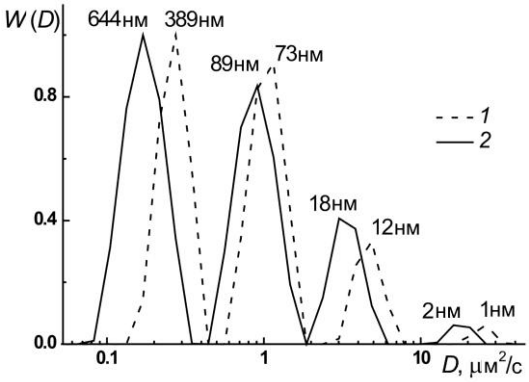
,

что вполне согласуется с литературными данными о склонности серебряных производных тиолов к образованию полимерных цепочек за счет образования донорно-акцепторных связей:



, где R = $CHCH_2(NH_2)C(O)OH$.

Экспериментально доказано, что такую структуру имеют твердый цистеинат и другие меркаптиды серебра [51;52].



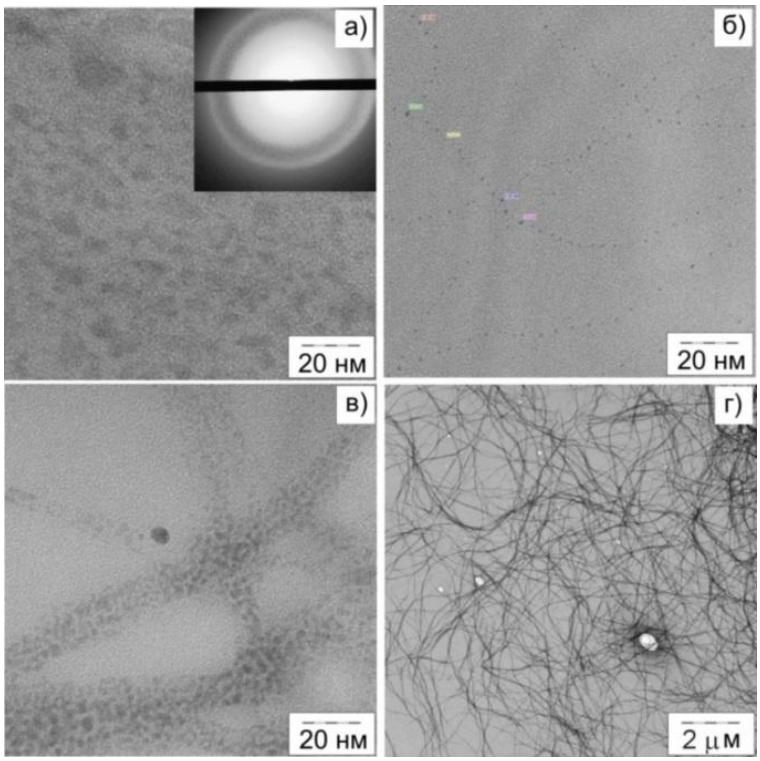
1) – 30, 2) – 122 мин, $C_{L\text{-}cys}$ = 2.7 ммоль/л, C_{AgNO3}= 3.3 ммоль/л.

Рисунок 1.10 – Распределение коэффициента диффузии для ЦСР в зависимости от времени

В ходе проведенных реологических испытаний синтезированных гидрогелей было установлено, что они обладают тиксотропными свойствами. При энергичном встряхивании пробирки гель переходил в состояние раствора, а при нахождении пробирки в состоянии покоя снова происходило образование геля. Такую процедуру можно было повторить многократно. На рис. 1.9 представлены данные ротационной вискозиметрии, из которых видно, что при добавлении электролита в ЦСР со временем происходит существенное увеличение модуля упругости системы. После достижения некоторого критического значения наблюдался «срыв», т.е. резкое снижение модуля упругости. Дальнейшее выдерживание ЦСР в режиме слабо осциллирующего сдвигового напряжения приводило к повторному возрастанию модуля упругости, последующему срыву и т.д. Такое реологическое поведение характерно для тиксотропных систем [53]. Можно предположить, что при введении электролита в ЦСР образуется пространственная сетка и раствор переходит в состояние геля. Однако эта гель-сетка является слабой, поэтому сравнительно

легко разрушается под действием сдвигового напряжения в реометре.

Изучение ЦСР методом динамического светорассеяния показало, что в нем наблюдается целый набор кластеров из молекул МС различного размера (рис. 1.10). При этом с ростом времени стояния ЦСР размер кластеров увеличивался. С помощью анализа размера и заряда наночастиц было установлено, что кластеры на этапе созревания ЦСР имеют положительный заряд, что согласуется с результатами потенциометрических исследований.



а) ЦСР, объемная концентрация реагентов 0.07%; б) ЦСР, объемная концентрация реагентов 0.005%; в) ГГ, объемная концентрация реагентов 0.07%; г) ГГ, объемная концентрация реагентов 0.07%. Молярная концентрация Na_2SO_4 составляет 0.8 ммоль/л.

Рисунок 1.11 – Электронные микрофотографии ЦСР и гидрогеля на его основе

На рис. 1.11 представлены электронные микрофотографии ЦСР, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), для образцов раствора различной концентрации (рис. 1.11а,б) и гидрогеля при разных степенях увеличения (рис. 1.11в,г). Из рисунка видно, что ЦСР состоит из отдельных пятен-кластеров, состоящих из частиц МС (рис. 1.11а). Стабильность кластеров в растворе обеспечивается их положительным зарядом. В гель-состоянии наблюдаются нитеобразные пересекающиеся структуры (рис. 1.11в), состоящие из тех же пятен-кластеров. В зависимости от типа используемого электролита характер пространственной сетки геля может существенно изменяться [47], но всегда для любого гидрогеля методом ПЭМ были зафиксированы сетчатые структуры.

На рис. 1.11г в качестве примера приведена сетка геля, имеющая структуру «конского волоса» и образующаяся при введении в ЦСР Na_2SO_4. Установлено, что сетчатая

структура в зачаточном состоянии появляется и в сильно разбавленном ЦСР без добавления электролита (рис. 1.11б). При этом ЦСР обладает свойствами слабого физического геля. Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что рассматриваемая система имеет тенденцию к самосборке, характеризующуюся образованием нитевидных структур и сильно разветвленной гель-сетки.

1.2.3. Феноменологическая модель гелеобразования в ЦСР

Использование экспериментальных данных позволяет сформулировать феноменологическую модель гелеобразования в ЦСР. Изложим основные причины, которые могут вызывать процесс гелеобразования в ЦСР. Цистеин имеет три функциональные группы $–NH_2$, –C(O)OH и –SH, которые могут координировать ионы металлов и формировать металлокомплексы. Это свойство цистеина используется для получения наночастиц сульфидов металлов [44–46]. При этом молекулы цистеина рассматриваются как источник серы для образования сульфидов и как стабилизатор образующихся наноструктур. Поскольку в случае ЦСР используемые концентрации реагентов попадают в область, где доминируют Ag-тиоловые комплексы (в связи с высоким сродством тиолов к серебру [54]), ионы серебра координируются тиольными группами. В результате этого происходит образование частиц МС. Они, в свою очередь, могут формировать более сложные агрегаты – кластеры из нескольких частиц МС.

Благодаря наличию противоположно заряженных функциональных групп цвиттер-ионы МС в составе близко расположенных агрегатов могут притягиваться друг к другу и формировать водородные связи между их $–C(O)O^–$ и $–NH_3^+$ группами, что может провоцировать самосборку агрегатов из МС [44–46]. В работе [44] также приводится свидетельство о возможности агрегации коллоидных частиц серебра (функционализированных цистеином) за счет образования водородных связей между $–C(O)O^–$ и $–NH_3^+$ группами цистеина на поверхности разных частиц коллоидного серебра.

Косвенно идею самосборки частиц, образующихся в ходе созревания ЦСР за счет группировок $–C(O)O^–$ и $–NH_3^+$, подтверждает тот факт, что не удалось получить гидрогели на основе растворов цистеамина (по сравнению с цистеином в нем отсутствуют карбоксильные группы) или меркаптоэтанола, в котором отсутствуют одновременно карбоксильные и аминогруппы, хотя тиольные SH-группы в этих соединениях имеются.

Как было изложено выше, данные потенциометрического анализа свидетельствуют о том, что МС в составе ЦСР существует в форме цвиттер-ионов. Положительный заряд в кластерах (придающий суспензии стабильность) возникает за счет координации ионов

серебра тиольными группами. Очевидно, что последующее введение сульфата натрия нарушает стабильность ЦСР, вследствие чего в системе может происходить самосборка за счет образования перекрестных водородных связей между $–C(O)O^–$ и $–NH_3^+$ группами соседних кластеров МС (рис. 1.12в). Подобные процессы агрегативной неустойчивости хорошо известны в коллоидной химии [55]. По влиянию добавок электролитов на коагуляцию в коллоидных дисперсиях ЦСР можно отнести к лиофобной системе. В случае перехода через некоторый предел (критическую концентрацию) скорость процесса коагуляции достигает своего предельного значения, которое характеризует так называемую быструю коагуляцию. Ее кинетика описывается классической теорией Смолуховского, см. например [55]. Однако особенности строения кластеров (до определенного порога концентрации избыточного электролита) позволяют им формировать только нитеобразные и разветвленные агрегаты. Эти предположения косвенно подтверждают экспериментальные данные, полученные в работе [56], где показано, что при увеличении избытка нитрата серебра в растворе устойчивость геля понижалась, что приводило к выпадению осадка МС.

Таким образом, процесс гелеобразования в ЦСР можно представить последовательностью из трех основных этапов, схематично представленных на рис. 1.12: 1) образование меркаптида серебра (рис. 1.12а); 2) агрегация МС в небольшие кластеры (рис. 1.12б); 3) последующая самосборка кластеров в сетку геля (рис. 1.12в).

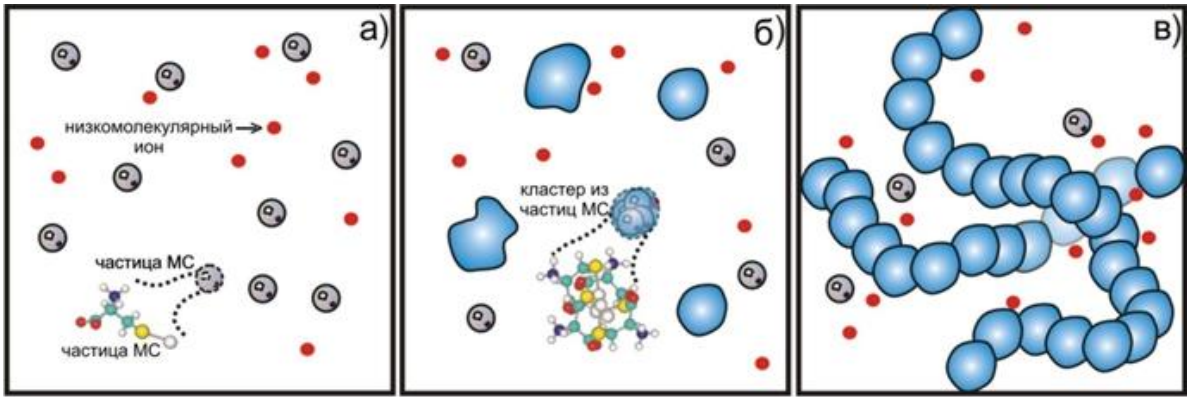


Рисунок 1.12 – Основные стадии созревания ЦСР: а) формирование МС из молекул L-цистеина и нитрата серебра (неупорядоченная – начальная фаза), б) фаза созревания раствора, в) формирование гель-сетки. Условное цветовое обозначение атомов в частице МС (H – маленькая белая сфера, C – светло-синяя , N – темно-синяя, O – красная, Ag – белая)

§1.3. Многомасштабная модель ЦСР

Большое разнообразие процессов, приводящих к возникновению гелеобразного состояния в растворах низкомолекулярных загустителей, является главным препятствием

создания общей теории, описывающей закономерности гелеобразования в произвольном случае. К настоящему времени удалось сформулировать лишь феноменологические модели для конкретных систем, объясняющие самосборку НМГ в агрегаты, такие, как *стержни*, *ленты*, *спирали*, *трубки* и *нити*, из которых формируется пространственная структура гель-сеток [11–14;25;26]. Работы по компьютерному моделированию гелеобразования с участием НМГ практически отсутствуют.

Поскольку каждый этап гелеобразования в ЦСР (рис. 1.12) характеризуется своим пространственно-временным масштабом и может быть описан своей собственной молекулярной моделью, базирующейся на специфическом методе компьютерного моделирования, теоретическое изучение ЦСР осуществлялось в рамках концепции многомасштабного моделирования. Последовательно была выполнена разработка трех взаимодополняющих моделей: а) квантово-механической, б) атомистической и в) мезоскопической, каждая имеет свои преимущества и недостатки, отмеченные во введении к диссертации.

Совокупность построенных моделей позволяет: 1) проверить сформулированный механизм гелеобразования в ЦСР; 2) исследовать процесс формирования агрегатов из МС и их структуру; 3) изучить основные факторы, влияющие на самосборку и стабильность нитеобразных агрегатов пространственной гель-сетки. Перейдем к описанию выполненного моделирования и обсуждению полученных результатов.

1.3.1. Квантово-механическое моделирование

Целью КМ изучения ЦСР было описание вероятных причин образования агрегатов из частиц меркаптида серебра и их морфологии.

1.3.1.1. Взаимодействие двух молекул меркаптида серебра

В качестве первого этапа исследования была рассмотрена задача о взаимодействии двух молекул МС в вакууме и в условиях водного раствора с целью оценки влияния растворителя. Все энергетические характеристики и распределение зарядов молекулы МС рассчитывались в рамках полуэмпирического метода ZINDO/1 [57] с помощью программного пакета HyperChem [58]. Хотя выбранный расчетный метод относительно «простой», тем не менее он является одним из немногих методов квантовой химии, которые позволяют рассчитывать соединения, содержащие переходные металлы.

Исходная конформация одиночной молекулы МС была выбрана в результате минимизации энергии её структурной модели в условиях вакуума. Поиск минимума потенциальной энергии проводился посредством вращения фрагментов молекулы вокруг

внутримолекулярных ковалентных связей: C–S, C–C и C–N, см. рис. 1.13а. Полученная конформация использовалась в расчетах по учёту влияния водного окружения. Для этого к одиночной молекуле МС были добавлены 18 молекул воды таким образом, чтобы смоделировать первую и вторую гидратные оболочки. Исходное распределение молекул воды в пространстве задавалось случайно. Далее выполнялась оптимизация геометрии системы посредством минимизации ее полной энергии по схеме Полака–Рибири. Метод ZINDO/1 позволяет учитывать протонацию $–NH_2$ и диссоциацию –C(O)OH групп вследствие взаимодействия с молекулами воды. Оптимальная пространственная структура, полученная в условиях присутствия молекул воды, изображена на рис. 1.13б

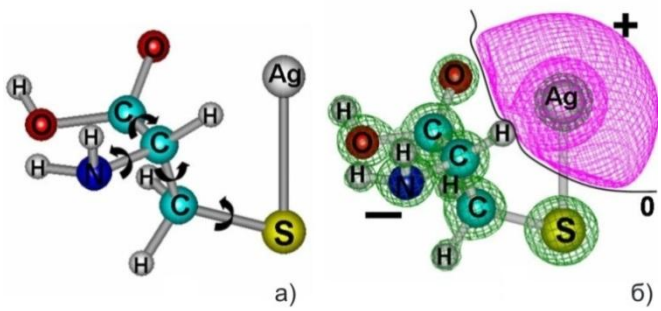


Рисунок 1.13 – Структурная модель молекулы меркаптида серебра: наиболее энергетически выгодная конформация одиночной молекулы в вакууме (а), в условиях водного раствора (б). Стрелками показаны оси вращения основных фрагментов молекулы. Проволочные поверхности схематически показывают особенности распределения электростатического потенциала

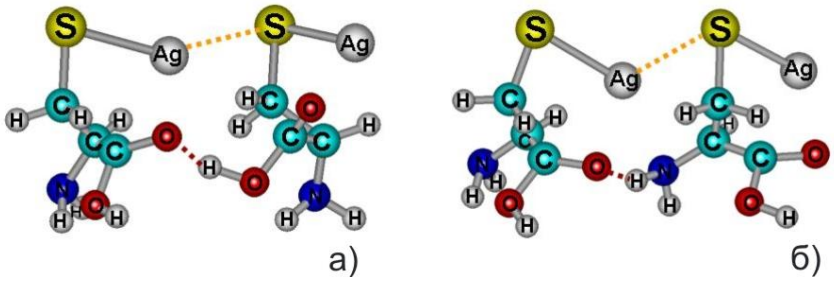


Рисунок 1.14 – Две наиболее энергетически выгодные взаимные ориентации молекул МС в условиях вакуума. Пунктиром обозначены связи между атомом серы и серебром и водородные связи между а) карбоксильными группами (конфигурация *A*), б) карбоксильной и аминогруппой (*B*)

Для анализа профиля потенциальной энергии взаимодействия $E^i(R)$ двух молекул МС был выполнен поиск оптимальной геометрии системы в условиях вакуума для 50 случайных начальных состояний. Каждая из стартовых конфигураций отличалась взаимной ориентацией дипольных моментов молекул МС и расстоянием между их центрами инерции R, $R \in [5\ Å, 8\ Å]$. В результате были выявлены две наиболее энергетически выгодные взаимные ориентации с близкими полными энергиями: $E_0^A = -6817.023$ ккал/моль

(рис. 1.14а) и $E_0^B = -6829.749$ ккал/моль (рис. 1.14б). Эти конфигурации характеризуются наличием связей –Ag···S– (длина связи 2.58–2.68 Å) и водородных связей между: 1) карбоксильными группами (случай *A,* длина связи 1.19 Å) и 2) –C(O)H и $–NH_2$ группами (случай *B,* длина связи 1.32 Å). Поскольку энергия связи между атомом серы и серебра в обоих случаях примерно одинаковая, различие полных энергий систем объясняется тем, что энергия связи атомов O и H, принадлежащих группам –C(O)OH и $–NH_2$, оказывается больше в силу большей электроотрицательности кислорода в карбоксильной группе. Кроме того, энергия системы может увеличиваться по причине различия в распределении электростатических зарядов в агрегатах. Например, расстояние между центрами масс во втором агрегате составляет R = 4.6 Å, в то время как в первом случае R = 5.2 Å.

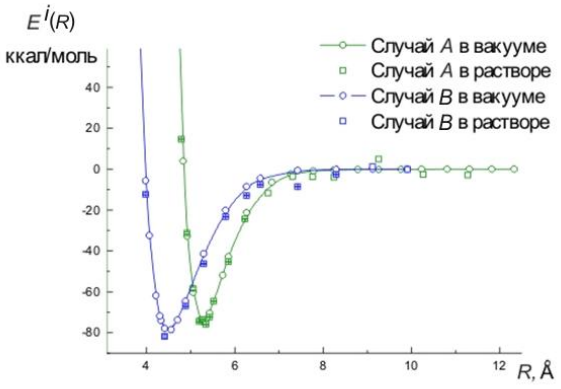


Рисунок 1.15 – Профили потенциальной энергии наиболее выгодных конфигураций взаимного расположения димеров меркаптида серебра, изображённых на рис. 1.14, с наиболее

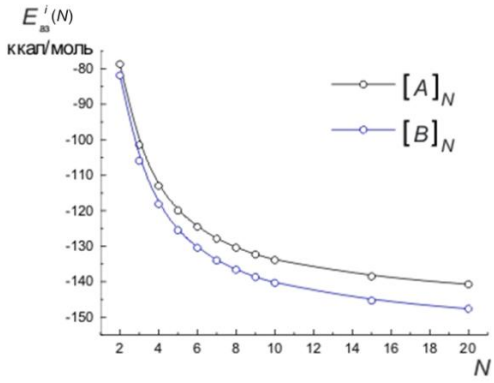


Рисунок 1.16 – Зависимость удельной энергии супрамолекулярных агрегатов, построенных на основе двух типов взаимной ориентаций МС (см. рис. 1.14), от числа частиц МС

Энергия взаимодействия двух молекул МС $E^i(R) = \left(E_{\Pi}^i(2,R) - 2\cdot E_0^i\right)/2$ (где $E_{\Pi}^i(2,R)$ – полная энергия системы из двух частиц МС, i = *A* или *B*) в зависимости от расстояния между центрами молекул R ($R \in$[4.5 Å, 10 Å]) была расчитана для фиксированных взаимных ориентаций МС, показанных на рис.1.14. Функции $E^i(R)$, построенные в случае условий вакуума и водного окружения, представлены на рис. 1.15. Влияние воды, как и в случае одиночной молекулы, учитывалось посредством введения в систему молекул H_2O для создания первой и второй гидратных оболочек. Количество молекул воды варьировалось от 18 до 49 в зависимости от R. Далее, как и в случае одиночной молекулы, размещение молекул воды в пространстве оптимизировалось из условия минимума полной энергии системы вначале для молекул воды при фиксированных

конформациях молекул МС, затем для всей системы. После этого проводился расчёт $E^i(R)$, при этом вода рассматривалась как фоновое окружение. Чтобы избежать влияния случайного распределения молекул H_2O, каждый просчёт был выполнен 5 раз с последующим усреднением результатов. Как видно из графиков на рис. 1.15, энергия $|E^i(R)|$ увеличивается на расстояниях больше 6 Å, что связано с изменением конформации МС, при этом величина потенциальной ямы в целом не изменяется. Отчётливый энергетический минимум ~ 75 ккал/моль (R ~ 5 Å) указывает на возможность образования устойчивых агрегатов из двух молекул МС. Поскольку энергия взаимодействия $E^i(R)$ состоит из двух основных вкладов – энергии водородной связи E_B и взаимодействия между атомами серы и серебра соседних частиц, можно утверждать, что структурообразование в ЦСР происходит вследствие образования двойных межмолекулярных связей между соседними молекулами МС. Поскольку энергия водородной связи ~5 ккал/моль можно сделать вывод, что наибольшую стабилизирующую роль в связывании МС играет донорно-акцепторная связь сера-серебро поскольку ее энергия сопоставима с энергией ковалентной связи.

1.3.1.2. Оценка устойчивости супраполимерных цепочек из частиц МС

Проанализируем устойчивость супрамолекулярных агрегатов, образуемых МС по схемам $A+[A]_{N-1} \to [A]_N$ и $B+[B]_{N-1} \to [B]_N$. Под буквами A и B подразумеваются два способа взаимного связывания молекул, см. рис. 1.14. В качестве начального состояния каждого из агрегатов выбирались состояния с наибольшей по модулю энергией связи $E^i_{B3}(N) = \left(\min E^i_{\Pi}(N,R) - N \cdot E^i_0\right)/N$ $(i = A, B)$, N – число молекул в агрегате, $E^i_{\Pi}(N,R)$ – полная энергия системы. Начальные состояния для случая N = 2 изображены на рис. 1.14. Наращивание агрегатов проводилось посредством минимизации энергии $E^i_{\Pi}(N,R)$ из начального состояния, в котором новая молекула (ориентированная так, чтобы получить один из способов связывания, изображенных на рис. 1.14) вводилась на расстоянии R = 6 Å от концевой молекулы агрегата.

На рис. 1.16 показана $E^i_{B3}(N)$ как функция числа молекул МС. Как видно, в обоих случаях наблюдается примерно одинаковый рост энергии $|E^i_{B3}(N)|$ с тенденцией выхода на насыщение с ростом N. Интерполяция $E^i_{B3}(N)$ по формулам экспоненциального затухания 3-го порядка позволяет установить, что в асимптотическом пределе дальнейший рост энергии останавливается при достижении агрегатом размера из 75 молекул МС. При этом приращение удельной энергии связи обратно пропорционально общему числу молекул, т.е.

$\left(E^i_{B3}(N) - E^i_{B3}(N-1)\right) \sim 1/N$, что может указывать на электростатическую природу возрастания $\left|E^i_{B3}(N)\right|$. Разница между удельными энергиями агрегатов $[A]_N$ и $[B]_N$ объясняется различием конформационного строения агрегатов и особенностями распределения зарядов внутри молекул МС. Отметим, что полученные оценки энергии межмономерного взаимодействия (энергия водородной связи, взаимодействие между атомами серы и серебра и электростатическое взаимодействие между всеми атомами), приходящейся на одну частицу в составе супрамолекулярного агрегата, дают значения, сопоставимые с энергией химической связи, что объясняет высокую устойчивость гель-сетки ЦСР.

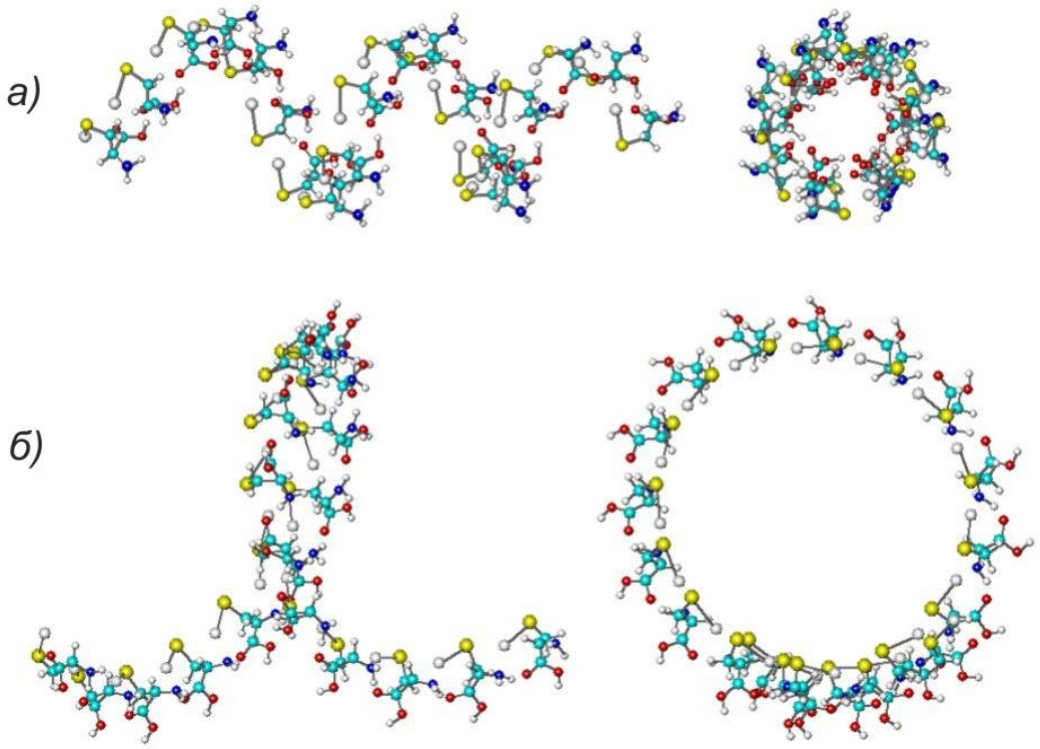
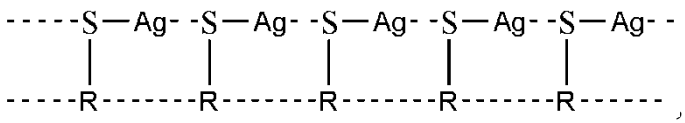


Рисунок 1.17 – Визуализация в двух проекциях супраполимера, образованного из 20 молекул меркаптида серебра, для двух случаев их взаимного упорядочения – *A* (а) и *B* (б), показанных на рис. 1.14. Условное цветовое обозначение атомов соответствует рис. 1.12

Визуализация полученных цепных агрегатов показывает, что они обладают высокой степенью упорядоченности, а именно правильными спиралеобразными конформациями. Это позволяет классифицировать их как супраполимеры (рис. 1.17). В случае *A* агрегат имеет диаметр $D_A = 13.8$ Å и шаг спирали $H_A = 11.4$ Å, в случае *B* диаметр агрегата в два раза больше: $D_B = 28.1$ Å, и $H_B = 25.9$ Å. Пространственная структура формируется благодаря различию длин связей –S···Ag–, –C(O)OH···HO(O)C– и –C(O)OH···H_2N–. В общем виде наблюдаемая структура может быть выражена следующим образом:



, где R = $CHCH_2(NH_2)C(O)OH$.

Таким образом, выполненные расчёты подтверждают выводы, полученные в ходе экспериментальных исследований (см. п. 1.2.2), о формировании супрамолекулярных агрегатов из МС.

Строение полученных супрамолекулярных агрегатов в ЦСР имеет очевидную интерпретацию. В агрегатах типа *A* спираль более сжатая, так как межмолекулярная связь осуществляется карбоксильными группами, что делает «плечо» связи более коротким, поэтому молекулы МС располагаются в пространстве теснее, т.к. эти связи оказываются внутри спирали, см. рис. 1.17а. В агрегатах второго типа межмолекулярные связи осуществляются через более пространственно-разнесённые группы атомов –C(O)OH и $–NH_2$, что делает спираль менее закрученной, см. рис. 1.17б.

Заметим, что в реальности формирование супрамолекулярных агрегатов может протекать смешанным образом, а именно за счёт присоединения МС к карбоксильным и аминогруппам. В результате структура супраполимеров является менее упорядоченной. Анализ строения СМП позволяет также сделать предположение относительно причин их ветвления в растворе и их уникальной способности связывать воду. Действительно, как видно из рис. 1.17, полярные группы, которые не принимают участия в образовании межмолекулярных сшивок, ориентированы в радиальных направлениях по отношению к оси симметрии агрегатов. Такая структура позволяет свободным группам –C(O)OH и $–NH_2$ служить центрами агрегации за счёт присоединения новых молекул МС, что и может быть причиной формирования пространственной сетки в растворе, схематически показанной на рис. 1.12в. Кроме того, эти группы могут связывать воду за счёт образования водородных связей.

Таким образом, в результате проделанных расчётов впервые удалось установить природу супрамолекулярных полимеров из частиц МС. Цепные агрегаты, полученные пошаговым присоединением частиц МС с последующей минимизацией энергии всей системы, имеют линейную структуру со спиралевидной конформацией. В дополнение к связям между атомами серы и серебра формируются водородные связи между амино- и карбоксильными группами.

В зависимости от того, по какой схеме происходит образование водородных связей, могут формироваться агрегаты различной структуры. Свободные полярные группы (–C(O)OH и $–NH_2$) с внешней стороны спиралевидных агрегатов могут взаимодействовать с молекулами воды, что является главной причиной уникальной способности связывать воду

гидрогелем на основе ЦСР. Также они могут служить центрами ветвления, что может быть причиной образования пространственной гель-сетки в ЦСР.

1.3.2. Атомистическое моделирование

Таким образом, квантово-механические расчеты показали принципиальную возможность формирования супрамолекулярных агрегатов из молекул меркаптида серебра за счет –SAg, –C(O)OH и $–NH_2$ групп частиц МС. Однако этот уровень моделирования не позволяет изучить процесс формирования и стабильность супрамолекулярных агрегатов в условиях водного раствора. Для преодоления ограничений КМ моделирования была выполнена разработка атомистической модели ЦСР на базе метода атомистической молекулярной динамики с явным учетом всех основных типов молекул и ионов.

Главной задачей МД моделирования было изучение самосборки частиц МС, структуры и стабильности агрегатов на их основе. Отметим, что для реализации МД моделирования предварительно были выполнены КМ расчеты отсутствующих силовых параметров в используемом варианте валентно-силового поля (ВСП). Также аппарат квантовой механики был использован для расчета спектральных характеристик комплексов на основе частиц МС. Таким образом, в ходе атомистического моделирования был дважды выполнен возврат к использованию КМ уровня описания системы.

1.3.2.1. Основные параметры модели

При выполнении атомистического моделирования подразумевается, что процесс формирования частиц МС уже завершен и в созревающий раствор уже добавлена соль Na_2SO_4, инициирующая гелеобразование. Опираясь на данные по количественному составу ЦСР (п. 1.2.1) и результатов потенциометрического исследования (п. 1.2.2), в модель были введены следующие компоненты: меркаптид серебра в форме цвиттер-ионов, ионы NO_3^-, SO_4^{2-}, Ag^+, Na^+, H_3O^+ и молекулы воды. Перечисленные ионы образуются вследствие формирования частиц МС, диссоциации их карбоксильных групп, а также диссоциации солей $AgNO_3$ и Na_2SO_4. Таким образом, общее число подсистем модели равно 7.

Количество составляющих в каждой из подсистем определяется следующими параметрами: N – число цвиттер-ионов МС; N_{NO3} – количество ионов NO_3^-, N_{Ag} – Ag^+, N_{H3O} – H_3O^+, N_{SO4} – SO_4^{2-} и N_{NA} – Na^+. Между этими параметрами существует простая взаимосвязь. Предполагается, что одна молекула МС образуется из одной молекулы L-цистеина и одной молекулы нитрата серебра в условиях избытка нитрата серебра. Избыток $AgNO_3$ задавался из пропорции, что на три цвиттер-иона МС приходится одна избыточная молекула соли серебра. Такое соотношение было выбрано исходя из экспериментальных данных по определению концентрационных зависимостей гелеобразования в ЦСР.

Например, для получения образца геля, представленного на рис. 1.6, были использованы следующие концентрации для L-цистеина, нитрата серебра и сульфата натрия: 3.08, 3.85 и 0.2 ммоль/л. Ориентируясь на эти значения, предполагается, что $N_{NO3} = 4N/3$ и $N_{AG} = N/3$. Поскольку ионы H_3O^+ образуются в результате диссоциации групп –SH и –C(O)OH с последующим образованием цвиттер-ионов МС, их количество $N_{H3O} = N$. Число ионов SO_4^{2-} и Na^+ задавалось как $N_{SO4} = N_{NO3}/20$ и $N_{Na} = N_{NO3}/10$. Таким образом, для определения количественного состава всех подсистем достаточно задать полное число частиц МС – N. Суммарный заряд всех заряженных групп в модели является нулевым (условие электронейтральности).

1.3.2.2. Параметризация валентно-силового поля

Для вычисления внутри- и межмолекулярных сил используется выражение для полной потенциальной энергии в функциональном представлении валентно-силового поля *AMBER* [59]

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2...\mathbf{r}_N) = & \sum_{bonds}\frac{1}{2}k_{ij}(l_{ij}-l_{ij,0})^2 + \sum_{angles}\frac{1}{2}k_{ijk}(\theta_{ijk}-\theta_{ijk,0})^2 + \\ & + \sum_{improper}\frac{1}{2}V_{ijkl}{}^{imp}(\omega_{ijkl}-\omega_{ijkl,0})^2 + \\ & + \sum_{torsions}\frac{1}{2}V_{ijkl}{}^{prop}(1+\cos(n_{ijkl}\omega_{ijkl}-\gamma_{ijkl})) + \\ & + \sum_{j=1}^{N-1}\sum_{i=j+1}^{N}\left\{\sqrt{\varepsilon_i\varepsilon_j}\left[\left(\frac{\sigma_i+\sigma_j}{2r_{ij}}\right)^{12} - 2\left(\frac{\sigma_i+\sigma_j}{2r_{ij}}\right)^{6}\right] + \frac{q_iq_j}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r_{ij}}\right\}, \end{aligned} \tag{1.1}$$

где $l_{ij} = \sqrt{r_{ij}^2}$ (r_{ij} – расстояние между выбранной парой атомов). Слагаемые в порядке следования описывают энергетические вклады: деформации валентных связей, валентных углов θ_{ijk}, неправильных и правильных торсионных углов ω_{ijkl}, взаимодействия ван-дер-ваальса и электростатических зарядов, ε_0 – электрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость среды, q_i – парциальные заряды на атомах.

Значения констант k_{ij}, $l_{ij,0}$, k_{ijk}, $\theta_{ijk,0}$, $V_{ijkl}{}^{imp}$, $V_{ijkl}{}^{prop}$, n_{ijkl}, γ_{ijkl}, ε_{ij} и σ_i, кроме случаев, когда одним из взаимодействующих атомов является серебро и для ионов NO_3^-, SO_4^{2-}, были взяты из ВСП *AMBER10* [60]. Для молекул воды использовалось модельное представление *TIP3P* [60;61]. Параметризация ионов Ag^+, NO_3^-, SO_4^{2-} была осуществлена с помощью ВСП *PCFF* [62]. ВСП *AMBER* было выбрано потому, что оно изначально нацелено на моделирование белков и аминокислот в водном растворе. Детальное сравнение

различных ВСП (AMBER, CHARMM, COMPASS, GROMOS, OPLS, TraPPE и UFF) дано в публикации [63].

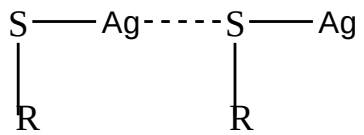
Силовые константы для потенциалов, отсутствующих в выбранном ВСП: а) растяжения валентной связи Ag-S – $k_{AgS} = 1520$ ккал/(моль·Å^2) и $l_{AgS,0} = 2.4$ Å; б) деформации валентного угла Ag-S-C – $k_{AgSC} = 540$ ккал/(моль·рад^2) и $\theta_{AgSC,0} = 70$ град; в) деформации торсионных углов Ag-S-C-C, Ag-S-C-H – V_{AgSCC} = 0.5 ккал/моль, n_{AgSCC} = 2, γ_{AgSCC} = 150 град и V_{AgSCH} = 2.0 ккал/моль, n_{AgSCH} = 3, γ_{AgSCH} = 130 град; и парциальные заряды на атомах были рассчитаны в рамках полуэмпирического метода молекулярных орбиталей ZINDO/1.

Для вычисления зарядов на атомах частиц меркаптида серебра с диссоциированной –C(O)OH и протонированной –NH_2 группами была рассмотрена задача минимизации энергии (как и ранее в рамках метода ZINDO/1) молекулярной системы, состоящей из одной частицы меркаптида серебра и 27 молекул воды. Начальное расположение молекул генерировалось случайным образом внутри ячейки постоянного объема с периодическими граничными условиями. После минимизации полной энергии системы по методу Полака-Рибири протон из группы –C(O)OH передавался одной из случайно выбранных молекул воды, т.е. в ячейке формировались диссоциированная группа –COO^- и ион H_3O^+. После этого минимизация энергии повторялась, полученные заряды на атомах сохранялись. В рамках данной схемы расчет был выполнен 10 раз с последующим усреднением зарядов.

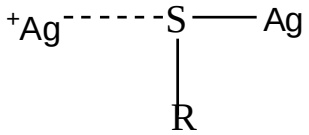
По аналогичной схеме были рассчитаны заряды на атомах ионов NO_3^-. Полученные заряды были скорректированы таким образом, чтобы 1) целом изучаемая система оставалась электронейтральной; 2) диссоциированная гидроксильная группа и ион NO_3^- обладали зарядом -1|*e*| (*e* – элементарный заряд), а протонированная аминогруппа и ионы H_3O^+ и Ag^+ несли на себе заряд, равный +1|*e*|. Значения зарядов для атомов молекулы воды были сохранены и соответствовали параметризации H_2O в модельном представлении TIP3P.

1.3.2.3. Учет особенностей взаимодействия атомов серы и серебра

Для того чтобы задействовать возможность образования межмолекулярных координационных связей между частицами МС за счет образования донорно-акцепторных связей между атомами серы и серебра по схеме:



и



,

в модель частиц МС у атомов серы были дополнительно введены две неподеленные электронные пары (EP). Энергетические параметры деформации валентных связей, валентных углов и торсионных углов для электронных пар содержатся в ВСП *AMBER10*. Отсутствующие параметры для констант $\varepsilon_{EPAg} = (\varepsilon_{EP}\varepsilon_{Ag})^{1/2}$ и $\sigma_{EPAg} = (\sigma_{EP}+\sigma_{Ag})/2$ в выражении (1.1) были рассчитаны в рамках метода ZINDO/1 и в приближении Хартри-Фока с базисом 3-21G (с помощью пакета HyperChem). Были получены следующие оценки искомых констант: для ε_{EPAg} соответственно 23.01 ккал/моль (ZINDO/1) и 104.99 ккал/моль (3-21G); для σ_{EPAg} – 2.68 Å (ZINDO/1) и 2.53 Å (3-21G).

Поскольку значения параметра σ_{EPAg}, полученные в рамках двух методов, имеют близкие значения, было взято его среднее значение 2.61 Å. Величина ε_{EPAg} уточнялась посредством моделирования димеров из частиц МС в окружении из 20 молекул воды в условиях NVT ансамбля в рамках метода молекулярной динамики (подробная методология МД расчетов будет описана ниже). Частицы МС образовывали димер посредством взаимодействия –S-EP···Ag-S–. Значение ε_{EPAg} = 44.72 ккал/моль было подобрано таким образом, чтобы димеры не разрушались при температурах выше 340 K, когда происходит разрушение гель-сетки ЦСР [64]. Это означает, что при повышении температуры распадаются только нитеобразные агрегаты из кластеров МС, сами кластеры сохраняются.

1.3.2.4. Подготовка начальных состояний ЦСР

Для изучения гелеобразования в ЦСР были подготовлены три различных типа начального состояния (НС) модели: I) *хаотическое (неупорядоченное)*, II) *кластерное* и III) *нитеобразное*. Они предположительно соответствуют различным экспериментально наблюдаемым фазам самоорганизации ЦСР, схематически изображенным на рис. 1.12, а именно: завершению формирования молекул МС, фазе созревания раствора и гелеобразному состоянию.

Первый тип начального состояния отвечает прямой задаче, когда эволюция в системе стартует от случайно сгенерированной конфигурации молекул и обусловлена только особенностями межмолекулярного взаимодействия. Второй и третий типы НС можно сопоставить обратной задаче, когда исследуется эволюция заранее приготовленных кластерных и нитеобразных агрегатов. При этом кластерные агрегаты рассматриваются как промежуточный этап эволюции системы на пути формирования пространственной сетки геля из неупорядоченного состояния. Поскольку кластерные и нитеобразные агрегаты наблюдаются в реальном ЦСР, обратная задача позволяет отчасти преодолеть трудности, возникающие при изучении процессов самоорганизации, протекающих на больших интервалах времени, с помощью атомистических моделей. Например, при концентрации

реагентов 3 ммоль/л при комнатной температуре процесс гелеобразования в ЦСР длится около 3 ч [64], что находится далеко за пределами возможностей атомистического моделирования.

Выбор размера ячейки моделирования определялся следующими соображениями. Во-первых, ячейка моделирования должна содержать достаточное число компонент для понимания особенностей эволюции выбранных начальных состояний ЦСР. Во-вторых, размеры ячейки должны позволять сформировать в ней один нитеобразный агрегат, который является непрерывным через периодические граничные условия. В-третьих, размеры системы должны быть таковы, чтобы совокупное время моделирования различных вариантов модели ЦСР не превышало имеющихся лимитов на вычислительные ресурсы. Таким требованиям удовлетворяет ячейка моделирования с размером ребра, равным 53 Å, в которой можно сформировать нитеобразный агрегат из 15 частиц МС ($N = 15$). Для выбранного объема раствора это соответствует концентрации ~0.1 моль/л, что превышает значения, при которых удавалось получить гель в ЦСР [38;39;41;56;64].

Необходимо учитывать еще тот факт, что при формировании геля основная масса вещества сосредоточена в волокнах гель-сетки. Поэтому выбранное значение N и размер ячейки могут соответствовать области, где находится фрагмент нитеобразного агрегата, схематически изображенный на рис. 1.12в. Заметим, что для единообразия размер ячейки моделирования во всех случаях одинаков. Количество остальных компонент модели расчитывалось исходя из взаимосвязей, приведенных в подп. 1.3.2.1. Количество молекул воды в ячейке моделирования, равное 4662, выбрано таким образом, чтобы суммарная плотность вещества была ~1 г/см^3.

При построении начальных состояний в ячейку моделирования последовательно помещались частицы МС и низкомолекулярные ионы. Исходное расположение компонент этих подсистем генерировалось либо датчиком случайных чисел, либо по заданному шаблону. Молекулы воды вводились в ячейку в последнюю очередь. Использование шаблонов означает, что выбранные подсистемы формируются внутри области заданной геометрии – сферической или цилиндрической – для построения кластеров и нитеобразных агрегатов из МС.

Как было отмечено выше, для формирования определенных структур (кластеров или нитей) частицы МС генерировались внутри заданных областей. Положение центров сферических областей диаметра 10–20 Å (для формирования кластеров) генерировалось датчиком случайных чисел, цилиндрические области диаметра 20 Å (для построения нитеобразных агрегатов) были ориентированы вдоль оси OX. Относительное расстояние

между катионами и цвиттер-ионами МС выбиралось таким образом, чтобы обеспечить близкое взаимное расположение частиц, с одной стороны, и избежать перекрытия их атомов, с другой стороны. Выбор начальных ориентаций МС в нитеобразном агрегате определялся так, чтобы получить линейную последовательность из частиц МС, которые имеют упорядочение по типу «голова-хвост» через взаимодействие сера-серебро и амино–карбоксильная группа.

После размещения МС в сферическом или нитеобразном агрегате производилась короткая релаксация модели в течение 10 пс в условиях NVE ансамбля. Затем в ячейку помещались ионы NO_3^-, Ag^+, H_3O^+, SO_4^{2-}, Na^+ и выполнялось уравновешивание модели при фиксированном положении частиц МС. Время наступления равновесия для подсистемы ионов фиксировалось по стабилизации полной энергии системы $E(t)$ и отсутствию дрейфа ее среднего значения в течение 100 пс. На последнем этапе ячейка моделирования заполнялась молекулами воды (без контроля перекрытий атомов) и релаксация модели продолжалась в течение 0.1 нс, при этом подвижными были только молекулы воды. Положения остальных компонент модели ЦСР фиксировалось.

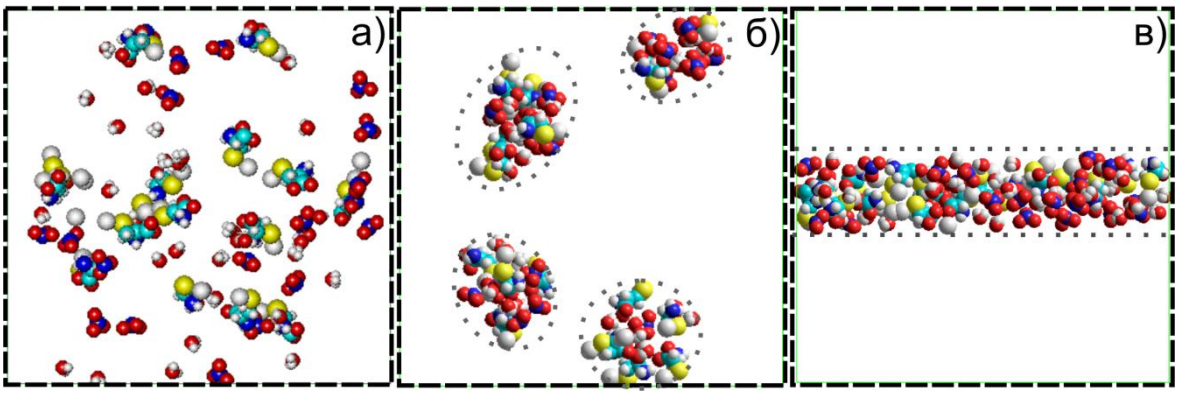


Рисунок 1.18 – Мгновенные снимки примеров начальных конфигураций ЦСР для N = 15, содержащих: а) хаотическое, б) кластерное и в) нитеобразное состояние, которые соответствуют трем этапам самоорганизации ЦСР, показанных на рис. 1.12. Условное цветовое обозначение атомов соответствует рис. 1.12, молекулы воды для наглядности на рисунке не отображаются

На рис. 1.18 показаны мгновенные снимки примеров начальной конфигурации, содержащей *хаотическое*, *кластерное* и *нитеобразное* упорядочение частиц МС. Для двух первых типов НС, изображенных на рис. 1.18а и рис. 1.18б, были сгенерированы по три статистически независимых системы и шесть для НС третьего типа (рис. 1.18в), чтобы исключить влияние начальной конфигурации на конечное состояние.

1.3.2.5. Методика МД расчетов

Подготовленные начальные состояния использовались для изучения эволюции ЦСР при постоянной температуре $T = 300$ K и объеме (NVT ансамбль) в рамках метода

атомистической молекулярной динамики с помощью пакета DL POLY [65]. Интегрирование уравнений движения осуществлялось по алгоритму Верле, описанному в [66] с шагом 1 фс и радиусом обрезки короткодействующих сил 12 Å. Вычисление электростатического взаимодействия выполнялось по методу Эвальда [66;67] с параметром сходимости $\alpha = 0.345$ Å^{-1}. Для перенормировки скоростей атомов использовался термостат Нозе-Гувера [68]. Диэлектрическая проницаемость среды была задана равной единице, поскольку все парциальные заряды учитывались явно.

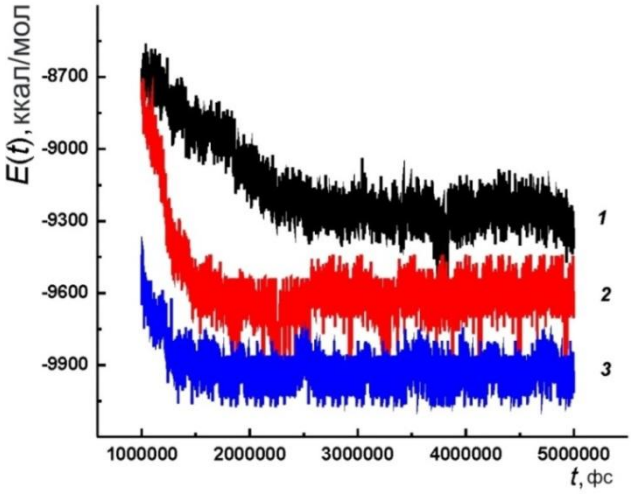
Первичная релаксация моделей раствора была выполнена в условиях NVE ансамбля при $T = 300$ K в течение 100 пс. При этом скорости молекул перенормировались на каждом шаге вычислений. Далее проводилось изучение эволюции модели ЦСР в условиях NVT ансамбля (T, V = const) в течении 5 нс для неупорядоченных и кластерных начальных состояний и 10 нс в случае нитеобразных НС. Координаты атомов, образующих все подсистемы модели, сохранялись в файлах траекторий через каждые 100 пс для последующего анализа хода эволюции раствора.

1.3.2.6. Результаты атомистического моделирования

Результаты эволюции различных начальных упорядочений ЦСР. На рис. 1.19 показано характерное поведение полной энергии (E) модели ЦСР в течение 5 нс для трех систем, начальное упорядочение которых изображено на рис. 1.18. Профиль $E(t)$ отражает основные этапы эволюции подготовленных вариантов ЦСР. В первом случае энергия имеет ступенчатый вид за счет постепенного слияния образующихся агрегатов, средний размер которых в конечном состоянии (в момент времени t_{max}) составляет ~10 Å (рис. 1.20а).

В случае кластерного и нитеобразного начальных упорядочений полная энергия системы вначале испытывает быстрое изменение за счет оптимизации распределения ионов и структуры агрегатов. Далее энергия систем практически не изменяется. Значения полных энергий систем с неупорядоченным и кластерным начальным состоянием для МС имеют тенденцию к сближению. В конечном состоянии этих систем наблюдаются агрегаты (кластеры) вытянутой и разветвленной формы. Примеры полученных конечных состояний приведены на рис. 1.20а и 1.20б. В среднем в результате эволюции НС первого типа возникают два агрегата, а в случае НС второго типа формируется один разветвленный агрегат. Визуальный анализ агрегатов из частиц МС, формирующихся в результате эволюции хаотических и кластерных НС, показывает, что они имеют высокую степень подобия. Как правило, формируются два типа структур: кластеры, в которых атомы серебра и серы образуют компактные ядра, и лентообразные агрегаты, в которых соседние цвиттер-ионы МС связаны через взаимодействие их диссоциированных карбоксильных и

протонированных аминогрупп и связей сера-серебро. Таким образом, на достигнутых временах моделирования эволюция хаотических НС приводит к формированию нескольких кластеров, которые, как показывает эволюция кластерных НС, могут сливаться в разветвленные структуры.



1 – поведение энергии системы, в которой отсутствует начальное упорядочение; 2 – в начальном состоянии присутствует группа кластеров из частиц МС; 3 – в начальном состоянии присутствует нитеобразный агрегат, см. рис. 1.18. T = 300 K.

Рисунок 1.19 – Изменение полной энергии (E) модели ЦСР в зависимости от времени

Изучение эволюции нитеобразных НС (которые соответствуют конечному состоянию модели ЦСР) показало, что из 6 приготовленных систем три агрегата сохранили первоначальное упорядочение (их примеры представлены на рис. 1.20в,г). Один трансформировался в агрегат с тонкой перетяжкой, состоящей из низкомолекулярных ионов (рис. 1.20д), остальные два разрушились в течение 1 нс и 1.8 нс с образованием агрегатов вытянутой формы, структура которых далее практически не изменяется (см. рис. 1.20е).

Анализ файлов траекторий позволил пошагово проследить процесс эволюции нитеобразных агрегатов с течением времени. Распад двух из шести подготовленных агрегатов происходит по одинаковой схеме. Катионы и цвиттер-ионы МС постепенно стягиваются в компактные группы вытянутой формы, соединенные перетяжками из низкомолекулярных ионов. Образующиеся перетяжки постепенно разрушаются вследствие теплового движения. Конечное состояние, показанное на рис. 1.20д, имеет характерную перетяжку из ионов, возникающую в нитеобразном агрегате перед его разрывом. Таким образом, хотя явный учет взаимодействия сера-серебро стабилизирует нитеобразный агрегат, цепочки, состоящие из одного ряда молекул МС, в целом нестабильны. То есть не исключается, что агрегаты, сохранившие нитеобразное состояние, могут спонтанно разрушаться на больших интервалах времени. Дополнительное обоснование этого факта будет обсуждаться ниже.

Структура супрамолекулярных агрегатов. Анализ внутренней структуры агрегатов,

образующихся в конечном состоянии в ходе эволюции неупорядоченного начального состояния, кластерного состояния и после разрушения нитеобразных структур (рис. 1.18в), показывает, что молекулы МС формируют кластерные структуры за счет перкрестных связей сера-серебро, $–NH_3^+$ и $–C(O)O^–$ группами соседних цвиттер-ионов МС. Также в составе агрегатов наблюдаются ионы $SO_4^{2–}$, $NO_3^–$, H_3O^+ и Ag^+, которые притягиваются соответственно к $–NH_3^+$ и $–C(O)O^–$ группам МС, см. рис. 1.21а.

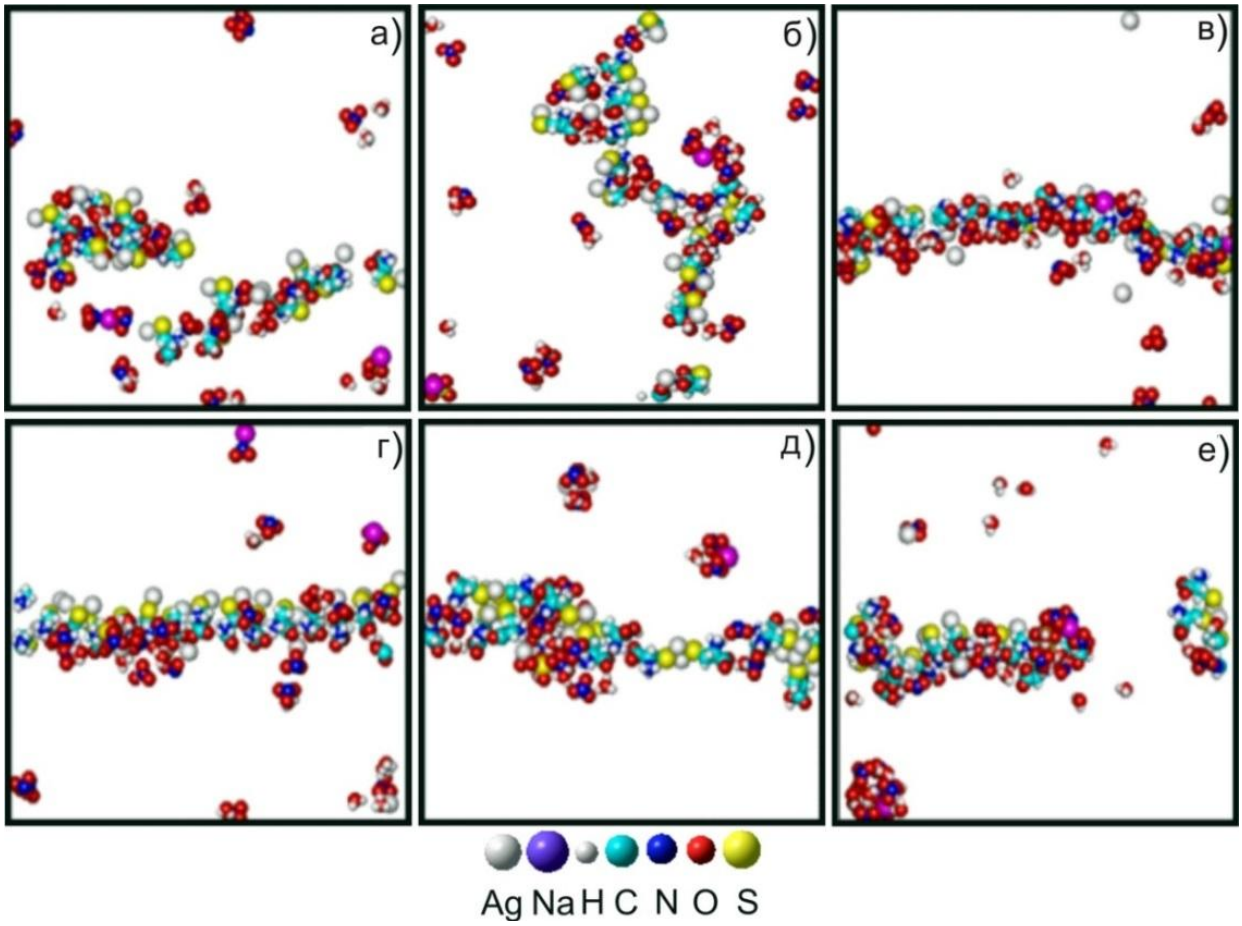


Рисунок 1.20 – Конечные состояния систем: а) без начального упорядочения, б) в начальном состоянии содержится группа кластеров из МС, в–е) имеющие нитеобразное упорядочение для частиц МС. N = 15, T = 300 K. Условное цветовое обозначение атомов соответствует рис. 1.12, молекулы воды для наглядности на рисунке не отображаются

Схема строения возникающих цепочек кластеров показана на рис. 1.21б. По своему устройству они представляют собой цепной супрамолекулярной агрегат, образованный кластерами из частиц МС. Они связаны посредством образования перекрестных связей между соседними кластерами: I) с участием диссоциированных гидроксильных и протонированных аминогрупп и II) низкомолекулярных ионов, координируемых $–NH_3^+$ и $–C(O)O^–$ группами. Вследствие того что функциональные группы $–NH_3^+$ и $–C(O)O^–$ преимущественно находятся на «поверхности» агрегатов, в объеме раствора могут формироваться не только цепные, но и разветвленные структуры.

Поскольку центры кластеров из частиц МС содержат атомы серы и серебра (см. рис. 1.21а), можно предположить, что нити сетки геля (в реальном ЦСР) могут иметь подобную структуру. Действительно, почернения на электронной микрофотографии (рис. 1.11) могут быть кристаллами сульфида серебра [47], которые могут возникать в результате разрушения кластеров из МС под воздействием электронного луча. Последнее возможно, если в нитях сетки геля цвиттер-ионы МС группируются таким образом, что входящие в их состав атомы серы и серебра образуют компактные структуры.

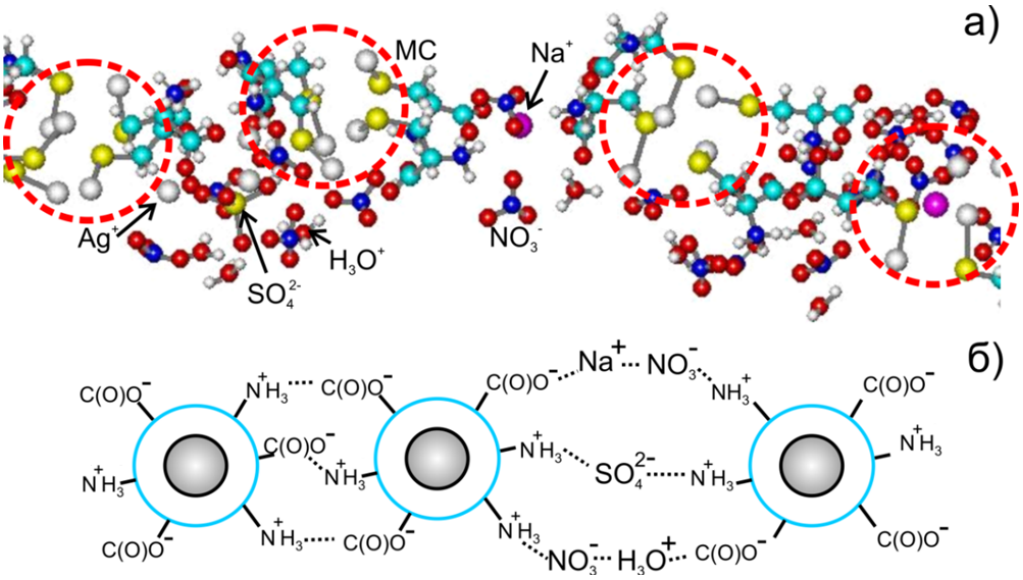


Рисунок 1.21 – Характерный вид строения нитеобразных агрегатов: а) увеличенный мгновенный снимок молекулярного агрегата (показаны частицы МС, ионы NO_3^-, SO^{2-}_4, H_3O^+, Ag^+ и Na^+); б) модельное представление нитей, которые состоят из кластеров МС, связанных за счет I) водородных связей между функциональными группами $–NH_3^+$ и $–C(O)O^-$, $–NH_3^+$ и II) ионных сшивок. Условное цветовое обозначение атомов соответствует рис. 1.12

Наличие полосы поглощения 390 нм в ЦСР косвенно подтверждает эту гипотезу, поскольку возникновение этой полосы может быть связано с наличием кластеров сульфида серебра. Для проверки этого предположения из файлов траекторий случайным образом были выбраны различные конфигурации частиц МС для расчета электронных УФ спектров поглощения в рамках метода ZINDO/1. Оптимизация геометрии выделенных систем не производилась. В общей сложности были обработаны 252 мгновенных состояния модели ЦСР, из которых были отобраны 948 молекулярных конфигураций. Примеры отобранных конфигураций показаны на рис. 1.22. Выборка производилась до тех пор, пока количество агрегатов, у которых имеется спектральная линия, попадающая в экспериментальную область длин волн гидрогеля 380–395 нм, не достигало двадцати по каждой рассмотренной совокупности.

Для агрегатов первого типа (рис. 1.22а) вероятность возникновения спектральной

линии близкой к 390 нм составляет 8% от общего числа конфигураций такого типа при условии наличия межмолекулярной ориентации серебро-сера. В случае второй конфигурации (рис. 1.22б), когда в спектрах агрегатов присутствует характерная линия для ЦСР 390 нм (с вероятностью 9%), также наблюдается взаимное расположение частиц МС, когда цвиттер-ионы имеют ориентацию серебро-сера. Поэтому на основе полученных данных можно сделать предположение, что полоса поглощения 390 нм возникает в результате формирования кластеров МС посредством образования координационных связей Ag-S между соседними цвиттер-ионами МС.

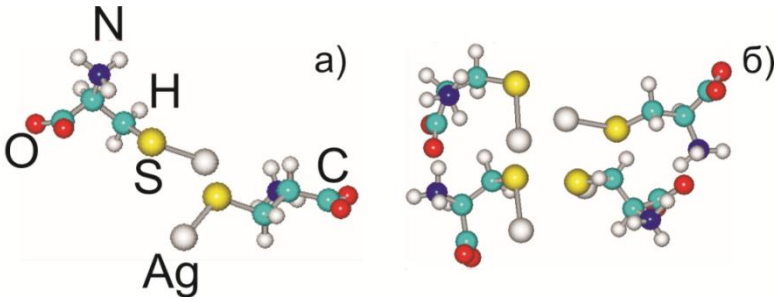


Рисунок 1.22 – Примеры молекулярных конфигураций, отобранных для расчета УФ спектров: а) агрегат из двух цвиттер-ионов МС (конфигурация 1), б) из четырех цвиттер-ионов МС (конфигурация 2). Условное цветовое обозначение атомов соответствует рис. 1.12, молекулы воды для наглядности на рисунке не отображаются

Изучение стабильности нитеобразных агрегатов. Структуры, аналогичные изображенной на рис. 1.20е, демонстрируют тенденцию к сохранению стабильности без существенной внутренней перестройки в течение продолжительного интервала времени. Отметим, что средний диаметр таких структур составляет 16 Å, что близко наименьшему среднему размеру агрегата в ЦСР по данным динамического светорассеяния (см. рис. 1.10). Анализ стабильности агрегатов был выполнен на основе оценки среднего числа связей между парами атомов сера-серебро. Результаты усреднений по файлам траекторий показывают, что атомы серы в среднем образуют 1.7 ± 0.3 связей с атомами серебра соседних молекул. При этом концентрация молекул МС в единице объема таких агрегатов в два раза выше, чем в нитеобразных агрегатах, изображенных на рис. 1.20в,г. Проделанный анализ дает основание предполагать, что агрегаты, построенные с использованием удвоенного количества молекул МС (при фиксированном размере ячейки), будут устойчивыми. Для проверки этой гипотезы были построены агрегаты на основе двух параллельно расположенных (вдоль оси *OX*) цепочек из частиц МС. Общее число цвиттер-ионов и катионов МС *N* равнялось 30. Размер ребра ячейки моделирования, как и ранее, составлял 53 Å. Всего для проведения расчетов были сгенерированы четыре новых варианта взаимного упорядочения частиц МС.

Выполненное моделирование показывает, что все построенные агрегаты на достигнутых временах моделирования являются устойчивыми. При этом увеличение температуры ансамбля выше 340 K приводит к достаточно быстрому, в течение 2–3 нс, разрушению нитей с образованием нескольких неупорядоченных кластеров. Пример мгновенных снимков начального и конечного состояний одного из построенных агрегатов при T = 300 K показан на рис. 1.23. Средний диаметр таких нитей в конечном состоянии составляет примерно 15.5 Å, т.е. соответствует наибольшему диаметру агрегатов, изображенных на рис. 1.20а,б,д. При этом в конечном состоянии все нитеобразные агрегаты состоят из цепочек кластеров, образованных частицами МС, которые преимущественно связаны между собой через взаимодействие $–NH_3^+$ и $–C(O)O^–$ групп частиц МС, принадлежащих соседним кластерам (рис. 1.21). Это является главным стабилизирующим фактором рассмотренных нитеобразных агрегатов, поскольку ионные мостики (схематично показанные на рис. 1.21б) имеют тенденцию к постепенному разрушению.

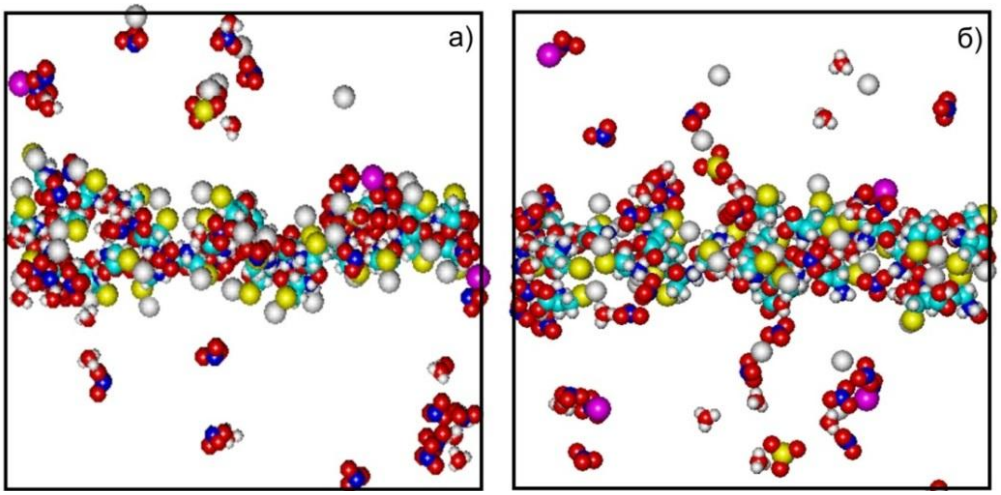


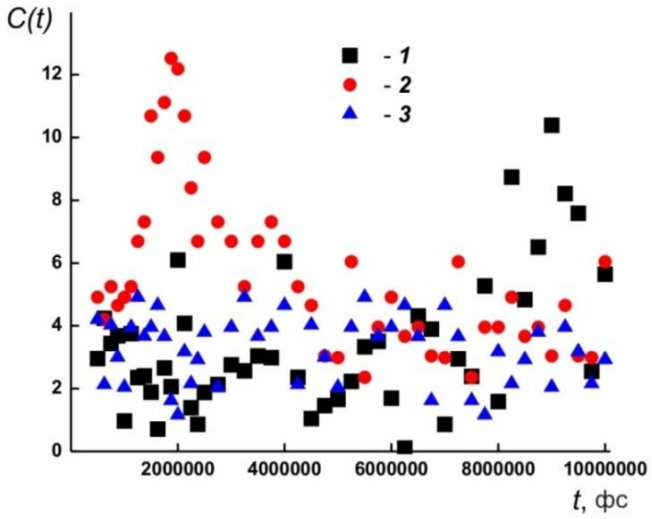
Рисунок 1.23 – Мгновенные снимки содержимого ячеек моделирования в случае а) начального и конечного, б) состояний нитеобразного агрегата с N = 30. T = 300 K. Условное цветовое обозначение атомов соответствует рис. 1.12, молекулы воды для наглядности на рисунке не отображаются

Дополнительный анализ стабильности нитеобразных агрегатов был сделан на основе рассмотрения поведения ацилиндричности c в зависимости от времени моделирования. Значение этой характеристики определяется следующим образом:

$$c = \left| J_{ZZ}^2 - J_{YY}^2 \right|. \qquad (1.2)$$

Здесь J_{ii} – главные моменты инерции, рассчитанные в системе центра масс. Расчет тензора инерции производился с использованием координат атомов частиц МС. Чем дальше

величина ацилиндричности от нулевого значения, тем сильнее отклоняется взаимное упорядочение частиц МС от состояния с осевой симметрией. Для сравнения были вычислены $c(t)$ для двух нитеобразных агрегатов с N = 15. Были выбраны агрегаты, конечные состояния которых показаны на рис. 1.20г и 1.20е (для t_{max} = 10 нс).



1) Нитеобразного агрегата с N = 15, показанного на рис. 1.20г; 2) нитеобразного агрегата с N = 15 (рис. 1.20е); 3) нитеобразного агрегата с N = 30 (рис. 1.23). T = 300 K.

Рисунок 1.24 – Ацилиндричность как функция времени

Сравнение зависимости $c(t)$ для двух агрегатов с N = 15 и одного с N = 30 показано на рис. 1.24. Как видно из графика для первого агрегата, величина $c(t)$ для t < 7.5 нс флуктуирует около среднего значения 2.62, затем начинает сильно возрастать вследствие нарастания искажения формы, вызванного постепенным стягиванием МС в компактные кластеры. Аналогичный рост ацилиндричности наблюдается и для второго из рассмотренных агрегатов и достигает своего максимального значения в момент его разрыва. Далее $c(t)$ быстро уменьшается вследствие стягивания агрегата в сигарообразную структуру, показанную на рис. 1.20е. Ее форма при дальнейшем моделировании практически не меняется, а величина $c(t)$ флуктуирует около среднего значения, равного 3.93. Можно сделать вывод, что все агрегаты с N = 15 являются нестабильными. В случае нитеобразного агрегата с N = 30, который сохраняет свою форму в течение всего процесса моделирования, ацилиндричность флуктуирует около среднего значения $\langle c \rangle$ = 3.26. Аналогичное поведение ацилиндричности прослеживается для всех нитеобразных агрегатов с N = 30, что характеризует эти структуры как более устойчивые в сравнении с агрегатами с N = 15.

Влияние учета особенностей взаимодействия атомов серы и серебра на стабильность супрамолекулярных агрегатов. Для оценки роли координационных связей сера-серебро в стабилизации нитеобразных агрегатов, отдельно были выполнены расчеты, в которых данный вид взаимодействия учитывался только через силы ван-дер-ваальса,

параметризованные в ВСП *AMBER*, т.е. стандартным способом.

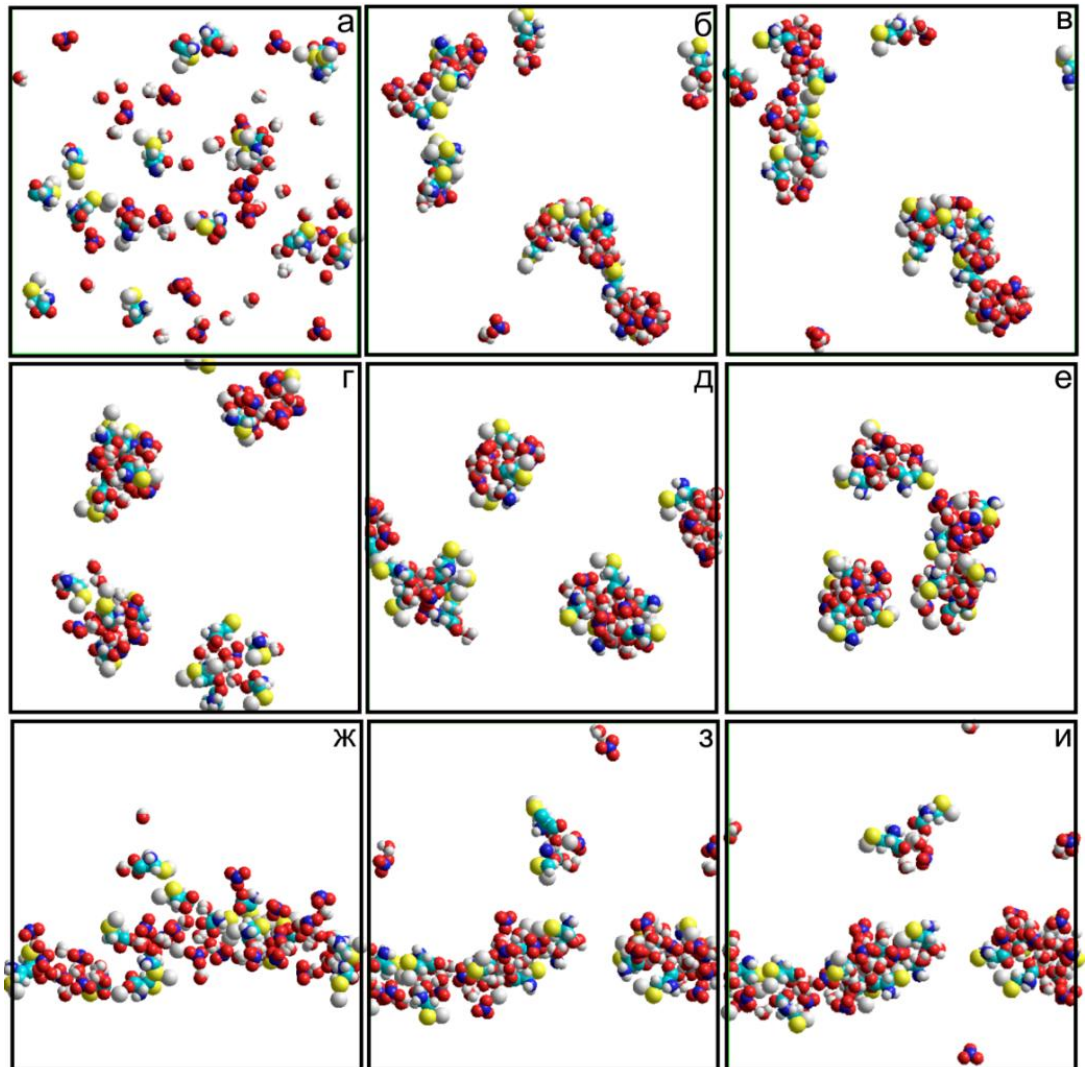


Рисунок 1.25 – Мгновенные снимки ячеек моделирования в проекции *XY* без отображения молекул воды в моменты времени 10 пс (а, г, ж), 7 нс (б, д, з) и 9 нс (в, е, и) эволюции систем, начальные состояния которых показаны на рис. 1.11 при учете взаимодействия сера-серебро в рамках формализма ВСП *AMBER*. Ячейки а, б, в соответствуют хаотическому начальному состоянию; г, д, е – кластерному; ж, з, и – нитеобразному. Условное цветовое обозначение атомов соответствует рис. 1.12, молекулы воды для наглядности на рисунке не отображаются

Расчеты были сделаны для хаотических, кластерных и нитеобразных начальных состояний (см. рис. 1.18). Мгновенные снимки ячеек моделирования в проекции XY без отображения молекул воды в моменты времени 10 пс, 7 нс и 9 нс показаны на рис. 1.25. В ходе эволюции систем (рис. 1.25г-е), в начальном состоянии которых уже присутствовали готовые кластеры, не наблюдается заметных структурных изменений на протяжении достигнутых времен моделирования. Сформированные кластеры медленно перемещаются в ячейке моделирования, не взаимодействуя друг с другом. Их слияние, как показывает анализ различных вариантов эволюции данной системы, возможно лишь при их

столкновении. Начало такого столкновения показано на рис. 1.25е.

Строение одного из сформировавшихся кластеров показано на рис. 1.26а. Как правило, молекулы МС находятся во внешней оболочке кластера, в то время как внутреннюю часть занимают низкомолекулярные ионы NO_3^-, Ag^+ и H_3O^+, выполняя роль «клея» для цепочки из МС. Характерный диаметр таких агрегатов в конечном состоянии составляет 15–20 Å.

В конечном состоянии систем, начинающих свою эволюцию из хаотического распределения, наблюдаются кластеры преимущественно нитевидной морфологии (см. рис. 1.25в). Сферические кластеры, когда частицы МС находятся на поверхности агрегата, также встречаются, но возникают значительно реже. Характерное строение фрагмента такого кластера показано на рис. 1.26б, где хорошо видно, что молекулы МС упорядочиваются таким образом, что их оси, проходящие через карбоксильные группы и атомы серы, являются параллельными. Выравнивание молекул в цепочке, образуемой МС, поддерживается либо через водородные связи $–NH_2···H–$, либо посредством взаимодействия атомов серы и серебра, принадлежащих соседним частицам. Характерной особенностью таких кластеров является также локализация низкомолекулярных ионов около $–C(O)O^-$ групп, между которыми они играют роль связующих мостиков. При слиянии двух таких кластеров вначале образуется перетяжка из ионов NO_3^- и H_3O^+ между карбоксильными группами. Затем возникают невалентные связи между атомами серебра и серы соседних частиц, что приводит к взаимному упорядочению соседних частиц. Формирующиеся нитевидные агрегаты имеют тенденцию к росту за счет присоединения частиц МС к концевым частицам.

Сравнение цепных комплексов, выявленных в ходе данного моделирования и описанных в подп. 1.3.1.2, показывает, что они имеют разное внутреннее строение. Отличие объясняется особенностями формирования связей между частицами МС. В подп. 1.3.1.2 посредством квантово-механических расчетов было показано, что карбоксильные группы соседних молекул МС формируют водородные связи по типу $–OH···O–$. Связи, наблюдаемые у цепочек МС, изображенных на рис. 1.25г,д, образуются через ионы гидроксония $–O^-···H_3O^+···^-O–$ (где карбоксильные группы диссоциированы).

Выполненное моделирование показывает, что все нитевидные конфигурации постепенно разрываются по истечении интервала времени порядка 6 ÷ 7 нс. После разрыва в ходе дальнейшей эволюции фрагменты нитевидных агрегатов остаются стабильными, их форма практически не меняется (рис. 1.25д,е).

Файлы траекторий, полученные в ходе эволюции различных начальных

конфигураций, использовались для изучения комплексов МС, формирующихся в растворе. Анализ выборки из мгновенных снимков, взятых из конечных участков траекторий с интервалом 100 пс, показывает, что ионы серебра преимущественно координируются атомами кислорода карбоксильных групп, реже – атомами серы. Характерный вид таких комплексов, образованных двумя молекулами МС и Ag^+, показан на рис. 1.27. Сохраненные координаты атомов, образующих металлокомплексы, были использованы в качестве начальных конфигураций для квантово-химических расчетов в методе ZINDO/1 электронных спектров поглощения. Оптимизация геометрии выделенных систем не проводилась. Как оказалось, наибольшей осциллятонной частотой обладает спектральная линия с длинной волны ~350±10 нм. В ее формировании участвуют конфигурации, в которых атомы серебра координированы карбоксильными группами (рис. 1.27а). Формирование спектральной линии с длиной волны ~390 нм не наблюдалось. Из этого можно сделать вывод, что молекулярные конфигурации, которые возникают в случае стандартного учета взаимодействия сера-серебро, не являются характерными для ЦСР.

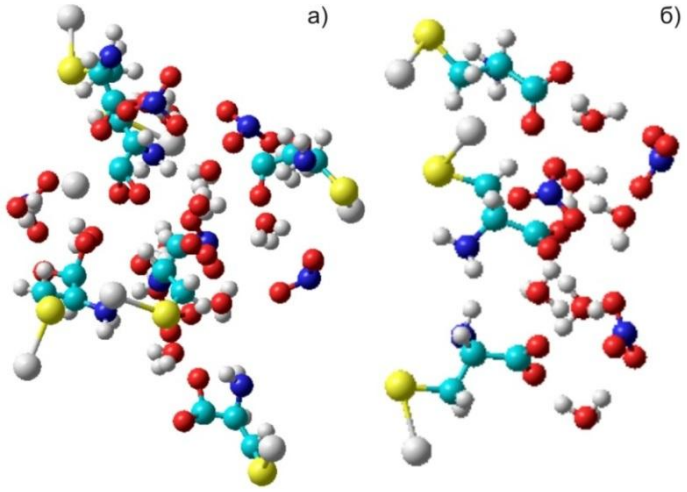


Рисунок 1.26 – Примеры кластеров МС, образующихся в ходе эволюции системы: а) сферический (молекулы МС сосредоточены на поверхности), б) цепной (молекулы МС образуют цепной агрегат). Условное цветовое обозначение атомов соответствует рис. 1.12

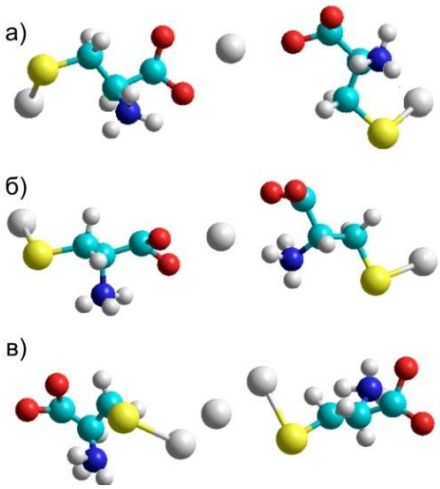


Рисунок 1.27 – Визуализация комплексов, образуемых частицами МС и ионом Ag^+. Донорные группы: а) $–C(O)O^–$; б) $–C(O)O^–$ и $–NH_3^+$; в) –S-Ag. Условное цветовое обозначение атомов соответствует рис. 1.12

В результате проделанных расчетов можно утверждать, что атомистическая модель ЦСР, построенная на основе обобщения экспериментальных данных, позволяет наблюдать молекулярный механизм формирования сетки геля. Суть этого механизма состоит в следующем:

1) возникновение связей сера-серебро между соседними цвиттер-ионами МС приводит к образованию устойчивых кластеров;

2) на поверхности образующихся кластеров располагаются протонированные амино- и диссоциированные карбоксильные группы;

3) взаимодействие соседних кластеров МС посредством $–NH_3^+$ и $–C(O)O^–$ групп позволяет формировать нитеобразные агрегаты.

В заключение важно отметить, что способ учета взаимодействия атомов серы и серебра играет важную роль в формировании морфологии агрегатов МС и стабилизации нитеобразных агрегатов.

1.3.3. Иллюстрация самосборки сетки геля. Мезоскопическое моделирование

Несмотря на то что атомистическая модель позволила разобраться в принципах, лежащих в основе формирования волокон сетки геля на наномасштабном уровне, многие вопросы, связанные с возникновением крупномасштабной структуры геля, остаются без ответа. На достигнутых временах моделирования для ЦСР достоверно удалось проследить лишь процесс формирования кластеров меркаптида серебра из неупорядоченного состояния (переход между первым и вторым этапом). При этом волокна гель-сетки, которые должны быть конечным этапом эволюции в ЦСР, исследовались только в рамках обратной задачи. С этой целью были построены различные цепные агрегаты из частиц МС (замкнутые через периодические граничные условия), которые тестировались на предмет стабильности.

Для преодоления ограничений атомистической модели, накладываемых на пространственно-временные масштабы, необходимо использовать другие принципы моделирования ЦСР. Увеличение размера моделируемой системы возможно выполнить только за счет уменьшения числа степеней свободы. Это обычно достигается посредством выделения главных структурообразующих элементов в молекулярной системе, что позволяет сосредоточиться на изучении интересующих нас процессов или структур. Такой принцип моделирования лежит в основе так называемых крупнозернистых/мезоскопических моделей [1;5] и позволяет непосредственно изучать процесс возникновения гель-сетки на поздней стадии созревания ЦСР.

В качестве отправной точки построения крупнозернистой модели ЦСР можно использовать вывод о том, что нитеобразные агрегаты сетки геля стабилизируются за счет взаимодействия $–NH_3^+$ и $–C(O)O^–$ групп, принадлежащих цвиттер-ионам МС в составе соседних кластеров. Поэтому можно считать, что главным фактором, отвечающим за возникновение гель-сетки, является слияние небольших кластеров из частиц МС.

Для иллюстрации формирования сетки геля из кластеров МС в результате взаимодействия $–NH_3^+$ и $–C(O)O^–$ групп, расположенных на их поверхности, была

разработана крупнозернистая модель на основе методов Монте-Карло (*модель I*) и крупнозернистой молекулярной динамики (*модель II*).

1.3.3.1. Мезоскопическая модель ЦСР на базе метода МК (модель I)

В модели предполагается, что процесс образования кластеров из частиц МС уже завершился, а раствор соли, инициирующей гелеобразование, уже введен. Для понижения числа степеней свободы кластеры МС рассматриваются как сферические частицы фиксированного диаметра $\sigma_{\text{МС}}$. Такое упрощенное представление молекулярных объектов называют крупнозернистыми частицами (КЧ) или мезоскопическими частицами (МЧ). В дальнейшем будем именовать их подсистемой *A*. Равномерно распределенные в объеме раствора подвижные ионы, образующиеся при диссоциации избытка $AgNO_3$ и соли, инициирующей гелеобразование, можно учитывать неявно посредством использования экранированного кулоновского потенциала. Диаметр кластеров из МС можно рассчитывать как $\sigma_{\text{МС}} = 2\left(3V_0 n_{MC}/4\pi\right)^{1/3}/0.6$, где V_0 – ван-дер-вальсов объем одной частицы меркаптида серебра, N – число частиц МС в составе кластера. Параметр 0.6 подобран таким образом, чтобы примерно воспроизводить объем кластеров МС для n_{MC} = 2 ÷ 8. Например, для $n_{MC} = 4$ диаметр модельного кластера равен 15.2 Å. В атомистическом моделировании средний диаметр устойчивых нитеобразных агрегатов составляет ~ 15.5 Å. Для моделирования функциональных групп $–C(O)O^–$ и $–NH_3^+$ к поверхности частиц типа *A* присоединены дополнительные сферические силовые центры (СЦ), которые будем называть подсистемами *B* и *C*. Они несут соответственно отрицательный и положительный заряды. Для простоты полагаем, что силовые центры *B* и *C* имеют одинаковый диаметр $\sigma^{(NH_3)} = \sigma^{(COO)} \equiv D$. Расстояние между центром кластера и отдельным СЦ на поверхности равно $(\sigma_{\text{МС}}+D)/2$. Поскольку частицы МС в растворе являются цвиттер-ионами, число положительных и отрицательных силовых центров равно числу МС в кластере – n_{MC}. Также в целях упрощения модели полагается, что силовые центры *B* и *C* распределены по поверхности случайным образом. Растворитель рассматривается как непрерывная среда с диэлектрической проницаемостью ε. Структура кластеров МС в крупнозернистой модели ЦСР показана на рис. 1.28а.

Общее число кластеров МС в системе равно $N_{\text{МС}} = c_0 C_{\text{МС}}/n_{\text{МС}}$. Здесь $C_{\text{МС}}$ – концентрация частиц МС в растворе, выраженная в единицах моль/л, $c_0 = N_{\text{A}}/(10^9 L)^3$, где N_{A} – постоянная Авогадро, а L – размер ребра ячейки моделирования, измеряемого в ангстремах. Полная потенциальная энергия системы определяется суммой трех вкладов

$$U = \sum_{i=1, i<j}^{N_{MC}(1+2N)}{}' \left(U_{ij}^{(excl)} + U_{ij}^{(Q)} + U_{ij}^{(H)} \right), \tag{1.3}$$

а именно исключенного объема, экранированного кулоновского потенциала и водородных связей. Эти потенциалы имеют следующий аналитический вид:

$$U_{ij}^{(excl)} = \begin{cases} \bar{\varepsilon}_{ij} \left(\left(\dfrac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{12} - \left(\dfrac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{6} + 1/4 \right), r_{ij} \le 2^{1/6} \dfrac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \\ 0, r_{ij} > 2^{1/6} \dfrac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \end{cases}, \tag{1.4}$$

$$U_{ij}^{(Q)} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon\, r_{ij}} e^{-\kappa r_{ij}}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T} \sum_{\alpha} c_\alpha Z_\alpha^2}, \tag{1.5}$$

$$U_{ij}^{(H)} = \bar{\varepsilon}_{ij}^{(H)} \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{10}, r_{ij} < r_{cut}^{(H)}. \tag{1.6}$$

Штрих в сумме для полной энергии означает, что не учитываются взаимодействия между силовыми центрами, принадлежащими одному и тому же кластеру МС. Все СЦ в модели имеют сквозную нумерацию, поэтому выбор $\bar{\varepsilon}_{ij}$, σ_i и Z_i (при расчете U) проводился на основании принадлежности силовых центров подсистемам A, B или C через таблицу соответствия диапазона индексов конкретным подсистемам. Z_i – заряды СЦ в единицах элементарного заряда, T = 300 K. Значения всех силовых констант $\bar{\varepsilon}_{ij}$ равно 1 $k_B T$. Диэлектрическая проницаемость среды ε равна 79 (водный раствор). Для расчета κ концентрации низкомолекулярных ионов c_α (H_3O^+, Ag^+, NO_3^-, Na^+, SO_4^{2-}) были определены с учетом состава ЦСР, использованного для построения атомистической модели: 3.08, 3.85, и 0.2 ммоль/л соответственно для L-цистеина, нитрата серебра и сульфата натрия.

Предполагается, что водородные связи возникают только между силовыми центрами подсистем B и C в составе соседних кластеров. Значения параметров $\bar{\varepsilon}_{ij}^{(H)}$ и D были вычислены посредством подгонки профиля потенциальной энергии $U_{ij}^{(H)}$ (1.6) по расчетным значениям для полной энергии системы из двух частиц МС за вычетом удвоенной энергии изолированной частицы. Расчёты были выполнены в приближении

Хартри–Фока в базисе 6-31G**. Были получены следующие значения параметров $\bar{\varepsilon}_{ij}^{(H)}$ = 86 ккал/моль и D = 2.8 Å. Радиус обрезки $r_{cut}^{(H)}$ был установлен равным 3D.

Моделирование проводилось в кубической ячейке с длиной ребра L = 500 Å. Число кластеров МС серебра вычислялось на основе взаимосвязей между $N_{\text{МС}}$ и L, описанных выше. Эволюция ЦСР разыгрывалась с помощью метода Монте–Карло. Последовательность микросостояний системы, отвечающих заданному каноническому ансамблю, генерировалась методом существенной выборки [69]. Каждая новая конфигурация системы строилась на основе предыдущей путем перемещения и вращения (с равной вероятностью) случайно выбранного кластера МС. Начальные координаты кластеров и их ориентация выбирались случайным образом. Вероятность возникновения новой конфигурации оценивалась как

$$\mathcal{P}(\Delta U) = \min\{1, \exp(\Delta U / k_B T)\}, \tag{1.7}$$

где ΔU есть разность полной энергии системы в старом и новом состоянии. Величина смещения частиц в ходе моделирования не превышала 0.1–1 Å и подбиралась таким образом, чтобы вероятность принятия новой конфигурации составляла 0.5. Чтобы исключить влияние начального состояния на конечное состояние системы для каждого набора параметров, проводилась серия из 6 независимых расчетов длительностью 5,000,000 МС шагов. В конкретных расчетах число частиц МС в кластерах было фиксировано значением $n_{\text{МС}}$ = 4.

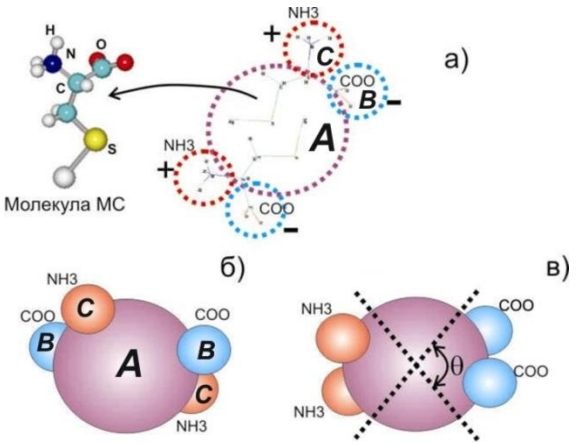


Рисунок 1.28 – а) Строение крупнозернистой модели кластеров МС для двух типов распределения функциональных групп по поверхности: б) полярное и в) парное для кластера с $n_{\text{МС}}$ = 2

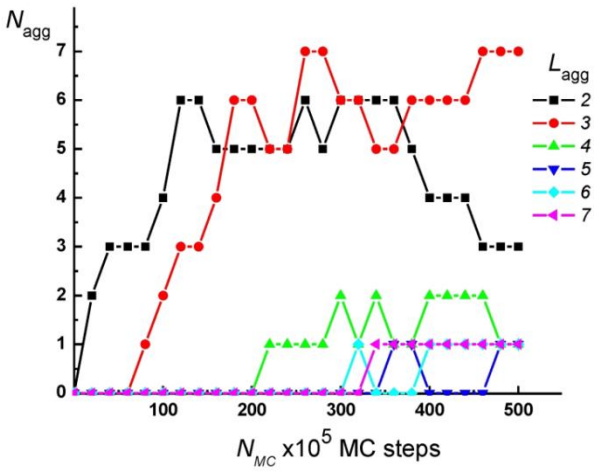


Рисунок 1.29 – Пример изменения числа агрегатов N_{agg}, состоящих из L_{agg} частиц МС в зависимости от числа МС шагов, $N_{\text{МС}}$ = 57, $n_{\text{МС}}$ = 4

Детально проследить ход эволюции в ЦСР позволяет расчет агрегационного числа

N_{agg}. Эта величина равна числу агрегатов, состоящих из L_{agg} кластеров МС. Рис. 1.29 показывает рост N_{agg} в зависимости от числа шагов моделирования для агрегатов различного размера L_{agg}. Как видно из рисунка, эволюция ЦСР характеризуется постепенным ростом числа агрегатов в растворе и увеличением их общей длины. Таким образом, разработанная мезоскопическая модель ЦСР позволяет иллюстрировать формирование нитеобразных агрегатов за счет образования координационных связей между соседними кластерами частиц МС.

1.3.3.2. Мезоскопическая модель ЦСР на базе метода крупнозернистой молекулярной динамики (модель II)

Принципы огрубления, использованные при построении крупнозернистой модели ЦСР (*модель I*, подп. 1.3.3.1), были использованы также для моделирования процессов самоорганизации в цистеин-серебряном растворе с применением эффективного распараллеленного кода пакета молекулярной динамики DL POLY. Использование метода Монте-Карло позволяет проследить самосборку мезоскопических частиц посредством поиска минимума потенциальной энергии системы. Заметим, что если конфигурация системы отвечает локальнному минимуму по энергии, такое состояние (при определенных условиях) может существовать достаточно долго. Примерами таких конфигураций могут служить заранее приготовленные состояния, такие, как нитеобразные агрегаты. Поэтому для исследования устойчивости таких агрегатов наиболее подходящим является метод молекулярной динамики.

Переход от использования метода МК (*модель I*) к использованию метода МД (*модель II*) требует небольшой доработки крупнозернистой модели ЦСР. Дополнительно необходимо задать значения масс всех силовых центров (СЦ). Кроме этого были введены дополнительные степени свободы у мезоскопических частиц и дополнительные потенциалы взаимодействия. Новыми степенями свободы (деформация валентной связи и валентных углов) наделяются СЦ, моделирующие функциональные группы $–C(O)O^-$ и $–NH_3^+$ на поверхности мезоскопических частиц. Они вводятся для того, чтобы не рассматривать модели кластеров МС как твердое тело, что позволяет не уменьшать шаг интегрирования уравнений движения. Это требует введения: а) потенциалов деформации «валентных связей» между центрами функциональных групп и центрами мезоскопических частиц и б) потенциалов деформации «валентных углов» между валентными связями функциональных групп.

Диаметр мезоскопических частиц $\sigma_{МС}$ оценивался так же, как и в случае модели I, на основе числа частиц МС $n_{МС}$ в кластере. В моделировании были задействованы

кластеры с n_{MC} = 2, 3, 4. Полная потенциальная энергия системы содержит вклады от деформации связей (центр кластера – силовой центр на поверхности), деформации углов между силовыми центрами на поверхности, потенциала 12-6 (учет исключенного объема), водородных связей и экранированного кулоновского потенциала:

$$U = \sum_{bonds} \frac{1}{2} k_{ij}^{(b)} (r_{ij} - r_{eq})^2 + \sum_{angles} \frac{1}{2} k_{ij}^{(a)} (\cos(\varphi) - \cos(\varphi_{eq}))^2 + \sum_{ij} \left\{ \frac{A_{ij}}{r_{ij}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}} \right\} +$$

$$+ \sum_{ij} E^{(H)} ([1 - \exp(-k^{(H)} (r_{ij} - r_H)]^2 - 1) + \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r_{ij}} \exp(-\kappa r_{ij}), \quad (1.8)$$

$$A_{ij} = \varepsilon^{LJ} (\sigma_{ij})^{12}, B_{ij} = 2\varepsilon^{LJ} (\sigma_{ij})^6, \ \kappa = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon k_B T} \sum_{\alpha} c_\alpha Z_\alpha^2}.$$

В выражении (1.8) T = 300 K, ε = 79. Для расчета параметра κ концентрации низкомолекулярных ионов c_α (H_3O^+, Ag^+, NO_3^-, Na^+, SO_4^{2-} с зарядом Z_α) были определены с учетом состава ЦСР, использованного для построения атомистической модели: 3.08, 3.85 и 0.2 ммоль/л соответственно для L-цистеина, нитрата серебра и сульфата натрия. Предполагается, что водородные связи возникают только между СЦ, моделирующими карбоксильные и аминогруппы. Значения констант $k_{ij}^{(b)}$ = 1500 ккал/моль/Å^2, r_{eq} = (σ_{MC}+0.6D)/2, $k_{ij}^{(a)}$ = 1500 ккал/моль/рад^2, ε^{LJ} = 1 ккал/моль выбраны так, чтобы зафиксировать структуру силовых центров. Равновесные значения углов φ_{eq} между СЦ на поверхности для каждого кластера определяются при их создании. Параметры для водородных связей $E^{(H)}$ = 54 ккал/моль, $k^{(H)}$ = 1.87 Å^{-2} и r_H = 4 Å были вычислены в приближении Хартри–Фока (базис 6-31G**) посредством подгонки профиля потенциальной энергии $U_{ij}^{(H)}$ по расчетным значениям для полной энергии системы из двух частиц МС за вычетом удвоенной энергии изолированной частицы.

Общее число кластеров МС в системе, как и в *модели I*, равно $N_{MC} = c_0 C_{MC}/n_{MC}$. Отметим, что получаемые состояния ячеек моделирования могут быть использованы также и в *модели I*, так как, по сути, используется то же самое представление МЧ. Моделирование производилось в кубической ячейке с длиной ребра L, равной 100–500 Å в NVT ансамбле. Температура в системе поддерживалась постоянной с помощью термостата Ланжевена [70]. Шаг интегрирования уравнений движения равен 50 фс. Число кластеров МС серебра вычислялось на основе взаимосвязей между N_{MC} и L, описанных выше. Чтобы исключить влияние начального состояния на конечное состояние системы для каждого набора

параметров, проводилась серия из трех независимых расчетов длительностью ~5–20 нс.

В ходе моделирования исследована эволюция ЦСР в рамках как прямой, так и обратной задачи. Как и в случае атомистического моделирования, прямая задача была использована для изучения самосборки кластеров в гель-сетку из неупорядоченного начального состояния. Обратная задача использовалась для сравнения устойчивости искусственно созданных нитеобразных агрегатов в зависимости от числа функциональных групп (n_{MC}) на поверхности и особенности их распределения по поверхности. Были рассмотрены два случая локализации центров *B* ($–C(O)O^–$) и *C* ($–NH_3^+$): I) «парное» (расстояние между центрами СЦ составляет 4–5 Å, см. рис. 1.28б) и II) «полярное» (СЦ локализованы около противоположных полюсов кластера, см. рис. 1.28в). Площадь, занимаемая функциональными группами, регулируется величиной телесного угла θ, см. рис. 1.28в.

Таблица 1.1. Параметры мезоскопических частиц, задействованных в модели.

Тип частицы, СЦ	*D*, Å	Масса, а.е.м.	Заряд Z_i, $\|e\|$
n_{MC} = 2	12.13	333.96	0
n_{MC} = 2	13.89	500.93	0
n_{MC} = 2	15.29	667.91	0
$–C(O)O^–$	4.0	44.01	1
$–NH_3^+$	4.0	17.03	-1

Для изучения самосборки наночастиц были использованы неупорядоченные начальные состояния, сгенерированные посредством случайного задания координат кластеров и их ориентаций. Общее число кластеров в системе равно 60. Сравнение хода процесса самосборки показано на рис. 1.30. В случае парного распределения СЦ наблюдается рост числа агрегатов за счет формирования димеров и тримеров из МЧ, с последующим их слиянием в более крупные агрегаты. В случае полярного распределения СЦ также наблюдается постепенный рост числа агрегатов, но только за счет формирования димеров. Различие эволюции систем с различным распределением СЦ объясняется тем, что в случае парного распределения кластер МС представляет собой мультиполь, а в случае полярного – диполь. Энергия кулоновского взаимодействия в системе в случае парного распределения СЦ *B* и *C* на порядок слабее в сравнении с полярным распределением. По этой причине в первом случае образование агрегатов из нескольких кластеров возможно лишь при их достаточно сильном взаимном сближении.

Сравнение устойчивости нитеобразных агрегатов было выполнено посредством

определения времени жизни приготовленных состояний из кластеров МС с разными $n_{МС}$. В начальном состоянии кластеры имели линейное упорядочение и образовывали «бесконечную» нить, продолжающуюся через периодические граничные условия. Агрегат считался «разорванным», если соседние кластеры расходились на расстояние $\sigma_{МС}$. На рис. 1.31 показано время жизни созданных нитеобразных агрегатов. Для $\theta < 150 – 230^0$ в зависимости от $n_{МС}$ агрегаты устойчивы на достигнутых временах моделирования. Однако агрегаты с большим значением $n_{МС}$ демонстрируют устойчивость при меньшей локализации зарядов на поверхности, чем агрегаты с $n_{МС} = 2$. Следует отметить, что эти результаты имеют общий характер.

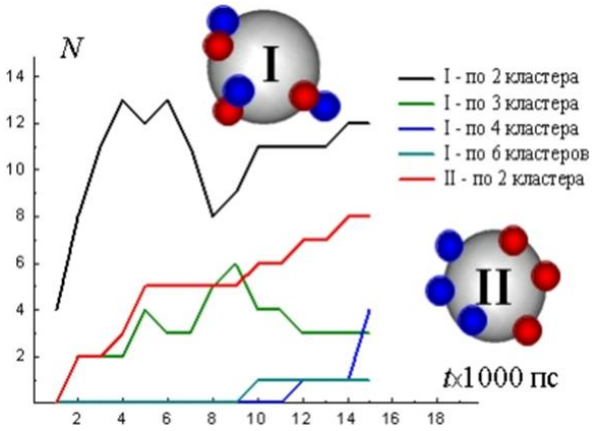


Рисунок 1.30 – Сравнение эволюции ЦСР для кластеров с $n_{МС} = 3$ в случае: I – парного распределения зарядов; II – полярной локализации для $\theta = 180^o$. N – число образующихся агрегатов

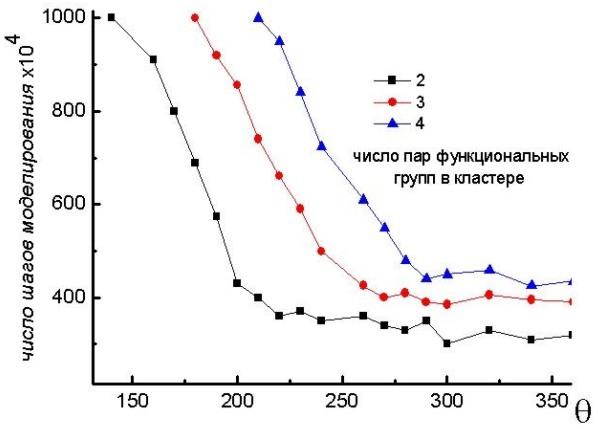


Рисунок 1.31 – Время жизни нитеобразных агрегатов в зависимости от особенностей локализации заряженных групп по поверхности кластера

В случае парного распределения зарядов (что должно быть характерным для кластеров МС в цистеин-серебряном растворе) на больших временах моделирования $t_{max} >> 1$ нс все нитеобразные агрегаты с $n_{МС} \geq 3$ коллапсировали с образованием глобулярных структур. При этом все системы, содержащие нити (построенные из кластеров с $n_{МС} = 2$), оставались стабильными на достигнутых временах моделирования. Данный результат позволяет предположить, что гелеобразование в ЦСР протекает посредством образования макроагрегатов аморфного состава, которые сшиваются проходными нитями, состоящими из кластеров, содержащих две частицы МС, связанных водородными связями $– C(O)O^{–}\cdots{}^{+}H_3N–$.

В ходе мезоскопического моделирования была показана принципиальная возможность формирования нитеобразных агрегатов гель-сетки. При этом полученные результаты позволяют предположить, что произвольные наночастицы с поверхностью, модифицированной –C(O)OH и $–NH_2$ группами, могут формировать пространственно-

упорядоченные структуры, что наблюдаются для полимерных частиц и низкомолекулярных загустителей с комплементарными функциональными группами [71;72].

§1.4. Промежуточные выводы

В главе описан способ получения гидрогеля на основе водного раствора L–цистеина и нитрата серебра (ЦСР). Его характерной особенностью являются способность к самосборке при низком содержании дисперсной фазы (~0.01%) и тиксотропное поведение. Стадия созревания, характерная для ЦСР, сопровождается формированием олигомерных цепочек из цвиттер-ионов МС. Выполненные экспериментальные исследования позволили сформулировать феноменологическую модель гелеобразования в ЦСР. С помощью иерархии компьютерных моделей (построенной на ее основе) удалось получить новые сведения о процессах на каждом из выделенных этапов, сформулировать механизм гелеобразования и проиллюстрировать его работу. Для компьютерного моделирования ЦСР были задействованы квантово-механический, атомистический и мезоскопический уровни. Это позволило учесть особенности взаимодействия частиц меркаптида серебра, проследить формирование агрегатов на их основе, выполнить оценку стабильности различных молекулярных структур и проиллюстрировать процесс самосборки гель-сетки.

На основе квантово-механической модели была получена информация об особенностях взаимодействия частиц меркаптида серебра и выполнена оценка стабильности цепных агрегатов построенных на их основе. Этот уровень моделирования позволил выявить формирование донорно-акцепторных связей между атомами серы и серебра. Полученная информация была учтена при построении атомистической модели ЦСР.

В рамках атомистического моделирования изучен механизм гелеобразования в условиях водного раствора. В модели выполнен явный учет взаимодействия между парами атомов серы и серебра, принадлежащих разным частицам МС. Необходимость учета возможности формирования донорно-акцепторных связей сера-серебро была получена из КМ-расчетов. Кроме этого в рамках КМ-расчетов была выполнена параметризация феноменологических межатомных потенциалов отсутствующих в выбранном варианте ВСП. В ходе атомистического моделирования была проанализирована эволюция ряда начальных конфигураций ЦСР, различающихся взаимным упорядочением частиц меркаптида серебра. Рассмотрены три варианта начального состояния ЦСР, когда частицы МС распределены в объеме ячейки моделирования случайным образом или образуют небольшие кластеры из 2–5 частиц. Анализ хода эволюции приготовленных систем

позволил проследить формирование агрегатов, состоящих из частиц МС и низкомолекулярных ионов, и их последующее укрупнение. Отдельно исследованы нитеобразные агрегаты, состоящие из частиц МС, упорядоченных в виде цепочки, повторяющейся через периодические граничные условия. Установлено, что нитеобразные агрегаты, построенные на основе цепочки молекул МС (в которой молекулы следуют одна за другой), демонстрируют тенденцию к разрушению. При этом, как и в ходе эволюции неупорядоченных и кластерных начальных конфигураций, так и после разрушения нитеобразных агрегатов в ячейке моделирования формируются агрегаты вытянутой формы, в которых концентрация МС в единице объема агрегата в два раза выше, чем в исходном нитеобразном состоянии. Все новые нитеобразные агрегаты, построенные из удвоенного числа молекул МС, не разрушались на достигнутых временах моделирования. Анализ образующихся молекулярных конфигураций показал, что нитеобразные агрегаты стабилизируются за счет взаимодействия $–NH_3^+$ и $–C(O)O^–$ групп, принадлежащих частицам МС в составе соседних кластеров. Подобный принцип самосборки за счет амино- и карбоксильных групп описан также для других систем [11–14;25;26;44;45;46;71;72], что позволяет сделать вывод об универсальности наблюдаемого механизма самоорганизации в ЦСР. Полученные молекулярные конфигурации частиц меркаптида серебра были использованы в КМ- расетах для расчета их спектральных характеристик. Было показано, что полоса поглощения в области 390нм формируется за счет близкорасположенных атомов серебра в составе кластеров из частиц меркаптида серебра.

Полученная в ходе атомистического моделирования информация об особенностях строения кластеров из частиц МС была использована для построения мезоскопической модели ЦСР. Отдельно в рамках КМ-расчетов была выполнена параметризация межмолекулярных потенциалов, необходимых для описания взаимодействия кластеров меркаптида серебра. В ходе мезоскопического моделирования была выполнена иллюстрация возникновения гель-сетки в ЦСР из кластерв меркаптида серебра. В рамках обратной задачи была изучена стабильность нитей гель-сетки из кластерв МС. Показано, что основным стабилизирующим факторм нитей гель-сетки является ассиметрия в пространственной локализации функциональных $–NH_3^+$ и $–C(O)O^–$ групп на поверхности кластеров.

Общая схема моделирования, взаимосвязь уровней и передаваемая между ними информация показаны на рис. 1.32. Можно подытожить, что в случае ЦСР для сопряжения уровней используется информация двух типов: концептуального и вспомогательного значения. Информация первого типа влияет на выбор направления построения модели

следующего уровня (неубходимость явного учета донорно-акцепторных связей, выбор огрубления атомистичексих структур). Информация второго типа используется для дополнения разрабатываемой модели (параметризация ВСП) и проведения расчетов (построение/выделение начальных состояний системы). Необходимо отметить, что процесс извлечения и передачи концептуальной информации невозможно автоматизировать.

Рисунок 1.32 – Общая схема моделирования ЦСР и взаимосвязь уровней многомасштабной модели

ГЛАВА 2. УПРАВЛЯЕМАЯ САМОСБОРКА В РАСТВОРАХ СИЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Материалы данной главы опубликованы в следующих работах: 1в–4в; 6в–8в; 18в; 1с–6с; 8с–10с; 13с; 25с; 32с; 33с; 34с; 1т; 3т–5т; 8т; 30т; 37т (см. список основных работ по теме диссертации).

§2.1. Жесткоцепные полиэлектролиты как строительные блоки наноструктурированных материалов

К полиэлектролитам (ПЭ) относятся полимерные молекулы, которые содержат группы, приобретающие заряд в присутствии полярного растворителя. Если зарядовая плотность ПЭ достаточно высока, при определенных условиях (отсутствие в достаточном количестве других носителей заряда, низкие температуры и др.) некоторая доля подвижных контрионов локализуется в приповерхностном слое цепи полииона [73–75]. Это происходит в том случае, когда выигрыш в энергии электростатического взаимодействия компенсирует потерю этропийного вклада в свободной энергии системы.

К важной особенности полиэлектролитов относят явление самосборки – спонтанному/управляемому усложнению молекулярных структур, приобретающих в ходе этого процесса новые свойства. В случае ПЭ процесс самосборки реализуется за счет дальнодействующего электростатического взаимодействия (обеспечивающего сближение молекул) и короткодействующих межмолекулярных сил (способствующих стабилизации образующихся агрегатов). В результате этого процесса растворах могут возникать высокоорганизованные сложнофункциональные супрамолекулярные агрегаты. Считается, что именно феномен самосборки явился главной предпосылкой появления жизни и играет определяющую роль в жизнедеятельности живых систем. Кроме того, многие структуры, изучаемые супрамолекулярной химией (например, гели), формируются посредством процесса самосборки. Можно сказать, что «инструкции» для формирования объектов с надмолекулярной организацией «закодированы» в строении исходных молекул. В соответствии с современными концепциями существуют два пути реализации самосборки в растворах ПЭ: 1) использование: макромолекул с ионогенными группами, 2) использование сурфактантов [73;76]. Коротко перечислим основные типы полиэлектролитных макромолекул в зависимости от их химического строения.

Блочные полиэлектролиты (БП). К ним относятся линейные макромолекулы, построенные из чередующихся блоков разного химического строения. Простейшим примером может служить *AB* диблок-сополимер, построенный из гидрофильного (*A*) и

гиброфобного блоков (*B*). В сильно разбавленном растворе БП (при определенном соотношении длин блоков) принимают конформацию «головастика», для минимизации числа контактов гидрофобных звеньев с растворителем. Такая конформация аналогична морфологии сурфактантов. Главными факторами, влияющими на морфологию возникающих агрегатов, являются: строение полимерной цепи, соотношение длин блоков, концентрация полимера, поверхностное натяжение гидрофобных доменов и характер взаимодействия между блоками. Самосборка с участием БП происходит за счет микрофазного разделения гидрофильных и гидрофобных блоков. БП могут формировать мицеллы, полимерные слои и пространственные структуры различной морфологии [77–83]. Это, в частности, свойственно белкам, синтетическим белково-подобным молекулам и полимерным мылам, которые в зависимости от химического строения и концентрации раствора могут формировать как большие агрегаты, так и высокоупорядоченные структуры [84–90].

Ассоциирующие полиэлектролиты представляют собой гидрофильные полимерные цепи, модифицированные небольшим количеством гидрофобных групп (обычно менее 2% от общего веса цепи). Гидрофобные участки могут играть роль внутри- и межцепных сшивок. Такие полимеры могут формировать физические гели высокой вязкости [91;92].

В настоящее время самосборка в растворах полиэлектролитов рассматривается в качестве одного из методов получения наноструктур и наноматериалов по так называемой технологии «снизу-вверх». Для ее реализации необходимо решить следующие задачи: 1) выбрать конструктивные элементы, 2) задать их свойства таким образом, чтобы элементы были способны к упорядочению с образованием заданной структуры, 3) выбрать оптимальные условия (параметры среды, ее состав), при которых возможна реализация процесса самосборки.

Перспективными строительными блоками для создания наноразмерных агрегатов являются *жесткоцепные полиэлектролиты*. К ним, в частности, относятся макромолекулы с ионогенными группами, которые в растворах приобретают сильно вытянутые конформации в сравнении с конформацией статистического клубка, свойственной обычным полимерам. Когда размер молекулы сопоставим с длиной сегмента Куна, молекула имеет т.н. *стержнеобразную* конформацию. Стержнеобразные строительные блоки могут быть получены из фрагментов молекул дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), рибонуклеиновой кислоты (РНК), F-актина, а также из поверхностно модифицированных углеродных нанотрубок, нитеобразных бактериофагов и других наноразмерных объектов. Благодаря простой геометрии, ярко выраженным

полиэлектролитным свойствам и хорошо разработанной технике манипулирования стержнеобразные полиэлектролиты наиболее часто используются в качестве экспериментальных и теоретических систем для изучения процессов самосборки [93–99].

В присутствии многовалентных контр/макро ионов фазовое поведение стержнеобразных ПЭ становится достаточно сложным благодаря возникновению короткодействующего притяжения вследствие эффекта перезарядки, вызванного агрегацией контрионов. Посредством введения дополнительного низкомолекулярного электролита в раствор можно управлять конкуренцией между дальнодействующим отталкиванием одноименно заряженных полиионов и индуцированным контрионами короткодействующим притяжением. Это позволяет формировать различные пространственные упорядочения из жесткоцепных молекул (см. рис. 2.1) [100;101].

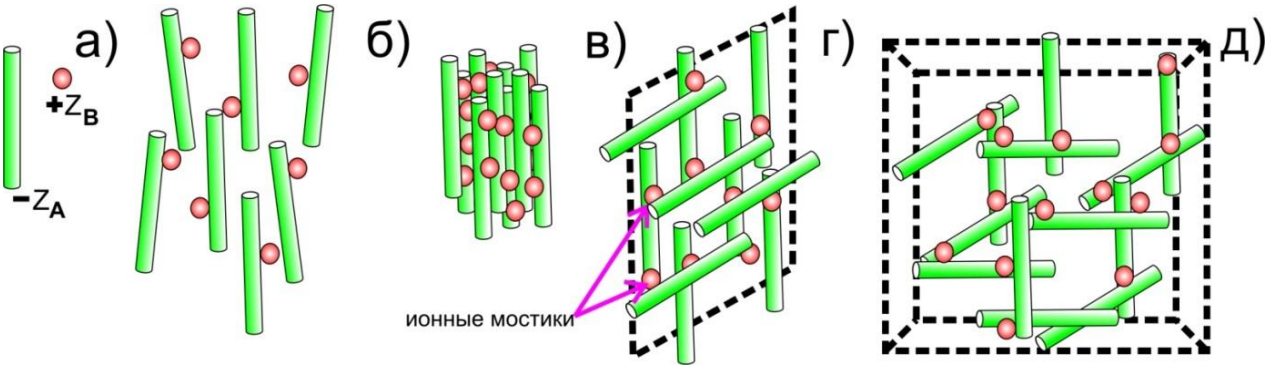


Рисунок 2.1 – Виды пространственных структур, возникающих в растворах стержнеобразных полиэлектролитных молекул и многовалентных контрионов: а) схематическое изображение стержнеобразной молекулы с суммарным поверхностным зарядом $-Z_A$ и контриона с зарядом $+Z_B$; основные виды пространственных упорядочений: б) нематическое, в) пучок, г) слой, д) пространственная сетка

Однако многие вопросы в этой области являются нерешенными, например, влияние строения макроионов на морфологию возникающих агрегатов, выбор оптимального способа манипулирования готовыми агрегатами. Также актуальна разработка теоретических методов, направленных на предсказание эволюции полиэлектролитных систем.

Среди теоретических подходов, с успехом применявшихся при описании разбавленных растворов полиэлектролитов и особенностей конформационного поведения отдельных заряженных макромолекул, прежде всего следует упомянуть скейлинговые теории [102;103]. Для полуразбавленных растворов успешно применяются традиционные методы статистической физики. Здесь следует отметить предложенный Борю и Ерухимовичем способ описания корреляций в растворе гибкоцепного полиэлектролита в приближении случайных фаз и на основе метода среднего поля [104]. Полученное ими

выражение для структурного фактора в настоящее время успешно применяется при анализе экспериментальных кривых интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов на растворах полиэлектролитов. С использованием данной теоретической модели был проведен подробный анализ фазового поведения растворов слабозаряженных ПЭ в различных режимах [104–111].

Кроме перечисленных выше методов, используемых для описания равновесных свойств растворов полиэлектролитов, хорошо себя зарекомендовали микроскопические подходы, основанные на теории интегральных уравнений жидкого состояния и обобщении теории интегральных уравнений жидкого состояния на полимерный случай – так называемое PRISM-приближение (polymer reference interaction site model) [106–111]. Безусловным преимуществом этого метода является возможность изучения растворов полиионов с большими молекулярными массами исходя лишь из деталей химического строения молекул и заданных потенциалов взаимодействия их звеньев.

Несмотря на очевидные достижения, теория ПЭ растворов не является завершенной, а интерпретация экспериментальных данных вызывает определенные трудности. В связи с этим особую роль в изучении растворов заряженных макромолекул приобрели методы прямого компьютерного моделирования. Рассчитанные методами Монте-Карло или молекулярной динамики статические структурные факторы демонстрируют не только качественное, но в ряде случаев и количественное совпадение с результатами эксперимента.

§2.2. Моделирование формирования непрерывного металлического покрытия из НЧ золота на фрагменте ДНК

2.2.1. Использование ДНК для матричного синтеза нанопроводов

Последнее десятилетие характеризуется интенсивными исследованиями свойств металлсодержащих нанокомпозитов. Такие материалы представляют большой интерес, поскольку они могут служить основой для построения принципиально новой элементной базы для электронных устройств. В зависимости от типа используемых строительных блоков эти направления получили названия «нано» или «молекулярной» электроники [112;113].

В качестве матриц для создания функциональных наноструктурных металлсодержащих материалов активно используются биологические макромолекулы [114]. Многие биополимеры способны к самосборке и являются готовыми природными матрицами нанометрового масштаба, т.к. они обладают необходимой структурой для

молекулярного распознавания и реализации процесса самосборки. Затраты на их первичную подготовку и функционализацию незначительны по сравнению со стоимостью синтетических макромолекул с заданной химической структурой и свойствами. В частности, биополимеры часто используются в качестве матриц при конструировании металлизированных наноструктур, например, нанопроводников [115], для использования в электронных схемах нового поколения.

Матричный синтез на основе молекул ДНК – один из перспективных способов формирования металлсодержащих наноматериалов [116–120]. ДНК имеет большую механическую жесткость и высокую стабильность. Наличие специфических водородных связей между нуклеотидами четырех типов позволяет использовать ДНК в программируемых процессах самосборки. Несмотря на то что возможные типы взаимодействия между ДНК и ионами металлов хорошо известны, закономерности их самоорганизации требуют углубленного исследования.

За последние годы были предложены несколько способов металлизации фрагментов ДНК [115;116;118–120]. Наименее изученный и редко используемый способ получения нанопроводников основан на электростатическом взаимодействии отрицательно заряженных фосфатных групп ДНК и наночастиц металла, несущих положительный заряд [120;121]. При этом необходима предварительная функционализация наночастиц, то есть присоединение к их поверхности заряженных функциональных химических групп. Выгода от использования электростатического механизма заключается в том, что проводящее металлическое покрытие формируется в течение одного этапа и лишь в случае необходимости получения большей толщины нанопровода требуется дальнейшее наращивание металлического слоя. Другое преимущество этого способа состоит в том, что в случае конструирования упорядоченного массива нанопроводов этот механизм является одновременно основой формирования супрамолекулярного ансамбля ДНК [120]. То есть процесс самосборки фрагментов ДНК и заряженных наночастиц в упорядоченную структуру за счет «склеивания» молекул ДНК сконденсированными наночастицами металла может приводить к формированию упорядоченного массива нанопроводов.

Практически все работы по изучению металлизации являются экспериментальными. Из теоретических исследований можно отметить работы, выполненные на основе метода молекулярной динамики [122–125], которые посвящены изучению различных физических свойств нанопроводов. Между тем работы по изучению условий самосборки металлических покрытий практически отсутствуют. Главным препятствием является многообразие факторов, влияющих на процесс агрегации: а) баланс между энергетическим

выигрышем при агрегации наночастиц на матрице и потерей их энтропии; б) наличие металлической связи, действующей между наночастицами; в) соотношение геометрических размеров матрицы и наночастиц. Поэтому развитие методов предсказания морфологии возникающих структур является актуальной задачей.

В данной главе собраны результаты изучения самосборки стержнеобразных молекул и условий формирования токопроводящего металлического покрытия на матрице ДНК, полученные с помощью компьютерного моделирования на основе метода Монте-Карло. Основное внимание было уделено следующим вопросам: 1) поиск оптимального механизма доставки наночастиц металла к матрице ДНК; 2) выбор оптимальных условий формирования непрерывного металлического покрытия; 3) изучение возможных способов сборки фрагментов жесткоцепных молекул и агрегатов на их основе в упорядоченные наноструктуры.

2.2.2. Оценка основных факторов, управляющих процессом самосборки НЧ металла на стержнеобразном полианионе

Как было описано выше, один из возможных способов металлизации ДНК базируется на использовании заряженных наночастиц металлов (НЧ). Как правило, к их поверхности присоединяют ионогенные молекулярные группы. В результате электростатического взаимодействия НЧ оседают на полианионе и удерживаются на нем либо посредством взаимодействия с уже внедренными атомами металла или функциональными группами на ДНК, либо за счет металлического взаимодействия между агрегирующими НЧ. В дальнейшем такой способ металлизации будем называть электростатическим механизмом (ЭМ).

На скорость осаждения достаточно больших наночастиц может оказывать влияние и их поляризация в поле полианиона. На этом эффекте может быть основан альтернативный метод получения проводящего металлического покрытия. Действительно, поскольку молекула ДНК является сильно заряженным полиэлектролитом, она создает вокруг себя неоднородное электростатическое поле. Поляризация металлических НЧ в поле матрицы должна приводить к взаимодействию молекулы ДНК с индуцированными зарядами наночастиц и их агрегации на поверхности полианиона (поляризационный механизм, или ПМ). В этом случае не требуется какой-либо специальной модификации поверхности НЧ. Однако, как известно, взаимодействие диполей с заряженными телами является более слабым, чем зарядов, поэтому актуальной задачей является оценка влияния поляризации наночастиц на процесс самосборки и структуру образующегося агрегата. Кроме того, интересно выяснить влияние других факторов, к которым относятся величина заряда,

дипольного момента, размер наночастиц, а также разброс этих значений. Необходимо отметить, что до настоящего времени возможность получения металлоорганического агрегата на основе описанного механизма, использующего явление поляризации металлических НЧ в собственном поле матрицы, не была исследована ни теоретически, ни экспериментально.

Прежде чем реализовывать компьютерные модели для случаев электростатического и поляризационных механизмов, полезно выполнить сравнительную оценку стабильности агрегатов, построенных из стержнеобразного полианиона, заряженных или поляризованных наночастиц. Для этого были рассмотрены три простые *плоские модели.* В основе их построения использованы простые принципы, описанные ниже.

Рассмотрим молекулярную систему, состоящую из N металлических частиц (подсистема A) и одного стержнеобразного полианиона (подсистема B). Будем использовать в качестве модели полианиона последовательность из N_{DNA} одинаковых сферических звеньев диаметра $\sigma = 1$ (единица длины). Все звенья имеют одинаковый заряд $q_B = Z_B|e|$ ($Z_B = -1$). Расстояние между центрами соседних звеньев $1\,\sigma$. В качестве модели НЧ металла будем использовать сферические частицы диаметра D с зарядом $q_A = Z_A|e|$. Каждый силовой центр может иметь свой заряд и диаметр в зависимости от условий задачи. Перейдем к изложению построенных моделей и полученных на их основе результатов.

Модель I. Рассмотрим постановку задачи для первой модели. Вычислим минимальную удельную потенциальную энергию электростатического взаимодействия U_{agg}/N_{full} ($N_{full} = N + N_{DNA}$) и оценим максимальное количество частиц N_{max}, которые могут агрегировать на цепи полианиона. При этом найдем такие значения N_{max}, для которых справедливы два неравенства: $U_{min}(N_{max}) \leq 0$ и $U_{min}(N_{max} + 1) > 0$. В дальнейшем это число будем называть максимальной «вместимостью» полианиона. Все параметры модели схематически изображены на рис. 2.2. Число звеньев полианиона здесь и далее $N_{DNA} = 10$. Поперечный размер наночастиц D определяет их дипольный момент $\boldsymbol{M} = |Z_A||e|\boldsymbol{D}$. Для простоты полагаем, что частицы могут располагаться только с двух сторон полианиона в одной плоскости (т.к. рассматриваем плоскую 2х мерную модель). Механизм фиксации частиц на цепи полианиона в данном случае не уточняется (например, он может быть обусловлен взаимодействием металлических частиц с нейтральными внедренными атомами металла). Также будем пренебрегать тем фактом, что частицы не могут сближаться на расстояние меньше D.

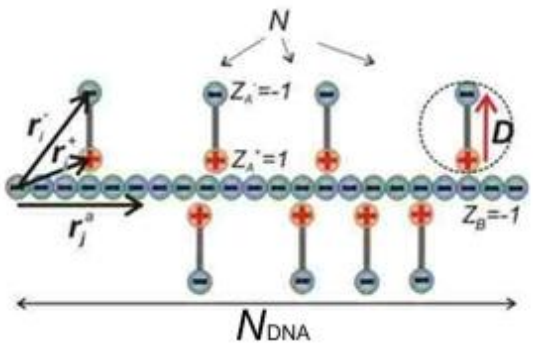


Рисунок 2.2 – Основные параметры *модели I*: N_{DNA} – количество звеньев полианиона, Z – заряд НЧ, N – число наночастиц, D – диаметр наночастиц. N_{DNA} = 10

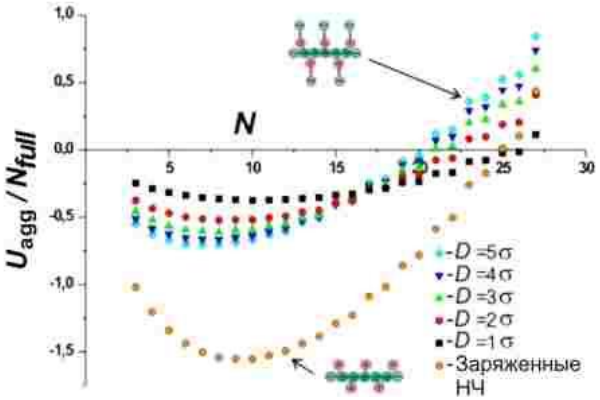


Рисунок 2.3 – Приведенная потенциальная энергия системы в случае *модели I* как функция числа НЧ

Для сравнения двух возможных механизмов металлизации рассматриваются наночастицы двух типов:

1) с положительным зарядом (функционализированная НЧ),

2) с одинаковыми зарядами на противоположных сторонах сферы (модель поляризованной нейтральной НЧ).

Все силовые центры имеют одинаковый заряд $|Z^+_A| = |Z^-_A| = |Z_B| = 1$.

Для поиска минимума приведенной потенциальной энергии системы U_{agg}/N_{full} была рассмотрена задача поиска минимума функционала, зависящего от координат положительно заряженных СЦ:

$$\frac{U_{agg}}{kTN_{full}} = \Gamma \min(\Phi(\mathbf{r}_1^+, \mathbf{r}_2^+, ..., \mathbf{r}_N^+)), \tag{2.1}$$

$$\Phi(\mathbf{r}_1^+, \mathbf{r}_2^+, ..., \mathbf{r}_N^+) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{L}\left\{\frac{Z_{iA}^+ Z_B}{\left|\mathbf{r}_i^+ - \mathbf{r}_j^a\right|} + \frac{Z_{iA}^- Z_B}{\left|\mathbf{r}_i^- - \mathbf{r}_j^a\right|}\right\} +$$

$$+\sum_{i,j=1}^{N}\left\{\frac{Z_{iA}^+ Z_{jA}^+}{\left|\mathbf{r}_i^+ - \mathbf{r}_j^+\right|} + \frac{Z_{iA}^+ Z_{jA}^-}{\left|\mathbf{r}_i^+ - \mathbf{r}_j^-\right|} + \frac{Z_{iA}^- Z_{jA}^+}{\left|\mathbf{r}_i^- - \mathbf{r}_j^+\right|} + \frac{Z_{iA}^- Z_{jA}^-}{\left|\mathbf{r}_i^- - \mathbf{r}_j^-\right|}\right\},$$

где $\boldsymbol{r}_i^+$, $\boldsymbol{r}_i^- = \boldsymbol{r}_i^+ + \boldsymbol{D}_i$, $\boldsymbol{r}_i^a$ – радиусы-векторы силовых центров, $\Gamma = e^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 kT$ – длина Бьеррума (для T = 298K и Γ = 7.14 Å), ε = 79. Наличие нижних индексов у зарядов $Z_{iA}^{\pm}$ и диаметра $\boldsymbol{D}_i$ предусматривает дисперсию по этим параметрам (в данной модели не используется). Плюс и минус у Z_A введены, чтобы отличать положительные и отрицательные заряды диполя (в случае частиц первого типа $Z^-_A=0$). Далее для удобства

перейдем к безразмерным единицам, приняв $kT\Gamma = 1$.

Для нахождения минимума функционала (2.1) была реализована процедура генерирования и отбора последовательности случайных положений частиц $\{\boldsymbol{r}_1^+, \boldsymbol{r}_2^+, ..., \boldsymbol{r}_N^+\}$, расположенных вдоль цепи полианиона (рис. 2.2). При этом новое положение $\boldsymbol{N}$ получается из старого $\boldsymbol{O}$ посредством трех типов смещения частиц: а) *отражение* (перенос частицы с одной стороны полианиона на другую путем отражения координат); б) *перестановка* (обмен местами случайно выбранной пары частиц, в данной задаче введен для универсальности алгоритма); в) *смещение* вдоль полианиона случайно выбранной частицы в случайном направлении на расстояние $|\Delta\mathbf{r}| \in]0,\sigma]$. В качестве правила отбора новой конфигурации используется критерий (1.7). Данная процедура приводит к минимальной энергии системы менее чем за 100 шагов расчетной схемы.

Полученные результаты расчетов для систем с частицами двух типов показаны на рис. 2.3. Как видно из графика, минимум приведенной потенциальной энергии U_{agg}/N_{full} системы полианион-диполи по модулю в ~3 раза меньше аналогичного значения для системы полианион/заряженные НЧ. При этом оценка максимального числа агрегированных частиц является сопоставимой для двух систем, 24 частицы в первом случае и 26–20 для частиц второго типа.

Модель II. В качестве второй модели была рассмотрена система, содержащая частицы двух различных диаметров ($D_1 = 1\ \sigma$ и $D_2 = 2\ \sigma$), которые присутствуют в равных пропорциях. Как и в первой модели N_{DNA} =10. Все остальные параметры модели (рис. 2.4) совпадают с аналогичными значениями первой модели. Для проведения расчетов использовалась процедура минимизации функционала (2.1) с учетом бимодального разброса величины $\boldsymbol{D}_i$.

На рис. 2.5 схематически представлено наиболее энергетически выгодное конечное распределение частиц двух выбранных сортов вдоль цепи полианиона. Как видно, минимальная потенциальная энергия в системе соответствует упорядоченному состоянию частиц. На рис. 2.6 приводятся сравнения поведения U_{agg}/N_{full} как функции максимального числа металлических частиц в системе с результатами первой модели. Минимальное значение $U_{agg}(N)$ занимает промежуточное положение между аналогичными величинами, полученными для систем поляризованных наночастиц с $D = 1\sigma$ и 2σ, что и следовало ожидать. Однако максимальная «вместимость» полианиона оказалась больше, чем в рассмотренных ранее случаях. Это является следствием упорядоченного расположения частиц различных диаметров, в результате которого отрицательные заряды занимают наиболее удаленное пространственное расположение.

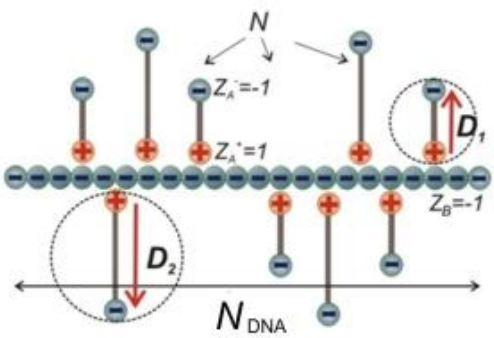


Рисунок 2.4 – Основные параметры *модели II*: N_{DNA} – количество звеньев полианиона, Z – заряд НЧ, N – число НЧ, $D_1 = 1\,\sigma$ и $D_2 = 2\,\sigma$ – диаметры НЧ. $N_{DNA} = 10$

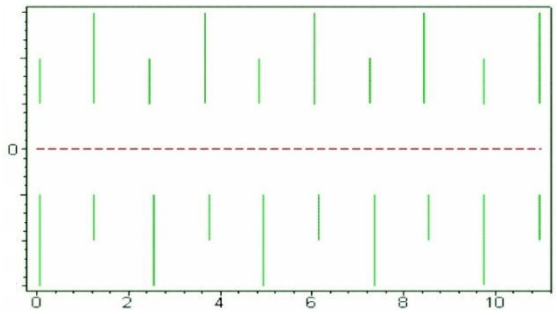
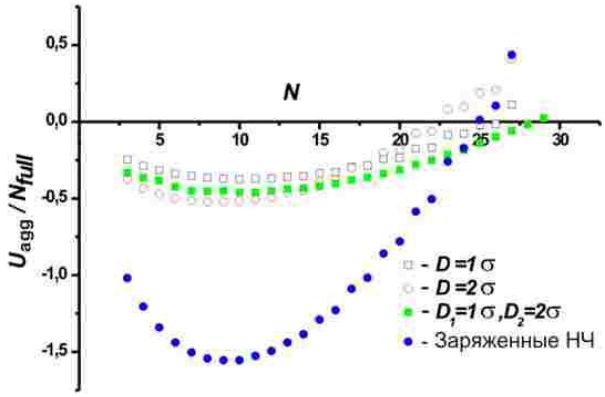


Рисунок 2.5 – Графическое представление взаимного расположения поляризованных наночастиц (N = 20) двух различных диаметров (D_1 = 1σ и D_2 = 2σ), отвечающего наименьшей потенциальной энергии системы



На графике представлены результаты для двух систем: полианион/заряженные НЧ (закрашенные круглые маркеры) и полианион/поляризованные НЧ (открытые маркеры)

Рисунок 2.6 – Приведенная потенциальная энергия систем в случае *модели II*

Модель III. На примере данной модели (ее основные параметры показаны на рис. 2.7) изучалось влияние разброса диаметра, дипольного момента и заряда НЧ на характеристики системы. Как и в предыдущих случаях производилась минимизация функционала (2.1). Предполагалось, что значение диаметра наночастиц имеет разброс и выбирается случайным образом (перед началом процедуры минимизации) из заданного диапазона дискретных значений $D_i \in \{1\sigma, 2\sigma, 3\sigma, 4\sigma, 5\sigma\}$ ($|Z_i^{\pm}| = D_i$). На рис. 2.8 приводится график усредненных значений $\langle U_{agg}\rangle/N_{full}$ как функции N, которые были получены в результате серии из 300 расчетов с различным набором начальных значений для D_i. Как видно, значения для минимума потенциальной энергии $min(U_{agg})$ для двух систем (содержащих диполи и заряженные сферические частицы) отличаются примерно в два раза. Уменьшение разницы для $min(U_{agg})$ можно объяснить оптимальным расположением наночастиц вдоль полианиона, так как частицы с наибольшим зарядом стремятся максимально удалиться друг от друга (рис. 2.9). Благодаря этому максимальная

«вместимость» полианиона для системы с диполями больше, чем в случае простых сферических частиц (в противоположность первой модели).

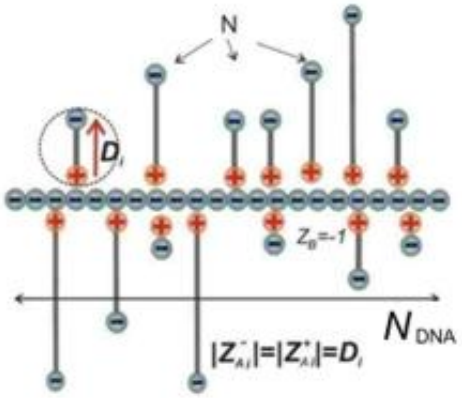


Рисунок 2.7 – Основные параметры *модели III*: N_{DNA} – количество звеньев полианиона, Z – заряд, N – число НЧ, D_i – диаметры НЧ. N_{DNA} = 10

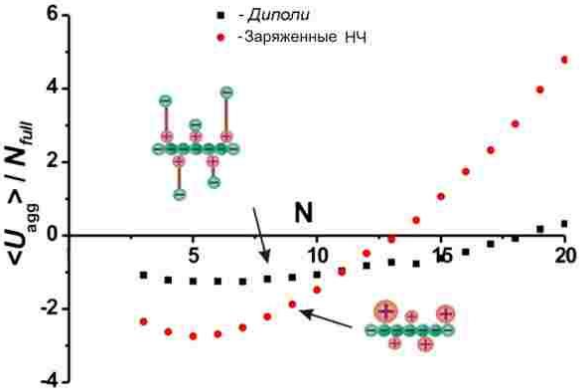


Рисунок 2.8 – Средняя приведенная потенциальная энергия системы в *модели III* как функция числа НЧ

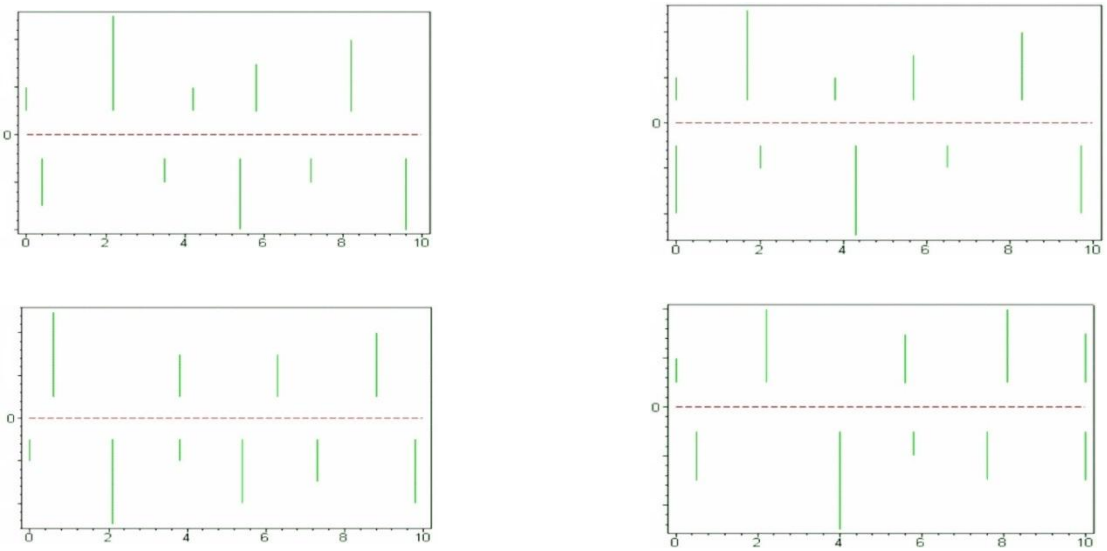


Рисунок 2.9 – Графическое представление четырех различных случаев конечного упорядочения поляризованных наночастиц, отвечающих наименьшей потенциальной энергии системы, как результат минимизации функционала (1) для различных стартовых наборов D_i

Таким образом, потенциальные энергии систем, образованных поляризованными и заряженными НЧ, в некоторых случаях являются сопоставимыми по значению. Это позволяет предположить, что самосборка нанопровода может быть реализована благодаря возникновению дипольного момента у электронейтральных НЧ в электростатическом поле заряженного полианиона. Можно отметить, что такой механизм является предпочтительным, поскольку в этом случае не требуются затраты на выполнение функционализации НЧ.

2.2.3. Построение модели металлизации ДНК

2.2.3.1. Переход от реальных объектов к модельным

Выводы, полученные в п. 2.2.2, были использованы для построения ряда моделей самосборки нанопровода на матрице ДНК с участием наночастиц золота. Были разработаны модели на основе *электростатического* и *поляризационного* механизмов на базе метода Монте-Карло с использованием одинаковых принципов компоновки систем.

Предполагается, что фрагмент молекулы ДНК находится в коллоидной дисперсии наночастиц золота с диаметром от 0.5 до 3.5 нм. Для обеспечения электростатического механизма самосборки нанопровода на матрице ДНК необходимо присоединить к поверхности наночастиц химические группы, приобретающие положительный заряд в водном растворе. Следует отметить, что даже без специальной катионной модификации наночастицы могут обладать достаточно большим положительным зарядом, а агрегация заряженных НЧ на ДНК может вызывать значительные конформационные изменения этой молекулы, вплоть до ее компактизации [126]. Однако в настоящее время разработаны различные способы фиксации молекулы ДНК, препятствующие ее конформационным изменениям.

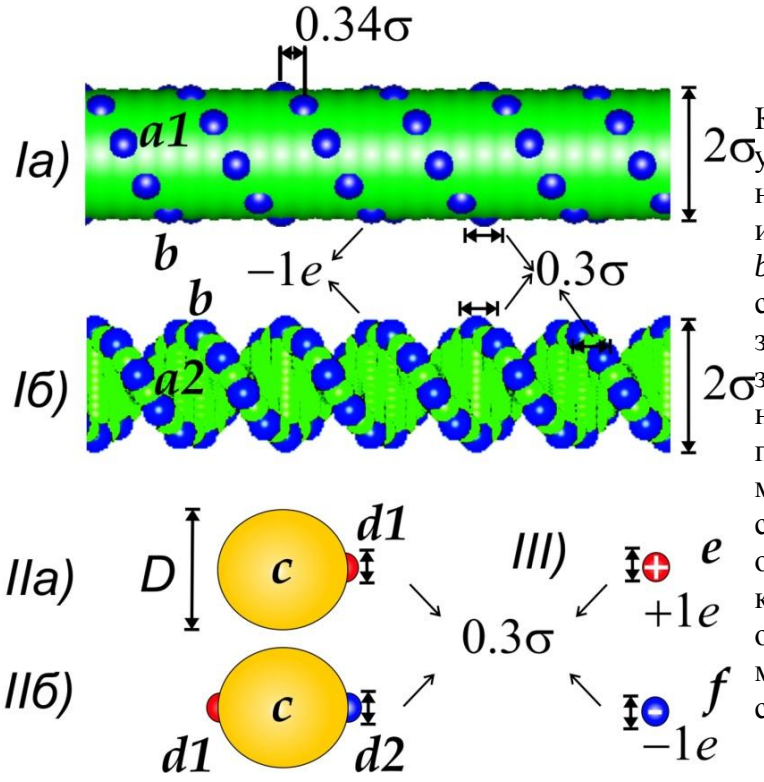
ДНК является жесткоцепной макромолекулой с персистентной длиной ~150 пар оснований (расстояние между основаниями 0.34 нм). Для того чтобы воспроизвести характерную структуру металлоорганического агрегата, необходимо выполнять моделирование на масштабах порядка 100 Å. В случае систем такого размера использование атомистического моделирования связано с большими вычислительными затратами, т.к. необходимо рассматривать системы, содержащие ~1,000,000 атомов. Для сокращения времени расчетов необходимо использование крупнозернистых моделей. Это предполагает выбор а) адекватного отображения *реальных объектов* на *модельное* представление и б) модели межчастичного взаимодействия.

Схематическое представление всех компонент моделей представлено на рис. 2.10. Для ДНК были построены две модели – «упрощенная» и «детализированная», чтобы выяснить влияние степени огрубления модели полианиона на структуру металлического покрытия. Для НЧ были построены также два варианта модельного представления, каждый из которых отражает специфику изучаемого механизма металлизации – *электростатического* и *поляризационного*. В некоторых вариантах моделей использовались низкомолекулярные контрионы для исследования влияния подвижных зарядов на структуру металлоорганического агрегата.

В случае «упрощенного» представления фрагмент ДНК построен в виде

стержнеобразной последовательности из $N_{DNA} = 100$ перекрывающихся сферических звеньев диаметра 2 σ, где σ = 10 Å (см. рис. 2.10, система *Ia*). Расстояние между центрами сфер равно 0.34 σ. Предполагается, что молекула полностью диссоциирована. Распределение зарядов двойной спирали ДНК моделируется следующим образом. На поверхности каждой сферы расположены два сферических силовых центра диаметра 0.3 σ с зарядом -1 *e*. Отрезок, соединяющий эти центры, перпендикулярен оси полианиона, а его длина равна диаметру сферы. При переходе от одной сферы к другой заряженные СЦ поворачиваются на угол 2π/10, моделируя спиральную структуру ДНК.

Пространственное распределение зарядов в «детализированной» модели ДНК строится так же, как и в «упрощенном» представлении. Отличие моделей состоит в построении нейтральных СЦ. Расстояние между парой зарядов заполнено перекрывающимися сферами диаметра 0.4 σ с шагом 0.2 σ. Такое построение позволяет в первом приближении моделировать особенности двуспиральной структуры ДНК (см. рис. 2.10, система *Iб*).



Компоненты моделей: *Ia*) упрощенная модель ДНК содержит нейтральные силовые центры типа *a1* и отрицательно заряженные СЦ типа *b*; *Iб*) детализированная модель ДНК содержит нейтральные СЦ (*a2*) и заряженные СЦ (*b*); *IIa*) модель заряженной НЧ состоит из нейтрального СЦ типа *c* и СЦ с положительным зарядом *d1; IIб*) модель НЧ с дипольным моментом состоит из СЦ типов *c, d1* и СЦ с отрицательным зарядом *d2; III*) контрионы с положительным и отрицательным зарядом моделируются СЦ типов *e* и *f* соответственно.

Рисунок 2.10 – Компоненты моделей металлизации фрагмента ДНК НЧ золота в крупнозернистом представлении

НЧ рассматривались как бесструктурные сферические частицы диаметра *D*, поскольку их внутренняя энергия при изучаемых условиях практически не изменяется. Это детально обсуждается в следующем пункте. Заряды функционализированных наночастиц

моделируются дополнительными силовыми центрами диаметра 0.34 σ и заряда $Z|e|$, где Z – целое число. Индуцированные заряды Z_{ind} электронейтральных НЧ моделируются двумя дополнительными силовыми центрами диаметра 0.34 σ и двумя зарядами $|q_{ind}|$, расположенными на поверхности НЧ. Ориентация центров фиксирована направлением соединяющей их прямой, которая пересекает ось матрицы под прямым углом. Диаметр и заряд наночастиц являются основными параметрами расчетов.

Одновалентные ионы, образующиеся при диссоциации ДНК и функциональных групп наночастиц, моделируются сферами диаметра 0.3 σ. Число положительных контрионов равно числу единичных зарядов на матрице ДНК. Количество отрицательных контрионов соответствует суммарному числу элементарных зарядов всех наночастиц. Таким образом в системе соблюдается условие электронейтральности. Растворитель рассматривается как непрерывная среда с диэлектрической проницаемостью ε = 79.

2.2.3.2. Аппроксимация металлического потенциала Гупта

При исследовании методами компьютерного моделирования систем, содержащих нейтральные атомы металлов и металлические наночастицы, необходимо использовать потенциал, адекватно описывающий их взаимодействие. Задаче восстановления такого потенциала посвящено большое число работ [127–129]. Наиболее известным является так называемый потенциал Гупта [127;130], параметры которого подобраны на основе экспериментальных данных по энергии когезии атомов металлического тела. Этот потенциал часто используется при изучении свойств наночастиц [130;131].

Проведение вычислений с использованием потенциала Гупта требует больших затрат времени в силу его неаддитивности и многочастичности. Между тем в отдельных задачах, таких, как моделирование процессов с участием золей металлов, нет необходимости вычислять полную потенциальную энергию системы с учетом вкладов всех атомов. Это обусловлено тем, что при нормальных условиях внутренняя энергия коллоидных частиц остается практически неизменной и все процессы в системе определяются межчастичными взаимодействиями. Поэтому в большинстве случаев для упрощения ситуации можно пренебречь внутренней структурой наночастиц и заменить их сферами заданного диаметра. Это значительно упрощает компьютерную модель, но требует альтернативы потенциалу Гупта для описания взаимодействия двух бесструктурных металлических наночастиц.

Рассмотрим взаимодействие наночастиц, состоящих из A атомов золота. Значение потенциальной энергии i-го атома металла с координатами $\mathbf{r}_i$ определяется посредством потенциала Гупта [130]:

$$U_i = \sum_{j=1, i\neq j}^{A} \vartheta \exp(-P(\frac{r_{ij}}{D_{Au}} - 1)) - \sqrt{\sum_{j=1, i\neq j}^{A} \varsigma^2 \exp(-2 \cdot Q(\frac{r_{ij}}{D_{Au}} - 1))}, \qquad (2.2)$$

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}.$$

Для золота параметры $\vartheta, P, r_0, \varsigma, Q$ имеют следующие значения: $\vartheta = 0.2061\,eV, P = 10.229$, $\varsigma = 1.79\,eV,\ Q = 4.0360$, D_{Au} = 2.88 Å. Первый член формулы (2.2) является парным потенциалом отталкивания, а второе слагаемое является потенциалом притяжения. Как видно из (2.2), нелинейность потенциала Гупта вызвана именно вторым слагаемым.

Потенциал Гупта имеет короткодействующий характер. Расчеты потенциальной энергии одного атома золота в зависимости от радиуса обрезки R_{cut} потенциала для различных расположений атомов показали, что потенциальная энергия выходит на насыщение при $R_{\mathrm{cut}} \approx 6$ Å (см. 2.11). Это означает, что существенное влияние на потенциальную энергию каждого атома металла оказывают лишь соседи из ближайшего окружения. Следовательно, при сближении наночастиц их взаимодействие будет определяться не всеми атомами, а только теми, которые расположены в зоне контакта. К зоне контакта принадлежат атомы, расположенные на поверхности наночастиц, расстояние между которыми не превышает радиуса насыщения металлического потенциала. Таким образом, потенциальная энергия взаимодействия двух наночастиц золота в первом приближении может быть представлена в виде простой формулы:

$$U(\Delta r) = N(N-1)\vartheta \exp(-P\frac{\Delta r}{D_{Au}}) - N\sqrt{(N-1)\varsigma^2 \exp(-Q\frac{\Delta r}{D_{Au}})}, \qquad (2.3)$$

где N – среднее число атомов на поверхности наночастиц в зоне контакта, Δr – расстояние между поверхностями частиц (см. рис. 2.12). Число N может быть легко установлено из отношения площадей, приходящихся на зону соприкосновения наночастиц. Расстояние между поверхностями определяется как дистанция между ближайшими внешними атомами, принадлежащими разным частицам.

С целью проверки (2.3) был проведен численный эксперимент по изучению взаимодействия двух наночастиц различного размера. Для этого вначале строилась гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетка большого размера с длиной ребра элементарной ячейки 0.40782 нм и углом между ребрами 90°. Затем выбирались координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра D. Такой алгоритм неизбежно приводит к появлению огранки наночастиц. Отметим, что реальные наночастицы золота также обладают огранкой [130;132].

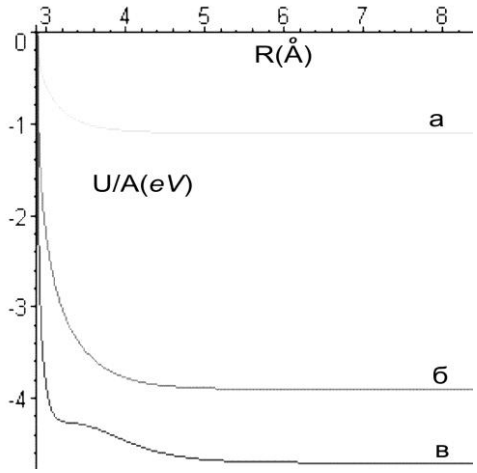


Рисунок 2.11 – Потенциальная энергия одного атома золота в зависимости от радиуса «обрезки» металлического потенциала: а) атомы выстроены в одномерную цепочку, б) расположены в одной плоскости, в) формируют непрерывную среду

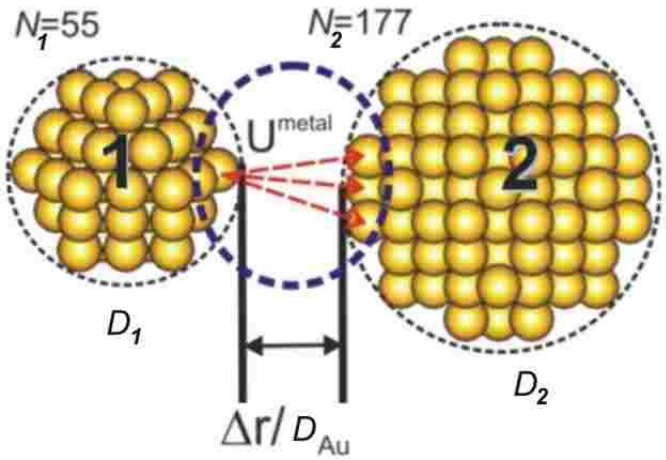


Рисунок 2.12 – Примеры атомистических моделей наночастиц золота с числом атомов N_1 = 55 и N_2 = 177, использовавшихся в задаче восстановления потенциала взаимодействия между НЧ. Эквивалентные бесструктурные НЧ были представлены сферами диаметра D_1 = 15 Å и D_2 = 21 Å В. Область, обведенная жирным пунктиром, схематически изображает взаимодействующие атомы, находящиеся на дистанции, не превышающей R_{cut} = 6 Å. $\Delta r/D_{Au}$ – расстояние между наночастицами

Более того, в случае наночастиц ГЦК решетка не всегда является самой энергетически выгодной при нормальных условиях. Внутренняя структура НЧ может быть неодинаковой и принадлежать к различным стабильным состояниям, одним из которых является упорядочение по типу ГЦК [132]. Были рассмотрены взаимодействия двух наночастиц с диаметрами D_1 и D_2, а также одиночного атома и наночастицы при T = 298 К. Поскольку НЧ в атомистической модели имеют несферическую форму, их стартовая ориентация генерировалась случайным образом посредством задания трех углов Эйлера. Для построения конфигураций системы, обладающих наименьшей потенциальной энергией в зависимости от расстояния между НЧ, была использована вычислительная схема на основе метода Монте-Карло [69] (см. подп. 1.3.3.1). В выражении (1.7), для вычисления ΔU использовалась разность полных энергий, вычисленных на основе 1) потенциала Гупта (2.2) в случае атомистической модели НЧ и 2) выражения (2.3) в случае бесструктурных НЧ. Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись, поскольку предметом изучения была энергия взаимодействия только двух наночастиц, а положение центра одной из них было фиксировано. Для каждого выбранного набора параметров расчета было выполнено как минимум 100,000 МК шагов расчетной схемы (отнесенных на каждый силовой центр), после того как система переходила в равновесное состояние. Переход в равновесное состояние определялся по стабилизации полной энергии

системы. Для каждого фиксированного расстояния Δr просчитывались 250 случаев, отвечающих случайным взаимным ориентациям, по которым проводилось усреднение амплитуды действующего потенциала.

На рис. 2.13 показаны восстановленные удельные потенциалы взаимодействия между наночастицами различных диаметров и их аппроксимация по формуле (2.3). Как видно из графиков, восстановленный и модельный потенциалы находятся в достаточно хорошем соответствии.

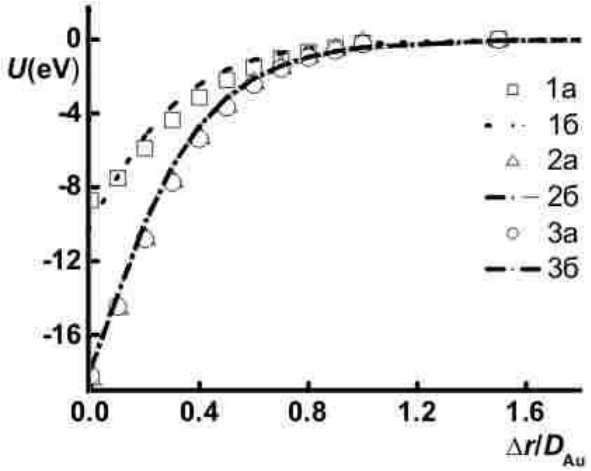


Рисунок 2.13 – Удельная потенциальная энергия взаимодействия наночастицы диаметра 15 Å с (*1*) атомом золота, (*2*) наночастицей диаметра 15 Å , (*3*) наночастицей диаметра 18 Å: *а* – потенциал восстановлен на основе численного моделирования, *б* – аппроксимация. D_{Au} = 2.88 Å

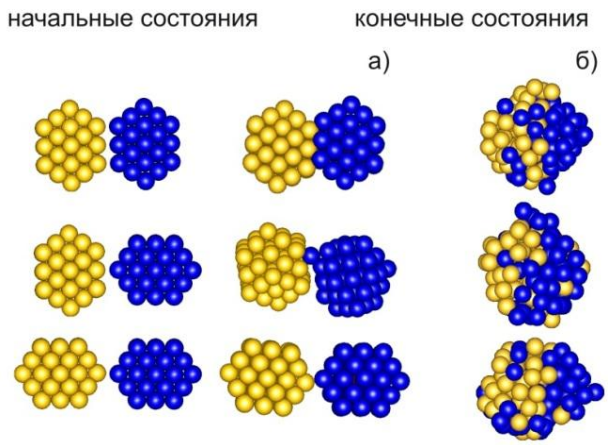


Рисунок 2.14 – Мгновенные снимки двух НЧ из 55 атомов Au в начальном и конечном состояниях при различных температурах: *а*) 298 K, б) 894 K

Отдельно была изучена стабильность наночастиц при их непосредственном контакте. Полученные результаты показали, что при комнатной температуре столкновение двух наночастиц приводит к их агрегации только в том случае, если их грани параллельны. Полное слияние наночастиц происходит при $T > 600$ K, пример взаимодействия двух наночастиц при различных температурах показан на рис. 2.14. С приближением к температуре плавления золота внутренняя структура НЧ теряет дальний порядок [132;133]. Эти результаты позволяют использовать в качестве модели НЧ сферические силовые центры постоянного диаметра.

Таким образом, получено сравнительно простое приближение для энергии взаимодействия двух наночастиц. Использование формулы (2.3) позволяет существенно экономить время в задачах численного моделирования коллоидных дисперсий и выполнить переход с атомистического на мезоскопический уровень рассмотрения при моделировании процесса металлизации.

2.2.3.3. Расчетная схема

Перейдем к изложению методики моделирования. Для изучения *электростатического* механизма самосборки и влияния уровней детализации систем были построены следующие модели (см. рис. 2.10):

Э1) стержнеобразный полианион *Ia* (содержит подсистемы *a1* и *b*) с заряженными НЧ *IIa* (содержит подсистемы *c* и *d1*), с неявным учетом контрионов. Полное число силовых центров $N_{\text{total}} = 3N_{\text{DNA}}+2N_{NP}$;

Э2) стержнеобразный полианион *Ia* с заряженными НЧ *IIa* и явным учетом контрионов *III* (подсистемы *e* и *f*), $N_{\text{total}} = 5N_{\text{DNA}}+(2+Z)N_{NP}$;

Э3) стержнеобразный полианион с детализированной структурой *Iб* (содержит подсистемы *a2* и *b*) с заряженными НЧ *IIa* и явным учетом контрионов III, $N_{\text{total}} = 12N_{\text{DNA}}+(2+Z)N_{NP}$.

Для изучения *поляризационного* механизма самосборки была построена одна модель следующего состава:

П1) стержнеобразный полианион *Ia* с нейтральными НЧ *IIб* (содержит подсистемы *c*, *d1* и *d2*) и неявным учетом контрионов, $N_{\text{total}} = 3N_{\text{DNA}}+3N_{NP}$.

Потенциальная энергия. Для всех моделей было использовано одинаковое выражение для вычисления полной потенциальной энергии системы:

$$U = \sum_{i=1, i<j}^{N\,total}{}' \left(U_{ij}^{(excl)} + U_{ij}^{(Q)} + U_{ij}^{(met)} \right). \tag{2.4}$$

При этом штрих в сумме означает, что не учитываются взаимодействия между силовыми центрами, принадлежащими одной подсистеме. Полное число силовых центров N_{total} определяется составом модели. Первое слагаемое выражения (2.4) является потенциалом исключенного объема для силовых центров:

$$U_{ij}^{(excl)} = \begin{cases} \varepsilon\left(\left(\dfrac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{12} - \left(\dfrac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{6} + 1/4 \right), r_{ij} \le 2^{1/6} \dfrac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \\ 0, r_{ij} > 2^{1/6} \dfrac{\sigma_i + \sigma_j}{2}. \end{cases} \tag{2.5}$$

Для вычисления энергии электростатического взаимодействия в случае неявного учета контрионов было использовано выражение для экранированного кулоновского потенциала

$$U_{ij}^{(Q)} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon\, r_{ij}} e^{-\kappa r_{ij}}, \quad \kappa = \sqrt{4\pi\Gamma / \sigma \sum_\alpha \rho_\alpha Z_\alpha^2}, \tag{2.6}$$

где ε = 79, ρ_α – плотность подвижных контрионов в растворе. Для T = 298K Γ = 7.14Å, при этом 1/κ = 2.7σ. В случае явного учета контрионов использовался обычный кулоновский потенциал

$$U_{ij}^{(Q)} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon\, r_{ij}} \tag{2.7}$$

Величина индуцированных зарядов $\pm Z_{ind}$ является функцией расстояния до полианиона и вычисляется по известным формулам электростатики

$$\mathbf{P} = (1/2)\pi\varepsilon\varepsilon_0 D^3 \mathbf{E}(r), \quad |\mathbf{P}| = |Z_{ind}| D, \tag{2.8}$$

где **P** – дипольный момент наночастицы в электрическом поле матрицы ДНК напряженности **E**, r – кратчайшее расстояние от центра НЧ до оси матрицы.

Потенциал взаимодействия двух наночастиц U^{met} рассчитывался по формуле (2.3) и при сближении наночастиц включался с вероятностью 0.001. Основанием послужили результаты моделирования двух близкорасположенных (на расстоянии меньше диаметра атома золота) наночастиц (см. подп. 2.2.3.2). Физический смысл введения вероятности включения потенциала U^{met} заключается в том, что реальная НЧ имеет огранку, а не является идеально сферической как в используемой модели. Соответственно число атомов в зоне контакта, а следовательно, и энергия взаимодействия будут отличаться от столкновения к столкновению. Поэтому лишь небольшое число столкновений может привести к образованию агрегата из двух наночастиц. При этом вблизи полианиона, где концентрация наночастиц становится большой вследствие электростатического притяжения к заряженным группам, матрицы и столкновения наночастиц становятся чрезвычайно частым событием, потенциал U^{met} обеспечивает «склеивание» наночастиц в агрегате.

Метод и методика моделирования. В основе вычислительной схемы моделирования был использован метод Монте-Карло. Компоненты раствора помещались в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями. Размер ребра ячейки был фиксирован и равен длине полианиона, т.е. 34 σ. Все расчеты проводились при T = 298 K. Последовательность микросостояний системы, отвечающих заданному каноническому ансамблю, генерировалась методом существенной выборки, как и в случае исследования

гель-сетки цистеин-серебряного раствора (подп. 1.3.3.1). При этом каждую новую конфигурацию строили на основе предыдущей путем перемещения и вращения случайно выбранной наночастицы (с равной вероятностью). Величина смещения частиц не превышала 0.288 σ. Силовые центры, образующие полианион, являлись неподвижными. Электростатическое взаимодействие вычислялось по схеме Эвальда [66;67]. Начальные координаты наночастиц выбирались случайным образом. Длительность расчетов составляла в среднем N_{MC} = 500,000 МК шагов при использовании моделей *Э1* и *П1* и 4,000,000 МК шагов в остальных случаях до стадии наступления равновесного состояния, которое определялось из анализа потенциальной энергии системы. Чтобы исключить влияние выбора начальных условий на конечный результат для каждого набора параметров проводилась серия из 10 расчетов с последующим усреднением результатов.

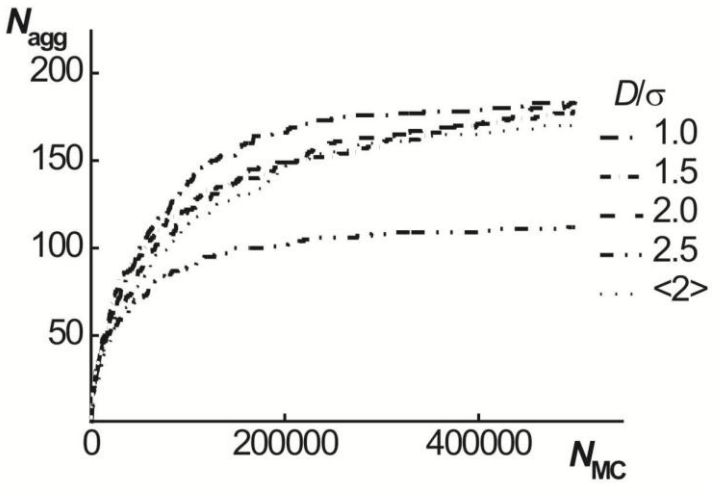
2.2.4. Использование заряженных наночастиц

В данном пункте представлены результаты моделирования процесса металлизации молекулы матрицы ДНК, полученные с использованием трех мезоскопических моделей с различной степенью детализации – *Э1, Э2, Э3*. Главной целью выполненных исследований было определение параметров, при которых возможно получение проводящего металлического покрытия.

2.3.4.1. Модель Э1

Модель *Э1* содержит наименьшее число подсистем в сравнении с другими моделями. В состав модели входят стержнеобразный полианион *Ia* длины 34 σ и 200 заряженных НЧ типа *IIa* (см. рис. 2.10). Полное число силовых центров различного типа равно четырем. В качестве параметров расчетов используются диаметр D и заряд Z наночастиц золота. Эти параметры варьировались в следующих пределах: $D = 1 \div 2.5\sigma$ и $Z = 1 \div 3$. Отдельно рассматривался случай, когда наночастицы имеют разброс по значению D. Контрионы, образующиеся при диссоциации молекулы ДНК, учитывались неявно. Соответственно взаимодействие между зарядами матрицы и зарядами наночастиц описывается экранированным кулоновским потенциалом (2.6).

Одной из величин, характеризующих процесс самосборки нанопровода, является агрегационное число N_{agg}, равное числу осевших на полианионе наночастиц. Для его вычисления суммируются наночастицы как непосредственно, так и опосредованно через соседей, контактирующих с поверхностью матрицы. Эти наночастицы при отсутствии разрывов в металлическом покрытии и образуют нанопровод.

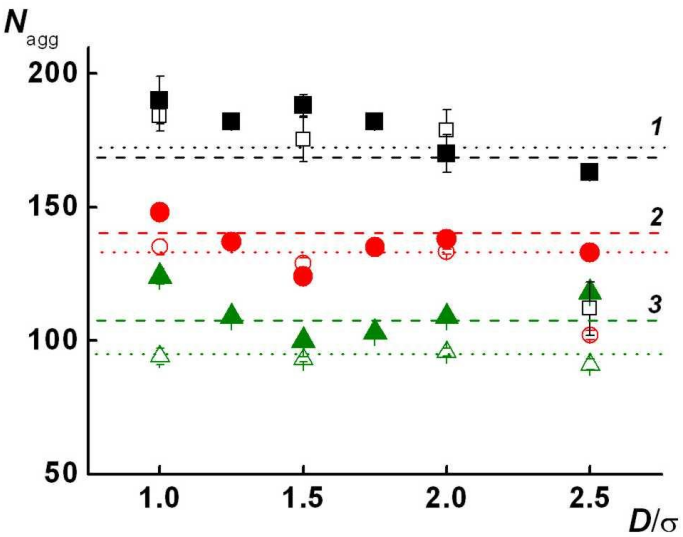


Каждая НЧ несет на поверхности заряд $Z = 1$. <2> – размер наночастиц имеет гауссово распределение в интервале от 0.5σ до 3σ со средним диаметром $\langle D \rangle = 2\sigma$ и дисперсией $d = 0.3$.

Рисунок 2.15 – Зависимость агрегационного числа N_{agg} от числа шагов моделирования N_{MC} при различных значениях D

Скорость процесса осаждения наночастиц на матрице характеризует ход процесса самосборки в зависимости от длительности процедуры моделирования. Как видно из рис. 2.15, характер изменения N_{agg} имеет насыщающий характер. Число наночастиц, образующих конечный металлоорганический агрегат, приблизительно одинаково при $D \leq 2\sigma$. Однако увеличение размера наночастиц до $D > 2\sigma$ приводит к уменьшению агрегационного числа. При этом суммарный заряд матрицы лишь частично скомпенсирован положительными зарядами наночастиц. Заметим, что наибольшее количество агрегированных наночастиц соответствует тем случаям, когда размеры наночастиц меньше или приблизительно равны характерным расстояниям между зарядами матрицы ($D \leq 2\sigma$), а заряд $Z = 1$. В таком растворе, даже при условии полной компенсации суммарного отрицательного заряда полианиона, наночастицы покрыли бы поверхность матрицы одним слоем, если их распределение по поверхности будет равномерным. При $D > 2\sigma$ наночастицы электронейтрального агрегата могут образовывать второй и третий слои в формируемом покрытии, однако взаимодействие полианиона с НЧ второго слоя значительно слабее, чем с частицами первого слоя. Очевидно, что ослабление взаимодействия и является причиной уменьшения агрегационного числа с ростом диаметра наночастиц.

Наряду с наночастицами золота фиксированного диаметра отдельно был рассмотрен случай, когда диаметр D НЧ имеет гауссово распределение со средним диаметром $\langle D \rangle = 2\sigma$ и дисперсией $d = 0.3$. Из рис. 2.15 видно, что зависимость агрегационного числа от числа шагов моделирования для такого случая близка к аналогичным зависимостям для случаев НЧ фиксированного диаметра $D \leq 2\sigma$.



Маркеры отвечают следующим значениям *Z*: 1 – квадратные, 2 – круглые, 3 – треугольные. Незакрашенные маркеры соответствуют модели *Э1*, закрашенные – *Э2*. Линии из точек показывают N_{agg} в случае модели *Э1* для полидисперсного раствора, пунктирные в случае модели *Э2* (<*D*> = 2σ и *d* = 0.3 при следующих значениях *Z* = *1* – 1, *2* – 2 и *3* – 3).

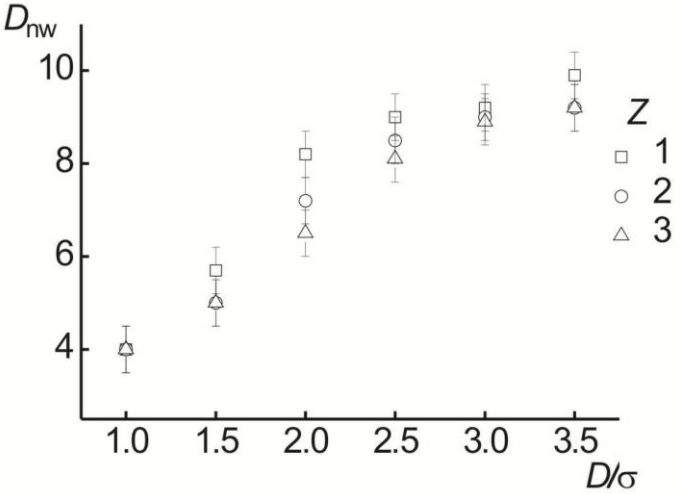
Рисунок 2.16 – Среднее агрегационное число N_{agg} в конечном состоянии системы

Очевидно, что само по себе агрегационное число не может характеризовать нанопровод с точки зрения проводимости. Вместе с тем изучение влияния размера и заряда наночастиц на эту величину необходимо для понимания общих закономерностей самосборки. Далее будем рассматривать агрегационное число, рассчитанное для конечного состояния агрегата. На рис. 2.16 незакрашенные маркеры показывают зависимость агрегационного числа от размера наночастиц в случаях различной величины заряда на их поверхности. При фиксированном диаметре с ростом заряда НЧ агрегационное число значительно уменьшается. По этой причине большие значения заряда не рассматриваются, так как для больших *Z* невозможно получить непрерывное металлическое покрытие. Качественно зависимости $N_{agg}(D)$ для различных *Z* ведут себя одинаково. При этом существует диапазон диаметров ($D \leq 2\sigma$ при $Z = 1$ и 2, $D \leq 2.5\sigma$ при $Z = 3$), когда размер НЧ практически не влияет на агрегационное число. Можно сделать вывод, что область такого поведения системы определяется не только характерными расстояниями между зарядами молекулы ДНК, но также и зарядом функциональной группы, связанной с поверхностью наночастицы. Также из рис. 2.16 видно, что наличие полидисперсности не оказывает сильного влияния на значение агрегационного числа.

Для объяснения общей тенденции убывания N_{agg} с ростом размера наночастиц проведем сравнение агрегационных чисел с числом частиц в монослое $N_{monolayer}$, которое оценивалось для случая плотной упаковки НЧ при условии, что каждая частица находится в прямом контакте с поверхностью ДНК. При $D = 1\ \sigma$ агрегационное число значительно меньше $N_{monolayer} \approx 370$, поэтому большинство частиц находятся в прямом контакте с поверхностью матрицы. При $D = 2\ \sigma$ агрегационное число уже больше, чем $N_{monolayer} \approx 130$,

то есть достаточно большое число наночастиц агрегата контактируют с матрицей опосредованно. Таким образом, уменьшение N_{agg} с ростом размера НЧ связано с уменьшением вероятности агрегации наночастицы в слой, непосредственно не контактирующий с поверхностью матрицы. Поскольку ориентация заряженных групп осевших наночастиц не упорядоченная, металлизированная матрица является сильно поляризованной. Отрицательный заряд концентрируется внутри агрегата на матрице ДНК, а положительный заряд имеет размытое пространственное распределение. Поэтому даже в том случае, когда суммарный заряд агрегата остается отрицательным, его взаимодействие со свободными наночастицами может быть отталкивающим и зависеть от степени неоднородности распределения заряда внутри агрегата. Увеличение диаметра наночастиц приводит к убыванию их числа в прилегающем к поверхности матрицы слое и, как следствие, к снижению агрегационного числа.

Зависимость среднего диаметра полученного нанопровода D_{nw} от размера наночастиц и величины их заряда представлена на рис. 2.17. При $D = 1\sigma$ толщина нанопровода одинакова для всех зарядов наночастиц и определяется суммой диаметра матрицы и удвоенного диаметра наночастицы. Наибольшее количество наночастиц, не находящихся в непосредственном контакте с поверхностью фрагмента ДНК, наблюдается при наименьшем заряде НЧ. Разница диаметров нанопровода при различных Z наночастиц фиксированного диаметра достигает максимума при $D = 2\sigma$, а затем начинает падать с ростом D.



D_{nw} – диаметра нанопровода, D – диаметр НЧ, Z – заряд НЧ.

Рисунок 2.17 – Средний диаметр нанопровода как функция диаметра НЧ для различных Z

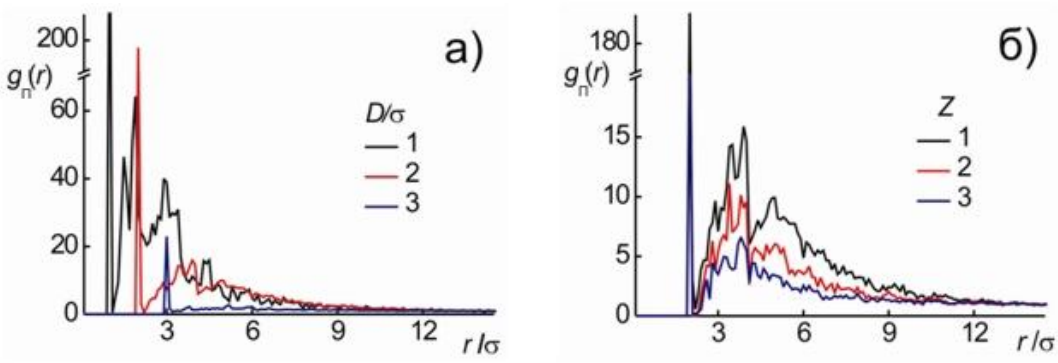
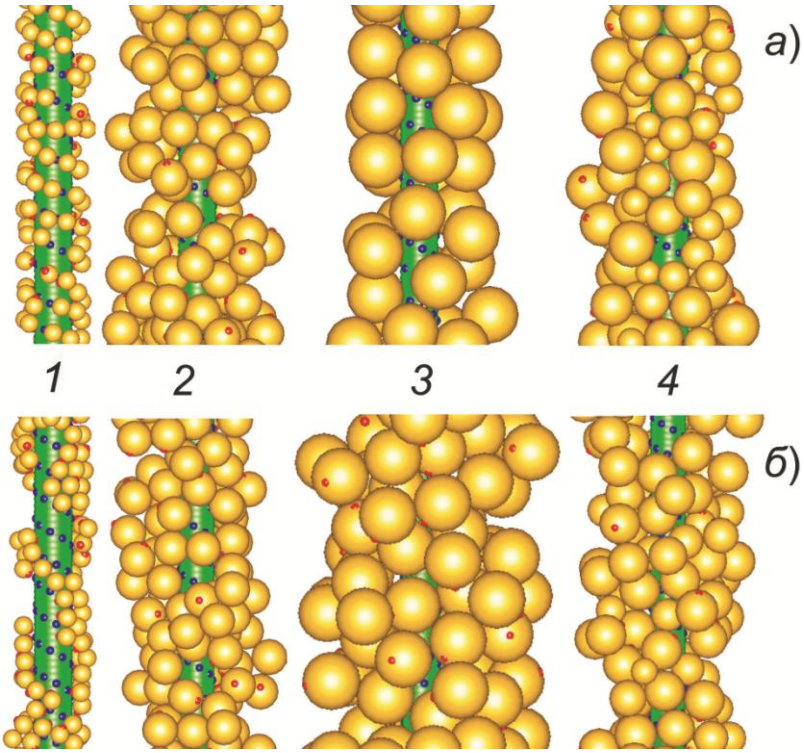


Рисунок 2.18 – Радиальные функции распределения $g_П(r)$ для НЧ (*а*) при различных диаметрах наночастиц с $Z = 1$, (*б*) при различных зарядах наночастиц с $D = 2\ \sigma$

Локальное упорядочение наночастиц в агрегате характеризует парная корреляционная функция $g_П(r)$. На рис. 2.18а показаны $g_П(r)$ для трех систем с различными размерами наночастиц единичного заряда. Первые пики всех трех функций соответствуют расстоянию между двумя контактирующими наночастицами агрегата и, как следствие, совпадают с их диаметром. При $D = 1\ \sigma$ расстояния, на которых видны хорошо выраженные второй и третий пики, соответствуют характерным расстояниям между зарядами матрицы. Таким образом, НЧ размера $1\ \sigma$ при агрегации на поверхности ДНК копируют ее спиральную структуру. Следующий ярко выраженный пик наблюдается на расстоянии, приблизительно равном сумме диаметров матрицы и наночастицы, а именно при $r = 3\ \sigma$ для наночастиц наименьшего диаметра. Этот пик присутствует на всех корреляционных функциях в отличие от пиков, отражающих расстояния между зарядами ДНК. Не останавливаясь на подробном анализе всех пиков корреляционных функций, заметим, что рассчитанная при $D = 2\ \sigma$ $g_П(r)$ также свидетельствует о достаточно высоком упорядочении наночастиц на поверхности полианиона, хотя в этом случае влияние спиральной структуры ДНК на локальную структуру слоя уже не наблюдается. Наличие выраженного пика при $r = 3.45\ \sigma$ указывает на следы гексагональной упаковки наночастиц на поверхности матрицы (разумеется, не идеальной), при которой наночастицу окружают контактирующие с ней шесть наночастиц. Однако корреляционная функция, рассчитанная при $D = 3\ \sigma$, указывает скорее на достаточно хаотичное распределение наночастиц по поверхности матрицы. Необходимо отметить, что степень упорядоченности наночастиц в агрегате влияет на проводимость сформировавшегося металлического покрытия, а именно: чем выше упорядоченность, тем выше проводимость при прочих равных условиях. Отметим также, что большая интенсивность первого пика корреляционных функций указывает на плотную упаковку наночастиц на поверхности матрицы.

При увеличении заряда наночастиц фиксированного диаметра ($D = 2\ \sigma$) не

наблюдается существенных изменений в их локальном упорядочении в составе металлоорганического агрегата (рис. 2.18б). Под существенными изменениями подразумевается возникновение какого-либо принципиально отличного типа упорядочения. Уменьшение значений корреляционной функции с ростом Z является простым следствием уменьшения агрегационного числа НЧ.



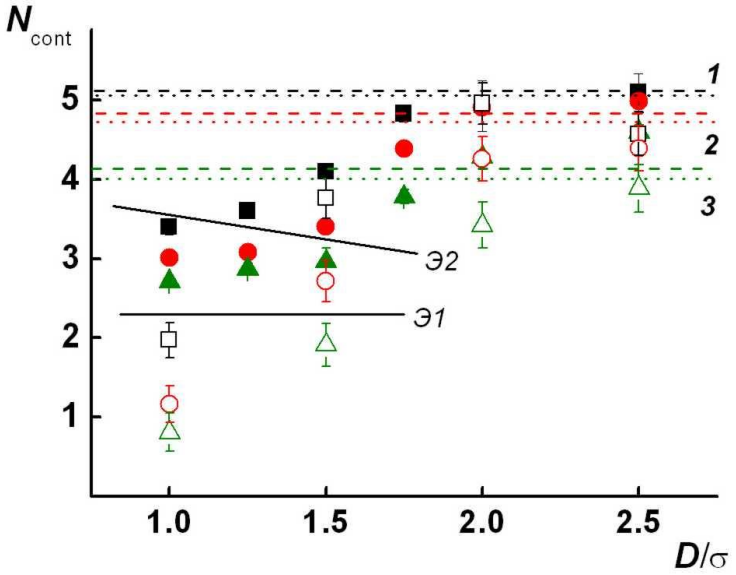
Агрегаты полученны на основе модели: а) с неявным учетом контрионов (модель *Э1*), б) с явным учетом контрионов (модель *Э2*). Номера снимков по вертикали отвечают следующим значениям D/σ: *1* – 1, *2* – 2, *3* – 3, *4* – полидисперсный раствор с $\langle D\rangle/\sigma = 2$, $d = 0.3$.

Рисунок 2.19 – Мгновенные снимки конечного состояния металлоорганического агрегата при различных значениях диаметра наночастиц

На рис. 2.19а представлены мгновенные снимки конечного состояния металлического агрегата. Наночастицы одинакового размера с $D \geq 2\sigma$ формируют металлическое покрытие более равномерное, чем в случае меньших D. При этом визуально незаметно различие в равномерности покрытия при использовании гомо- ($D = 2\,\sigma$) и полидисперсных ($\langle D\rangle = 2\sigma$) НЧ.

Не рассматривая задачу количественной оценки проводимости полученного металлического слоя, будем характеризовать качество покрытия исходя из следующего очевидного факта. Проводимость сформировавшегося нанопровода будет тем лучше, чем больше число контактов между НЧ в составе агрегата. На рис. 2.20 показана зависимость среднего числа контактов от D. Величина N_{cont} рассчитана путем деления общего числа прямых контактов наночастиц на агрегационное число. Точки, лежащие ниже сплошной линии *Э1*, соответствуют тем параметрам, при которых в металлическом покрытии возникает хотя бы один разрыв. Для всех значений зарядов эти функции имеют

насыщающий характер. При фиксированном диаметре с ростом заряда число контактов уменьшается, так же как и агрегационное число. Рассчитанные зависимости $N_{cont}(D)$ в целом качественно предсказуемы, они позволяют выбрать параметры самосборки, при которых нанопровод будет обладать лучшей проводимостью.



Маркеры отвечают следующим значениям Z: 1 – квадратные, 2 – круглые, 3 – треугольные. Незакрашенные маркеры соответствуют модели *Э1*, закрашенные – *Э2*. Линии из точек показывают N_{agg} в случае модели *Э1* для полидисперсного раствора, пунктирные – в случае модели *Э2* ($\langle D \rangle = 2\sigma$ и $d = 0.3$ при следующих значениях Z: *1* – 1, *2* – 2 и *3* – 3).Точки, лежащие ниже сплошных линий, соответствуют параметрам, при которых в покрытии возникают разрывы.

Рисунок 2.20 – Среднее число непосредственных контактов наночастицы в агрегате N_{cont} как функция ее диаметра

Как видно из рис. 2.21, зависимости $N_{cont}(D)$ практически совпадают для систем с НЧ фиксированного диаметра $D = 2\sigma$ и НЧ с гауссовым распределением диаметра $\langle D \rangle = 2\sigma$. Для визуальной демонстрации качества проводящего покрытия на рис. 2.22 два рассматриваемых нанопровода схематически изображены в виде проволочных моделей, изображающих контакты НЧ. Как видно, распределение контактов в случае использования полидисперсных НЧ является более равномерным. В целом, нет никаких оснований полагать, что есть какая-либо значительная разница в проводимости этих двух металлических покрытий.

На рис. 2.23 представлена визуализация контактов в металлоорганических агрегатах с различными зарядами НЧ при $D = 2\sigma$. С увеличением заряда проводящее покрытие становится значительно хуже, а при $Z > 3$ в металлическом покрытии появляются разрывы. С учетом ранее представленных характеристик можно сделать вывод, что оптимальной величиной заряда наночастицы является $Z = 1$. Такой заряд наночастица приобретает, например, в результате присоединения к ее поверхности молекулы лизина [120]. Очевидно, что при моделировании процесса металлизации фрагмента ДНК в конкретном растворе необходимо корректировать параметры модели в соответствии с реальными объектами. В рассмотренной модели предполагается, что молекула ДНК полностью диссоциирована, а в

этой ситуации для функционализации наночастиц золота подходят лишь те соединения, изоэлектрическая точка которых выше, чем pH раствора, при которой происходит стопроцентная диссоциация матрицы.

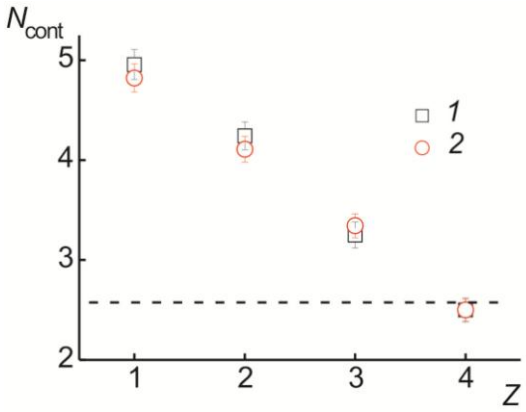


Рисунок 2.21 – Среднее число непосредственных контактов НЧ N_{cont} в зависимости от ее заряда: *1*) $D = 2\sigma$; *2*) $\langle D \rangle = 2\sigma$ и $d = 0.3$ (гауссово распределение)

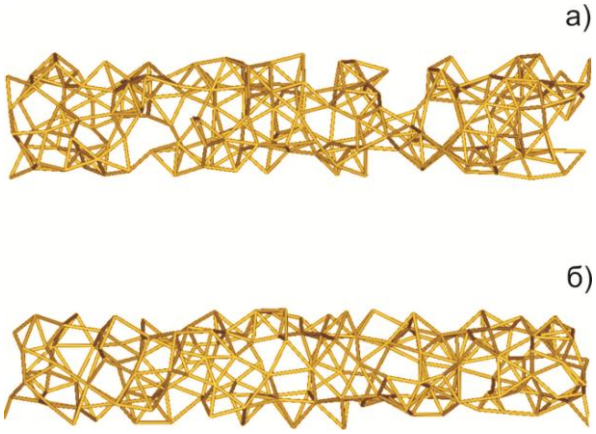


Рисунок 2.22 – Схематическое изображение металлического покрытия: *а*) Диаметр всех НЧ одинаков и равен 2σ; *б*) $\langle D \rangle = 2\sigma$ и $d = 0.3$ (гауссово распределение). Контакты между НЧ показаны в виде связей

2.3.4.2. Модель Э2

Данная модель построена из стержнеобразного полианиона длины 34σ (компонента *Ia*), 200 заряженных НЧ (*IIa*) и подвижных контрионов (*III*) (см. рис. 2.10). Общее число силовых центров различного типа равно 6. Как и в модели *Э1*, в качестве параметров расчетов используются D и Z НЧ. Эти параметры варьировались в пределах $D = 1 \div 2.5\sigma$ и $Z = 1 \div 3$. Отдельно рассматривался случай, когда НЧ имеют разброс по значению D. Поскольку контрионы, образующиеся при диссоциации молекулы ДНК, учитывались явно, взаимодействие между зарядами описывается обычным кулоновским потенциалом (2.7).

На рис. 2.16 представлена зависимость N_{agg} от диаметра монодисперсных наночастиц. Пунктирные линии указывают значение N_{agg} для полидисперсного раствора в случае разных Z. При вычислении N_{agg} суммируются наночастицы, как непосредственно, так и опосредованно (через соседей) контактирующие с поверхностью матрицы. Для сравнения приводится зависимость N_{agg} (D), полученная в рамках модели *Э1* (с неявным учетом контрионов, подп. 2.3.4.1).

Как видно из рис. 2.16, явный учет контрионов приводит к значительному изменению зависимости $N_{agg}(D)$ при $D > 2\sigma$ по отношению к результатам модели *Э1*. Рассмотрим причины отличий результатов. Как видно из рис. 2.16, в этом диапазоне D уменьшение агрегационного числа при неявном учете контрионов является более резким. При использовании экранированного кулоновского взаимодействия рост металлического

покрытия прекращается, когда его толщина становится сопоставимой с дебаевским радиусом R_D, который в случае модели *Э1* был равен 2.7σ. Явный учет контрионов позволяет воспроизвести особенности распределения подвижных зарядов в пространстве на разных этапах процесса металлизации. Поскольку, как упоминалось выше, наноагрегат сильно поляризован, отрицательные контрионы локализуются вблизи границы агрегат/раствор. Наличие отрицательно заряженного облака ослабляет отталкивание свободных НЧ от металлического покрытия, что увеличивает вероятность агрегации новых наночастиц в слои, не контактирующие непосредственно с поверхностью молекулы-матрицы. Таким образом, модель с неявным учетом контрионов дает неточные оценки N_{agg} в том случае, если средняя толщина формирующегося металлического слоя становится больше заданного дебаевского радиуса.

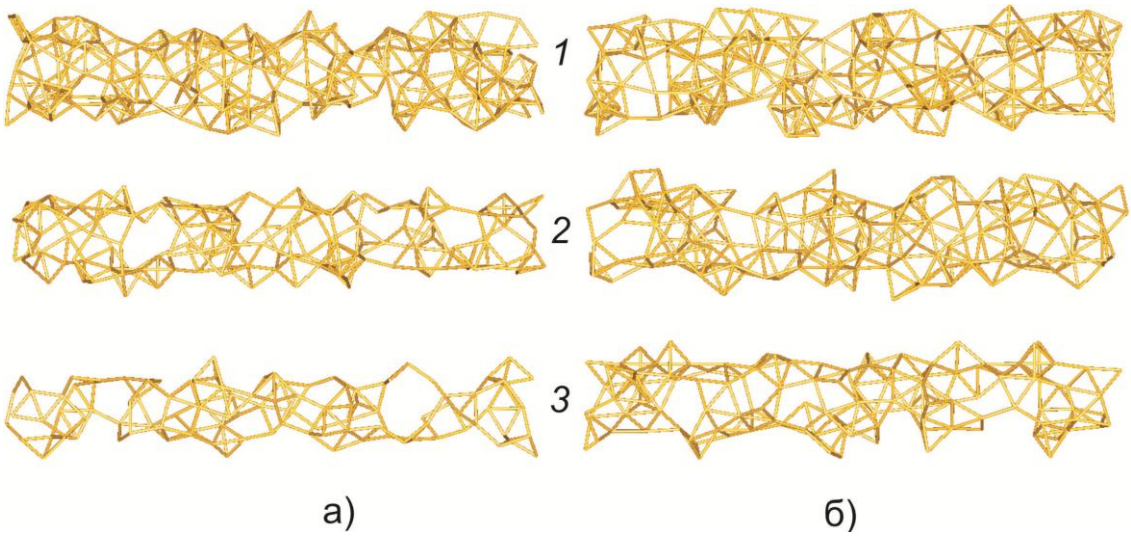


Рисунок 2.23 – Схематическое изображение контактов между наночастицами для модели: а) с неявным учетом контрионов (модели *Э1*), б) с явным учетом контрионов (модели *Э2*). Контакты между наночастицами показаны в виде прямых линий. D = 2σ. Номера по вертикали отвечают следующим значениям Z: *1* – 1, *2* – 2, *3* – 3

Другой особенностью, которая была при использовании усовершенствованной модели, является немонотонность зависимости $N_{agg}(D)$ для Z = 2 и 3. Хорошо видны минимумы при D = 1.5σ. Поскольку заряды матрицы являются центрами притяжения как для НЧ, так и для положительно заряженных контрионов, оптимальная упаковка НЧ, непосредственно контактирующих с поверхностью матрицы, определяется наличием двух факторов – стерического и электростатического, которые определенным образом влияют на агрегационный процесс. Стерический фактор отражает наличие характерных расстояний между отрицательными зарядами молекулы ДНК, имеющей двуспиральную структуру, а также конечных размеров поверхности молекулы-матрицы. Очевидно, что агрегационные характеристики должны зависеть от соотношения размеров НЧ, контрионов, от структуры

матрицы и отношения величин зарядов наночастица/контрион.

Анализ особенностей распределения наночастиц в первом слое агрегата показывает, что вероятность замещения положительно заряженных контрионов наночастицами на поверхности матрицы в большой степени определяется упаковочными эффектами. При «невыгодной» упаковке наночастиц размеры не занятых ими областей поверхности недостаточно велики для того, чтобы контрион был замещен значительно большей по размеру наночастицей. Для рассматриваемой модели такая «невыгодная» упаковка реализуется при D = 1.5 σ. Как видно из рис. 2.16, N_{agg} при Z = 2 и 3 убывает с ростом размера наночастиц в интервале $D \in [1\sigma, 1.5\sigma]$. Анализ радиальных функций распределения $g_{П}(r)$ (рис. 2.24) показывает, что максимальное число положительно заряженных контрионов, контактирующих с поверхностью матрицы, достигается именно при D = 1.5 σ. При этом чем больше заряд наночастиц, тем сильнее отталкивание между ними и тем более рыхлым становится металлическое покрытие. Данный факт может быть проиллюстрирован посредством расчета коэффициента упаковки k наночастиц с D = 1.5 σ, располагающихся в первом слое металлического агрегата, от значения Z: k = 0.60 (для Z = 1), 0.5 (Z = 2) и 0.44 (Z = 3).

Рост агрегационного числа при увеличении диаметра наночастиц на интервале $D \in [1.5\sigma, 2\sigma]$ для Z = 2 и $D \in [2\sigma, 2.5\sigma]$ для Z = 3 обусловлен оптимизацией упаковки НЧ в первом слое. Это связано как с уменьшением отталкивания между наночастицами с ростом их диаметра, так и с изменением соотношений характерных расстояний матрицы и размера наночастиц. Более плотная упаковка наночастиц в первом слое металлического агрегата сопровождается практически полным вытеснением контрионов с поверхности фрагмента ДНК (рис. 2.24) и значение N_{agg} восстанавливается.

На рис. 2.20, где показано среднее число контактов наночастиц в зависимости от их диаметра, точки, лежащие на графике выше сплошной линии *Э2*, отвечают случаям, когда в конечном состоянии на ДНК формируется непрерывный металлический слой. При использовании модели *Э1* (с неявным учетом контрионов) функции $N_{cont}(D)$ имели четко выраженные максимумы при всех величинах зарядов. Явный учет контрионов показывает, что зависимости $N_{cont}(D)$ являются монотонными при всех Z. Увеличение размера наночастиц вначале приводит к росту числа контактов, а затем функция $N_{cont}(D)$ выходит на плато. При фиксированном диаметре наночастиц с ростом их заряда число контактов уменьшается, так же как и агрегационное число. Таким образом, явный учет контрионов вносит некоторые поправки в качественную оценку проводимости металлического покрытия.

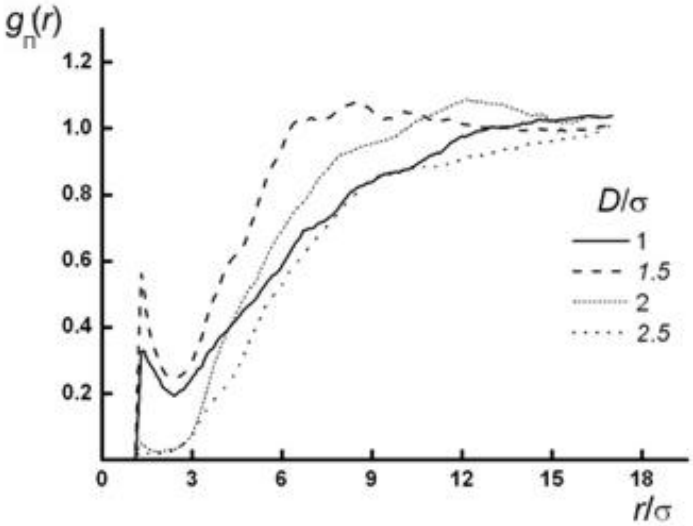


Рисунок 2.24 – Радиальные функции распределения матрица-положительные контрионы (*a1-e*, см. рис. 2.10) при различных значениях диаметра наночастиц *D*

Расхождение числа контактов для двух моделей при больших значениях диаметра наночастиц объясняется теми же факторами, что и расхождение агрегационных чисел. Интересным фактом является значительное увеличение среднего числа контактов при явном учете контрионов для наночастиц диаметра 1 σ. Как видно из рис. 2.16, агрегационное число практически не изменяется. Из этого следует, что причиной возрастания числа контактов является существенное изменение характера распределения наночастиц по поверхности матрицы. Такое различие в распределении НЧ демонстрирует рис. 2.19. При явном учете контрионов наночастицы формируют на поверхности матрицы компактные группы, что приводит к росту числа контактов, в то время как при неявном учете контрионов распределение наночастиц повторяет расположение зарядов матрицы.

Особенности в распределении наночастиц первого слоя отражает различия в процессах агрегации при моделировании на основе двух рассматриваемых моделей. При явном учете контрионов вокруг матрицы концентрируются не только наночастицы, но и положительно заряженные контрионы, которые постепенно замещаются наночастицами. Вероятность замещения контриона наночастицей значительно выше в случае контакта этой наночастицы с уже осевшей на поверхности матрицы наночастицей из-за наличия металлического взаимодействия. Таким образом, любая пара контактирующих на поверхности агрегата наночастиц является центром «конденсации» свободных наночастиц раствора. Очевидно, что именно модель с явным учетом контрионов адекватно отражает реальный механизм формирования металлического покрытия на молекуле-матрице.

На рис. 2.23 схематически представлены контакты между наночастицами агрегата при различных зарядах для $D = 2\,\sigma$. Данная визуализация наглядно демонстрирует тот

факт, что модель с неявным учетом контрионов, хотя и предсказывает формирование покрытия более низкого качества (в отношении его проводимости), тем не менее, вполне работоспособна. Она может быть использована для определения параметров эксперимента, при которых возможно получить непрерывное металлическое покрытие при существенно меньших затратах компьютерного времени.

2.3.4.3. Модель Э3

Модель использовалась для изучения вопроса, как повышение уровня детализации может влиять на предсказание структуры металлического покрытия, она содержит следующие компоненты: полианион с улучшенной детализацией внутреннего строения (структура *Iб*), 200 заряженных НЧ (*IIа*) и подвижных контрионов (*III*) (см. 2.10). В отличие от предыдущих двух моделей во всех расчетах использовались полидисперсные НЧ. Разброс их диаметров подчинялся нормальному распределению с дисперсией *d*. Число типов силовых центров, как и в модели *Э2*, равно 6. В качестве параметров расчетов использовались средний диаметр $<D>$, значение дисперсии и заряд НЧ *Z*, которые варьировались в следующих пределах: $<D> = 1 \div 2.5\sigma$, $d = 0.2 - 0.4$, $Z = 1 \div 3$. Взаимодействие между зарядами описывалось кулоновским потенциалом (2.7).

На рис. 2.25 представлена зависимость агрегационного числа N_{agg} от диаметра наночастиц. Полученные значения N_{agg} свидетельствуют о формировании металлического покрытия матрицы во всей области параметров. Как видно из рис. 2.16 и 2.25, в целом поведение N_{agg} в моделях *Э2* и *Э3* имеет высокую степень подобия. Полученные результаты свидетельствуют, что на упаковку наночастиц в основном влияют два фактора – стерический и электростатический. Стерический фактор отражает наличие характерных расстояний между отрицательными зарядами молекулы ДНК, имеющей двуспиральную структуру, а также конечность размеров поверхности молекулы-матрицы. Таким образом, характеристики формирующихся агрегатов главным образом зависят от соотношения размеров наночастиц, характерных расстояний матрицы и отношения зарядов НЧ/контрион. Полученные результаты также свидетельствуют (см. рис. 2.26), что небольшое изменение дисперсии в разбросе диаметров НЧ слабо отражается на общем ходе зависимости N_{agg} ($<D>$).

Как и в случае N_{agg} , характер поведения зависимости числа контактов от $<D>$ и *Z* в пределах ошибки имеет тот же вид, что и в случае модели *Э2*. Непрерывное металлическое покрытие на полианионе возникает при тех же параметрах, что и в модели *Э2*. Расчет среднего числа контактов при разных значениях дисперсии (см. рис. 2.27) показывает, что небольшое изменение *d* слабо влияет на вид зависимости $N_{cont}(<D>)$.

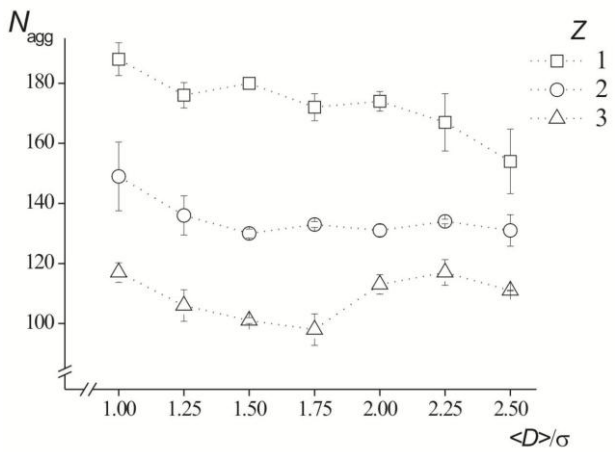


Рисунок 2.25 – Зависимость агрегационного числа от среднего диаметра наночастиц при различных значениях заряда *Z*, *d* = 0.3 (Модель *Э3*)

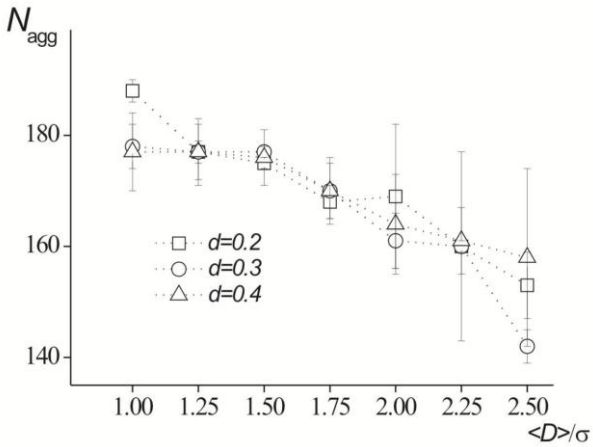
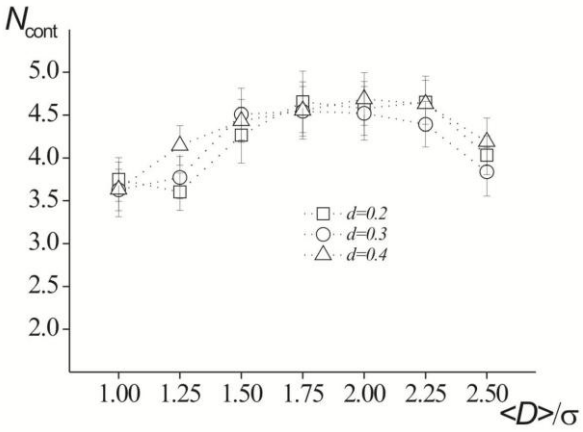


Рисунок 2.26 – Зависимость агрегационного числа N_{agg} от среднего диаметра наночастиц при различных значениях дисперсии *d*, *Z* = 1 (Модель *Э3*)



d – значения дисперсия , *Z* = 1.

Рисунок 2.27 – Среднее число контактов наночастицы как функция ее диаметра

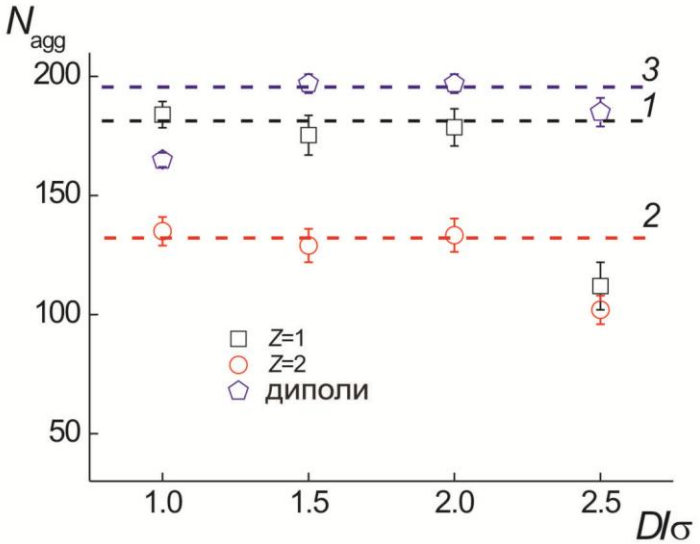
Таким образом, выполненные в рамках модели *Э3* расчеты показывают, что увеличение степени детализации модели не вносит принципиальных поправок в характеристики металлического покрытия, рассчитанные на основе более простых моделей. Учитывая результаты предыдущего пункта, можно сделать вывод, что для выбора оптимальных параметров, при которых происходит формирование непрерывного металлического покрытия, достаточно использования простейшей модели *Э1*.

2.2.5. Использование нейтральных наночастиц

Модель *П1* включает стержнеобразный полианион длины 34σ (компонента *Iа*), 200 нейтральных НЧ (*IIб*), контрионы как и в модели *Э1* учитываются неявно (см. рис. 2.10). Число силовых центров различного типа равно 5. В качестве главного параметра расчетов используется диаметр НЧ *D*, который варьировался от 1 до 2.5σ. Отдельно рассматривался случай, когда наночастицы имеют разброс по значению *D* с *d* = 0.3 . Поскольку контрионы,

образующиеся при диссоциации молекулы ДНК, учитывались неявно, для вычисления взаимодействия между зарядами использовался экранированный кулоновский потенциал (2.6).

Зависимости $N_{agg}(D)$, полученные в рамках *Э1* и *П1* при одинаковом уровне детализации, являются качественно различными (рис. 2.28). В случае поляризационного механизма (ПМ) зависимость $N_{agg}(D)$ является немонотонной. Увеличение диаметра НЧ приводит к росту величины индуцированных зарядов и дипольного момента. Исходя из этого факта, немонотонный характер зависимости можно объяснить влиянием двух основных конкурирующих факторов. Первый фактор связан с усилением взаимодействия наночастицы-диполя с молекулой-матрицей при увеличении D, следствием чего должен быть рост агрегационного числа. Второй фактор связан с усилением диполь-дипольного взаимодействия наночастиц с ростом D. Заметим, что вблизи матрицы направления дипольных моментов соседних НЧ практически совпадают. Следовательно, усиливается отталкивание между близко расположенными наночастицами, находящимися на одном расстоянии от поверхности матрицы. Поэтому энергетически выгодней становится ситуация, когда НЧ агрегируют не в частично сформированный слой, а образуют радиальные структуры (рис. 2.29).

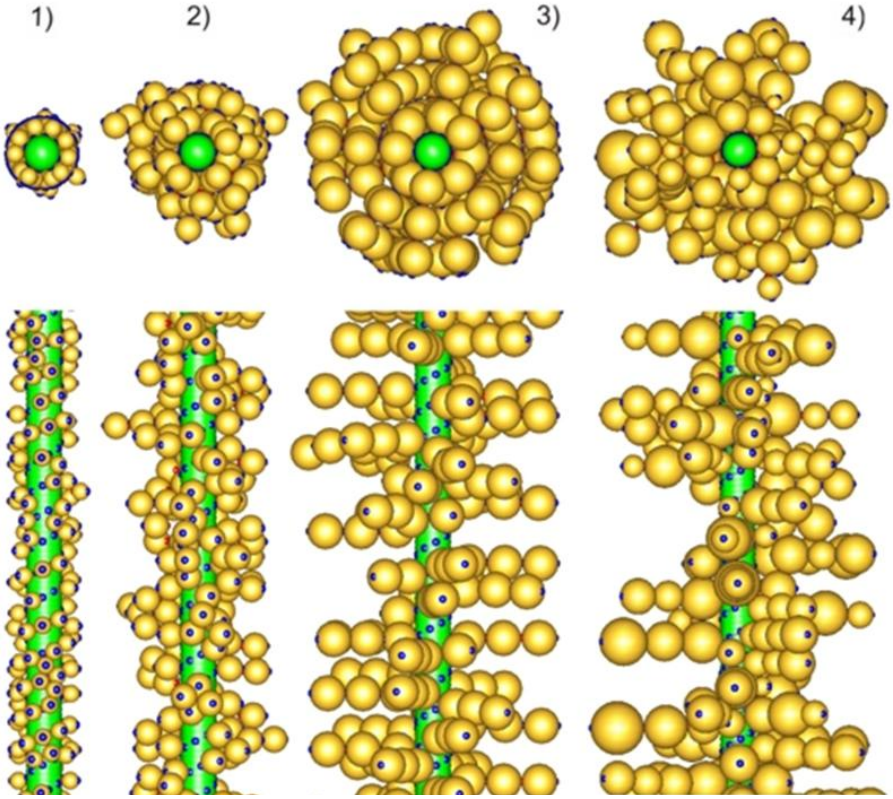


Пунктирные линии указывают значение N_{agg} для полидисперсного раствора: *1*) $Z = 1$; *2*) $Z = 2$; *3*) электронейтральные НЧ.

Рисунок 2.28 – Сравнение зависимостей агрегационного числа N_{agg} от диаметра наночастиц в моделях *Э1* и *П1*

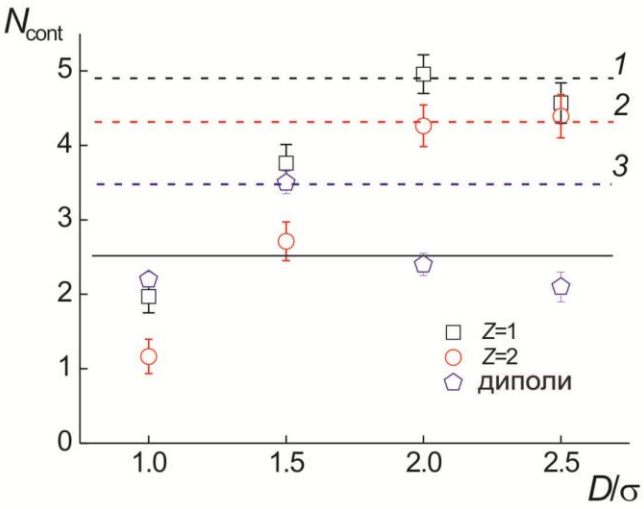
Поскольку с увеличением расстояния до матрицы дипольный момент НЧ уменьшается, рост радиальной структуры является ограниченным. Отталкивание свободной НЧ от «лучей» радиальной структуры, когда НЧ находится в пространстве между ними, препятствует ее агрегации непосредственно на поверхность матрицы. Таким образом, влияние второго фактора должно приводить к уменьшению N_{agg}. При малых

размерах наночастиц доминирует первый фактор, а с ростом диаметра агрегационное число увеличивается. Как видно из рис. 2.28, значения N_{agg} для полидисперсных и монодисперсных НЧ с $D = 2\ \sigma$ для обоих методов практически совпадают.



Агрегаты сформированы из поляризованных НЧ с: 1) $D = 1\ \sigma$; 2) $1.5\ \sigma$; 3) $2\ \sigma$; 4) $\langle D \rangle = 2\ \sigma$, $d = 0.3$ (полидисперсные НЧ).

Рисунок 2.29 – Мгновенные снимки металлоорганического агрегата в конечном состоянии



На рисунке показано сравнение результатов полученных с помощью моделей *Э1* и *П1*. Для значений N_{cont}, лежащих ниже сплошной линии, в металлическом слое существует по крайней мере один разрыв. Пунктирные линии указывают значение N_{cont} для полидисперсного раствора: (*1*) $Z = 1$, (*2*) $Z = 2$, (*3*) электронейтральные НЧ.

Рисунок 2.30 – Среднее число контактов N_{cont} как функция диаметра НЧ

Как и в случае электростатического механизма, сравнительная оценка проводимости металлоорганических наноагрегатов была выполнена на основе расчета среднего числа прямых контактов N_{cont}. На рис. 2.30 сплошная линия указывает значение N_{cont}, ниже которого в металлическом слое существуют разрывы. Как видно в случае модели *П1*,

квази-непрерывное металлическое покрытие формируется только из полидисперсных НЧ и монодисперсных НЧ диаметра 1.5 σ, в то время как модель *Э1* предсказывает формирование непрерывного покрытия, которое наблюдается при всех $D \geq 1.5\ \sigma$.

Очевидно, что в случае поляризационного механизма причиной недостаточно высокого числа контактов является формирование радиальной структуры. При этом полученные результаты показывают, что влияние этого неустранимого фактора можно частично компенсировать путем использования полидисперсных НЧ.

§2.3. Формирование надмолекулярных структур из жесткоцепных полианионов

В параграфе проводится сопоставление структурных и термодинамических характеристик, простой модельной системы жесткоцепных полиионов на основе методов Монте-Карло и теории интегральных уравнений в PRISM-приближении. Цель – изучение возможности упорядочения наноразмерных стержнеобразных блоков с равномерным распределением электростатических зарядов в регулярные массивы для создания наноразмерных устройств.

2.3.1 Локально анизотропные структуры

2.3.1.1. Описание модельной системы

В качестве модели была рассмотрена двухкомпонентная система жестких стержнеобразных полиионов, представляющих собой линейные цепочки, состоящие из 10 сферических соприкасающихся одинаковых звеньев диаметра σ, каждое из которых имеет отрицательный единичный заряд. Полиионы находятся в окружении сферических (одноцентровых) контрионов такого же диаметра, что и полимерные звенья, но с противоположным единичным зарядом. Прототипом моделируемых молекул могут служить фрагменты биологических макромолекул, например ДНК, F-актин, fd-вирусы [134–137] и т.д. Такие объекты часто используются в качестве матриц для создания упорядоченных наноструктур, например, таких, как нанопровода, и активно изучаются как важные элементы будущих нанотехнологий.

Приведенный парный потенциал взаимодействия частиц был построен как сумма двух вкладов

$$\beta U_{ij}(r) = \beta U_{ij}^{HS}(r) + \beta U_{ij}^{Q}(r), \tag{2.9}$$

где $\beta = 1/k_B T$. Первое слагаемое описывает взаимодействие твердых сфер:

$$U_{ij}^{HS}(r)=\begin{cases}+\infty, & r\le\sigma,\\ 0, & r>\sigma,\end{cases} \tag{2.10}$$

второе отвечает кулоновскому взаимодействию

$$U_{ij}^{Q}(r)=\begin{cases}0, & r\le\sigma,\\ \dfrac{\Gamma z_i z_j}{r}, & r>\sigma.\end{cases} \tag{2.11}$$

Здесь z_i и z_j – валентности ионов. Индексы i и j имеют значение «p» для мономеров полииона и «c» для контрионов. В расчетах были использованы приведенные величины: расстояние выражено в единицах σ, температура T в единицах σ/Г. Заряды на полимерных звеньях и контрионах соответственно равны: z_p = -1 и z_c = 1. Среднечисленные плотности мономеров и контрионов ρ по условию электронейтральности ($z_p\rho_p+z_c\rho_c=0$) одинаковы. Заметим, что моделирование взаимодействия частиц потенциалом твердых сфер воспроизводит условия термодинамически хорошего растворителя.

2.3.1.2. Построение модели на основе теории PRISM

Выпишем основные уравнения PRISM теории. Интегральное уравнение Орнштейна-Цернике в PRISM-приближении связывает полную парную корреляционную функцию $h(r) = g(r) - 1$ с прямой корреляционной функцией $c(r)$ и внутримолекулярной корреляционной функцией $w(r)$

$$h(r)=\int_{(\boldsymbol{r}')}\int_{(\boldsymbol{r}'')} w(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)c(|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}''|)[w(\boldsymbol{r}')+\rho h(\boldsymbol{r}'')]d\boldsymbol{r}'d\boldsymbol{r}''. \tag{2.12}$$

Здесь $g(r)$ – радиальная функция распределения, используемая в структурном анализе для описания пространственных корреляций в распределении пар частиц, ρ – среднечисленная плотность силовых центров в системе, $r \in [0, R_{\max}]$ ($R_{\max}$ = 102.4 σ). Для многоатомной молекулы корреляционные функции являются усредненными по всем входящим в ее состав частицам α и β:

$$h(r)=N^{-2}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{N}h_{\alpha\beta}(r),\quad c(r)=N^{-2}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{N}c_{\alpha\beta}(r). \tag{2.13}$$

Здесь N – число силовых центров в молекуле [138;139]. В случае многокомпонентной системы уравнение (2.12) записывается в матричной форме. Так, в пространстве фурье-образов имеем

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{W}}\hat{\mathrm{C}}\left(\hat{\mathrm{W}} + \hat{\mathrm{H}}\right), \tag{2.14}$$

где $\hat{\mathrm{W}}$, $\hat{\mathrm{H}}$ и $\hat{\mathrm{C}}$ – симметричные матрицы (точнее, пакеты матриц в обратном *q*-пространстве), элементами которых являются парциальные корреляционные функции $\hat{h}_{ij}(q)$, $\hat{c}_{ij}(q)$ и $\hat{W}_{ij}(q)$, усредненные для каждого типа представленных в системе взаимодействий (*p-p*, *p-c* и *c-c*). Элементы матрицы $\hat{\mathrm{W}}$ определены как $\hat{W}_{ii}(q) = \rho_i \hat{w}_{ii}(q)$ и $\hat{W}_{ij}(q) = \rho \hat{w}_{ij}(q)$ (*i*, *j*=*p*, *c*). Здесь ρ_i – среднечисленная плотность компоненты i, $\rho = \rho_p + \rho_c$ – суммарная плотность силовых центров в системе. Знак ^ используется как стандартное обозначение фурье-образов корреляционных функций $h_{ij}(r)$, $c_{ij}(r)$ и $w_{ij}(r)$. Функции $\hat{w}_{ij}(q)$ даются выражением

$$\hat{w}_{pp}(q) = 1 + \frac{2}{N}\sum_{m=1}^{N-1}(N-m)\frac{\sin mq\sigma_p}{mq\sigma_p}, \ \hat{w}_{pc}(q) = \hat{w}_{cp}(q) = 0, \ \hat{w}_{cc}(q) = 1. \tag{2.15}$$

Решение системы (2.14) требует установления дополнительных взаимосвязей между функциями $h_{ij}(r)$, $c_{ij}(r)$ и потенциалом межчастичного взаимодействия. Эти взаимосвязи определяются из так называемого уравнения замыкания. Авторы работ [106–108] проанализировали применимость известных приближений в случае гибко- и жесткоцепных полиэлектролитов и установили, что при использовании так называемого молекулярного замыкания Лариа-Ву-Чандлера [140] корреляционные функции демонстрируют качественное, а в отдельных случаях количественное согласие с результатами компьютерного моделирования полиэлектролитов. Замыкание Лариа-Ву-Чандлера задается для двухкомпонентной системы следующими выражениями:

$$h_{ij}(r) = -1, \ r \le \sigma, \tag{2.16}$$

$$[w * c * w]_{ij}(r) = [w * (c^0 - \beta U) * w]_{ij}(r) + h_{ij}(r) - h^0{}_{ij}(r) - \ln\left(\frac{g_{ij}(r)}{g^0{}_{ij}(r)}\right), \ r > \sigma. \tag{2.17}$$

Здесь символ «*» обозначает интегральную свертку двух функций $f_1(r) * f_2(r) \equiv \int f_1(|r - r'|) f_2(r') dr'$. Индекс «0» используется для обозначения корреляционных функций, рассчитанных при той же плотности с использованием только потенциала твердых сфер (2.10) и замыкания Перкуса-Йевика. Итак, $h^0{}_{ij}(r) = -1$ при $r \le \sigma$ и $c^0{}_{ij}(r) = 0$ при $r > \sigma$. Для одноцентровых контрионов замыкание Лариа-Ву-Чандлера вырождается в стандартное гиперцепное уравнение.

Непосредственно из выражений (2.16) и (2.17) следует, что поведение прямых корреляционных функций $c_{ij}(r)$ в асимптотическом пределе ($r \to \infty$) определяется главным образом кулоновской частью эффективного потенциала взаимодействия (2.11). Это обстоятельство позволяет рассматривать корреляционные функции в виде суммы двух слагаемых

$$c_{ij}(r) = c^{l}{}_{ij}(r) + \Delta c_{ij}(r), \tag{2.18}$$

$$h_{ij}(r) = h^{l}{}_{ij}(r) + \Delta h_{ij}(r), \tag{2.19}$$

где $c^{l}{}_{ij}(r)$ и $h^{l}{}_{ij}(r)$ представляют собой дальнодействующие части соответственно прямой и полной корреляционных функций, связанных соотношением

$$\hat{H}^{l} = \hat{W}\hat{C}^{l}(\hat{W} + \hat{H}^{l}). \tag{2.20}$$

Значения $h^{l}{}_{ij}(r)$ могут быть рассчитаны на основе аналитически заданного теоретического выражения для асимптотического поведения функции $c^{l}{}_{ij}(r)$ в прямом пространстве и функции $\hat{c}^{l}_{ij}(q)$ в обратном пространстве. Функции $\Delta h_{ij}(r)$ и $\Delta c_{ij}(r)$ рассматриваются как поправки к $h^{l}{}_{ij}(r)$ и $c^{l}{}_{ij}(r)$, которые определяются в результате численного решения матричного уравнения итерационным методом

$$\Delta\hat{H} = \left[E - \hat{W}(\hat{C}^{l} + \Delta\hat{C})\right]^{-1}\left[\hat{W}\Delta\hat{C}(\hat{W} + \hat{H}^{l})\right], \tag{2.21}$$

совместно с условием замыкания (2.16) и (2.17). При этом удобно использовать вспомогательную итерационную матричную функцию

$$\hat{Y} = \Delta\hat{H} - \hat{W}\Delta\hat{C}\hat{W}. \tag{2.22}$$

В терминах ΔC и ΔY уравнения замыкания (2.16), (2.17) записываются в виде системы

$$[W * \Delta C * W]_{ij}(r) = \begin{cases} -h^{l}_{ij}(r) - \Delta y_{ij}(r) - 1, & r \le \sigma, \\ g^{0}_{ij}(r)\exp\left\{ [W*(c^{0} - \beta U(r) - c^{l})*W]_{ij}(r) + \Delta y_{ij}(r) + \right. \\ \left. + h^{l}_{ij}(r) - h^{0}_{ij}(r)\right\} - h^{l}_{ij}(r) - \Delta y_{ij}(r) - 1, & r > \sigma. \end{cases} \tag{2.23}$$

Выбор способа описания дальнодействующей части $c^{l}{}_{ij}(r)$ ограничивается (кроме, разумеется, адекватности асимптотическому поведению) лишь требованием существования аналитического выражения для $\hat{c}^{l}_{ij}(q)$. Использованные при выполнении численных расчетов известные соотношения для функций $c^{l}{}_{ij}(r)$ и $\hat{c}^{l}_{ij}(q)$ представлены в табл. 2.1.

Первые три функции [141;142] имеют простое аналитическое выражение, выбор которого диктуется асимптотическим поведением $c_{ij}(r)$ и простотой представления их фурье-образа. Последний вариант [143] выбирается в виде разности решения $c^0{}_{ij}(r)$ и кулоновской части приведенной потенциальной энергии $\beta U_{ij}(r)$, чтобы исключить присутствие дальнодействующей компоненты в двойной свертке в уравнении замыкания (2.23) (из соображения минимизации вычислительных затрат).

Таблица 2.1. Дальнодействующие части прямой корреляционной функции и соответствующие оптимальные значения параметров

$c^l{}_{ij}(r)$	$\hat{c}^l{}_{ij}(q)$	Значения параметров	Литера-тура
$\Gamma z_i z_j \left(\frac{1-e^{-\xi r}}{r} - \frac{\xi^2}{2\gamma} e^{-\gamma r} \right)$	$4\pi\xi^2 \Gamma z_i z_j \left(\frac{1}{q^2\left(q^2+\xi^2\right)} - \frac{1}{\left(q^2+\gamma^2\right)^2} \right)$	$\xi = 4.5,\ \gamma = 3.0$	[141]
$\frac{\Gamma z_i z_j}{r} erf(\alpha r)$	$\frac{4\pi\,\Gamma z_i z_j}{q^2} \exp(-q^2/4\alpha^2)$	$\alpha = 1.08$	[141]
$\frac{\Gamma z_i z_j}{r}\left(1-e^{-\xi r}\right)$	$4\pi\,\Gamma z_i z_j \left(\frac{1}{q^2} - \frac{1}{(q^2+\xi^2)} \right)$	$\xi = 15$	[142]
$c^0(r) - \beta U_{ij}(r)$	$c^0(q) - \frac{4\pi\,\Gamma z_i z_j \cos(\sigma_{ij} q)}{q^2}$	–	[143]

Следует подчеркнуть, что функции $c^l{}_{ij}(r)$ и $\hat{c}^l_{ij}(q)$ определяются в полном интервале значений их аргументов ($r \in [0, R_{\max}]$). Только в этом случае гарантируется правильность полученных результатов.

Процедура решения уравнения Орнштейна-Цернике для систем с кулоновским потенциалом очень чувствительна к выбору дальнодействующей части парных корреляционных функций. Наиболее быстрая и устойчивая сходимость итерационной процедуры решения (2.21) и (2.23) относительно поправок $\Delta h_{ij}(r)$, $\Delta c_{ij}(r)$ в широком диапазоне значений параметра Г достигается при выборе для $c^l{}_{ij}(r)$ первого выражения из таблицы.

2.3.1.3. Модель на основе метода Монте-Карло

В большинстве расчетов, выполненных методом Монте-Карло, модельная система представляла собой 25 линейных цепей, по 10 звеньев каждая, и 250 контрионов, помещенных в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями. Общее число

силовых центров n равнялось 500. Были также рассмотрены системы, в которых суммарное число силовых центров составляло 1000 и 2000. Для выбранных областей концентрации и температуры основные результаты оказались слабо зависящими от числа частиц в базовой ячейке. Использовались те же потенциалы и параметры взаимодействия частиц, что и в расчетах, проводимых в рамках теории интегральных уравнений.

Последовательность микросостояний системы, отвечающих заданному каноническому ансамблю, как и в подп. 1.3.3.1 генерировалась методом существенной выборки. Дальнодействующую часть потенциальной энергии в расчетах методом Монте-Карло определяли по методу Эвальда [66;67]. Длительность расчета для каждого из рассмотренных наборов параметров составляла от 80,000 до 120,000МК макрошагов.

2.3.1.4. Результаты моделирования

Расчеты для модельного раствора жесткого линейного полиэлектролита с длиной цепи $N = 10$ в присутствии контрионов были выполнены методом Монте-Карло и в PRISM-приближении при объемных долях полиионов и контрионов в системе $\eta_p = \eta_c = 10^{-4}$, 10^{-3} и 10^{-2} ($\eta = \pi/6\rho\sigma^3$) . Были исследованы режимы разбавленного (для $\eta_p = 10^{-4}$ и 10^{-3}) и полуразбавленного ($\eta_p = 10^{-2}$) растворов. Диапазон изменения приведенной температуры T составлял 0.1–2.0 (что соответствует длинам Бьеррума Г = 0.5–10.0). Сравнение результатов проводили для температурных зависимостей внутреннего давления и потенциальной энергии межчастичного взаимодействия в системе.

В расчетах, выполненных методом Монте-Карло, внутреннее давление определяли по следующей формуле [66]:

$$P = \rho T + P_{con} + P_{el} . \tag{2.24}$$

Здесь $\rho = \rho_p + \rho_c$; P_{con} и P_{el} – вклады, обусловленные контактными и электростатическими взаимодействиями частиц. Для P_{con} имеем

$$P_{con} = \rho T\left[\frac{2\pi}{3}\rho g(\sigma)\right], \tag{2.25}$$

где $g(\sigma)$ – контактное значение радиальной функции распределения всех силовых центров в системе. Для неэкранированного электростатического потенциала вклад P_{el} записывается как

$$P_{el} = \frac{W}{V} = -\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{U}{3V} , \tag{2.26}$$

(W – вириал, V – приведенный объем ячейки, U – приведенная электростатическая потенциальная энергия системы).

В PRISM-приближении давление и потенциальная энергия определяются без учета внутримолекулярных вкладов следующим образом:

$$P = \frac{\rho}{\beta}\left[1 - \frac{1}{2}\sum_i \sum_j \left(-\frac{2\pi}{3}\rho_{ij}\beta g_{ij}(\sigma)\sigma^3 + \frac{2\pi}{3}\rho_{ij}\beta \int_{\sigma}^{R\max} g_{ij}(r)\frac{dU^{Q}{}_{ij}(r)}{dr} r^3 dr \right)\right], \qquad (2.27)$$

$$U = \frac{1}{2}\sum_i \sum_j 4\pi\rho_{ij} \int_0^{R\max} g_{ij}(r) U_{ij}(r) r^2 dr\,. \qquad (2.28)$$

Здесь $U_{ij}(r)$ – соответствующие двухчастичные потенциалы взаимодействия (2.9), ρ_{ij} – среднечисленная плотность частиц сорта j вокруг силового центра i ($i, j = p, c$).

Результаты расчетов для температурных зависимостей давления, полученные методом Монте-Карло и в PRISM-приближении, показаны на рис. 2.31. Отметим, что в режиме разбавленного раствора для температур ниже 0.7–0.75 решение PRISM-уравнения найти не удается из-за технических проблем, связанных со сходимостью итерационной процедуры при низких плотностях. Для полуразбавленного раствора решение PRISM-уравнения было получено во всем диапазоне изменения температуры. При $T \geq 0.7$ значения давления, найденные двумя различными методами, хорошо согласуются друг с другом для всех рассмотренных концентраций. При более низких температурах (для $\eta_p = 10^{-2}$) значения P, рассчитанные методом Монте-Карло, немного выше полученных в PRISM-приближении.

Более удобны для сравнения используемых методик температурные зависимости потенциальной энергии системы. Представленные на рис. 2.32 данные демонстрируют хорошее количественное совпадение в области $T = 1$–2 и вполне приемлемое – вплоть до $T \sim 0.7$. Однако при дальнейшем понижении температуры расхождение между результатами расчетов, выполненных методом Монте-Карло и PRISM-теорией, быстро нарастает.

Очевидно, что заметные различия результатов вычислений начинаются для $T < 1$, т.е. порогового значения Маннинга [75] для конденсации контрионов на молекулах полианионов. Этот процесс играет определяющую роль в формировании структуры раствора полиэлектролита в области низких температур. Отметим, что расчеты, обсуждаемые в § 2.2, выполнены при $T = 1$.

Сравнение рассчитанных методом Монте-Карло и в PRISM-приближении структурных характеристик системы при $\eta_p = 10^{-2}$ для $T = 1$ и 0.5 приведено на рис. 2.33, где показаны парциальные $g_{pp}(r)$, $g_{pc}(r)$ и $g_{cc}(r)$. Соответствующие им статические

структурные факторы $S_{pp}(q)$ и $S_{cc}(q)$ представлены на рис. 2.34. Несмотря на расхождения радиальных функций распределения в области коротких расстояний при T = 1 (рис. 2.33а), метод Монте-Карло и теория PRISM не противоречат друг другу в описании дальних корреляций в системе, о чем свидетельствует хорошее соответствие структурных факторов (рис. 2.34а). В то же время при T = 0.5 (рис. 2.23б) погрешности теории PRISM в описании локальной структуры системы заметно возрастают. Например, на кривой $g_{cc}(r)$, рассчитанной методом Монте-Карло, присутствует небольшой пик, свидетельствующий о том, что процесс конденсации контрионов приводит к возникновению эффективного притяжения между ними. В PRISM-расчетах аналогичный пик появляется при более низких температурах и имеет меньшую интенсивность. При T = 0.5 наблюдаются заметные отличия парциальных структурных факторов (рис. 2.34б).

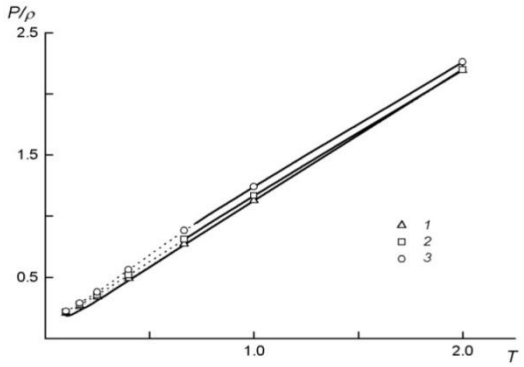


Рисунок 2.31 – Температурные зависимости внутреннего давления в системе при различных концентрациях силовых центров: $\eta_p=\eta_c=10^{-4}$(кривая – *1*); 10^{-3}(*2*); 10^{-2}(*3*). Здесь и на рис. 2.32–2.35 маркерами показаны результаты, полученные методом Монте-Карло, сплошными линиями – данные расчетов в PRISM-приближении

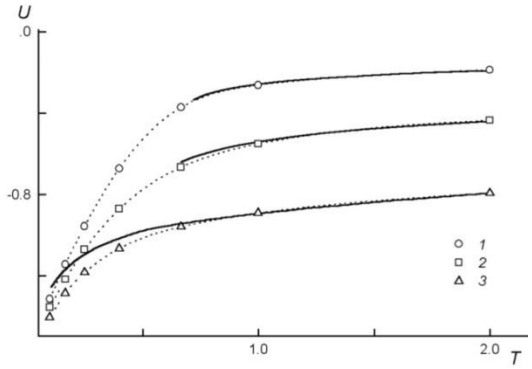


Рисунок 2.32 – Температурные зависимости потенциальной энергии системы, отнесенной на одну частицу, при различных концентрациях силовых центров: $\eta_p=\eta_c=10^{-4}$ (кривая – *1*); 10^{-3}(*2*); 10^{-2}(*3*). Приведены значения без учета энергии внутримолекулярных взаимодействий в полиионах

Для описания температурных зависимостей процесса конденсации контрионов введем понятие радиуса перезарядки R^*, равного среднему радиусу сферы, очерченной вокруг звена полиионa и содержащей один контрион

$$4\pi\rho_c \int_0^{R^*} g_{pc}(r) r^2 dr = 1. \qquad (2.29)$$

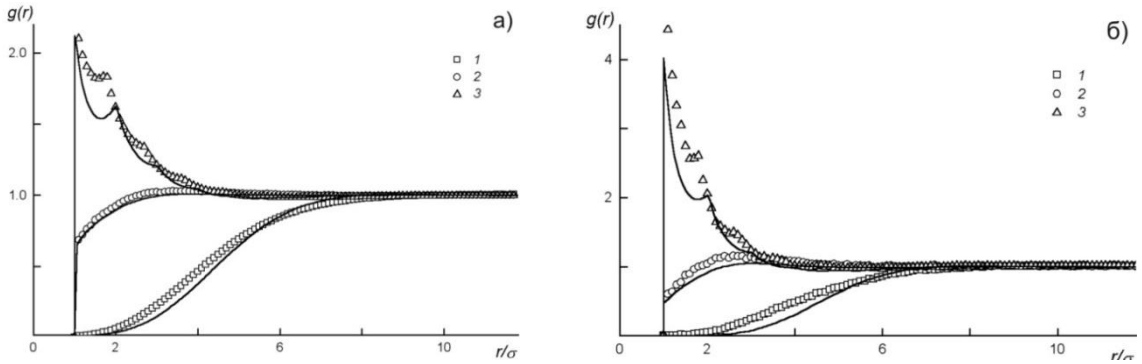


Рисунок 2.33 – Радиальные функции распределения для: 1) корреляций полиион-полиион; 2) контрион-контрион; 3) полиион-контрион. $\eta_p=\eta_c=10^{-2}$, $T = 1$ (а) и 0.5 (б)

В пределе низких температур ($T \to 0$, $\Gamma \to \infty$) все контрионы связаны с полиионами и, следовательно, $R^*=1$. Зависимость $R^*(1/T)$ приведена на рис. 2.35. Видно, что результаты расчета значений R^*, выполненные методом Монте-Карло, хорошо соответствуют данным теории PRISM при $T \geq 1$ (что соответствует длине Бьеррума $\Gamma \leq 1$). При понижении температуры отклонения быстро растут. В этом случае теория PRISM обеспечивает лишь хорошее качественное описание процессов, происходящих в модельной системе.

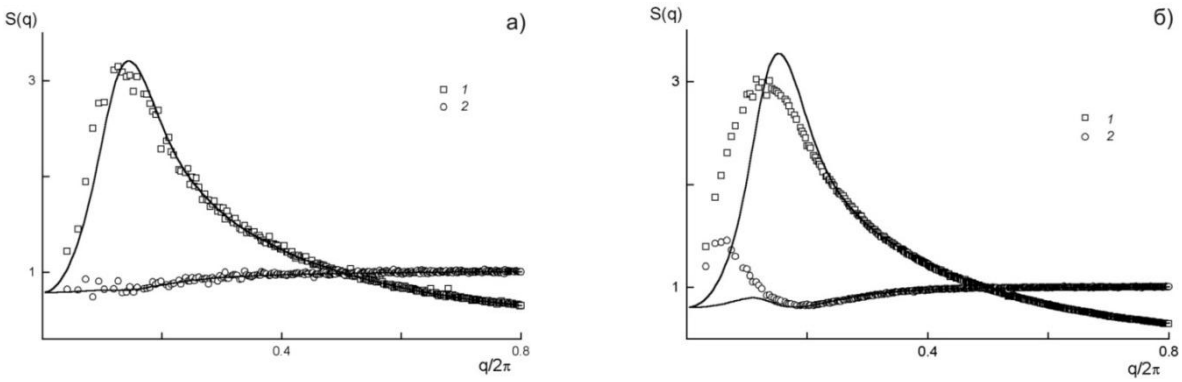


Рисунок 2.34 – Парциальные структурные факторы для: 1) корреляций контрион-контрион; 2) полиион-полиион. $\eta_p = \eta_c = 10^{-2}$, T=1 (а) и 0.5 (б)

В качестве возможных причин расхождений результатов, полученных методом Монте-Карло и в рамках теории PRISM, можно назвать, во-первых, приближенный характер замыкания Лариа-Ву-Чандлера (2.16), (2.17) и, во-вторых, возникновение частично упорядоченных (локально анизотропных) структур в подсистеме полиионов в низкотемпературной области. Для анализа второго из названных факторов методом Монте-Карло был рассчитан параметр ориентационного порядка для подсистемы полиионов Ω, определяемый следующим образом. Вводится симметрическая матрица

$$\Lambda = \begin{vmatrix} \lambda_{xx} & \lambda_{xy} & \lambda_{xz} \\ \lambda_{yx} & \lambda_{yy} & \lambda_{yz} \\ \lambda_{zx} & \lambda_{zy} & \lambda_{zz} \end{vmatrix}, \ \lambda_{\tau\upsilon} = \frac{1}{2n_c}\sum_{i=1}^{n_c}\left[3\frac{b_{i,\tau}\cdot b_{i,\upsilon}}{b_i^2} - \delta\tau\upsilon\right], \tag{2.30}$$

где n_c – число цепей в ячейке; τ, υ = *x*, *y*, *z*; $b_{i,\tau}$, $b_{i,\upsilon}$ – проекции вектора *i*-й молекулы полииона на оси τ и υ соответственно; $\delta_{\tau\upsilon}$ – символ Кронекера. Параметр ориентационного порядка равен максимальному из элементов диагонализованной матрицы Λ

$$\Lambda \to diag\{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3\}, \quad \Omega = \max\{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3\}. \tag{2.31}$$

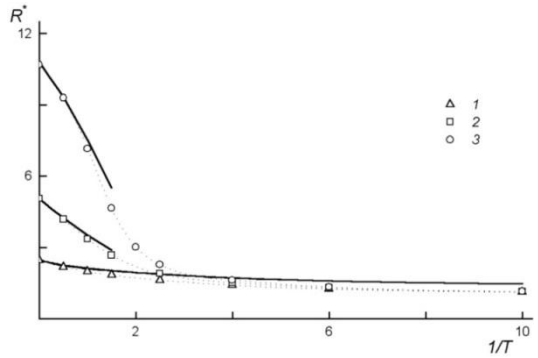


Рисунок 2.35 – Температурные зависимости радиуса перезарядки R^* при $\eta_p=\eta_c=10^{-4}$ (кривая – *1*); 10^{-3} (*2*); 10^{-2} (*3*)

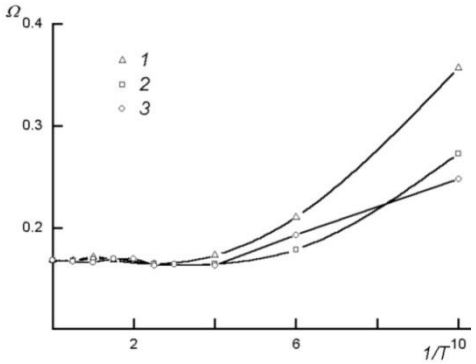
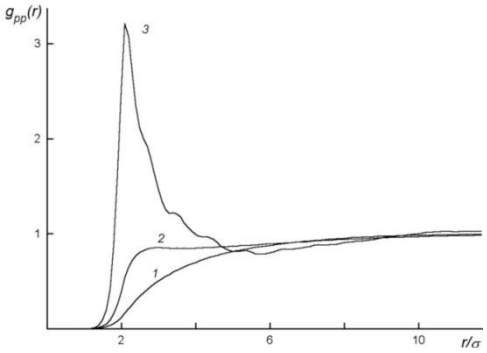


Рисунок 2.36 – Температурные зависимости параметра ориентационного порядка Ω для полииионов $\eta_p=\eta_c=10^{-4}$ (кривая – *1*); 10^{-3} (*2*); 10^{-2} (*3*). Результаты получены методом Монте-Карло

Результаты расчета температурных зависимостей параметра ориентационного порядка для различных концентраций раствора полиэлектролита представлены на рис. 2.36. Обращает на себя внимание тот факт, что ориентационное упорядочение заметно проявляется в области температур, при которых меняется угол наклона кривых температурной зависимости радиуса перезарядки *R**.

На рис. 2.37 приведены рассчитанные методом Монте-Карло значения функции $g_{pp}(r)$ для раствора полиэлектролита при $\eta_p = 10^{-2}$. Изменения в поведении радиальных функций распределения (уменьшение размеров корреляционной полости, появление пика) свидетельствуют о том, что в данной области температур между полиионами возникает эффективное притяжение, которое может приводить к их агрегации. Мгновенные снимки системы, представленные на рис. 2.38, демонстрируют возникновение агрегатов при переходе от разбавленного раствора к полуразбавленному. Очевидно, что ЖК-характер упорядочения полиионов в пределах агрегата объясняется стерическими взаимодействиями анизометричных молекул полианионов.



T = 0.25 (кривая – *1*), 0.167 (*2*) и 0.1 (*3*).

Рисунок 2.37 – Радиальные функции распределения для корреляций полиион-полиион рассчитанные методом Монте-Карло

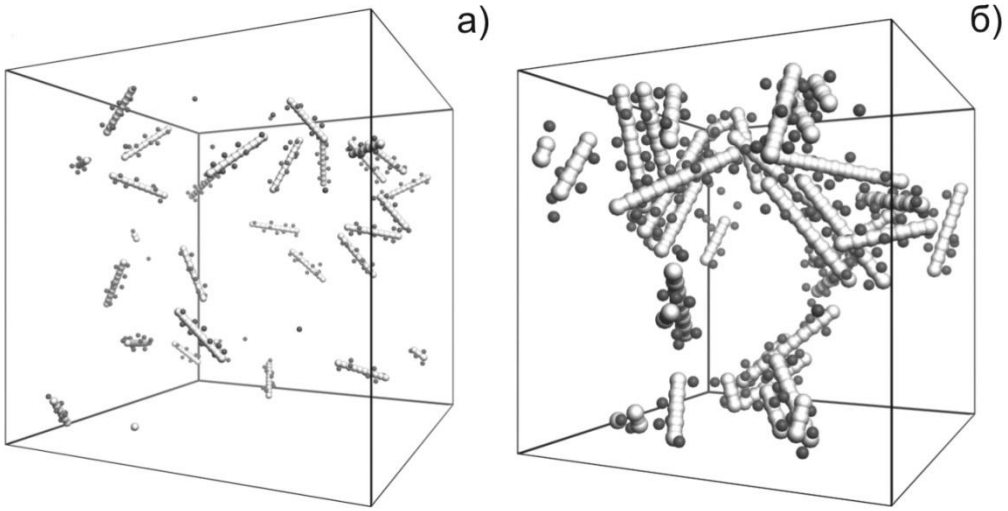


Рисунок 2.38 – Модельная система при T = 0.1 и $\eta_p = \eta_c = 10^{-2}$ (а), 10^{-3} (б)

2.3.2. Наноструктуры с высокой степенью упорядочения

Как известно, взаимодействие полиэлектролитов с мультивалентными контрионами может сопровождаться процессом формирования различных агрегатов. Было показано, что некоторые биополимеры в присутствии мультивалентных контрионов могут формировать агрегаты в виде «*пучков*». Это явление наблюдается для длинных и коротких фрагментов молекул ДНК, для молекул F-актина, углеродных нанотрубок, fd-вирусов и так далее [134–137]. Наиболее сложные агрегаты могут быть получены в растворах упомянутых выше полианионнов в присутствии различных катионных сополимеров (в частности, диблочных полиэлектролитов и катионных сурфактантов). В зависимости от концентрации противоположно заряженных сополимеров, гибкости цепей полианионов было обнаружено формирование различных трехмерных структур, таких, как *сферические* и *цилиндрические* мицеллы в *кубической*, *гексагональной*, *ламеллярной* и инвертированной *гексагональной* фазах [73;144–146]. Необходимо отметить, что в большинстве работ авторы, как правило, рассматривают агрегационные процессы в присутствии изотропных сферических

контрионов или гомогенных цепных поликонтрионов. Вместе с тем можно предположить, что химическое строение мезоскопических поливалентных контрионов может оказывать критическое влияние на конечную структуру формируемых агрегатов.

В данном параграфе рассматривается вопрос о контроле над процессом агрегации с целью получения квазидвумерных (плоских) и других агрегатов на основе стержнеобразных полиэлектролитных молекул.

2.3.2.1. Модель и метод расчета

Был рассмотрен разбавленный бессолевой раствор, содержащий стержнеобразные сильнозаряженные полианионы (подсистема *A*), которые могут быть использованы в качестве модели жесткоцепных фрагментов различных полимерных молекул, например ДНК. Также в растворе присутствуют положительно заряженные короткие цепи диблок- и триблок-сополимеров, состоящие из звеньев с положительным зарядом (подсистема *B*) и последовательности нейтральных звеньев (подсистема *C*), где представлены все параметры изучаемой системы (рис. 2.39). Предполагается, что растворитель является непрерывной средой, характеризуемой константой диэлектрической проницаемости ε. Все цепи являются гидрофильными и состоят из звеньев диаметра σ_A, σ_B, σ_C.

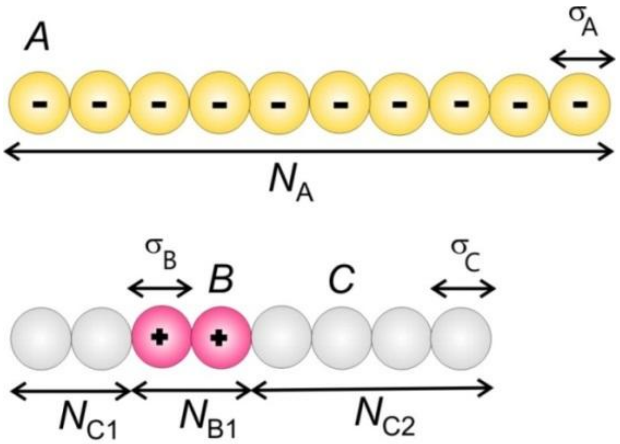


Рисунок 2.39 – Компоненты модели: *A* (полианион), *B* (заряженный силовой центр поликатиона) и *C* (нейтральные СЦ)

Длины полианиона и блоков поликатиона задаются числом звеньев N_A, N_B, N_{C1} и N_{C2}. Каждый мономер полианиона (*A*) несет на себе заряд $q_i^A = Z_i^A\,|e|$. Заряженный мономер катионной (*B*) цепи имеет заряд противоположного знака $q_i^B = Z_i^B\,|e|$. Для мономеров *C* предполагается, что $q_i^C = 0$ ($Z_i^C = 0$). Среднечисленная плотность полианионов составляет ρ_A = 0.001 (разбавленный раствор). В соответствии с условием электронейтральности имеем $\rho_B = \rho_A$, $\rho_C = (N_{C1} + N_{C2})\rho_A$. Таким образом, полное число

силовых центров в системе $N = n_A N_A(N_{C1} + N_{C2} + N_B+1)$, где $n_A \equiv L$ – число полианионных цепей.

Полная потенциальная энергия молекул представляет собой сумму короткодействующего отталкивающего потенциала (потенциала «мягких» сфер) и кулоновского потенциала

$$U = \sum_{\substack{i,j,i\neq j\\ \alpha,\beta}} k_B T_0 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}^{\alpha\beta}} \right)^{12} + \sum_{\substack{i,j,i\neq j\\ \alpha,\beta}} k_B T_0 \frac{\gamma}{r_{ij}^{\alpha\beta}} \ , \qquad (2.32)$$

где $r_{ij}^{\alpha\beta} = | \boldsymbol{r}_i^{\alpha} - \boldsymbol{r}_j^{\beta} |$ – расстояние между несвязанными частицами i и j ($\alpha,\beta = A,B,C$), $\gamma/\sigma = Z^2 e^2 / 4\pi\varepsilon_0 \varepsilon k_B T_0$ (T_0 = 298K) – параметр зацепления (длина Бьеррума, умноженная на Z^2). В расчетах γ варьировалась в диапазоне от 1 до 100. Исходя из факта, что длина Бьеррума для воды при нормальных условиях ~7.1Å, подразумевается, что заряд у силовых центров A и B изменяется от 1 до 10, т.е. Z = 1 для Γ = 1 и Z = 10 для Γ = 100. Кроме того, очевидно, что изменение γ может быть связано как с изменением температуры среды T, так и с измененим диэлектрической проницаемости растворителя ε. Отметим, что при $\gamma \to \infty$ упорядочение и агрегация полиионов усиливают локальную анизотропию системы, что является дополнительными источниками отклонений результатов, получаемых с помощью теории PRISM от расчетов методом Монте-Карло. Таким образом, в режиме сильной агрегации теория интегральных уравнений становится неработоспособной.

Моделирование производилось методом МК в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Длина ребра ячейки выбиралась исходя из сохранения среднечисленной плотности для полианионов ρ_A = 0.001. Как и в подп. 1.3.3.1 и 2.3.3.3 для реализации модели была использована стандартная схема Метрополиса [69]. Для правильного учета энергетического вклада дальнодействующего кулоновского потенциала использовалась техника суммирования Эвальда [66;67]. Для каждого набора параметров расчета было выполнено как минимум 200,000 МК шагов расчетной схемы, после того как система переходила в равновесное состояние.

Для изучения структурных характеристик модельной системы было рассмотрено поведение парциальных статических структурных факторов для полианионов и поликатионов $S_\alpha(q)$, $\alpha = A, B$.

Для оценки степени упорядочения в системе рассчитывался параметр порядка Λ. Он равен максимальному элементу $\lambda_{\tau\upsilon}$ диагональной матрицы

$$\lambda_{\tau\upsilon} = \frac{1}{2n_A}\sum_{l=1}^{n_A}\left[3\frac{b_{l,\tau}b_{l,\upsilon}}{b_l^2} - \delta_{\tau\upsilon}\right], \qquad (2.33)$$

где τ, υ = x, y, z; $b_{i,\tau}$ и $b_{i,\upsilon}$ – проекции полианиона с номером i на оси τ и υ соответственно; $\delta_{\tau\upsilon}$ – символ Кронекера.

2.3.2.2. Самосборка лентообразных наноструктур

Самосборка стержнеобразных молекул. В качестве первой реализации сформулированной модели были рассмотрены системы из полианионов с N_A = 10, и поликатионов с N_B = 1, N_{C1}=0, в то время как длина нейтрального «хвоста» катионных цепей N_{C2} варьировалась в диапазоне от одного до четырех звеньев. Диаметры всех силовых центров имели одинаковые значения $\sigma_A = \sigma_B = \sigma_C = 1$.

На рис. 2.40 показаны $S_A(q)$ и $S_B(q)$ при различных значениях параметра γ для $L = 9$ и N_{C2} = 2. При относительно малом значении параметра зацепления $\gamma = 1\,\sigma$ структурный фактор для полианионов имеет хорошо выраженный пик, который отражает жидкостное упорядочение, что является типичным для заряженного полимерного раствора [106;111]. Это обсуждалось также в подп. 2.3.1.4. Одновременно с этим структурный фактор $S_B(q)$ демонстрирует однородное распределение заряженных СЦ полиионов. Однако с ростом γ жидкостное упорядочение исчезает, в то время как значение $S(q)$ в пределе $q \to 0$ значительно возрастает одновременно для подсистем A и B. Это указывает на рост изотермической сжимаемости и означает, что полианионы и поликатионы демонстрируют тенденцию к взаимной агрегации. Наиболее интересным результатом является то, что для $\gamma \gtrsim 15\,\sigma$ функции $S_A(q)$ и $S_B(q)$ являются практически одинаковыми. Это, безусловно, проявление того, что распределение катионов сильно коррелирует с локализацией полиионов.

При $\gamma \gtrsim 30\,\sigma$ широкий пик на $S_A(q)$ и $S_B(q)$ появляется при относительно большом значении волнового числа $q \approx 0.45\ \sigma^{-1}$, что указывает на образование нового типа упорядочения в системе. Характерный масштаб возникшей структуры определяется условием Брэгга $r = 2\pi/q$ и оценивается как $2.5\,\sigma$. Логично предположить, что этот характерный размер соответствует среднему расстоянию между соседними полианионами в агрегатах.

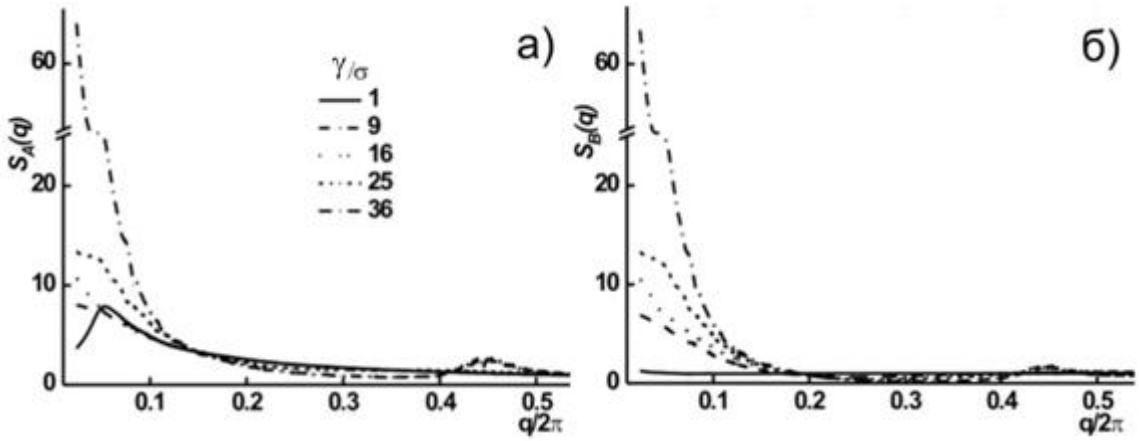


Рисунок 2.40 – Парциальные статические структурные факторы $S_A(q)$ и $S_B(q)$ полианионов и заряженных центров поликатионов при различных γ (L = 9, N_B=1, N_{C2} = 0, N_{C2} = 2, ρ_A = 0.001, $\sigma_A = \sigma_B = \sigma_C$ =1)

На рис. 2.41 показаны корреляционные функции СЦ полианионов и заряженного звена на поликатионах – $g_A(r)$ и $g_B(r)$. В режиме слабого зацепления (γ ~ 1 σ) обе функции $g_A(r)$ и $g_B(r)$ имеют типичные ямы в области малых r, которые исчезают быстрее для контрионов, чем для полианионов с ростом γ. Когда γ = 9 σ, в области $r \approx 2.6$ σ появляется ярко выраженный пик у функции $g_B(r)$, интенсивность которого увеличивается с ростом γ. Формирование этого пика объясняется конденсацией катионов на полианионах. При дальнейшем увеличении $\gamma \gtrsim 25\,\sigma$ появление острого пика на $g_A(r)$ отражает агрегацию анионных цепей. Наиболее яркие изменения в локальной структуре полианионов и поликатионов происходят при достижении γ = 36 σ, когда можно видеть несколько ярко выраженных пиков в обоих корреляторах. Начиная с третьего пика, они разделены примерно одинаковыми промежутками 2.5 σ, первый и третий максимумы на $g_A(r)$ разделены таким же расстоянием. Эти расстояния соответствуют характерным масштабам, определяемым из функций $S_A(q)$ и $S_B(q)$.

Таким образом, в области больших γ возникает упорядоченная «кристаллоподобная» структура в обоих подсистемах. Однако на малых масштабах $r < 5$ σ, локальное упорядочение катионных «головок» отличается от упорядочения полианионов.

Очевидно, что структурная реорганизация системы происходит из-за сильного эффективного притяжения между полианионами, индуцированного макрокатионами. При относительно небольших значениях γ отталкивание между одноименно заряженными поликатионами предотвращает их сближение. Силы отталкивания постепенно уменьшаются с увеличением γ вследствие конденсации катионных цепей. Притяжение между полианионами возникает вследствие эффекта перезарядки полианионов в результате скоррелированных тепловых флюктуаций в экранирующих облаках из сконденсированных

поликатионов. Можно утверждать, что агрегировавшие контрионы играют роль «клея» для жесткоцепных полианионов.

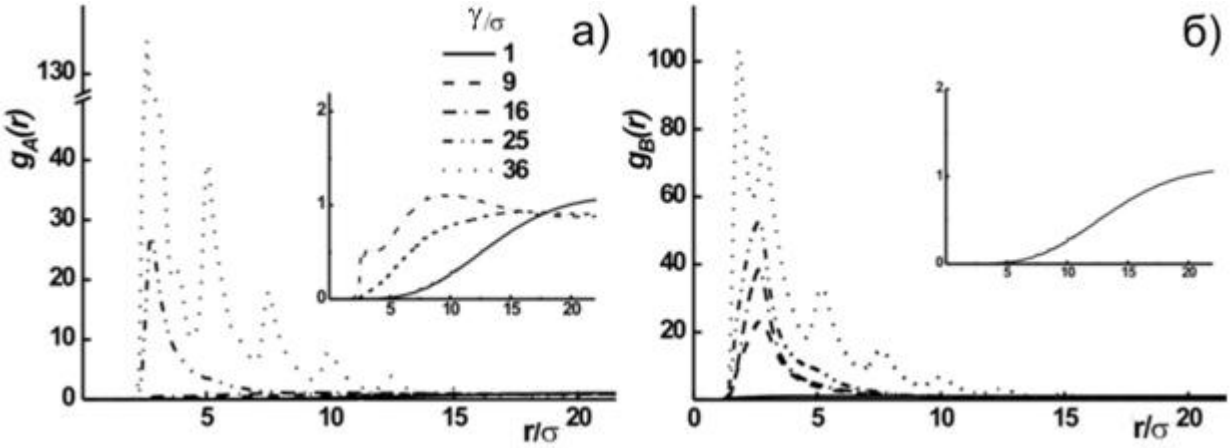
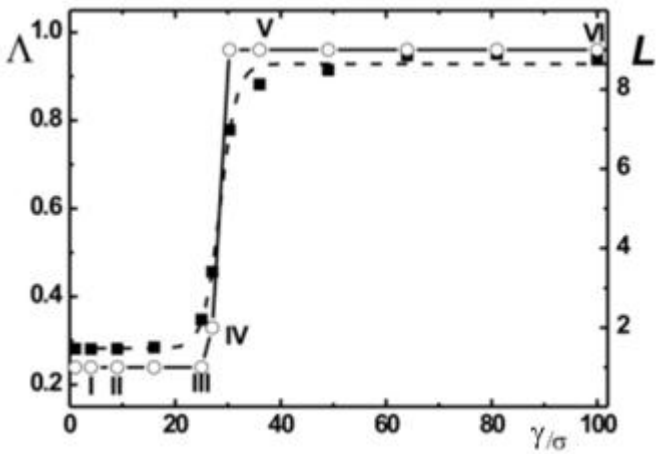


Рисунок 2.41 – а) Радиальные функции распределения полианионов $g_A(r)$, б) $g_B(r)$ заряженных СЦ катионных цепей для различных γ (L = 9, N_B = 1, N_{C2} = 0, N_{C2} = 2 и ρ_A = 0.001)



Пунктирная и сплошная линия – результат аппроксимации. Римские цифры соответствуют номерам мгновенных снимков системы показанной на рис. 2.43. N_{C2} = 1, N_{C1} = 0, N_{C2} = 2 и ρ_A = 0.001.

Рисунок 2.42 – Параметр ориентационного порядка Λ (закрашенные маркеры), и среднее значение числа полианионов в составе агрегата L (открытые маркеры) как функции γ

Рис. 2.42 показывает среднее значение параметра порядка системы Λ и среднее число полианионов L в формирующемся агрегате в зависимости от γ. В достаточно узком диапазоне $\gamma_T \sim 30\ \sigma$ (переходный порог) величина Λ резко возрастает. При этом, для $\gamma < \gamma_T$ полианионы существуют обособленно друг относительно друга, т.е. L = 1. При $\gamma > \gamma_T$ среднее значение L = 9. Это означает, что в системе формируется один агрегат, который включает в себя все полианионы ячейки.

Визуализация конечных состояний системы при достижении минимума потенциальной энергии для различных значений γ приведена на рис. 2.43. Хорошо видно, что в случае $\gamma < 25\ \sigma$ в ячейке моделирования полианионы разупорядочены. Лишь ограниченное число стержнеобразных контрионов окружает полианионы. При достижении

$\gamma \sim 26\,\sigma$ почти все катионные цепи конденсируются на полианионах. В узком интервале пороговых значений γ можно наблюдать образование небольших кластеров из полианионов и конденсированных катионов. Для $\gamma \geq \gamma_T$ все полианионы сливаются в один агрегат. Такое поведение отражают значения параметра порядка Λ, среднего агрегационного числа γ, структурных факторов и радиальных функций распределения, показанных на рис. 2.40–2.42.

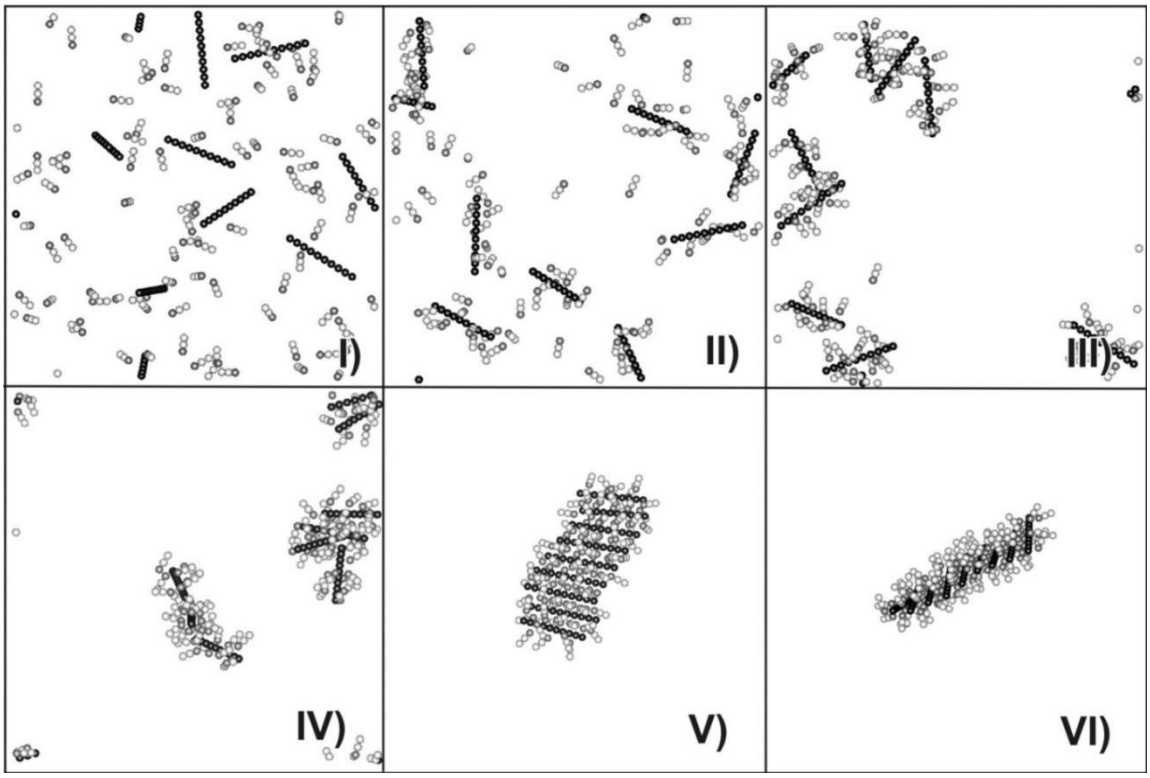


Рисунок 2.43 – Мгновенные снимки ячейки моделирования на различных стадиях самосборки в системе из стержнеобразных полианионов и поликатионов: L = 9, N_B = 1, N_{C1} = 0, N_{C2} = 2, ρ_A = 0.001. Римские цифры соответствуют различным значениям параметра порядка и γ на рис. 2.42

Выше порогового значения γ_T полианионы формируют квази-двумерные лентообразные структуры (рис. 2.43), которые образуются посредством обобществления облаков из сконденсированных полианионов. Заряженные «головки» поликатионов локализуются в промежутках между полианионами, обеспечивая их взаимное притяжение. Возникает эффект обменного взаимодействия. При этом нейтральные хвосты поликатионов, ориентированные по нормали к поверхности агрегата, представляют собой стерическое препятствие на пути коллапса агрегата в пучок. В результате агрегаты могут расти только в одном направлении. Кроме того, лентовидные агрегаты демонстрируют еще одну замечательную особенность: они имеют скрученную конформацию. Это связано с эффектом теплового движения молекул.

Типичный мгновенный снимок лентообразного агрегата для $\gamma > \gamma_T$ показан на рис. 2.44 в двух проекциях ориентации полианионных цепей. Головные СЦ поликатионов оккупируют приповерхностный слой агрегата преимущественно в промежутках между стержнеобразными молекулами. Поликатионы, принадлежащие противоположным сторонам агрегата, и полианионы формируют структуру, похожую на «сендвич».

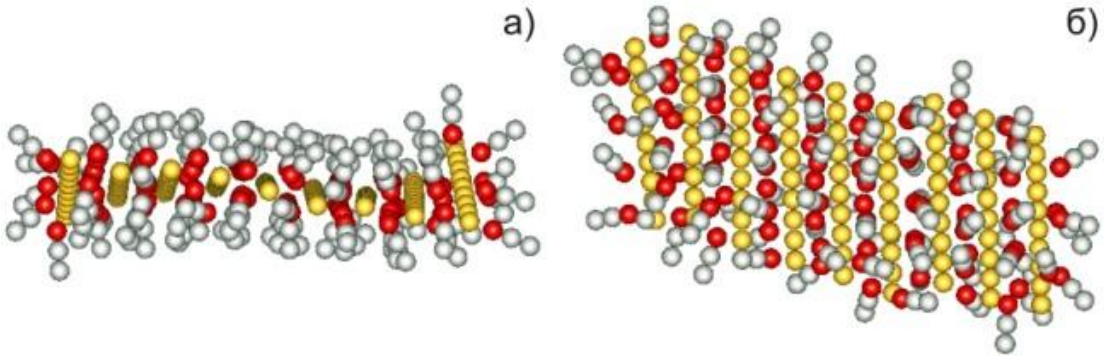


Рисунок 2.44 – Мгновенный снимок типичного лентообразного агрегата а) вид «сбоку», б) вид «сверху». $\gamma = 30\,\sigma$, $L = 9$, $N_B = 1$, $N_{C1} = 0$ и $N_{C2} = 4$. Головные СЦ поликатионов окрашены в красный цвет, нейтральные хвосты – в белый, полианионы – в желтый

Вернемся к анализу структуры агрегата, которую отражает $g_B(r)$ на рис. 2.41б. Положение первого пика при $r = 1.8\,\sigma$ отвечает среднему расстоянию между ближайшими катионными «головками», находящимся в одном ряду вдоль зазора между полианионами. Заметим, что среднее расстояние между соседними головными СЦ в ряду с противоположной стороны агрегата также равно $1.8\,\sigma$. Если бы это было не так, дополнительные максимумы между первым и вторым пиком на $g_B(r)$ могли бы наблюдаться в промежутке $r < 2\sigma$. Таким образом, среднее расстояние, разделяющее соседние катионные «головки» в одном и том же зазоре, равно $1.8\,\sigma$. Следующий пик на $g_B(r)$ при $r = 2.9\,\sigma$ соответствует расстоянию между ближайшими головными СЦ, заселяющими соседние зазоры между полианионами. Нейтральные хвосты образуют щетки с каждой стороны агрегата.

Обсудим влияние числа N_{C2} нейтральных СЦ (хвостов) в составе поликатионов на процесс агрегации в системе. На рис. 2.45 показана зависимость ориентационного параметра порядка Λ от величины γ при различных N_{C2} в системе из *девяти* полианионов. Как видно, длина нейтрального хвоста не влияет на значение порога γ_T спонтанной агрегации полианионов. Это объясняется тем, что процесс агрегации в большей степени управляется электростатическим взаимодействием. Длина катионного хвоста влияет на ширину зоны перехода из неупорядоченного в упорядоченное состояние. Хорошо видно, что по мере роста N_{C2} область перехода размывается. Это происходит из-за того, что

нейтральные хвосты играют роль препятствия при слиянии двух полианионов.

Изучение стабильности лентообразных агрегатов. Целью дальнейшего изучения была термодинамическая стабильность лентообразных агрегатов, т.к. остается открытым вопрос, являются ли они конечной стадией эволюции системы. Поскольку лентообразные агрегаты не являются единственно возможным вариантом упорядочения полиионов, а моделирование из неупорядоченного начального состояния – достаточно долгий процесс, для экономии машинного времени была рассмотрена обратная задача. Она заключается в сравнительном исследовании трансформаций различных приготовленных начальных упорядочений полиионов. Агрегаты с наименьшей потенциальной энергией рассматривались как наиболее стабильные системы.

На рис. 2.46 показано сравнение удельной потенциальной энергии системы из девяти полиионов, имеющих (I) хаотичное и (II) лентообразное начальные упорядочения при $\gamma = 64\ \sigma$. Энергия системы, стартовавшей из неупорядоченного состояния, постепенно приобрела значение, близкое к энергии лентообразного агрегата, за 10^6 МК шагов. В ходе эволюции энергия первой системы несколько раз испытывала ступенчатое падение за счет укрупнения агрегатов из полианионов. В конечном состоянии в системе сформировался лентообразный агрегат. При этом энергия и морфология лентообразного агрегата второй системы практически не изменились. Если в ходе моделирования характеристики приготовленного агрегата не меняются, такой агрегат будем рассматривать как наиболее стабильный.

Рассматривалась эволюция следующих приготовленных упорядочений: (*i*) лентообразного, (*ii*) многослойного («пучок»), (*iii*) цилиндрического. Примеры приготовленных состояний показаны на рис. 2.47а. Число нейтральных СЦ было фиксировано: $N_{C1} = 0$, $N_{C2} = 2$; количество полианионов $N_{C2} = 9$. Вычисление приведенной потенциальной энергии U/Nk_BT проводилось при $\gamma = 100\ \sigma$ в течение 200,000 МК шагов. Следует подчеркнуть, что при выбранных условиях наибольший вклад в свободную энергию системы дает потенциальная энергия. Поскольку число полианионов фиксировано, а потенциальная энергия систем демонстрирует тенденцию к убыванию, можно предположить, что наиболее стабильное состояние отвечает системе с минимальной потенциальной энергией. Как видно из рис. 2.47а, в случае асимметричных поликатионов такой системой является лентообразный агрегат.

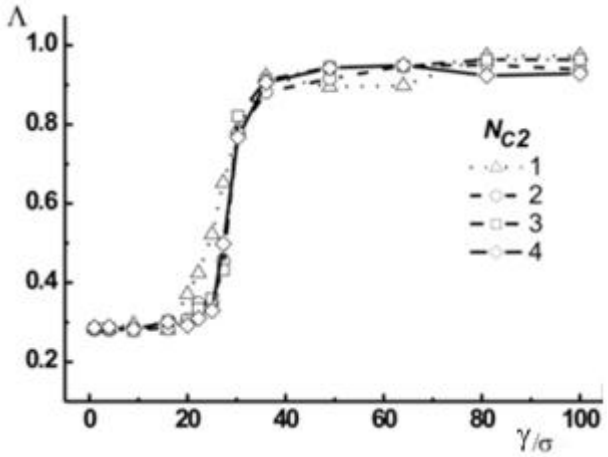


Рисунок 2.45 – Изменение параметра порядка Λ при изменении Γ для различных длин нейтральных хвостов поликатионов (L = 9, N_B = 1, N_{C1} = 0, ρ_A = 0.001)

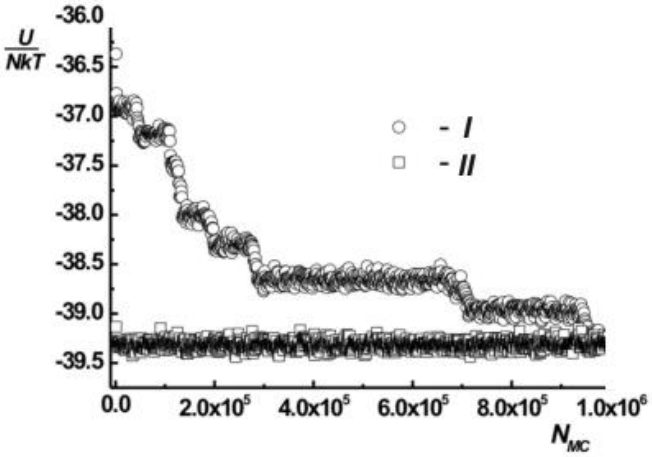


Рисунок 2.46 – Сравнение эволюции полной энергии двух систем с различными начальными упорядочениями: *I* – хаотическое, *II* – лентообразное (L = 9, N_B = 1, N_{C1} = 0, N_{C2} = 2, ρ_A = 0.001 и Γ = 64σ)

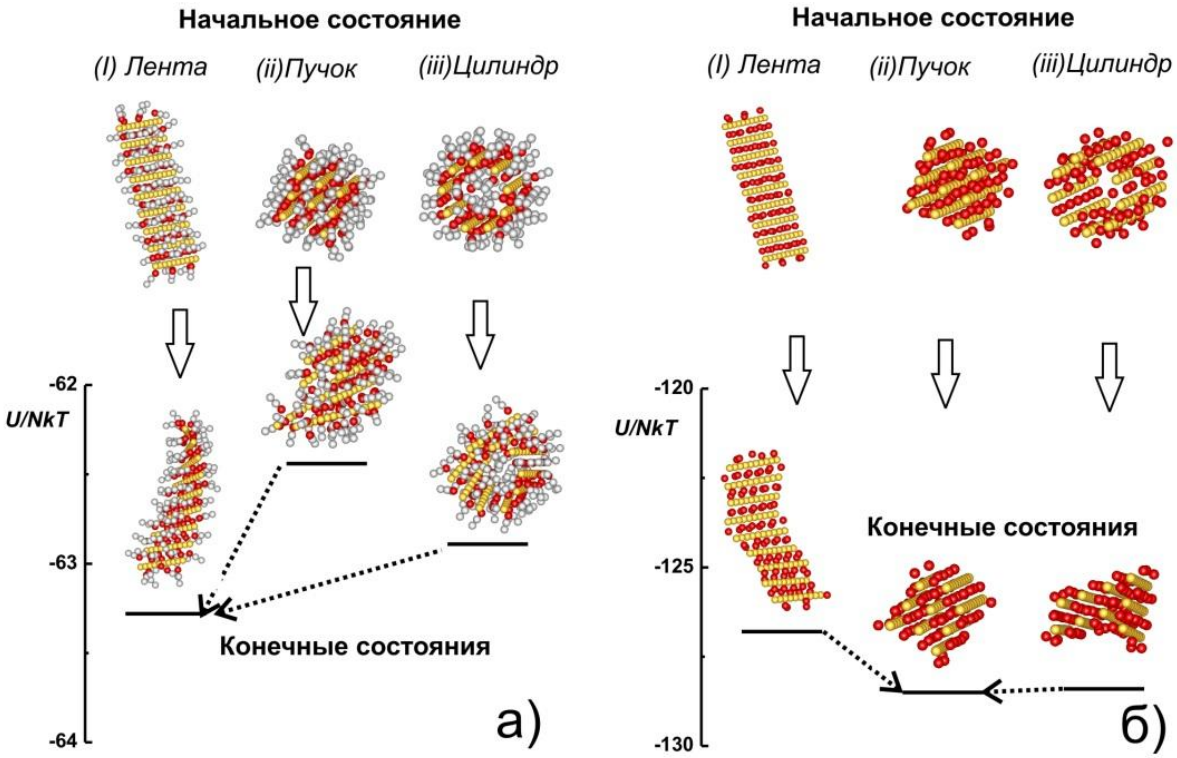


Рисунок 2.47 – Сравнение средней потенциальной энергии трех систем при достижении максимального числа шагов моделирования из различных начальных конфигураций полианионов [(*i*) лентообразного, (*ii*) пучка, (*iii*) цилиндрического] в присутствии а) катионных цепей (N_B = *1*, N_{C1} = *0*, N_{C2} = 2) и б) сферических макрокатионов (N_B = *1*, N_{C1} = N_{C2} = 0). L = 9, ρ_A = 0.001 и γ = 100 σ. Цветовая раскраска соответствует рис. 2.44

В качестве реперной системы была рассмотрена эволюция аналогичных агрегатов в присутствии сферических макрокатионов (N_{C1} = N_{C2} = 0) при тех же условиях (рис. 2.47б). В этом случае наиболее стабильной конфигурацией является «пучок». Такие структуры, как

было показано в работе [147], могут спонтанно разрушаться вследствие сопутствующего увеличения энтропии, компенсирующей энергетический выигрыш от упорядоченного состояния. Цепные противоионы имеют более низкую трансляционную энтропию в сравнении со сферическими контрионами, что должно обеспечивать более высокую стабильность образующихся агрегатов. Механизмы, ответственные за стабилизацию заряженных агрегатов конечных размеров, также обсуждаются в публикации [148].

Пунктирные стрелки на рис. 2.47 показывают направление эволюции системы к равновесному состоянию. В случае цепных контрионов (рис. 2.47а) конечным состоянием является лентообразный агрегат, в то время как в случае сферических контрионов (рис. 2.47б) – пучки. Стабилизация каждого из агрегатов обусловлена индуцированной катионами силой притяжения при небольшом вкладе трансляционной энтропии мобильных катионных цепочек. Короткодействующее отталкивание между нейтральными хвостами катионных цепей способствует стабилизации лентообразных морфологий. Однако такая структура не наблюдается в случае сферических катионов, когда каждая из начальных конфигураций эволюционирует в пучок с гексагональным упорядочением.

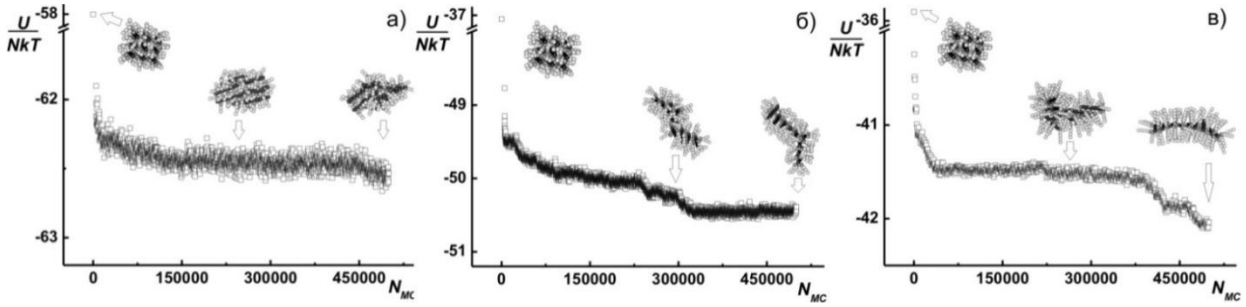
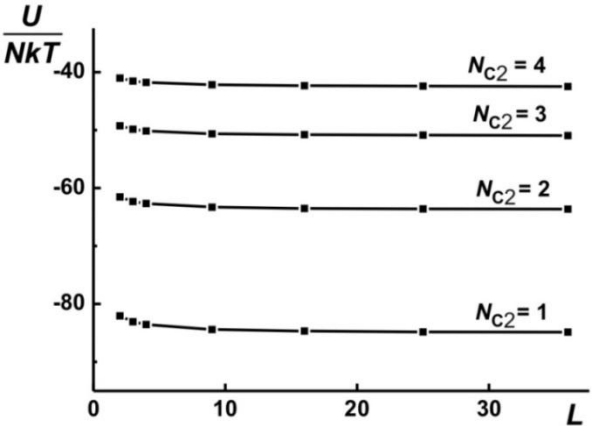


Рисунок 2.48 – Эволюция агрегата с начальной морфологией в виде пучка для а) $N_{C2} = 2$, б) $N_{C2} = 3$, в) $N_{C2} = 4$ ($N_B = 1$, $N_{C1} = 0$, $L = 9$, $\gamma = 64$ и $\rho_A = 0.001$)

Проанализируем эволюцию приготовленных начальных состояний при различных длинах нейтрального хвоста катионных цепей. На рис. 2.48 показана постепенная трансформация пучка полианионов в новое состояние с более низкой энергией на протяжении 500,000 МК шагов при $\Gamma = 100\ \sigma$. Как было показано выше, в этом случае наиболее энергетически выгодным состоянием обладает лентообразный агрегат. Действительно, система с $N_{C2} = 4$ постепенно трансформируется в лентообразную структуру. Для $N_{C2} = 3$ в конечном состоянии наблюдается изогнутый лентообразный агрегат. Эта структура представляет собой промежуточное состояние при разворачивании пучка в ленту. И наконец, в случае $N_{C2} = 2$ конечная структура слабо напоминает ленту. Это состояние можно рассматривать как ранний этап разворачивания пучка в ленту.

На рис. 2.49 показано влияние числа полианионов на полную потенциальную

энергию лентообразного агрегата при различных значениях N_{C2}. Стабильность агрегатов почти не зависит от L. В то же время энергия агрегатов существенно убывает с ростом длины нейтральных участков поликатионов. Это не удивительно, поскольку с увеличением N_{C2} растет вклад энергии отталкивания в выражении (2.32). Тем не менее для всех рассмотренных значений N_{C2} энергия агрегатов остается отрицательной.



N_B = 1, N_{C1} = 0, ρ_A = 0.001 и γ = 100 σ.

Рисунок 2.49 – Среднее значение потенциальной энергии лентообразных агрегатов как функция числа анионных цепей при различных длинах нейтрального хвоста

2.3.2.3. Пространственные характеристики лентообразных агрегатов

Вследствие теплового движения полианионы могут смещаться и поворачиваться друг относительно друга. В результате этого агрегаты приобретают скрученную и зигзагообразную конформацию. Для извлечения пространственных характеристик лентообразные агрегаты вписывались в параллелепипед наименьшего объема. Направление граней параллелепипеда X, Y и Z показано на рис. 2.50а. X соответствует ориентации первого полианиона в составе агрегата. Ось Y ориентирована вдоль направления, условно соответствующего длине ленты. Z ортогональна направлениям X и Y и может рассматриваться в качестве нормали к поверхности агрегатов. Смещение полианионов друг относительно друга вследствие рептаций вдоль оси X, (X-(N_A-1)σ) как функция L показано на рис. 2.50б для различных значений параметра N_{C2}. Поведение этой характеристики слабо зависит от длины катионного хвоста при малых L. В этом случае зависимость может быть аппроксимирована линейной функцией. С ростом L она отклоняется от линейной, а разброс значений увеличивается. Следует отметить, что для получения точных средних значений (X-(N_A-1)σ) требуется достаточно большая статистика. Эта характеристика демонстрирует большую чувствительность к температурным флюктуациям. Тем не менее, из ее поведения можно извлечь два важных факта. Линейный рост при малых L отражает стремление полианионов к смещению только вдоль одного из направлений. Иначе говоря, вследствие температурных флюктуаций взаимного расположения полианионов агрегат стремится

принять форму параллелограмма как наиболее энергетически выгодной морфологии. Однако по мере роста числа полианионов температурные флюктуации приводят не только к регулярным параллельным сдвигам вдоль осей полианионов соседних цепей. Зигзагообразное упорядочение хорошо видно при L = 9, см. рис. 2.44б. В случае большого числа полианионов фрагменты ленты не согласованно смещаются вдоль противоположных направлений. В силу этой причины среднее значение (X-(N_A-1)σ) становится пропорциональным $L^{1/2}$ для больших L. По этой причине суммарное параллельное смещение полианионов демонстрирует слабый рост с увеличением L. Как было отмечено выше, смещение вдоль направления X практически не зависит от N_{C2}. Взаимное параллельное смещение стержнеобразных агрегатов в большей степени зависит от структуры агрегатов, размера заряженных СЦ поликатионов, чем от длины нейтральной части поликатионов.

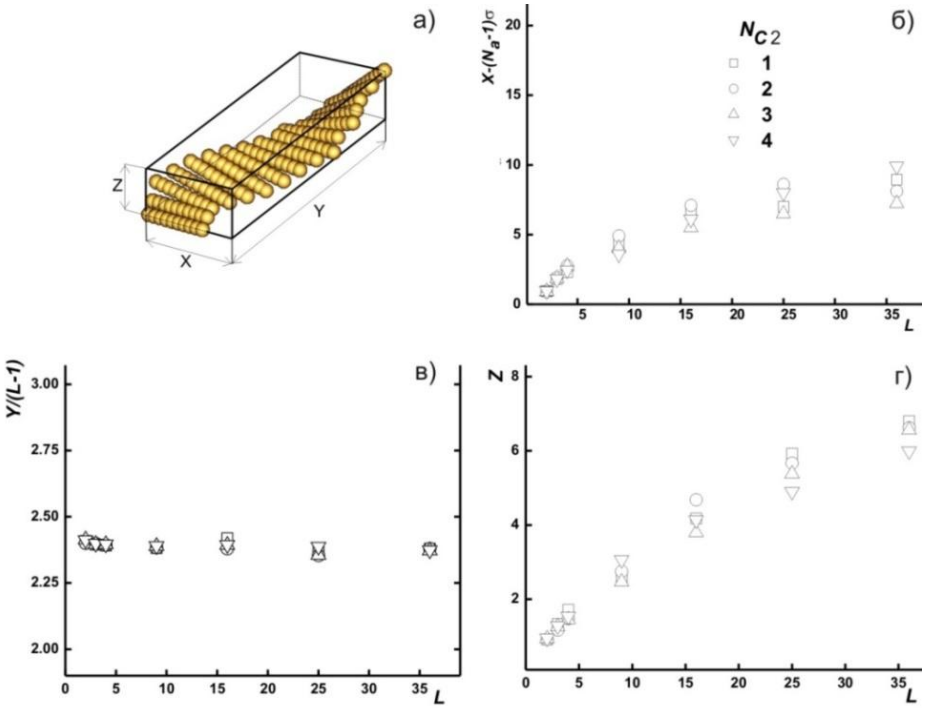


Рисунок 2.50 – Усредненные пространственные характеристики лентообразных агрегатов для разных N_{C2} в зависимости от числа полианионов (N_B = 1, N_{C1} = 0, ρ_A = 0.001 и γ = 100 σ)

Как видно из рис. 2.50в, нормализованная длина ленты Y/(L-1) практически не зависит от L. Значение 2.4 σ приблизительно равно среднему расстоянию между соседними полианионами, как это уже обсуждалось при анализе структурных факторов и корреляционных функций (см. рис. 2.40а и 2.41а). Данная характеристика слабо зависит от температурных флюктуаций и совсем не зависит от N_{C2} в отличие от отклонений от плоского упорядочения поликатионов, определяемых направлением Z (рис. 2.50г). При этом среднее значение Z также слабо зависит от длины катионного хвоста. Таким образом,

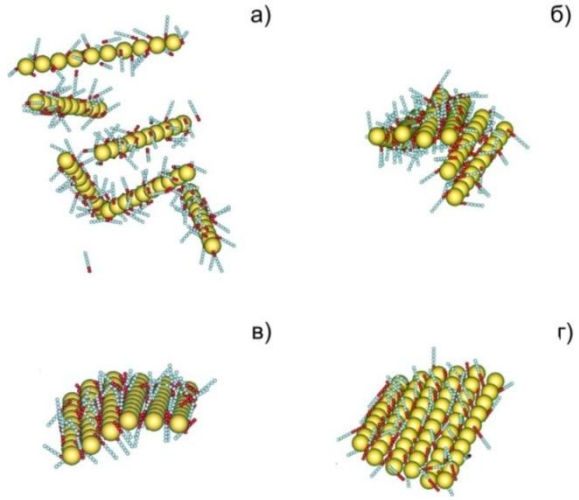
увеличение N_{C2} является недостаточным условием для уменьшения степени скрученности лентообразных агрегатов. Небольшие значения амплитуд упругих волн, вызванных температурной флюктуацией полианионов, отражают тот факт, что лентообразные агрегаты имеют большое значение для жесткости кручения.

2.3.2.4. От модельных объектов к реальным

Главным результатом выполненных исследований является описание условий формирования лентообразных агрегатов из стержнеобразных полианионов в присутствии асимметрично заряженных поликатионов. Как было отмечено выше, в качестве полианионов могут использоваться биологические макромолекулы, вирусы и другие сильно заряженные нанообъекты. Действительно, диаметр двойной спирали ДНК составляет ~ 20 Å. Участок цепи такого размера можно рассматривать как один эффективный мономер в описанной выше модели. Его размер соответствует ≈ 6 базовым основаниям, что дает для плотности поверхностного заряда значение ≈ 1/106 eÅ^{-2}. Таким образом, если рассматривать фрагмент ДНК как объект моделирования с σ = 20 Å, каждый СЦ будет содержать заряд Z = 12. Если сопоставлять разработанную модель волокну F-актина, диаметр которого ≈ 75 Å, а величина плотности поверхностного заряда ~1/625 eÅ^{-2}, в этом случае параметры модели будут иметь следующие значения: σ = 75 Å и Z = 28. Наконец, в случае палочкообразных вирусов, таких, как бактериофаг M13 диаметра ≈65Å, значение плотности поверхностного заряда составляет ≈1/256 eÅ^{-2}, что дает следующие параметры модели: σ = 65 Å и Z = 52 e. Таким образом, для параметров зацепления γ получим следующие значения: 51.1 σ (ДНК), 74.2 σ (F-актин) и даже 295.4 σ (M13), что указывает на возможность реализации самосборки лентообразных агрегатов, описанных в данной работе.

Поскольку в разработанной модели подразумевается, что заряд головного мономера больше элементарного заряда, что отвечает большим значениям γ, СЦ можно сопоставить в соответствие глобулярный белок и другие объекты. Общий катионный заряд может регулироваться посредством подбора значения pH для получения частичного или полного протонирования основных групп. Однако в этом случае необходимо наличие жесткого нейтрального хвоста. Также головной силовой центр может представлять собой заряженный блок в диблок-сополимере. Действительно, рассмотрим поликатионы, в которых содержатся несколько линейно упорядоченных силовых центров, таких, что $\sigma_B = \sigma_C$ и $Z\sigma_B = \sigma_A$ (обозначения подсистем соответствуют рис. 2.39, при этом $N_{C1} = 0$, C2 ≡ C). Это означает, что диаметр эффективного мономера в случае больших γ много меньше, чем

диаметр СЦ полианиона. Такая модель позволяет проверить, могут ли возникнуть лентообразные упорядочения в системе, если один заряженный мономер поликатиона заменить несколькими СЦ с меньшим зарядом.



Заряженный блок катионной цепи состоит из а) $N_B = 2$, б) 3, в) 4 и г) 5 силовых центров с зарядом $2|e|$, $\sigma_A/\sigma_B = 5$, $N_{C1} = 0$, $N_{C2} = 10 - N_B$, $Z_A = 10$, $L = 6$, $\rho_A = 0.001$, $T = 298$ K. Цветовая раскраска соответствует рис. 2.44.

Рисунок 2.51 – Мгновенный снимок лентообразного агрегата после 200,000 МК шагов для систем с различными катионными цепями

Внесем в разработанную модель следующие изменения. Катионные цепи с одним головным СЦ заменяются на стержнеобразные цепи диблок-сополимера с несколькими заряженными мономерами, каждый из которых несет два положительных элементарных заряда (рис. 2.51). Диаметры СЦ соотносятся следующим образом: $\sigma_A = 5\sigma_B = 5\sigma_C$. Каждый силовой центр полианиона несет на себе 10 отрицательных зарядов. Общее число полианионов $L = 6$. На рис. 2.51 показаны мгновенные снимки конечных состояний четырех систем, отличающихся только длиной заряженного блока катионных цепей $N_B = 2$ (а), 3 (б), 4 (в) и 5 (г). Моделирование выполнялось из неупорядоченного начального состояния, продолжительность вычислений составляла 5,000,000 МК шагов. Когда полный заряд поликатиона равен $4|e|$ (рис. 2.51а), в конечном состоянии не наблюдается никаких агрегатов, а когда больше $6|e|$, наблюдаются лентообразные агрегаты, аналогичные рассмотренным ранее. Некоторые различия в пространственных характеристиках агрегатов, полученных при использовании разных моделей катиона, вызваны, в частности, разницей в строении катионных цепей. Таким образом, замена нескольких заряженных мономеров одним эффективным мономером с центральным зарядом не влияет на поведение системы.

Анализ морфологии агрегатов, возникающих при использовании модифицированной модели, показывает, что увеличение суммарного заряда на катионных цепях делает лентообразные агрегаты менее скрученными. В случае заряда $10|e|$

получаются агрегаты с более регулярной структурой (рис. 2.51г). Их строение приближается к идеальной двумерной решетке, в которой поликатионы сосредоточены преимущественно между полианионами. Только тепловые флуктуации нарушают идеальную структуру ленты, что приводит к ее скручиванию. В других случаях наблюдаются неравномерности в распределении поликатионов, что в совокупности с тепловыми флюктуациями приводит к появлению искажений в строении агрегатов. При N_B = 3 катионные цепи конденсируются на полианионах хаотично так, что часть заряженных блоков оказывается на поверхности агрегатов (см. рис. 2.51б). В результате жесткость лент уменьшается, что приводит к большой скрученности агрегатов.

2.3.2.5. Влияние структуры поликатионов на морфологию агрегатов

Поскольку химическое строение мезоскопических поливалентных контрионов оказывает критическое влияние на конечную структуру формируемых агрегатов можно, утверждать, что структура поликатионов является средством управления пространственной структурой агрегатов, формируемых стержнеобразными полиэлектролитами в водном растворе. В данном пункте приведем еще одну иллюстрацию в поддержку сформулированного утверждения.

На базе модели, описанной в подп. 2.3.2.1, рассмотрим зависимость конечной морфологии агрегата от строения стержнеобразных поликатионов, состоящих из заряженных и нейтральных силовых центров (см. рис. 2.39). Рассмотрим две системы, содержащие одинаковое число силовых центров одинакового диаметра: $\sigma_A = \sigma_B = \sigma_C = 1$. Число полианионов $L = 12$, а число СЦ у аниона $N_A = 10$. В качестве поликатионов рассмотрим молекулы из трех СЦ с одним заряженным центром, причем в первом случае он является концевым ($N_B = 1$, $N_{C1} = 0$, $N_{C2} = 2$), а во втором случае располагается в середине ($N_B = 1$, $N_{C1} = 1$, $N_{C2} = 1$). Поликатионы можно условно назвать как *BCC* и *CBC* по порядку следования их силовых центров. Будем полагать, что силовые центры *A* и *B* на полианионе и поликатионе несут одинаковые заряды противоположного знака. Величина заряда регулируется параметром Z, а γ выступает в качестве силовой константы, регулирующей силу электростатического взаимодействия.

На рис. 2.52 показаны зависимости параметра ориентационного порядка (2.33) для систем с поликатионами вида *BCC* и *CBC*. Для асимметрично заряженных поликатионов полученная зависимость $\Lambda(\gamma)$ имеет тот же вид, что и на рис. 2.42 для меньшего числа цепей ($L = 9$). Положения порогового значения $\gamma_T \sim 30\ \sigma$, отвечающего переходу подсистемы полианионов из хаотического в агрегированное высокоупорядоченное состояние, также совпадают. В случае симметричных поликатионов *CBC* вид $\Lambda(\gamma)$ сильно изменяется. Как

видно из рисунка, окончательный переход системы из хаотического в упорядоченное состояние на достигнутых временах моделирования (1,000,000 МК шагов) происходит при больших значениях $\gamma \geq 80\sigma$. В области γ от ~ 30σ до ~70σ наблюдается постепенный рост параметра порядка. Можно предположить, что для завершения перехода недостаточно выбранного времени моделирования.

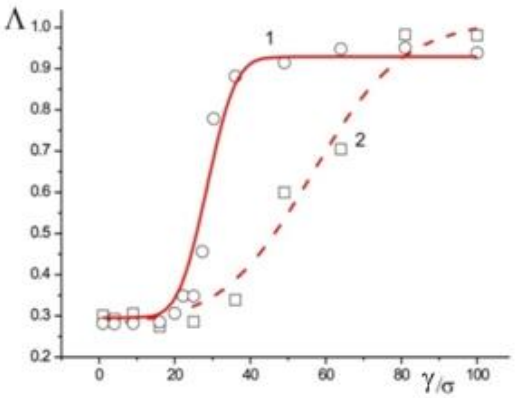


Рисунок 2.52 – Параметр порядка в зависимости от зацепления для систем с поликатионами: 1) *BCC* ($N_{C1} = 0$, $N_{C2} = 2$); 2) *CBC* ($N_{C1} = 1$, $N_{C2} = 1$). $L = 12$, $N_A = 10$, $N_B = 1$

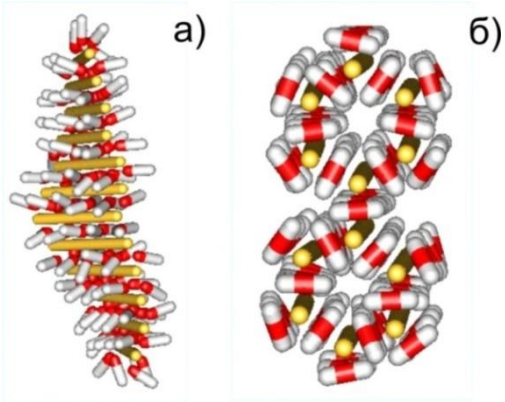


Рисунок 2.53 – Визуализация конечных состояний систем с поликатионами вида: а) *BCC*; б) *CBC*. Цветовая раскраска соответствует рис. 2.44. $L = 12$ ($N_A = 10$)

Визуализация конечного состояния показывает, что в системе, содержащей асимметричные поликатионы, возникают правильные лентообразные агрегаты (рис. 2.53а). Интересно, что в случае симметричных поликатионов возникают агрегаты «8»-образной морфологии. Это можно объяснить тем, что облако сконденсированных поликатионов стремится организоваться таким образом, что тройки катионов образуют равнобедренный треугольник в плоскости перпендикулярной к полианиону (см. рис. 2.53). В результате стерического взаимодействия облаков конденсированных поликатионов полианионы стыкуются таким образом, что образуемая ими поверхность загибается на угол 60° и формируется цилиндрический агрегат из 6 молекул. Очевидно, что специфика формируемого облака из сконденсированных поликатионов влияет на процесс слияния полианионов. Также можно отметить, что благодаря специфике выравнивания поликатионов формируемые агрегаты приобретают большую жесткость, что проявляется в более высоком, чем в случае лентообразных агрегатов, значении параметра порядка в конечном состоянии для $\gamma > 80\sigma$. Как видно из рис. 2.52 $\Lambda \sim 1$, то есть полианионы в агрегате располагаются практически параллельно друг другу.

Как и в случае исследования лентообразных агрегатов в подп. 2.3.2.2 для изучения стабильности конечного состояния была рассчитана средняя потенциальная энергия систем

при $\gamma = 100\ \sigma$ по достижении 1,000,000 МК шагов моделирования (рис. 2.54). Использовалось несколько начальных конфигураций: *i*) лентообразная, *ii*) слой, *iii*) пучок и *iv*) цилиндр.

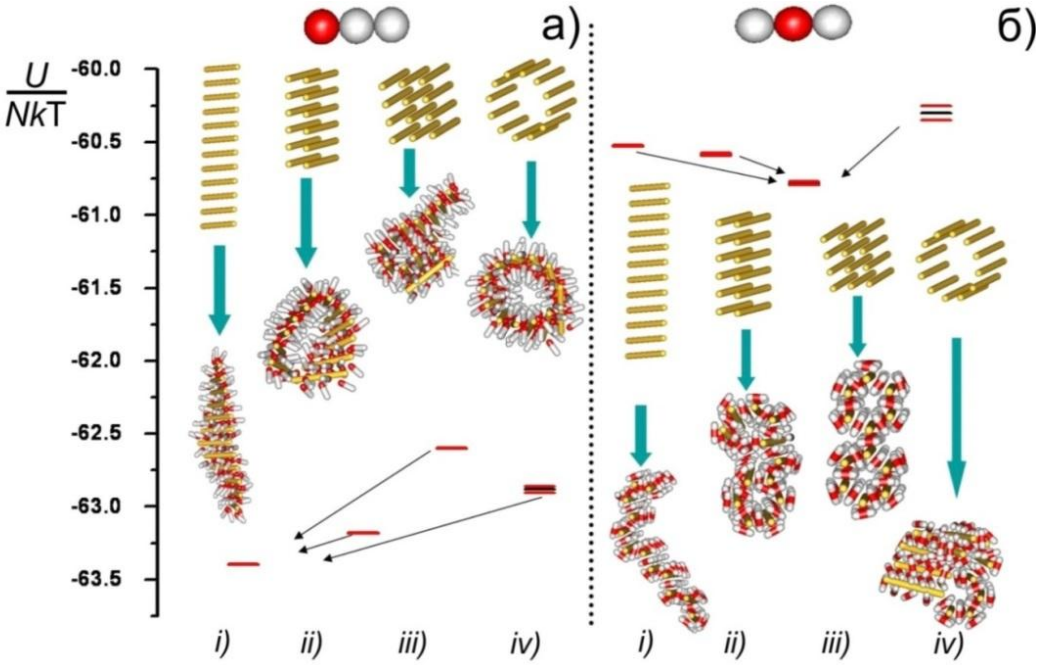
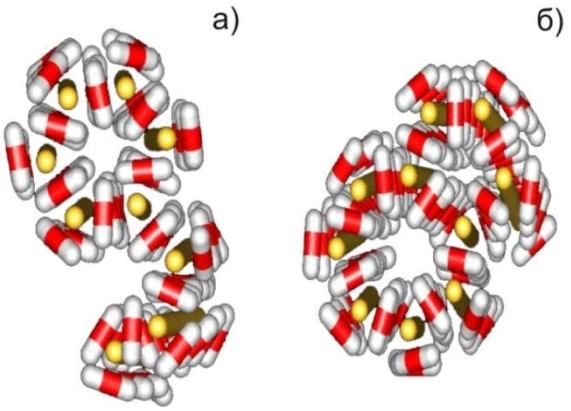


Рисунок 2.54 – Сравнение средней удельной потенциальной энергии конечных состояний систем при достижении 1,000,000 МК шагов моделирования. На рисунке показаны различные начальные упорядочения полианионов: *i*) лентообразное; *ii*) слой; *iii*) пучек и *iv*) цилиндрическое; и примеры соответствующих им конечных состояний. а) В системе присутствуют катионные цепи вида *BCC* и б) *CBC*. $L = 9$, $\rho_A = 0.001$ и $\gamma = 100\ \sigma$. Черными линиями показаны значения потенциальной энергии, красными линиями показаны интервалы ошибки вычисления энергии. Цветовая раскраска соответствует рис. 2.44

В случае поликатионов вида *BCC* лентообразное конечное состояние обладает наименьшей потенциальной энергией. Очевидно (см. подп. 2.3.2.2), что дальнейший ход эволюции в случае асимметричных поликатионов должен развиваться по направлению постепенной трансформации агрегатов к лентообразной морфологии. Для поликатионов *CBC* наименьшей энергией обладают агрегаты в виде цифры «8». Агрегат, получившийся из начальной конфигурации (*ii*), практически завершил свою трансформацию. В остальных случаях агрегаты еще остаются в состоянии структурной перестройки. Следует отметить, что такая трансформация является достаточно длительным процессом, поскольку значение энергии для конечного состояния агрегата в виде «змейки Рубика» является близким к значению энергии для наиболее энергетически выгодного состояния. Это означает, что дальнейшая трансформация возможна в результате накопления температурных флюктуаций. Также следует отметить более низкое по модулю значение энергии для наиболее энергетически выгодных агрегатов в случае *CBC* поликатионов в сравнении со

случаем *BCC* поликатионов. Очевидно, что это является следствием особенностей стерического взаимодействия между нейтральными хвостами поликатионов. Иллюстрацию влияния числа полианионов L на морфологию конечного состояния системы показывает рис. 2.55.

В результате выполненных исследований было установлено, что в бессолевом разбавленном растворе жесткоцепных полианионов в присутствии коротких катионных цепей по достижению пороговых значений параметра зацепления γ_T в системе формируются лентообразные и цилиндрические агрегаты. Полученные результаты могут быть использованы для получения упорядоченных массивов из различных жесткоцепных макромолекул, например фрагментов молекул ДНК.



Число поликатионов L в составе агрегата равно: а) 9; б) 10. $N_A = 10$, $N_B = 1$, $N_{C1} = 1$ и $N_{C2} = 1$. Цветовая раскраска соответствует рис. 2.44

Рисунок 2.55 – Визуализация конечных состояний систем содержащих поликатионы вида *CBC*

§2.4. Промежуточные выводы

На основе ряда моделей была исследована самосборка с участием жесткоцепных полиэлектролитов. Исследованы условия формирования: 1) проводящего металлического покрытия на фрагменте молекулы ДНК и 2) упорядоченных массивов из стержнеобразных наноразмерных объектов.

В рамках первой задачи была рассмотрена самосборка заряженных и электронейтральных НЧ золота на фрагменте ДНК. На предварительном этапе в рамках простых теоретических моделей была выполнена сравнительная оценка энергии агрегатов, построенных из стержнеобразного полианиона, заряженных и поляризованных наночастиц лежащих в одной плоскости. Это позволило выделить два возможных механизма самосборки металлического покрытия с участием заряженных НЧ (электростатический механизм) и незаряженных НЧ (поляризационный механизм). Полученная информация была использована для построения крупнозернистых моделей металлизации ДНК. В рамках вспомогательной задачи с использованием атомистического моделирования

удалось получить простую аппроксимацию для металлического потенциала, что позволяет рассматривать НЧ как практически бесструктурные объекты. Это позволило перейти к масштабному уровню, на котором в качестве единицы длины использовалось значение 10 Å. Построенная крупнозернистая модель системы ДНК/НЧ позволила рассматривать процесс металлизации на масштабах, сопоставимых с размерами реально вовлеченных в процесс металлизации объектов: НЧ золота (10–30Å) и фрагмента молекулы ДНК длины ~340 Å. Результаты моделирования показали принципиальную возможность самосборки металлоорганического наноагрегата на матрице ДНК на основе двух рассмотренных механизмов самосборки. При определенных условиях на матрице формируется квази-непрерывное металлическое покрытие. В случае нейтральных НЧ с увеличением их размера происходит формирование радиальной структуры. Отметим роль кулоновского и металлического потенциалов в процессе металлизации ДНК. Дальнодействующий кулоновский потенциал обеспечивает механизм доставки НЧ к поверхности полианиона, наличие же короткодействующего сильного металлического потенциала «склеивает» наночастицы, в результате чего на фрагменте ДНК постепенно формируется металлический слой. Анализ структуры конечного состояния системы позволил получить качественные оценки проводимости металлоорганического агрегата при различных зарядах и размерах наночастиц. Показано, что использование функционализованных НЧ приводит к формированию покрытий с потенциально лучшей проводимостью, чем в случае использования незаряженных НЧ.

Также в ходе выполненных исследований удалось получить интересные методические результаты, связанные с влиянием уровня детализации модели на конечное состояние (результат самосборки) изучаемой системы. Для этого были рассмотрены три модели. Первая модель включала в себя только фрагмент ДНК (цилиндрической формы) с учетом специфики распределения зарядов по поверхности и сферических НЧ золота с заряженным силовым центром на поверхности. Низкомолекулярные контрионы учитывались не явно. В отличие от первой модели во второй контрионы рассматривались явно. Наконец, в рамках третьей модели специфика формы ДНК учитывалась явно. Выполненное моделирование показало, что в целом увеличение детализации влияет на особенности распределения НЧ на полианионе, однако рассчитанная область параметров, при которых в системе формируется оптимальное металлическое покрытие, практически совпадает для всех трех моделей.

Полученные результаты имеют практическую ценность в качестве конкретных рекомендаций для организации эксперимента и последующего технологического процесса

изготовления нанопроводов на матрице ДНК. Процесс металлизации, исследованный в данной работе, можно рассматривать как одноэтапный. В случае электронейтральных НЧ ожидается относительно небольшая величина проводимости нанопровода. Однако процесс металлизации на основе нейтральных НЧ можно рассматривать как первый этап при изготовлении нанопровода большей толщины с последующим наращиванием металлического покрытия с привлечением других стандартных механизмов металлизации.

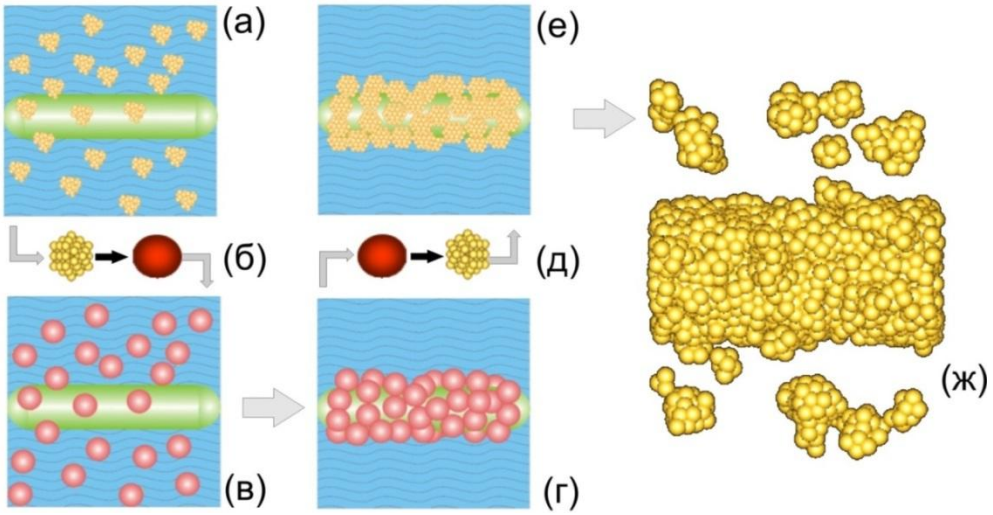


Рисунок 2.56 – Этапы переключения уровней детализации, использованные при построении модели получения металлического покрытия на молекуле ДНК из наночастиц золота: а) генерация начального состояние; б) переход к крупнозернистому представлению; г) получение крупнозернистой структуры металлического покрытия; д) восстановление атомистической структуры; е) конечное состояние для нанопровода; ж) конечное состояние фрагмента нанопровода полученное моделированием в рамках метода МД при высокой температуре (800 K)

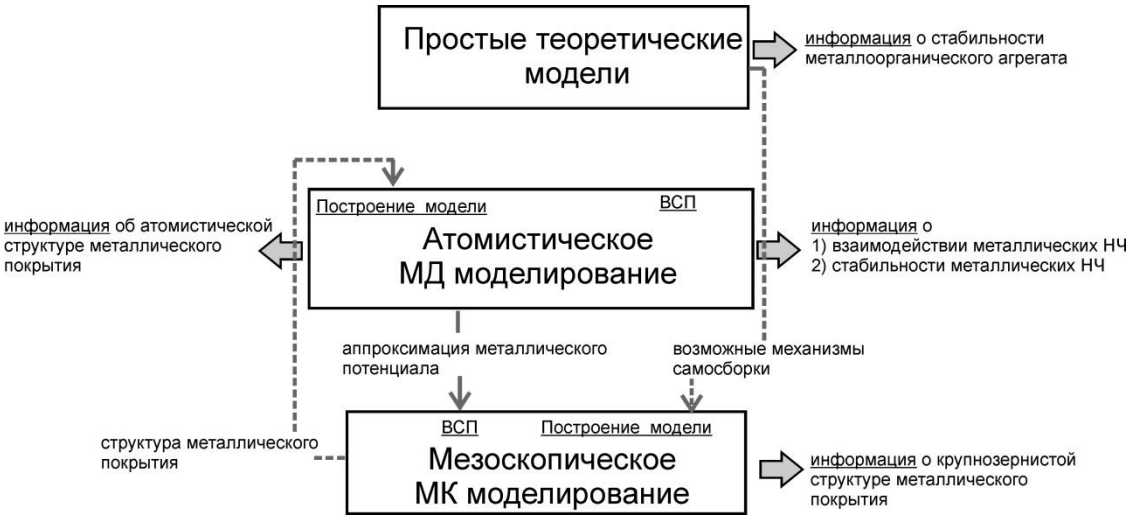


Рисунок 2.57 – Схема сопряжения уровней моделирования формирования металлоорганического агрегата

Общая схема выполненного исследования показана на рис. 2.56. Использование обратного отображения крупнозернистых объектов на атомистические позволяет

совершать обратный переход к атомистическому уровню моделирования (reverse-mapping) [2;150]. Это делает возможным задействовать крупнозернистые структуры в качестве стартовых для детального изучения температурных, механических, транспортных и других свойств металлического покрытия в зависимости от изменения внешних параметров в рамках атомистических методов. Схематически этапы преобразования крупнозернистой структуры в атомистическую показаны на рис. 2.56г–е. В качестве иллюстрации на рис. 2.56ж приводится мгновенный снимок фрагмента металлического покрытия, полученного в результате отображения крупнозернистая структура→атомистическая структура и просчета в течение 1 нс при T = 700 K с использованием МД пакета DL_POLY [65] и потенциала Гупта [127].

Общая схема сопряжения уровней моделирования показана на рис. 2.57. Вцелом выполненное исследование было реализовано по схеме: простая теоретическая модель → атомистическое моделирование ↔ мезоскопическое моделирование. Теоретическая модель помогла выбрать состав мезоскопичесих моделей, атомистическая модель позволила получить простую апроксимацию для металлического потенциала и обосновать использование безструктурных НЧ в составе мезоскопической модели.

Во второй группе задач исследовалась возможность контролируемой самосборки жесткоцепных макромолекул в водном растворе. В этом случае кулоновское взаимодействие обеспечивает сближение строительных блоков. Особенности распределения зарядов по поверхности и морфология нанообъектов являются главными факторами, позволяющими осуществлять программируемую самосборку различных нанообъектов. Основное внимание уделялось влиянию анизотропного строения поликатионов на морфологию конечных агрегатов из стержнеобразных молекул. Были изучены системы, содержащие стержнеобразные равномерно зараженные полиионы и анизотропные поликатионы в бессолевом водном растворе. Детали процесса агрегации полиионов не обсуждались, поскольку этот вопрос уже описан достаточно подробно авторами многих публикаций. Сила электростатического взаимодействия регулировалась параметром зацепления γ. Изменение этого параметра эквивалентно изменению таких параметров, как заряд на силовых центрах, диэлектрическая проницаемость среды, температура или единица длины. Таким образом, изменение параметра зацепления эквивалентно изменению условий самосборки (с одной стороны) или масштаба объектов (с другой стороны). Поэтому регулирование γ позволяет одновременно изучать систему при разных условиях и на разных масштабных уровнях. Показано, что с ростом параметра зацепления при достижении порогового значения γ_T в системе формируются агрегаты с

высокой степенью упорядочения полианионов. В зависимости от строения макрокатионов возникают следующие агрегаты: пучки (сферические макрокатионы), ленты (асимметричные макрокатионы вида *BCC*) и цилиндрические структуры (симметричные макрокатионы – *CBC*).

Таким образом, выбором структуры анизотропных поликатионов можно управлять морфологией агрегатов из стержнеобразных полианионов. Это можно использовать для упорядочения фрагментов ДНК. Кроме того, квазидвумерные и трехмерные структуры, впервые предсказанные в данном исследовании, могут иметь технические применения, в частности, для изготовления наноустройств. Например, можно получить проводящие высоко упорядоченные наноструктуры с помощью последующей металлизации таких агрегатов.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Материалы данной главы опубликованы в следующих работах: 10в; 11в; 13в; 14в; 17в; 21в; 27в; 19с; 20с; 22с; 29с; 34с; 10т; 12т; 21т; 24т; 25т; 29т; 32т; 38т; 40т (см. список основных работ по теме диссертации). Некоторые результаты, полученные в рамках атомистического и мезоскопического моделирования, использованы в диссертационной работе Веселова И.Н. «Компьютерное моделирование ионообменных мембран на основе сульфированных поли (эфир–эфир кетонов)» на соискание ученой степени кандидата химических наук, выполненной под моим научным руководством и защищенной И.Н. Веселовым в диссертационном совете Д 212.263.02 ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет» 22 декабря 2011 года.

§3.1. Топливные элементы и проблемы их совершенствования

Сложившаяся в мире экологическая ситуация при постоянном росте цен на природные энергетические ресурсы диктует необходимость разработки альтернативных дешевых и экологически чистых источников тепловой и электрической энергии. В качестве замены традиционных источников электроэнергии в автотранспорте и бытовых устройствах активно рассматриваются низкотемпературные топливные элементы (ТЭ) на базе полимерных ионообменных мембран, работающие на водороде или метаноле [151;152]. Главные их преимущества – компактность, низкая температура функционирования (<100°C) и простота внутреннего устройства.

Полимерные ионообменные мембраны (ПИМ) изготовляют на основе твердых полиэлектролитов. К этому классу материалов относятся полимеры, в составе которых присутствуют функциональные группы, диссоциирующие под влиянием растворителя с образованием сольватированных ионов гидроксония. Направленное движение ионов внутри проводящих каналов, возникающих в структуре иономера при достаточном содержании растворителя, обусловливает ионную проводимость ПИМ. Кроме этого ПИМ служат электрическим изолятором между электродами и обеспечивают газоразделение потоков топлива и окислителя. Ионная проводимость, механические барьерные и температурные характеристики мембран определяют эффективность работы низкотемпературных топливных элементов.

Среди материалов, используемых для изготовления высокоэффективных мембран для ТЭ, доминируют полимеры на основе перфторсульфоновой кислоты группы нафион (Nafion®). Они обладают высокой химической устойчивостью к окислению,

долговечностью эксплуатации, а также рекордными значениями ионной проводимости, достигающей 10^{-2} См/см. Однако высокая токсичность производства и большая себестоимость мембран на их основе являются определяющими факторами, препятствующими широкому распространению низкотемпературных топливных элементов в повседневном применении. Поэтому на повестке дня стоит задача по разработке полимерных мембран с низкой себестоимостью, не требующих использования затратных и экологически опасных технологий.

Поиск новых высокоэффективных ионообменных мембран обусловлен и другой причиной. В настоящее время остро стоит проблема «отравления» платинового катализатора, поскольку он очень чувствителен даже к небольшим примесям CO в используемом горючем. Для использования метана, который может содержать примеси CO, вместо дорогостоящего водорода высокой очистки необходимо повысить температуру ТЭ выше 80ºC. Однако при высоких температурах вследствие резкого сжатия ионных каналов, вызванного испарением воды, проводимость мембран на основе нафиона резко падает.

В качестве новых материалов для протон-проводящих мембран, способных работать в среднетемпературном рабочем диапазоне (~120ºC), позиционируют полигетероарилены в частности, поли(эфир-эфир кетоны) (ПЭЭК). Они обладают низкой себестоимостью (т.к. их легко синтезировать), долговечностью, стойкостью к окислению, температурной и механической стабильностью. После сульфирования они приобретают способность проводить ионы, однако в целом их транспортные свойства уступают нафиону. Поэтому задача разработки полимеров с высокой ионной проводимостью продолжает быть актуальной.

Один из возможных путей повышения ионной проводимости связан с целенаправленным дизайном морфологии ионообменного материала, которая определяется его химическим строением. Таким образом, исследование взаимосвязи между химической структурой ионообменных материалов и строением мембран является важной задачей. Её решение может подсказать, как синтезировать новые полимеры с улучшенными транспортными свойствами для производства мембран ТЭ. Эта задача также представляет интерес и с фундаментальной точки зрения – изучения формирования физико-химических свойств высокомолекулярных соединений в зависимости от химического строения и условий использования. Необходимо особо отметить, что к настоящему времени основная масса выполненных теоретических работ была посвящена изучению свойств нафиона и его модификациям, однако работы по изучению других классов полимеров, в частности

сульфированных полигетероариленов, практически отсутствуют.

В диссертации выполнено сравнительное многомасштабное моделирование мембран ТЭ на основе нафиона и сульфированных поли(эфир-эфир кетонов) (СПЭЭК). Конкретно выполнен поиск ответов на следующие вопросы:

1) как влияют степень сульфирования СПЭЭК и степень увлажнения на морфологию иономера;

2) как зависит морфология иономера от химического строения полимерной цепи;

3) почему нафион обладает лучшими транспортными свойствами в сравнении со СПЭЭК.

3.1.1. Типы топливных элементов

Топливный элемент имеет достаточно простое устройство. По сути, он состоит из двух электродов и твердого электролита, см. рис. 3.1. В случае низкотемпературных водородных ТЭ роль электролита выполняет ионообменная мембрана. Она служит для разделения потоков топлива от окислителя и одновременно с этим электроизолятором. На аноде происходит окисление молекул водорода ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$) и образовавшиеся протоны через мембрану переносятся к катоду [151]. Освободившиеся электроны проходят через внешнюю цепь и передаются на катод, создавая электрический ток. На катодном блоке при участии катализатора происходит реакция $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$. Завершает цикл электрохимических превращений реакция рекомбинации ионов кислорода с протонами, в результате чего образуются молекулы воды: $O^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O$. Теоретическое значение для ЭДС водородно-кислородного ТЭ при 25ºС составляет 1.23 В, напряжение холостого хода составляет ~1 В [152].

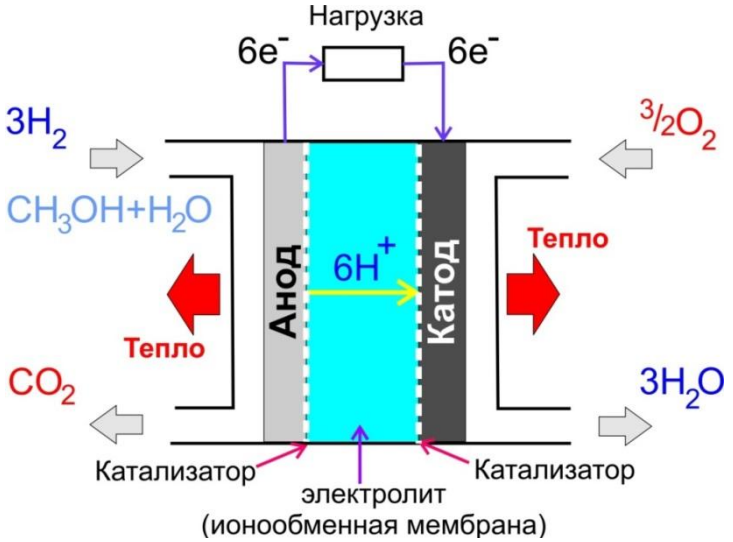


Рисунок 3.1 – Схема работы водородно-кислородного топливного элемента

В настоящее время выделяют следующие разновидности ТЭ: щелочные, карбонатные, твердооксидные, с полимерной протонообменной мембраной и фосфорнокислые. По значению температуры ТЭ разделяют на низкотемпературные (рабочая температура < 100ºС), среднетемпературные (< 220ºС) и высокотемпературные (600 – 1000ºС). Остановимся подробнее на достоинствах и недостатках ТЭ.

В *щелочных* ТЭ (рабочая температура < 100ºС) протекают следующие электрохимические реакции: $O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ и $2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$. Производство таких устройств, называемых элементами Бэкона, является одной из самых хорошо разработанных технологий. Основной недостаток щелочных элементов заключается в высокой чувствительности к степени очистки кислорода и водорода, т.к. даже небольшое количество примеси из углекислого газа приводит к карбонизации щелочи. Наиболее известной областью применения таких ТЭ является производство энергетических установок для космических аппаратов.

В ТЭ с *протоннообменной мембраной* (< 100ºС) электролитом служит специальный ионообменный полимерный материал. Такие ТЭ имеют самую низкую рабочую температуру 40–80ºС, что одновременно является как их достоинством, так и недостатком. С одной стороны, низкотемпературные ТЭ имеют простую конструкцию, что позволяет их делать компактными. С другой стороны, при таких температурах платиновый катализатор очень чувствителен к степени загрязнения топлива. Поэтому исследования, направленные на совершенствование таких ТЭ, идут по двум направлениям: разработка высокоэффективных мембран и поиск химически стойкого и дешевого катализатора.

Прямой *метанольный* топливный элемент (< 100ºС) – разновидность ТЭ с протонообменной мембраной. В них происходят следующие электрохимические реакции: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H + 6e^-$ и $1.5O_2 + 6H + 6e^- \rightarrow 3H_2O$. Поскольку CH_3OH при нормальных условиях находится в жидком состоянии, нет необходимости поддерживать высокое давление. Подсчет водородного эквивалента для метанола дает результат 13%, что является максимальным значением из всех известных систем хранения топлива для ТЭ. К проблемам, которые стоят перед конструкторами метанольных ТЭ, относятся низкая скорость электрохимических реакций и высокая проницаемость полимерных мембран по отношению к метанолу.

В *фосфорнокислых* элементах (< 220ºС) в качестве электролита применяется пористая матрица из полибензимидазола с жидкой фосфорной кислотой. В качестве электродов обычно используется графит. Происходящие в фосфорнокислых элементах реакции подобны тем, которые протекают в ТЭ с *протоннообменной мембраной.* Благодаря

более высокой рабочей (от 150 до 200°С) температуре такие ТЭ менее чувствительны к химической чистоте топлива (водорода), чем низкотемпературные ТЭ. Это позволяет использовать в качестве топлива смесь с примесью СО (1–2%) и обычный воздух в качестве окислителя. Фосфорнокислые элементы имеют простую конструкцию, высокую стабильность, низкую летучесть электролита, однако обладают относительно невысоким КПД (порядка 40%).

В *твердооксидных* ТЭ (600–1000ºС) в качестве электролита используется керамические материалы (например, на основе ZrO_2), проницаемые для ионов O^{2-}. Из-за крайне высоких рабочих температур эти устройства применяется в качестве стационарных энергетических установок. Их мощность составляет от 1 кВт и выше, КПД может достигать 70%, поскольку отработанные газы используются для раскрутки дополнительных электрогенераторов на газовых турбинах. Благодаря высоким температурам они не нуждаются в дорогих катализаторах, поэтому в них могут использоваться разные виды топлива. Они могут работать на CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} и биогазе.

3.1.2. Полимерные ионообменные мембраны

Поскольку в данном разделе основное внимание уделяется изучению полимерных ионообменных мембран (ПИМ), рассмотрим их свойства и проблемы изучения подробнее. Как уже отмечалось, основное назначение мембран – эффективный перенос протонов из анодного отсека в катодный. По этой причине их проводимость должна быть максимально возможной. Считается, что для использования в ТЭ проводимость мембраны должна иметь значения от 10^{-3} См/см. Кроме того, ПИМ выполняют функции газоразделителя и электоизолятора, поэтому необходимо, чтобы мембраны обладали низкой газопроницаемостью и электропроводностью. В дополнение к этому ПИМ должны обладать достаточной механической прочностью. Это требуется для работы при повышенных давлениях, кроме того, мембрана не должна разрушаться в результате нанесения электродов методом напрессовывания. Так как в процессе электрохимических реакций могут образовываться перекисные соединения, такие, как H_2O_2, OH^- и HOO^- [153], мембраны должны обладать высокой химической стойкостью к окислению и гидролизу.

В общем случае ПИМ представляют собой тонкую пленку из полимера с ионогенными группами. При добавлении воды в толще мембраны происходит микрофазное разделение гидрофильных и гидрофобных сегментов полимерных цепей с образованием водных доменов, локализованных вблизи гидрофильных групп. В результате формируются наноразмерные гидратные кластеры, в составе которых присутствуют различные гидратированные формы протона: ионы гидроксония (H_3O^+), Цундель ($H_5O_2^+$) и Ейген

($H_9O_4^+$) катионы. При увеличении количества воды водные домены сливаются в проникающую сеть водных каналов, которые обеспечивают транспорт протонов. Гидрофобные домены придают мембранам механическую прочность. Они формируются из фторированных, ароматических или алифатических сегментов макромолекул.

В качестве ионогенных групп кислотного типа, диссоциирующих с освобождением протона, наиболее часто используются сульфогруппы ($-SO_3H$) и фосфатные группы ($-PO_3H_2$). Сульфированные полимеры лучше работают при высокой степени увлажнения, в то время как фосфорилированные могут функционировать при малом содержании воды и обладают высокой термостойкостью.

3.1.2.1. Основные типы полимеров, используемых для производства протон-проводящих мембран

Как уже было отмечено в начале данного раздела, в настоящее время наиболее распространенными являются мембраны на основе нафиона (это название является зарегистрированной торговой маркой компании DuPont).

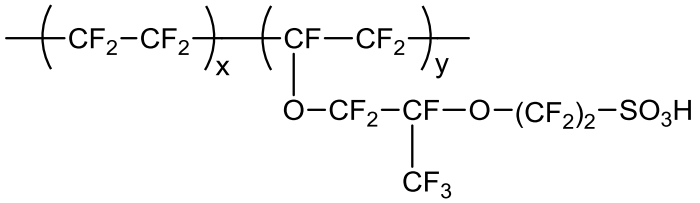


Рисунок 3.2 – Общая структурная формула полимеров группы нафион

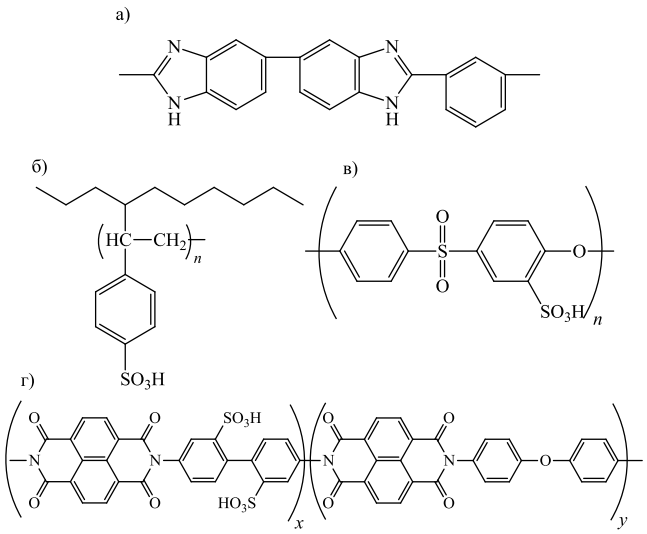
Как правило, производные нафиона (рис. 3.2) представляют собой сополимеры тетрафторэтилена и сомономера с боковыми цепями перфторированного винилового эфира, оканчивающиеся сульфогруппами. Как уже отмечалось, мембраны изготовленные на основе таких полимеров, являются долговечными, стойкими к окислению и обладают рекордно высокой ионной проводимостью (до 0.1 См/см при температуре ниже 80ºС).

К недостаткам нафиона относят узкий интервал рабочих температур (<90ºС). Ограничение температурного интервала приводит к необходимости использования водорода высокой очистки, т.к. даже небольшие примеси CO губительно воздействуют на платиновый катализатор. Повышение рабочей температуры до ~ 120ºС и выше позволяет сместить равновесие сорбции CO и H_2 на катализаторе в сторону водорода, что предотвращает отравление катализатора. Из-за резкого падения ионной проводимости в результате потери воды для ТЭ с ПИМ на основе нафиона невозможно поднять температуру выше 90ºС. С ростом температуры содержание воды в ионных каналах падает за счет её испарения, что приводит к сужению диаметров водных каналов. При превышении порогового значения для содержания воды (порог перколяции) происходит

разрыв сети водных каналов, что сопровождается резким падением проводимости мембраны. Ионная проводимость сухого полимера не достаточна для работы ТЭ. Эффективный перенос протонов обеспечивается лишь при поддержании постоянного гидростатирования, требующего введения дополнительных конструктивных элементов, что приводит к увеличению общей стоимости батарей из ТЭ.

Помимо нафиона были разработаны и другие перфторполимеры с аналогичной структурой, такие, как ациплекс (Asahi Glass Technology), флемион (Asahi Chemical) и доулекс (Dow Chemical). Например, доулекс отличается от нафиона тем, что его боковые цепи имеют меньшую длину и присоединены к основной цепи эфирными мостиками. Мембраны на основе таких полимеров имеют характеристики, близкие к мембранам на основе нафиона.

В работах [154;155] изучалась возможность использования модификаций нафиона, полученных введением диоксида кремния. Такие мембраны демонстрируют способность к эффективному функционированию при температурах до 140ºС, поскольку повышается их способность удерживать воду при высоких температурах. Также изучалась возможность использования добавок из высокодисперсных порошков оксида титана и ряда других соединений [156;157]. Проводимость мембран может быть повышена посредством и посредством формирования направленно ориентированных каналов в результате действия электрического поля и прямых физических воздействий в процессе отливки мембраны [158].



а) Полибензимидазол; б) фторированная матрица с сульфированными боковыми цепями, в) сульфированный полиэфирсульфон и г) сульфированный нафталевый полиимид.

Рисунок 3.3 – Структурные формулы полимеров, рассматриваемых в качестве перспективных материалов для использования в качестве ПИМ

Кроме работ по модификации нафиона, активно ведутся исследования по поиску альтернативных твердых полиэлектролитов на основе массово производимых полимеров с

арильным скелетом, таких, как поликарбонаты, полиэфиры, полистиролы, полисульфоны и т.п. [159]. Мембраны на основе полибензимидазола, модифицированного фосфатными группами (рис. 3.3а), обладают высокой термостабильностью и проводимостью при отсутствии увлажнения. Их рабочий температурный интервал составляет 160 – 180ºС, что позволяет использовать их в среднетемпературных ТЭ. Однако при контакте с водой происходит разрушение кислотно-основного комплекса, фосфорная кислота вымывается в каталитические и газодиффузные слои, что приводит к закупорке газовых пор, деградации электродов и системы газопровода. Одновременно с этим происходит резкое снижение протонной проводимости мембраны. Чтобы предотвратить конденсацию водяного пара в катодном отсеке, используют специальную процедуру выключения ТЭ, что увеличивает стоимость батареи в результате усложнения ее конструкции. Другой относительно простой способ получения ионообменных мембран реализуется посредством модификации полимерной матрицы боковыми цепями с последующим сульфированием (рис. 3.3б) [160]. Утверждается, что такой способ получения иономеров связан с меньшими затратами, чем для нафиона. Протонная проводимость при этом составляет 0.11 См/см при 100% увлажнении и T = 298K. Главный недостаток таких мембран – высокая степень набухания, которая сильно превосходит аналогичные значения для нафиона. Высокоэффективные мембраны пытаются получить также на основе полисульфонов, полиэфирсульфонов (рис. 3.3в), полиимидов (рис. 3.3г) и полиэфиркетонов [161–167].

В диссертации выполнено изучение структурных и транспортных свойств сульфированного поли(эфир-эфир кетона) (СПЭЭК), принадлежащего к классу полигетероариленов. СПЭЭК имеет хорошие механические свойства, высокую химическую стойкость и долговечность более 3000 ч [164–167]. СПЭЭК получают в результате растворения и длительной выдержки 45–175 ч поли(эфир-эфир кетона) (ПЭЭК) в концентрированном растворе H_2SO_4. Продолжительность выдержки позволяет получать различную степень сульфирования (DS). Отметим, что благодаря простоте синтеза исходного полимера СПЭЭК обладает достаточно низкой себестоимостью, что делает его привлекательным для производства ПИМ. Однако ионная проводимость мембран, получаемых на его основе, часто недостаточно высока $(0.04\text{-}0.71)\times10^{-2}$ См/см [167].

3.1.2.2. Механизм протонного транспорта

Точный механизм передачи протонов в ПИМ и в настоящее время является предметом научных дискуссий. Наиболее детально этот процесс описан в работе Агмона [168]. Обсуждаются два возможных способа передачи протонов через мембрану. Сульфогруппы, которые преимущественно сосредоточены на стенках каналов, в

присутствии воды диссоциируют с образованием ионных пар $–SO_3H + H_2O \rightarrow –SO_3^- + H_3O^+$. Согласно классическому механизму Гротгуса протоны передаются благодаря непрерывной реакции протонного обмена: $H_2O + H^+ \leftrightarrow H_3O^+$ [168], см. иллюстрацию на рис. 3.4а. Согласно другим представлениям, протоны передаются в результате диффузии ионов гидроксония и прыжков между соседними сульфогруппами (прыжковый механизм) [169]. В этом случае скорость протонного обмена зависит от разницы вероятностей протонного захвата молекулами воды и сульфогруппами.

На рис. 3.4б показан ион гидроксония H_3O^+, окруженный сольватированными молекулами воды, образуя Эйген-катион $H_9O_4^+$ [170]. Он является также гидратированным, однако водородные связи во второй координационной сфере H_3O^+ являются более слабыми, чем в первой. Считается, что протонный обмен инициируется случайным изменением одной из водородных связей между молекулами воды, образующих вторую координационную сферу гидроксония. Это вызывает быстрое изменение ориентаций молекул воды (за время порядка 1 пс), что может привести к разрыву одной из водородных связей. В оставшемся кластере происходит быстрая перегруппировка длин связей и углов так, чтобы сформировать комплекс $H_2O\cdots H^+\cdots H_2O$ – Цундель-катион ($H_5O_2^+$) [171], см. рис. 3.4в. В нем, в свою очередь, в результате флюктуации длин связей протон может присоединиться к любой из двух молекул воды с формированием нового иона гидроксония, см. рис. 3.4г. Далее происходит формирование гидратной оболочки и процесс повторяется.

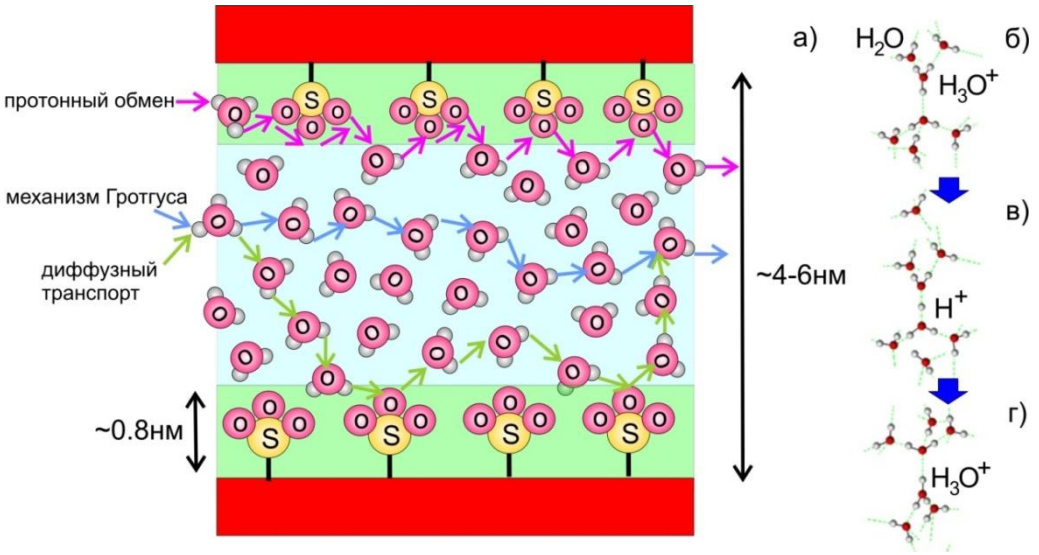


Рисунок 3.4 – Механизмы протонного транспорта: а) в ионном канале, б–г) стадии передачи протона

Ab initio МД [172;173] расчеты подтверждают, что передача протонов реализуется посредством непрерывной цепи трансформаций катионных комплексов Эйгена и Цунделя. В модели эмпирических валентных связей на примере небольшой по размеру системы

нафион/вода (~5000 атомов и 40 избыточных протонов) было выполнено детальное изучение механизма Гротгуса [174;175]. В этой модели допускалось прыжковое перемещение протонов с ионов гидроксония на ближайшие молекулы воды. В гибридной модели, основанной на использовании классической и квантовой механики [176], миграция протонов изучалась на примере системы, содержащей одиночную олигомерную цепь нафиона с десятью $-SO_3^-$ группами, такого же количества ионов H_3O^+ и 156 молекул воды [177].

3.1.2.3. Теоретические представления о строении ионообменных мембран на основе перфторированных сульфокислотных полимеров

Протонная проводимость ПИМ сильно зависит от содержания воды в мембране. Количество воды в мембране часто характеризуется объемной долей φ и параметром λ (число молекул воды, приходящихся на одну сульфогруппу). Нафион становится проводником протонов при λ ≈ 2 [178]. В этом случае доля гидратированных сульфогрупп очень мала, и они должны существовать только внутри разрозненных кластеров.

Гидрофильные домены мембран, содержащие $-SO_3H$ группы, имеют большое сродство к воде. Даже после сушки на воздухе протон сульфогрупп продолжает связывать две молекулы воды [179]. При контакте с водой степень гидратации мембран резко возрастает за счет поглощения воды [180–182], что приводит к набуханию мембраны и существенной перестройке её структуры.

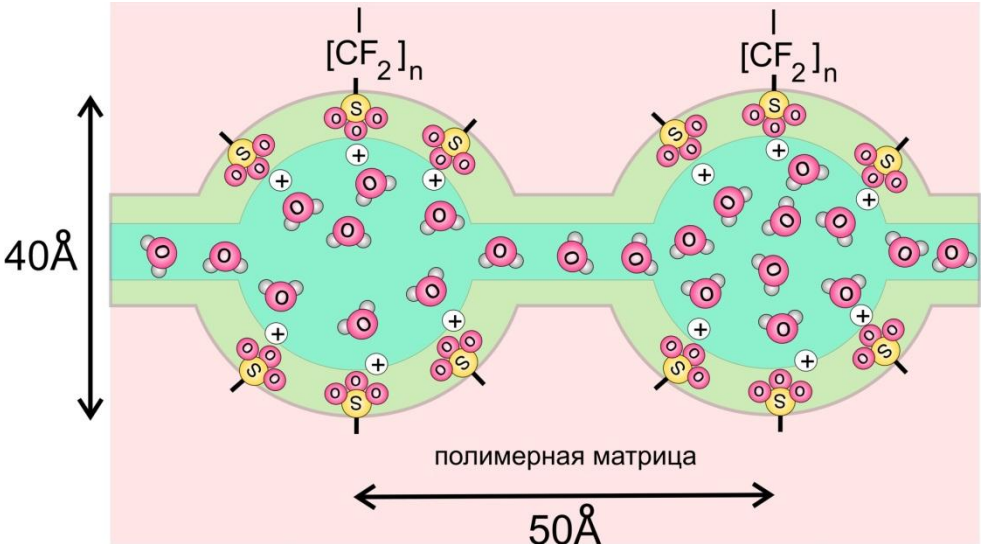


Рисунок 3.5 – Кластерно-канальная модель нафиона, предложенная Гирке

Наличие хорошо выраженных максимумов интенсивности малоуглового рассеивания рентгеновских лучей на сульфокислотных мембранах показывает, что в их структуре должны содержаться упорядоченные водные кластеры [183;184]. На основе

анализа экспериментальных данных Гирке предложил наиболее достоверную модель строения перфторированных сульфокислотных мембран [182;185]. В настоящее время она рассматривается в качестве обобщенной модели строения ПИМ (рис. 3.5). Согласно этой модели мембрана состоит из связанного массива кластеров, соединенных узкими каналами. На периферии кластеров, имеющих в первом приближении сферическую форму, расположены сульфогруппы. Благодаря этому происходит минимизация поверхностной энергии и ограничивается контакт гидрофобных сегментов цепей матрицы с водой. Внутренний объем кластера заполняют молекулы воды и ее протонные комплексы, образующиеся при диссоциации функциональных групп. Миграция протонных комплексов происходит от кластера к кластеру по разветвленной сети каналов, которые могут разрываться при низком влагосодержании. Если это происходит, мембрана теряет свои транспортные свойства. Несмотря на то что данная модель получила широкое распространение, в литературе обсуждаются и другие вероятные варианты строения мембран, которые также позволяют описать результаты малоуглового рентгеновского рассеивания. Прежде всего, это модифицированная модель «ядро-оболочка» Фуджимуры [186,187], модель локального упорядочения Дреуфуса [188], ламеллярная модель Лита [189] и модель стержнеобразных агрегатов Рубата [190]. Общим в перечисленных моделях является признание того, что сульфогруппы в гидрофобной матрице образуют проникающую сеть связанных ионных кластеров, набухающую в полярном растворителе и обеспечивающую ионный транспорт мембраны. Вместе с этим каждая из моделей дает свое описание топологии строения сети ионных каналов.

На основе обработки результатов по рассеянию рентгеновского и нейтронного излучений на образцах мембран из нафиона с различным содержанием воды, а также исходя из энергетических соображений, в работе Гебеля [180] предложена концепция описания процесса набухания и растворения иономеров. Предполагается, что сухая мембрана содержит отдельные обособленные ионные кластеры с диаметром ~1.5 нм. Они набухают при поступлении воды в мембрану. Когда содержание воды в мембране достигает пороговых значений, называемым порогом перколяции (обозначаемый как φ^* или λ^*), в мембране возникает связанная сеть водных кластеров, и мембрана становится проводником ионов. При дальнейшем поглощении воды происходит инверсия структуры, в результате строение системы приобретает вид сети из переплетенных стержней. Дальнейшее увеличение содержания воды приводит к полному растворению мембраны с образованием коллоидной дисперсии из отдельных стержнеобразных волокон.

3.1.2.4. Теоретическое изучение ионообменных мембран

К настоящему времени опубликовано много теоретических работ по изучению свойств нафиона [181]. Однако работы, посвященные исследованию других ионообменных полимеров, в частности сульфированным полигетероариленам, практически отсутствуют. Хотя по своей химической структуре нафион и полигетероарилены сильно отличаются, формирование структуры сульфированных полимеров должны подчиняться общим принципам. Поэтому анализ результатов, накопленных по нафиону, может быть полезен и при исследовании других сульфированных полимеров.

Наиболее ранними являются исследования, выполненные в рамках полуэмпирических методов с большим числом параметров, подгоняемых по экспериментальным данным [190;191–194]: в них сделаны общие выводы относительно причин микрофазного разделения в иономерах на гидрофильные и гидрофобные домены, однако они не дают детального описания структуры мембран.

К следующей группе теоретических подходов относятся методы, использующие принципы атомистического моделирования. В работах [174;195–198] удалось смоделировать микрофазное разделение полярных и неполярных сегментов полимерных цепей и изучить диффузию воды и гидроксония. Это позволило понять, как происходит локальное упорядочение в ПИМ в зависимости от содержания воды и роль боковых цепей фторполимеров, содержащих сульфогруппы.

Наиболее строгий уровень рассмотрения был сделан с использованием методов квантовой механики [199–201]: была получена точная информация о свойствах разных молекулярных групп, диссоциации $–SO_3H$, конформациях фрагментов цепи нафиона и механизме протонного транспорта.

Накопленные результаты экспериментальных и теоретических исследований ионообменных мембран показывают, что для объяснения особенностей строения водных каналов протонпроводящих мембран требуется рассмотрение морфологии иономеров на пространственных и временных масштабах, значительно превосходящих возможности атомистических методов (см. характерные масштабы в ПИМ на рис. 3.4 и 3.5). В этом случае наиболее адекватные результаты могут дать мезоскопические подходы – метод клеточного автомата [202], МК/PRISM (комбинация методов Монте-Карло и интегральных уравнений) [203] и метод диссипативной динамики частиц (ДДЧ) [204]. В последнее время успешно развивается метод мезоскопической динамики. Он базируется на динамическом варианте МФП (ДМФП) [205]. ДМФП позволяет изучать поведение многокомпонентных молекулярных систем, расплавов, смесей и мембранных материалов на пространственных

и временных масштабах, достаточных для описания пространственной структуры ионообменных мембран [206]. Предсказания, полученные в рамках перечисленных подходов, хорошо согласуются с экспериментальными результатами и данными атомистического моделирования. Однако ни ДДЧ, ни ДМФП не пригодны для изучения механизмов передачи ионов.

В диссертационной работе была задействована линейка из взаимодополняющих методов квантовой механики, атомистического и мезоскопического моделирования. Были использованы: квантовая молекулярная динамика, построенная на основе МФП, атомистическая молекулярная динамика, мезоскопическая динамика на основе ДМФП и ДДЧ. Использованные подходы отличаются принципами описания межмолекулярных взаимодействий и структуры изучаемых систем. Это позволило выполнить изучение как пространственной морфологии, так и транспортных свойств ПИМ на основе СПЭЭК и нафиона.

§3.2. Исследование морфологии полимерных ионообменных мембран

Как было отмечено выше, транспортные свойства сульфированных ионообменных мембран обусловлены особенностями их химического строения. Благодаря наличию гидрофобных (несульфированных) и гидрофильных (сульфированных) звеньев в полимере под действием воды происходит микрофазное разделение. В результате этого процесса формируется связанная сеть водных каналов, являющихся проводниками ионов. Их средний диаметр в поперечном сечении составляет ~4 нм. Гидрофобные сегменты полимерных цепей образуют скелетный каркас, который заполняет пространство между каналами и обеспечивает механическую стабильность мембраны. Гидрофильные сегменты формируют стенки каналов. Строение каналов зависит от специфики конформационного поведения макромолекул иономера, особенностей распределения сульфогрупп и объема воды, поглощенной мембраной. При уменьшении содержания воды в мембране каналы сжимаются и проводимость иономера падает. Ниже порога перколяции λ^* сеть водных каналов разрывается и распадается на отдельные изолированные водные домены. Это означает, что мембрана перестает быть проводником ионов. Чем меньше λ^*, при котором сохраняется связанная сеть каналов, тем лучше эксплуатационные свойства мембраны в условиях большой потери воды, которые реализуются с ростом температуры. Таким образом, химическое строение иономера, которое определяет свойства сети водных каналов, является одним из главных факторов, влияющих на транспортные свойства ПИМ. Поэтому одним из возможных способов улучшения эксплуатационных характеристик полимерных мембран топливных элементов является оптимизация химической структуры

иономеров [207,208]. В случае линейных полимеров, таких, как СПЭЭК, структурные свойства водных каналов можно регулировать подбором последовательности гидрофильных и гидрофобных сегментов.

3.2.1. Модельное представление цепей СПЭЭК

В настоящее время основным способом получения СПЭЭК является достаточно простой и дешевый метод прямого сульфирования поли(эфир-эфир кетонов) (ПЭЭК). В ходе реакции сульфирования сульфогруппы распределяются вдоль полимерной цепи неконтролируемым образом. Степень сульфирования определяется временем реакции. Таким образом, по своей структуре СПЭЭК является статистическим линейным *AB* мультиблок-сополимером, поскольку в ходе сульфирования ПЭЭК (который является гидрофобным полимером) присоединение $–SO_3H$ групп носит случайный характер.

Однако для получения полимеров с чередующимися гидрофильными и гидрофобными мономерами могут быть использованы и другие подходы. Например, в обзоре [209] упоминается возможность использования методов прямого синтеза иономеров из мономеров, один из которых содержит $–SO_3H$ группу. Кроме этого за последнее десятилетие развитие получили методы так называемой «живой» радикальной полимеризации [210]. Их появление привело к значительному прогрессу в развитии техники управляемого синтеза полимеров высокой степени сложности, в частности мультиблок-сополимеров [211]. Это позволяет надеяться, что в обозримом будущем технология синтеза мультиблок-сополимеров будет освоена химической промышленностью.

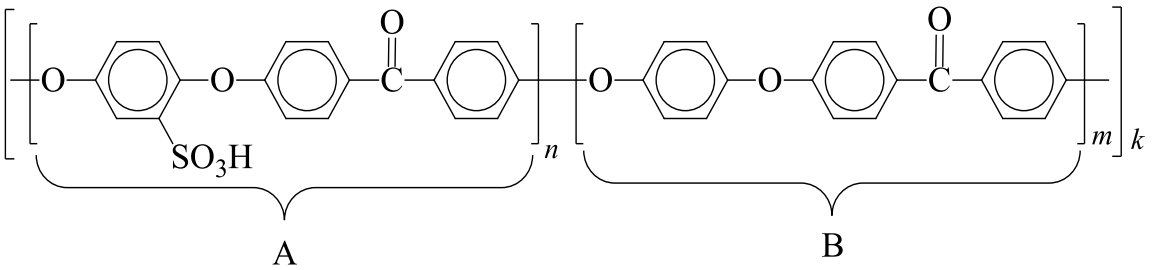


Рисунок 3.6 – Сульфированный поли(окси- 1,4- фениленокси- 1,4- фениленкарбонил- l,4-фенилен), использованный в качестве прототипа построения модельных мембран на основе СПЭЭК. Выделены сульфированные (*A*) и несульфированные звенья (*B*)

Для проведения расчетов в качестве полимера, являющегося реальным прототипом модельных объектов, был выбран сульфированный поли(окси- 1,4- фениленокси- 1,4-фениленкарбонил- l,4-фенилен) [212] (рис. 3.6). Построение моделей мембран на основе СПЭЭК было выполнено с использованием олигомерных цепей, построенных в виде линейной последовательности звеньев двух типов: *A* – гидрофильных (сульфированные

мономеры ПЭЭК) и *B* – гидрофобных (несульфированные) (рис. 3.6). Композиционный состав и строение цепей дает следующая запись: $[A_nB_m]_k$, где *n* и *m* – число полярных и неполярных звеньев, *k* – число блоков цепи. Отношение *n:m* позволяет характеризовать степень сульфирования полимера DS.

3.2.2. Основные принципы метода мезоскопической динамики

Поскольку средний размер доменов полимерной мембраны составляет ~ 4 нм, для теоретического изучения морфологии подобных систем целесообразно использовать мезоскопические методы моделирования. Они позволяют изучать системы с характерным масштабом 20 – 100 нм на продолжительных интервалах времени 1 – 1000 мкс. Это достигается за счет отказа от атомистической детализации при переходе к более крупным масштабам посредством использования коллективных переменных – плотностей и полей. При этом атомистическое моделирование позволяет выявить особенности упаковки полимерных цепей и детали строения водных каналов. Эти результаты могут служить ориентиром при построении модельных систем при проведении квантово-механических расчетов.

Для моделирования мембраны на основе СПЭЭК при разном содержании воды в системе на первом этапе исследований был использован метод мезоскопической динамики (ММД). Поскольку он редко используется российскими специалистами, в данном разделе даны основные принципы этого подхода. ММД базируется на динамическом варианте метода функционала плотности (ДМФП) в сочетании с моделью Флори–Хаггинса. В его основе лежит аксиома об однозначном соответствии между локальной плотностью частиц и их функцией распределения. Дополнительно предполагается наличие некоторого внешнего потенциального поля *U*, приводящего систему к состоянию равновесия. Построение *U* производится методом самосогласованного среднего поля. Эволюция плотности находится из решения системы уравнений диффузии, записанных в форме уравнений Ланжевена. Все детали метода изложены в работах [205;206;213–216].

Параметризация молекулярной системы. В ММД моделируемая система помещается в ячейку фиксированного объема *V* с периодическими граничными условиями. Для изучения полимерных слоев могут использоваться и другие условия на границах ячейки. Все молекулярные объекты заменяются некоторым эквивалентным множеством силовых центров, называемых мезоскопическими частицами (МЧ) различного типа α ($\alpha \in \{A,B,C,\ldots\}$). Все они имеют одинаковый объем $v_\alpha \equiv v$. Каждая из подсистем α соответствует выбранной последовательности структурных единиц цепи макромолекулы (это могут быть ее отдельные сегменты) или некоторому количеству молекул растворителя.

Все полимерные цепи имеют одинаковую конформацию гауссова клубка. Выбор объема v определяется параметризацией системы, определяющей ее степень огрубления. Он вводит единичный масштаб $\sigma = (6v/\pi)^{1/3}$. Пространственное распределение МЧ описывается потенциальным полем локальных плотностей $\rho_\alpha(\mathbf{r},t)$.

Анализ особенностей химического строения полимера и требование о соответствии структурных характеристик модели (контурной длине, жесткости и расстоянию между концами цепи) позволяют осуществить выбор размера статистического сегмента базовой цепи a. При этом используется взаимосвязь

$$a = C_\infty \times L_{\mathrm{mon}}\,, \tag{3.1}$$

где C_∞ – характеристическое отношение (характеризует жесткость цепи), L_{mon} – размер мономера.

Из введенных мезоскопических частиц строятся молекулы различного сорта Ξ ($\Xi \in \{\Xi1, \Xi2, \ldots\}$). Число МЧ в молекуле Ξ обозначим как $N^{(\Xi)}$. Число подсистем модели определяется числом разновидностей МЧ. Приведем пример. Пусть система состоит из молекул $\Xi1$ и $\Xi2$. Допустим теперь, что молекулы сорта $\Xi1$ представляют собой регулярный мультиблок-сополимер, построенный из последовательности $N^{(\Xi1)}$ статистических сегментов разновидности A и B, например: $ABABA\ldots AB$. Обозначим ее как $\zeta^{(\Xi1)}(i)$, $(i = 1\ldots N^{(\Xi1)})$, где $\zeta^{(\Xi1)}(i)$ соответствует звену A или B. Таким образом, $\zeta^{(\Xi1)}(i)$ описывает композиционный состав молекул сорта $\Xi1$. Возьмём теперь гомополимер, состоящий из звеньев типа C, в качестве примера второй цепи $\Xi2$. В этом случае подразумевается простая последовательность $CCC\ldots C \equiv \zeta^{(\Xi2)}(i)$, $(i = 1\ldots N^{(\Xi2)})$. Таким образом, общее число подсистем равно 3, из которых $\{A,B\} \in \Xi1$, а $C \in \Xi2$.

Физические свойства реальной цепи и энергия взаимодействия МЧ. В ММД используется следующий набор взаимодействий: внешнее потенциальное поле, внутрицепное и межмолекулярное. Потенциалы внешнего поля U_α сопряжены с соответствующими полями локальных плотностей $\rho_\alpha(\mathbf{r},t)$ посредством функциональной производной

$$\rho_\alpha[U](\mathbf{r}) = -n_\Xi k_{\mathrm{B}} T \frac{\partial \ln \Phi_{\mathrm{M}}}{\partial U_\alpha(\mathbf{r})}\,, \tag{3.2}$$

где Φ_{M} – внутримолекулярный статистический интеграл, T – абсолютная температура и k_{B} – постоянная Больцмана. Поскольку МЧ находятся под влиянием внешнего потенциального поля, их $\rho_\alpha(\mathbf{r},t)$ зависят от U_α. Связанные сегменты в молекуле Ξ взаимодействуют посредством гармонического потенциала

$$U_{\Xi}^{G} = \frac{3k_{\mathrm{B}}T}{2a^2}\sum_{i=2}^{N^{(\Xi)}}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1})^2 \,. \tag{3.3}$$

Здесь $\mathbf{R}_i^{\alpha^{(\Xi)}(i)}$ – радиус-вектор сегмента с номером i, принадлежащего $\zeta^{(\Xi)}(i)$. Введение потенциала (3.3) означает, что все молекулы находятся в конформации гауссова клубка. Это позволяет записать Φ_{M} в виде

$$\Phi_{\Xi} = A\int \exp(-\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}(U_{\Xi}^{G}(\{\mathbf{R}_k\}) + \sum_{j=1}^{N^{(\Xi)}} U_{\zeta^{(\Xi)}(j)}(\mathbf{R}_j)))\prod_{i=1}^{N^{(\Xi)}} d\mathbf{R}_i \,, \tag{3.4}$$

где $A = \left(h^2/2\pi m k_{\mathrm{B}}T\right)^{-3/2}\left(2\pi a^2/3\right)^{-3/2(N^{(\Xi)}-1)}$, h – постоянная Планка, а m – масса МЧ. Подставляя (3.4) в (3.2), получим выражение для поля локальных плотностей ρ_α

$$\rho_\alpha[U](\mathbf{r}) = n_{\Xi}A\int_V \prod_{i=1}^{N^{(\Xi)}} d\mathbf{R}_i \sum_{j=1}^{N^{(\Xi)}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\cdot\delta_{\alpha\zeta^{(\Xi)}(j)}\cdot\exp(-\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}(U_{\alpha}^{G}(\{\mathbf{R}_k\}) + \sum_{l=1}^{N^{(\Xi)}} U_{\alpha}(\mathbf{R}_l))) \,, \tag{3.5}$$

устанавливающего взаимно-однозначную связь между локальной плотностью и функцией распределения частиц. Выражение (3.5) удобно представить через пропагаторы $G_{\mathrm{i}}(\mathbf{r})$ (функции распространения Грина):

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{vn_{\Xi}}{\Phi_{\Xi}}\sum_{i=1}^{N^{(\Xi)}} S(\mathbf{r}_i)\delta_{\alpha\zeta^{(\Xi)}(i)} G_i(\mathbf{r})\left\langle \tilde{G}_i(\mathbf{r})\right\rangle . \tag{3.6}$$

Дельта функция $\delta_{\alpha\zeta^{(\Xi)}(i)}$ «вырезает» из цепи Ξ сегменты заданного типа. Это означает, что $\delta_{\alpha i} = 1$, если сегмент i принадлежит типу α, и $\delta_{\alpha i} = 0$ в противном случае. При этом $S(\mathbf{r}_{\mathrm{i}})$ определяется следующей записью:

$$S(\mathbf{r}_i) = \begin{cases} 1, & \mathbf{r}_i \in V, \\ 0, & \mathbf{r}_i \notin V. \end{cases} \tag{3.7}$$

Эта функция позволяет контролировать принадлежность МЧ объему V, когда на границах ячейки заданы непроницаемые поверхности, для моделирования границы раздела фаз полимер/подложка. Пропагаторы $G_i(\mathbf{r})$ (прямые) и $\tilde{G}_i(\mathbf{r})$ (обратные) зависят от $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ и вычисляются с помощью рекуррентных соотношений

$$\begin{aligned} G_i(\mathbf{r}) &= S(\mathbf{r}_i)\exp(-\rho_\alpha^{(i)}(\mathbf{r})/k_{\mathrm{B}}T)\left\langle G_{i-1}(\mathbf{r})\right\rangle, \quad i = 1,\ldots N^{(\mathrm{M})}, \\ \tilde{G}_i(\mathbf{r}) &= S(\mathbf{r}_i)\exp(-\rho_\alpha^{(i)}(\mathbf{r})/k_{\mathrm{B}}T)\left\langle \tilde{G}_{i-1}(\mathbf{r})\right\rangle, \quad i = N^{(\mathrm{M})},\ldots 1, \end{aligned} \tag{3.8}$$

и начального условия $G_0(\mathbf{r}) = \tilde{G}_{N^{(\Xi)}}(\mathbf{r}) = 1$. Здесь угловые скобки обозначают операцию интегральной свертки:

$$\langle G_i(\mathbf{r})\rangle = \int g_{12}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')G_i(\mathbf{r})d\mathbf{r}',$$

$$\langle \tilde{G}_i(\mathbf{r})\rangle = \int g_{12}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\tilde{G}_i(\mathbf{r})d\mathbf{r}', \tag{3.9}$$

$$g_{12}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \left(\frac{3}{2\pi a^2}\right)^{3/2} \exp(-\frac{3}{2\pi a^2}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2).$$

Ядро интегрального оператора $g_{12}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ определяет вероятность возникновения межсегментной длины связи *a*.

Взаимодействие пар МЧ типа α и β в составе разных цепей дается выражением:

$$E_{\alpha\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \varepsilon_{\alpha\beta} g_{12}(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \tag{3.10}$$

где $\varepsilon_{\alpha\beta}$ – энергетические константы, которые характеризуют силу межмолекулярного взаимодействия и выражаются через параметры Флори–Хаггинса $\chi_{\alpha\beta}$

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{v}{k_B T}\left(\varepsilon_{\alpha\beta} + \varepsilon_{\beta\alpha} - \varepsilon_{\alpha\alpha} - \varepsilon_{\beta\beta}\right). \tag{3.11}$$

Это выражение позволяет связать физические свойства макромолекул с энергией взаимодействия МЧ. Параметры $\chi_{\alpha\beta}$ могут быть получены из экспериментальных данных. Например, их можно рассчитать на основе измерения давления, создаваемого набухающим полимером в растворителе; парциального давления паров над раствором и т.д.

Функционал свободной энергии. Исходя из постулата об однозначной взаимосвязи функции распределения и локальной плотностью частиц $\rho_\alpha(\mathbf{r})$, функционал свободной энергии системы тоже должен быть функцией плотности, т.е. $F \equiv F(\{\rho_\alpha(\mathbf{r})\})$. Запишем *F* в виде суммы

$$F[\{\rho_\alpha\}] = F_I[\{\rho_\alpha\}] + F_{MF}[\{\rho_\alpha\}] + F_C[\{\rho_\alpha\}] + F_S[\{\rho_\alpha\}]. \tag{3.12}$$

Первое слагаемое правой части соответствует системе, содержащей не взаимодействующие гауссовы цепи во внешнем поле $U_\alpha(\mathbf{r})$

$$F_I[\{\rho_\alpha\}] = -k_B T \sum_{\Xi}\left(n_\Xi \ln \Phi_\Xi - \ln n_\Xi!\right) - \sum_\alpha \int U_\alpha(\mathbf{r})\rho_\alpha(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \tag{3.13}$$

Второе слагаемое в (3.12) определяется вкладом межмолекулярного взаимодействия

$$F_{MF}[\{\rho_\alpha\}] = \frac{1}{2}\sum_{I\alpha\beta}\iint E_{\alpha\beta}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\rho_\alpha(\mathbf{r})\rho_\beta(\mathbf{r})d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \tag{3.14}$$

Третье слагаемое $F_C[\rho]$ в (3.12) введено для учета сжимаемости системы. Оно накладывает ограничение на амплитуду допустимых флуктуаций плотности

$$F_C[\{\rho_\alpha\}] = \frac{\kappa_H}{2}\int_V \left(\sum_k \nu_k \left(\rho_k(\mathbf{r}) - \bar{\rho}_k\right)\right)^2 d\mathbf{r} \quad . \tag{3.15}$$

В этом выражении κ_H – параметр сжимаемости, $\bar{\rho}_\alpha$ – средняя плотность подсистемы α, ν_α – объем мезоскопической частицы. Последнее слагаемое в (3.12) вводится дополнительно, если силовые центры взаимодействуют с некоторой поверхностью

$$F_S[\{\rho_\alpha\}] = \frac{\nu}{2}\sum_\alpha \iint \varepsilon_{\alpha S}\left(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\right)\rho_\alpha(\mathbf{r})(1-S(\mathbf{r}'))d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \ , \tag{3.16}$$

где $\varepsilon_{\alpha S}$ – энергетические константы межфазного взаимодействия.

Система динамических уравнений. Эволюция системы подчиняется функциональным уравнениям Ланжевена, записанным в форме уравнений диффузии относительно поля локальных плотностей с учетом теплового шума (обобщенная модель Гинзбурга-Ландау [217])

$$\frac{\partial \rho_\alpha(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \sum_\beta \int D_{\alpha\beta}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t)\frac{\delta F}{\delta \rho_\beta}(\mathbf{r}',t)d\mathbf{r}' + \eta_\alpha(\mathbf{r},t)\,, \tag{3.17}$$

где $D_{\alpha\beta}$ – оператор диффузии, форма записи которого определяется используемым приближением. В случае «локального зацепления» (являющегося простейшим) $D_{\alpha\beta}$ определяется следующим образом:

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{D}{k_B T}\delta_{\alpha\beta}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\nabla_{\mathbf{r}}\rho_\beta(\mathbf{r})\nabla_{\mathbf{r}'}\,. \tag{3.18}$$

Здесь D – коэффициент диффузии. Как и в работе [206], в расчетах использовалось значение $D = 10^7$ см^2/с, что ограничивает величину шага по времени интервалом в 30 – 50 нс. Использование нелокального зацепления описано в работе [205]. Функции η_α используются для учета теплового шума, они удовлетворяют флуктуационно-диссипативной теореме [218]

$$\langle \eta(\mathbf{r},t)\rangle = 0\,, \tag{3.19}$$

$$\langle \eta(\mathbf{r},t)\eta(\mathbf{r}',t')\rangle = -2k_B T D_{\alpha\beta}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t)\delta(t\text{-}t')\,. \tag{3.20}$$

Система уравнений (3.17) используется совместно с уравнением замыкания

$$\frac{\delta F}{\delta \rho_\alpha} = -U_\alpha + \frac{\delta F_{MF}}{\delta \rho_\alpha}\,. \tag{3.21}$$

Это выражение имеет следующий смысл. Свободная энергия при правильном выборе потенциала $U_\alpha(\mathbf{r})$ может быть приведена к некоторому экстремальному значению ($\delta F/\delta\rho_\alpha=0$). Если экстремум отвечает минимальной величине для F, то согласно (3.17) дальнейшая эволюция плотностей $\rho_\alpha(\mathbf{r},t)$ будет определяться только тепловым шумом. На основе уравнения (3.21) можно построить потенциал внешнего поля по известным значениям $\delta F/\delta\rho_\alpha$ и $\rho_\alpha(\mathbf{r},t)$ (которое необходимо для вычисления F_{MF}) в заданный момент времени t. Таким образом, чтобы описать эволюцию системы, необходимо решить систему из двух уравнений (3.17) и (3.21) относительно $\rho_\alpha(\mathbf{r},t)$ и $U_\alpha(\mathbf{r})$.

Алгоритмическая модель ММД. На основе выбора базовой длины σ в ячейке моделирования вводится орторомбическая решетка из $L_1 \times L_2 \times L_3$, на которой производится интегрирование системы уравнений (3.17) и (3.21) с помощью алгоритма Кранка-Николсона [219].

Для интегрирования выражения (3.17) необходимо выбрать начальные условия для $\rho_\alpha(\mathbf{r},0)$ и $\delta F/\delta\rho_\alpha$. В качестве $\rho_\alpha(\mathbf{r},0)$ можно использовать равномерное распределение силовых центров по объему ячейки. Также $\rho_\alpha(\mathbf{r},0)$ можно построить путем усреднения координат частиц в ячейке моделирования на основе использования атомистических методов МД и МК. Заданное $\rho_\alpha(\mathbf{r},0)$ используется для вычисления $\delta F_{\mathrm{MF}}/\delta\rho_\alpha$ посредством интегрирования выражения (3.14), что позволяет построить $U_\alpha(\mathbf{r})$ для $t = 0$ из условия (3.21), т.е. $U_\alpha = -\,\delta F/\delta\rho_\alpha + \delta F_{\mathrm{MF}}/\delta\rho_\alpha$. Далее эволюция плотностей $\rho_\alpha(\mathbf{r},t)$ и потенциалов U_α определяется на основе следующего итерационного алгоритма:

Шаг 1 – интегрированием нелинейного уравнения (3.6), представленного в дискретной форме, производится построение нового поля локальных плотностей ρ_α на решетке из $L_1 \times L_2 \times L_3$ узлов в момент времени $t = t+\Delta t$.

Шаг 2 – проверяется условие $\int|\rho_\alpha(\mathbf{r},t)-\rho_\alpha(\mathbf{r},t-\Delta t)|d\mathbf{r}<\xi$ – условие сходимости. Если условие выполнено, то вычисления останавливаются. Если нет, выполняется переход к **Шагу 3** (можно отметить, что сходимость решения можно контролировать и по значениям свободной энергии).

Шаг 3 – выполняется поиск U_α методом сопряженных градиентов или наискорейшего спуска.

Шаг 4 – выполняется расчёт нового поля плотностей ρ_α на основе пропагаторов (3.6)–(3.9), что позволяет найти $\delta F_{\mathrm{MF}}/\delta\rho_\alpha$, используя (3.14) и $\delta F/\delta\rho_\alpha$ по условию (3.21). После этого выполняется переход на **Шаг 1**.

Можно подытожить, что в процессе эволюции системы согласно уравнениям (3.17) и (3.21) распределение плотности $\rho_\alpha(\mathbf{r},t)$ создает плавно меняющийся потенциал $U_\alpha(\mathbf{r})$. В

свою очередь, наличие $U_\alpha(\mathbf{r})$ заставляет полимерные цепи приходить к состоянию равновесия. Это происходит, когда F имеет экстремум, т.е. $-U_\alpha + \delta F_{\mathrm{MF}} / \delta\rho_\alpha = 0$ => $\delta F / \delta\rho_\beta = 0$. Если F имеет минимум (положение равновесия устойчиво), эволюция прекращается. Следует заметить, что любая малая флюктуация плотности, вызываемая тепловым шумом, приводит к изменению внешнего потенциала. Он, в свою очередь, будет корректировать $\rho_\alpha(\mathbf{r},t)$, пока система не вернется к положению равновесия. Если система не находится в окрестности глобального минимума, а энергия теплового шума имеет достаточное значение для преодоления потенциальных барьеров, разделяющих локальные минимумы, решение (3.17), (3.21) может не иметь сходимости. Это означает, что решение задачи оказывается сильно зависящим от выбора начального поля локальных плотностей $\rho_\alpha(\mathbf{r}, 0)$ [206].

3.2.3. Мезоскопическая модель ионообменной мембраны

Чтобы построить модель мембраны на основе СПЭЭК, в ММД, необходимо корректно выполнить отображение атомистической модели цепи иономера на эквивалентное крупнозернистое (огрубленное) представление в виде последовательности повторяющихся мезоскопических частиц и рассчитать константы взаимодействия $\varepsilon\alpha\beta$ на основе параметров Флори–Хаггинса (3.11). Жесткость цепей, определяемая характеристическим отношением $C\infty$, сульфированного и несульфированного поли (эфир-эфир кетона) обусловлена вращением вокруг связей –O– и –CO– (рис. 3.6). Энергетические поверхности для конформаций цепей были вычислены на атомистическом уровне моделирования с использованием ВСП PCFF [62]. Расчеты потенциальной энергии системы были выполнены систематическим изменением геометрии молекулы посредством изменения двух углов φ1, φ2 (задающих повороты вокруг связей C–O и C–C) в диапазоне от -180º до 180º с шагом в 5º. Для каждой конформации производилась релаксация остальных степеней свободы. На рис. 3.7 показаны полученные энергетические поверхности E(φ1,φ2).

Профили $E(\varphi_1,\varphi_2)$, построенные для каждой пары φ_1 и φ_2 (рис. 3.7), имеют ряд энергетических минимумов, что позволяет вычислить матрицы статистических весов для каждого из углов. С помощью стандартного метода [220] был рассчитан квадрат расстояния R^2 между концами цепи и характеристическое отношение $C_\infty = \lim_{k\to\infty} R_k^2 / \sum_i^k l_i^2$. Здесь индекс k определяет число сегментов полимерной цепи (рис. 3.6), а l_i – длина повторяющегося фрагмента в цепи ПЭЭК и СПЭЭК, для которой использовались значения из [221]. В результате были получены следующие значения: $C_\infty = 3.0$ (ПЭЭК) и $C_\infty = 3.73$

(СПЭЭК). Они близки по значению к оценкам по методу Бицерано [222]: 3.35 и 3.36 соответственно. В случае ПЭЭК значение C_∞ находится в хорошем согласии с результатом полученным из данных вискозиметрии 3.0 [223], и на 20% отличается от значения 2.7 работы [224], где C_∞ было рассчитано для модели свободносочлененной цепи. Эти результаты указывают на большую степень конформационной подвижности цепей ПЭЭК в сравнении с нафионом для которого C_∞ = 7.13 [206].

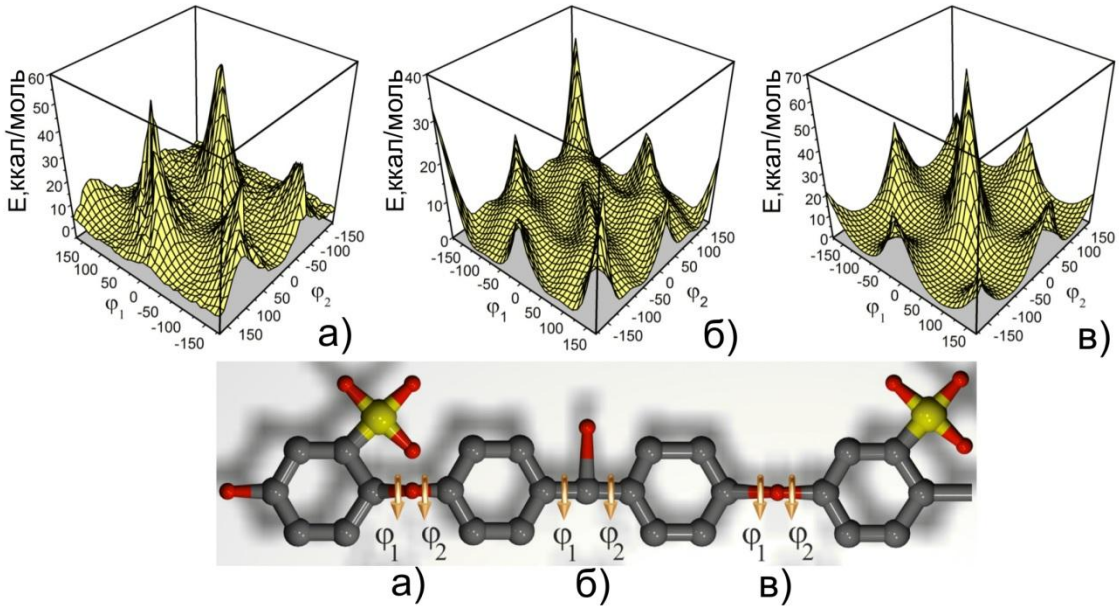


Рисунок 3.7 – Потенциальная энергия конформаций цепи СПЭЭК как функция двух углов вращения φ_1 и φ_2 для трех видов связей между различными фрагментами цепи

Поскольку в качестве объекта изучения рассматривается ПЭЭК/СПЭЭК мультиблок-сополимер, в качестве C_∞ было использовано среднее значение $(C_\infty^{ПЭЭК} + C_\infty^{СПЭЭК})/2$ = 3.36. В качестве базового фрагмента цепи СПЭЭК были выбраны ароматические кольца, что дает L_{mon} = 5.3Å (размер бензольного кольца). На основе L_{mon} и C_∞ по формуле (3.1) можно получить, что длина статистического сегмента *a* равна 17.8 Å. Учитывая, что длина мономера ПЭЭК равна 13.5 Å, что близко к полученной оценке, сульфированному и несульфированному мономеру СПЭЭК можно сопоставить мезоскопические частицы (*A* и *B*) одинакового размера. Объем МЧ можно оценить по методу Бицерано, который дает ν = 250 см^3/моль. Мезоскопические частицы третьего типа (*C*) ставятся в соответствие молекулам воды. Учитывая величину ν, одна МЧ воды соответствует ≈ 14 молекулам. Схема отображения рвссматриваемой системы на крупнозернистое представление показана на рис. 3.8.

Количество воды в мембране регулировалось параметром φ_C , который равен нормализованному среднечисленному содержанию МЧ воды в системе:

$$\varphi_C = \frac{N_C}{N_A + N_B + N_C}, \tag{3.22}$$

где N_i – число МЧ соответствующего типа. Параметры λ и φ_C связаны между собой простым выражением

$$\varphi_C = \frac{\lambda \cdot n}{(\nu / V_{H_2O})(n+m) + \lambda \cdot n}, \tag{3.23}$$

где V_{H_2O} – объем молекулы воды.

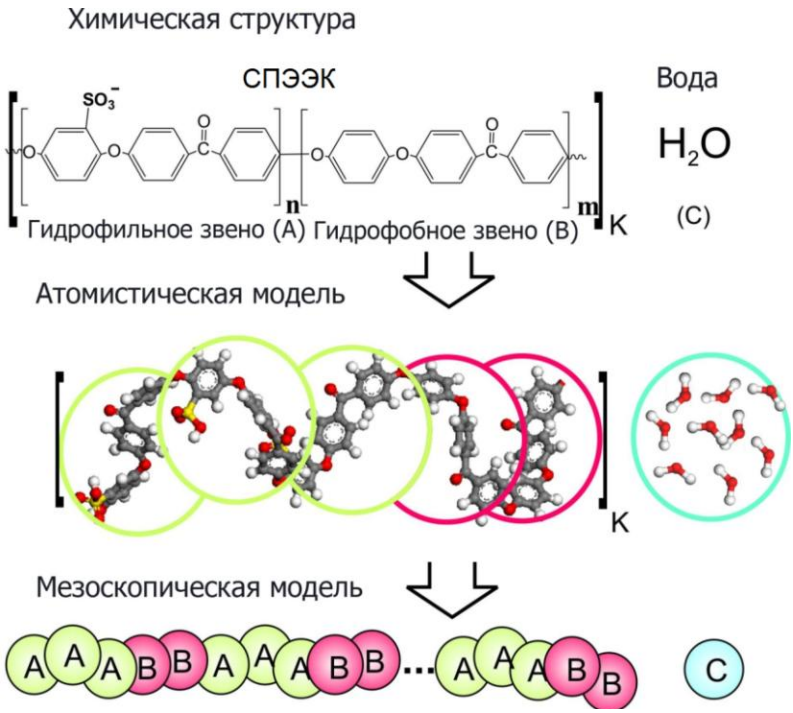


Рисунок 3.8 – Иллюстрация к отображению фрагмента цепи сульфированного поли(окси-1,4-фениленокси-1,4-фениленкарбонил-l,4-фенилена) и кластера молекул воды на эквивалентное мезоскопическое представление

3.2.4. Параметры межмолекулярного взаимодействия

Для определения силовых констант межмолекулярного взаимодействия $\varepsilon_{\alpha\beta}$ необходимо выполнить расчеты параметров Флори–Хаггинса $\chi_{\alpha\beta}$ для МЧ *A*, *B* и *C*, которые связаны с параметрами растворимости Гильдебранда δ_α соотношением

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\nu(\delta_\alpha - \delta_\beta)^2}{RT} - \chi_s, \tag{3.24}$$

где χ_s – энтропийный вклад в F_s (свободная энергия смешения), *R* – газовая постоянная. Вкладом χ_s можно пренебречь, поскольку оценки этой величины для многих смесей полимер/растворитель дают результат 0.34 [225;226], что является малой поправкой к

первому слагаемому в (3.24). Значения параметров δ_α можно получить и через плотность энергии когезии E_{coh}/V:

$$\delta_\alpha = \sqrt{E_{coh}^{(\alpha)} / V}. \tag{3.25}$$

Самые быстрые оценки δ_α дают методы Бицерано [222] и Аскадского [227]. Более высокую точность для δ_α дают расчеты в рамках атомистической молекулярной динамики. В МД величина $E_{coh}^{(\alpha)}$ равна изменению потенциальной энергии единичного объема вещества при выключении всех межмолекулярных сил и характеризует интенсивность межатомного и межмолекулярного взаимодействия. Иными словами, E_{coh} показывает, как изменится потенциальная энергия системы при полном переходе молекул в газовую фазу из конденсированного состояния.

Поскольку величина E_{coh} очень чувствительна к точности подгонки параметров ВСП, для оценки адекватности вычислительной схемы был выполнен тестовый расчет плотности поли(эфир-эфир кетона). Моделирование ПЭЭК проводилось с использованием ВСП PCFF [62] в рамках атомистической МД. Следует отметить, что ВСП PCFF в отличае от других ВСП (например AMBER) содержит параметризацию всех необходимых силовых констант для моделирования цепей ПЭЭК и СПЭЭК, что не требует проведения дополнительых КМ-расчетов. Для повышения скорости вычислений были построены относительно небольшие образцы ПЭЭК из 10 олигомеров вида $[B_1]_{10}$ посредством последовательного сжатия системы от низкой начальной плотности 0.1 г/см^3 в условиях *NPT*-ансамбля (T = 298 K и P = 1 Гпа). После релаксации (в течение ~30 пс) до состояния $\langle\rho\rangle$ = const давление переключалось до нормального P = 0.1 Мпа. Релаксация продолжалась (в течение ~80 пс), пока характеристики системы не выходили на новые равновесные значения. Для устранения влияния начального состояния системы были построены три статистически независимых образца ПЭЭК. Все результаты были получены с использованием репродуктивного участка траектории моделирования длительностью ~25 пс. Длина ребра ячейки моделирования в конечном состоянии равна ~34.5 Å. Среднее значение плотности, полученное усреднением результатов для трех образцов ПЭЭК, равно 1.18 ± 0.01 г/см^3, экспериментальное значение составляет 1.26 г/см^3 [228]. Расхождение на 6% объясняется использованием образцов небольших размеров и относительно коротких олигомерных цепей. В силу этих причин модельная система не может в полной мере отражать особенности строения реального полимера, а именно наличие кристалличных областей, особенности распределения кристаллических и аморфных областей и т.д. Тем не менее можно отметить, что выполненные расчеты с достаточно хорошей точностью

воспроизводят плотность ПЭЭК. Полученные результаты позволяют рассматривать ВСП PCFF как адекватное для описания плотности ПЭЭК и могут использоваться для дальнейших расчетов.

Чтобы вычислить параметры растворимости δ_A, δ_B и δ_C, были построены три системы содержащие: 1) 10 олигомерных цепочек $[A_1]_4$, 2) 10 – $[B_1]_4$, и 3) 300 молекул H_2O. Предполагалось, что все сульфогруппы находятся не в диссоциированном состоянии (т.к. растворитель отсутствует), для зарядов на $-SO_3H$ использовалась стандартная параметризация ВСП PCFF. Каждый из образцов систем сжимался, пока его плотность не достигала экспериментальной, после чего они уравновешивались в условиях *NVT*-ансамбля. Среднее значение энергии когезии рассчитывалось усреднением на репродуктивном участке траектории длительностью ~250 пс, для пяти независимых образцов в условиях *NVT*-ансамбля. Полученные результаты были использованы для расчета параметров растворимости, собранных в табл. 3.1. Для сравнения в ней приводятся δ_α, полученные в экспериментальных исследованиях, и оценки, сделанные в рамках аддитивных методов. В случае ПЭЭК результаты моделирования близки к оценкам в рамках полуэмпирических схем Бицерано, Аскадского, Ван Кревелена и Федорса [222;227;229;230]. Найденное значение для δ_B также находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами [165;231]. Это подтверждает адекватность использования ВСП PCFF для воспроизведения физических свойств ПЭЭК.

Значения δ_A, полученные в рамках атомистической МД наилучшим образом согласуются с результатами оценок по методу Аскадского (расхождение ~1.2%) и Бицерано (~3.1%). В целом моделирование правильно воспроизводит неравенство $\delta_A > \delta_B$, т.е. сульфированные мономеры ПЭЭК имеют большее сродство с водой, чем несульфированные. Однако все теоретические оценки дают примерно на 40% заниженное значение для δ_A в сравнении с экспериментальным результатом из [165]. Очевидно, что причина расхождения результатов объясняется тем, что в расчетах не учитывается возможность диссоциации сульфогрупп (случай «сухого» полимера), в то время как в эксперименте проводилось изучение набухания мембраны на основе СПЭЭК в полярных растворителях. Это означает, что экспериментальные данные получены для случая, когда сульфогруппы находятся в диссоциированном состоянии.

Наиболее трудной и неоднозначной задачей является определение параметра Гильдебранда для воды. Экспериментальное значение δ_C, рассчитанное по теплоте испарения, составляет 47.5 $(Дж/см^3)^{1/2}$ [231]. Интересно, что атомистическая МД дает $\delta_C = 47.1$ $(Дж/см^3)^{1/2}$, близкое к экспериментальному, что служит дополнительным

подтверждением надежности ВСП PCFF. Однако корректный выбор значения δ_C не является очевидным, как это может показаться. В случае моделирования нафиона использование больших δ_C приводит к быстрому фазовому разделению смеси полимер/вода при любом количестве воды в системе [206], что полностью противоречит экспериментальным результатам. Этот факт имеет очевидное объяснение. Свойства воды в порах полимерной матрицы сильно отличаются от свойств объемной фазы. Внутри ионных каналов, которые по существу являются квази-одномерными системами, структура воды разрушается. Это является следствием уменьшения среднего числа водородных связей, образуемых молекулами воды, в условиях ограниченного пространства. Таким образом, для систем полимер/вода необходимо использовать иное, чем для континуальной фазы, значение δ_C. Этот вывод подтверждается выводами работы [233], где при изучении испарения чистой воды в каналах политетрафторэтилена было получено $\delta_C = 25$ (Дж/см^3)$^{1/2}$. Заслуживают доверие и результаты работы [232], где величина δ_C определялась по экспериментальным данным эффективных параметров растворимости систем полимер/вода и известных параметров Флори–Хаггинса для различных полимеров. В свете изложенных выше причин усредненное значение 38.0(Дж/см^3)$^{1/2}$ [232] является наиболее адекватным результатом для использования в моделировании иономеров.

Таблица 3.1. Параметры растворимости Гильдебранда в единицах (Дж/см^3)$^{1/2}$ для подсистем модели мембраны СПЭЭК/вода. Выбранные значения δ_α для расчетов в ММД выделены жирным шрифтом

Метод	δ_A (СПЭЭК)	δ_B (ПЭЭК)	δ_C (H_2O)
МД (PCFF)	25.4	24.0	47.1
МД (AMBER)	-	-	41.6
Аскадского	25.7	22.0	40.9
Бицерано	26.2	24.6	-
Ван Кревелена	23.4	21.2	-
Федорса	24.6	22.6	-
Эксперимент для ПЭЭК [191]	-	**26.4**	-
Эксперимент для СПЭЭК [191]	**35.7**	-	-
Другие результаты	-	21.2 - 22.6 [231]	47.9 [206], 47.50 [231], **38.0** [232]

Хотя значения δ_A, δ_B и δ_C, рассчитанные с помощью атомистической МД, верно отражают поведение параметров растворимости чистых полимерных компонентов и значение для континуальной фазы воды, для дальнейшего моделирования в рамках ММД были выбраны экспериментальные значения. Для мономеров СПЭЭК были взяты δ_A, δ_B из работы [191], поскольку они получены для набухшей мембраны и должны отражать специфику взаимодействия полярных и неполярных мономеров в присутствии растворителя. Значение для δ_C также было взято из экспериментальных оценок, сделанных в работе [232], т.к. это значение отражает особенности водной фазы в капиллярах нанометрового масштаба. Последнее трудно воспроизводимо в компьютерном моделировании. Выбор значения δ_C можно обосновать результатами исследований, полученных в работе [206], в которой специально проверялась чувствительность мезоскопической модели к выбору δ_C. Авторы этой публикации показали, что микрофазное разделение в системе нафион/вода является следствием взаимодействия между гидрофобными звеньями иономерной цепи и молекулами воды.

Выполненный анализ позволил осуществить выбор параметров δ_α для определения констант межмолекулярного взаимодействия для ММД модели мембран на основе СПЭЭК. Выбранные значения δ_α выделены жирным шрифтом в табл. 3.2. Использование этих значений дает следующие значения параметров Флори–Хаггинса: $\chi_{AB}\cdot = 21.6/RT$, $\chi_{AC}\cdot = 1.32/RT$ и $\chi_{BC}\cdot = 33.6/RT$.

В заключение необходимо подчеркнуть, что хотя параметры растворимости, полученные методом МД, и не были использованы в расчетах, тем не менее они находятся в правильном соотношении. Опыт, полученный при их получении, имеет методическое значение и может быть использован в теоретическом изучении новых полимерных систем, для которых отсутствуют экспериментальные значения параметров δ_α.

3.2.5. Влияние композиционного состава цепи иономера на морфологию мембраны. Случай регулярного строения цепи

В рамках ММД были подробно исследованы три системы СПЭЭК/вода, отличающиеся степенью сульфирования (DS) полимерной матрицы. Степень сульфирования регулировалась композиционным составом полимерной цепи $[A_nB_m]_k$. Длина цепей во всех случаях имела одинаковое значение $(n+m)\cdot k = 40$. Рассмотрены следующие композиционные составы: $[A_1B_1]_{20}$ (DS = 50%, далее для простоты СПЭЭК-50), $[A_3B_2]_8$ (60% – СПЭЭК-60) и $[A_3B_1]_{10}$ (75% – СПЭЭК-75). Во всех расчетах температура T = 298 *К*. Второй главный параметр расчетов – объемная доля воды φ_C. Она варьировалась в

диапазоне от 0.02 до 0.38 для изучения поведения структуры мембраны в условиях падения уровня увлажнения. Поиск решений системы уравнений диффузии (3.17), (3.21) выполнялся на решетке из 32×32×32 узлов с шагом 1 нм. Это дает размер ребра ячейки моделирования 32 нм. Такой шаг был выбран исходя из значения единичной длины 0.92 нм, рассчитанной на основе оценки базового объема мезоскопических частиц *v*.

Для контроля фазового поведения систем использовался параметр порядка Λ_α, который рассчитывался через усреднение разности квадратов локальной $\rho_\alpha(\mathbf{r},t)$ и средней плотности ρ_α МЧ в ячейке моделирования:

$$\Lambda_\alpha(t) = \frac{v}{V}\int[\rho_\alpha^2(\mathbf{r},t) - \rho_\alpha^2]d\mathbf{r}\,. \tag{3.26}$$

Когда $\Lambda_\alpha \sim 0$, система является гомогенной, когда $\Lambda_\alpha >> 0$, в системе происходит фазовое разделение. Характер фазового разделения определяется на основе анализа характера распределения вещества в образце материала.

В качестве начальных (t = 0) распределений МЧ использовались гомогенные распределения плотностей $\rho_\alpha(\mathbf{r},0)$ (α = *A*, *B* и *C*). Полное время моделирования в зависимости от характера сходимости решения системы уравнений (3.17) и (3.21) варьировалось от 100 до 1500 мкс. Сходимость контролировалась условием $|F(t+10\text{ мкс})-F(t)|/F(t) < 0.002$. Характерный вид поведения $F(t)$ для трех значений DS при φ_C = 0.29 представлен на рис. 3.9. Наиболее быстро значение $F(t)$ выходит на насыщение для наибольшей степени сульфирования. В этом случае время моделирования может быть ограничено значением $t \le 100$ мкс. Когда DS = 50% амплитуда свободной энергии продолжает медленно затухать даже по истечении очень больших интервалов времени, используемых в ММД. В этом случае необходимо продолжать моделирование вплоть до $t \approx$ 900 мкс.

На рис. 3.10а показана зависимость Λ_α (α = *A*, *B*, *C*) от времени моделирования. На начальной стадии эволюции, когда t < 100 мкс, наблюдается быстрое изменение параметра порядка. Это сопровождается быстрым ($\Lambda_\alpha(t) >> 0$ уже для t > 2 мкс) фазовым разделением водо-полимерной смеси. Далее значение Λ_α медленно (до стабилизации $F(t)$) выходит на насыщение.

Поведение параметров порядка для МЧ воды в конечном состоянии при различных степенях DS выявило уменьшение их упорядочения с ростом степени сульфирования. Из построения на рис. 3.10б видно, что Λ_C (DS = 50%) > Λ_C (60%) > Λ_C (70%). В это же время, в поведении Λ_A и Λ_B наблюдается четкий экстремум, когда DS = 60%. Очевидно, что рост упорядочения при переходе от DS = 50% к DS = 60% провоцируется укрупнением

сульфированных доменов и, как следствие, усилением фазового разделения в системе. При дальнейшем росте сульфирования до 75% полярные мезоскопические частицы образуют доминантную фазу, что увеличивает растворимость полимера. Вследствие этого процесса распределение МЧ воды делокализуется (размывается), т.к. они тяготеют к полярным доменам. Насыщение гидрофильных доменов водой ведет к их разупорядочению и, как следствие, к разупорядочению связанных с ними гидрофобной подсистемы.

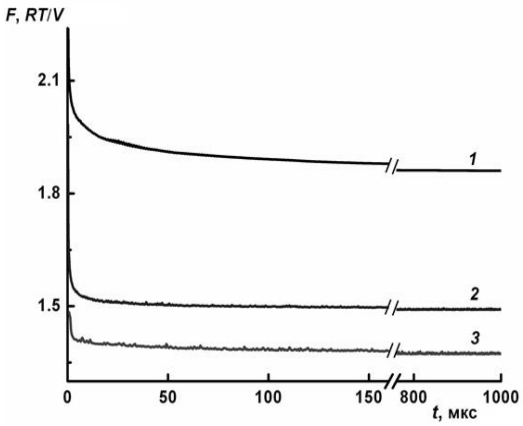


Рисунок 3.9 – Свободная энергия как функция времени при различных значениях DS : 1 – 50%, 2 – 60% и 3 – 75%. φ_C = 0.29

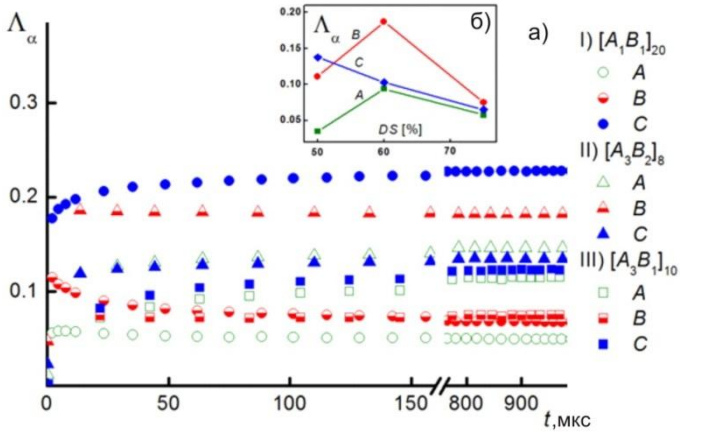


Рисунок 3.10 – а) Параметр порядка Λ_α ($\alpha = A, B, C$) как функция времени для трех вариантов строения СПЭЭК: I – DS = 50%, II – 60%, III – 75%; б) Λ_α как функция DS. φ_C = 0.29

Распределение плотностей МЧ в ячейке моделирования имеет отчетливо выраженный негомогенный характер. Это хорошо видно на рис. 3.11, где выполнено построение поля локальных плотностей $\rho_\alpha(\mathbf{r},t_{\text{мах}})$ на плоскости сечения $V(x,y,0)$ ячейки моделирования для случая СПЭЭК-60 (φ_C = 0.29). Визуализация картины фазового разделения соответствует конечному значению свободной энергии, показанной на рис. 3.9 (кривая 2), и параметрам порядка на рис. 3.10а (случай $[A_3B_2]_8$). Максимальное значение плотности в подсистемах A и B наблюдается в областях, где нет МЧ воды. Полярная подсистема формирует переходные зоны между гидрофобными и водными доменами. Наблюдаемую морфологию мембраны можно сравнить с наполненной водой губкообразной структурой в которой МЧ воды формирует домены с размытыми границами. Следует отметить, что нет однозначного мнения, какое значение плотности воды ρ_C следует считать границей водного домена. Поскольку в работах [192;234;235] показано, что ионы гидроксония могут локализоваться вокруг сульфогрупп, расположенных на границах водных доменов, к областям мембран, являющихся проводниками протонов, можно отнести не только зоны, заполненные водой, но и области межфазного интерфейса, где ρ_A и ρ_C имеют переходные значения. Основываясь на

результатах работы [206], были выбраны следующие значения пороговых плотностей: $\rho_C \geq 0.20$ и $\rho_A < 0.30$ для визуализации внутренних состояний ячеек моделирования. В качестве примера на рис. 3.11г показана примерная граница водных доменов, ограниченная значением плотности $\rho_C \geq 0.20$.

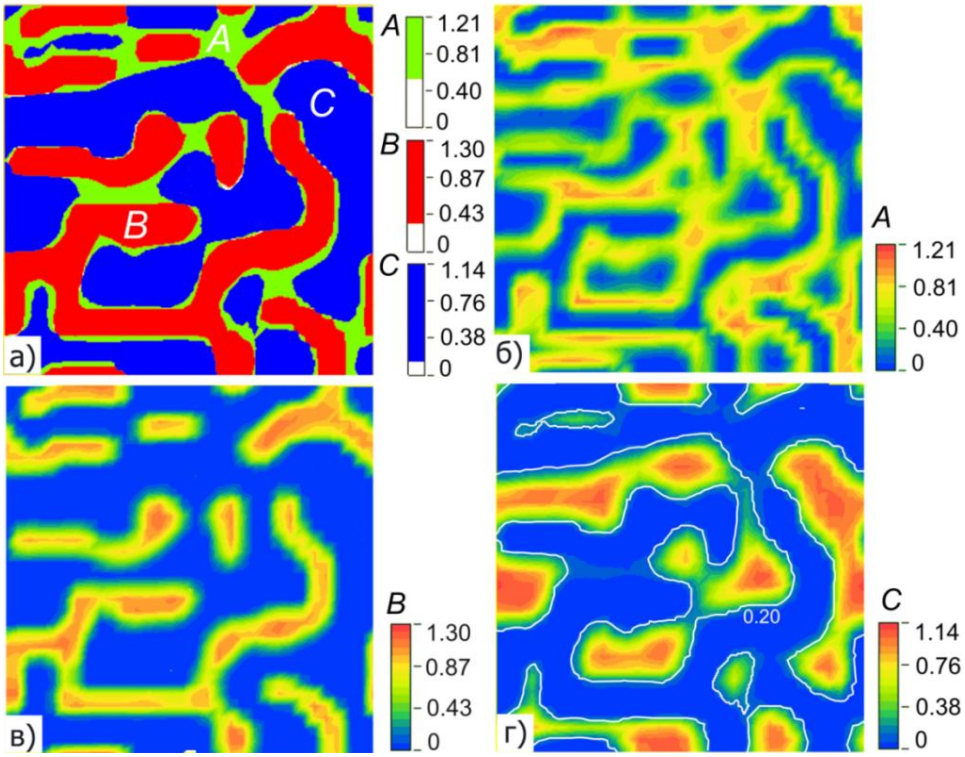


Рисунок 3.11 – Изоконтуры парциальных плотностей ϕ_α МЧ на сечении $V(x,y,0)$ для φ_C = 0.29, DS = 60% и T = 298 К. а) Комбинированное построение распределения МЧ для плотностей $\rho_A \geq 0.3$, $\rho_B \geq 0.5$ и $\rho_C \geq 0.2$. Распределение парциальных плотностей для: б) сульфированных МЧ (подсистема A); в) несульфированных (B); г) воды (C)

Рис. 3.11а содержит композиционное построение для всех подсистем частиц для плотностей $\rho_A > 0.3$, $\rho_B > 0.5$ и $\rho_C > 0.2$. Хорошо видно, что подсистема воды образует вытянутые домены, которые покрыты оболочкой из гидрофильных мезоскопических частиц. Такая морфология имеет сходство с пространственным распределением полярных и неполярных доменов в нафионе [206] и согласуется с выводами Ягера-Стека [192].

На рис. 3.12 выполнено изоконтурное построение распределения локальных плотностей ρ_C МЧ воды на сечении $V(x,y,0)$ для трех значений DS при φ_C= 0.29. В системе с наименьшей степенью сульфирования (СПЭЭК-50) в конечном состоянии вода образует изолированные кластеры, разделенные средним расстоянием ~19 нм. Форма кластеров близка к эллипсоидальной, их поперечное сечение составляет ~10 нм. Зона интерфейса имеет четкую границу толщиной ~0.8 нм.

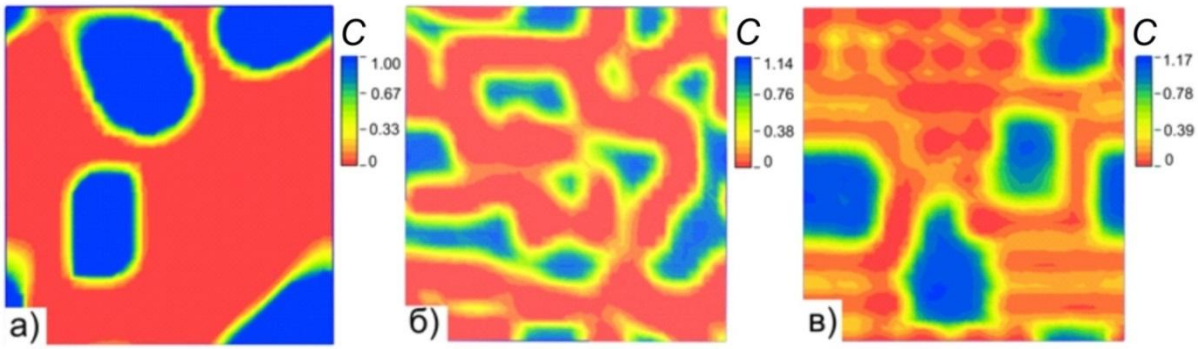


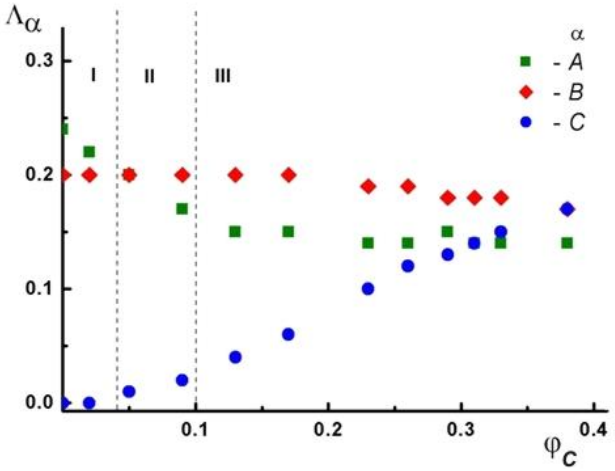
Рисунок 3.12 – Распределение плотности МЧ воды на плоскости сечения $V(x,y,0)$ при φ_C = 0.29: а) DS = 50 %; б) 60; в) 75

Для более высоких степеней сульфирования DS = 60 и 75% в модельных мембранах наблюдается сеть каналов, связывающая водные кластеры. При этом морфологии мембран СПЭЭК-60 и СПЭЭК-75 имеют сильные отличия. На рис. 3.12 хорошо видно, что СПЭЭК-75 содержит водные домены гантелеобразной формы. Их средний максимальный диаметр поперечного сечения равен примерно 11 нм. При этом они имеют сильно размытую границу толщиной ~2.6 нм. Это объясняется тем, что с ростом степени сульфирования возрастает растворимость полимерной матрицы. Форма и пространственное распределение водных доменов в матрице подобно наблюдаемой картине в СПЭЭК-50. Это подтверждается сравнением параметров порядка мембран, показанных на рис. 3.10б. В отличие от СПЭЭК-50 все кластеры в СПЭЭК-75 связаны проникающей сетью тонких каналов с относительно небольшим содержанием воды ~ 0.3. Такая картина похожа на модель строения нафиона Гирке [182] и Ягера [192].

Морфология водных каналов в СПЭЭК-60 выглядит наиболее предпочтительной. Вода образует достаточно широкие каналы, в которых ее среднеполевая плотность имеет высокие средние значения – от 0.5 и выше. Средний максимальный диаметр поперечного сечения равен примерно 8 нм. Сравнение трех образцов мембран позволяет сделать вывод, что значение DS = 60% является оптимальным, поскольку можно предположить, что мембрана СПЭЭК-60 будет обладать лучшими транспортными свойствами. Поэтому дальнейшие исследования структурообразования в системе СПЭЭК/вода были выполнены именно для DS = 60%.

Динамика изменений, происходящих в СПЭЭК-60 по мере поглощения воды, исследована посредством расчета параметра порядка $\Lambda_\alpha(t_{max})$ в зависимости от φ_C. (рис. 3.13). Когда доля воды в мембране является малой – $\varphi_C \sim 0.02$, параметр порядка $\Lambda_C \sim 10^{-4}$ близок к нулю. Это означает, что вода не входит в состав упорядоченных структур. Однако даже в случае отсутствия растворителя (случай сухого полимера)

полярные и неполярные звенья иономера формируют микрофазное разделение. На это указывают значения параметров порядка Λ_A = 0.217 и Λ_B = 0.198 (рис. 3.13, область I). Далее с увеличением φ_C величина Λ_C постепенно возрастает и в окрестности φ_C ~ 0.29 его значение становится близким к Λ_B. При этом степень неупорядоченности гидрофильных звеньев повышается, в то время как для МЧ воды и гидрофобных звеньев наблюдается более высокая степень упорядочения. Это связано с тем, что разделение фаз определяется степенью несовместимости гидрофобных звеньев и растворителя.



Римские цифры обозначают следующие области: I – перколяция водной фазы отсутствует; II – существует для областей, где ρ_C ~ 0.2; III – существует для областей, где ρ_C > 0.5.

Рисунок 3.13 – Параметр порядка Λ_α (α = *A*,*B*,*C*) в конечном состоянии ячейки моделирования как функция φ_C для мембраны СПЭЭК-60

Визуализация фазового разделения в СПЭЭК-60 в зависимости от содержания воды показана путем комбинированного построения на рис. 3.14 и 3.15. В мембране по мере роста содержания воды возникают и развиваются водные домены. С увеличением поперечного сечения домены становятся вытянутыми в направлении осей областей, образуемых полярными силовыми центрами полимерной матрицы. Следует заметить, что микрофазное разделение в отсутствие растворителя для нафиона является хорошо известным экспериментальным фактом. В конечном итоге в объеме мембраны формируется связанная сеть водных каналов. Пороговое значение воды, при котором в системе происходит перколяция, на рис. 3.13 соответствует границе областей II и III. С увеличением объемной доли воды (область III на рис. 3.13) в мембране происходит постепенный рост диаметра поперечного сечения каналов, постепенно заполняющих области, сформированные гидрофильными силовыми центрами (рис. 3.14а–г).

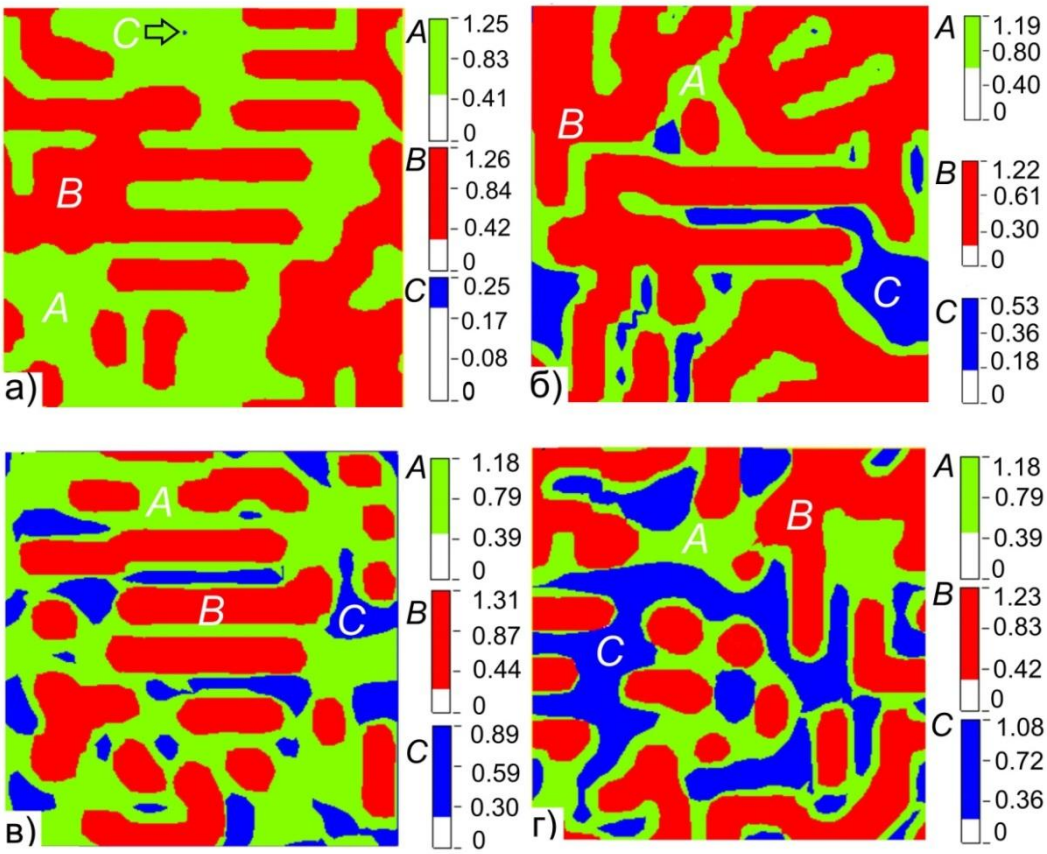


Рисунок 3.14 – Комбинированное построение распределения МЧ для плотностей $\rho_A \geq 0.3$, $\rho_B \geq 0.5$ и $\rho_C \geq 0.2$ на сечении ячейки моделирования $V(x,y,0)$ мембраны СПЭЭК-60 при разных объемных долях воды в системе: а) φ_C =0.02, б) 0.05, в) 0.09 и г) 0.13

Объемная визуализация распределения МЧ в мембране СПЭЭК-60 (рис. 3.15) показывает, как происходит перколяция подсистемы воды при разных пороговых плотностях ρ_C в зависимости от φ_C. Три значения плотности были выбраны в силу того, что концентрация воды в водных каналах является сильно неоднородной. Наибольших значений плотность МЧ воды достигает в центре водных каналов. Толщина зоны интерфейса, где наблюдается перекрытие в распределениях плотностей подсистем *A* и *C*, составляет ~ 1.6 нм (рис. 3.11г и 3.12б). Выбор трех значений для пороговых ρ_C позволяет наблюдать более отчетливую картину развития перколяции водных каналов в материале. Из рис. 3.13 и 3.15 ясно видно, что связанная сеть водных каналов формируется уже при малом содержании воды φ_C = 0.02 (λ = 0.5) благодаря наличию микрофазного разделения гидрофобных и гидрофильных сегментов полимерной цепи в сухом полимере (рис. 3.14а).

При увеличении содержания воды до $\varphi_C \geq 0.05$ (λ = 1.2) отчетливо проявляется наличие водных доменов каналов с плотностями $\rho_C > 0.2$. В мембране образуется множество вытянутых и гантелеобразных областей в результате слияния мелких доменов воды. Оценка порога перколяции φ^* (и связанного с ним значения λ^*) для плотности ρ_C =

0.2 показывает, что водные домены начинают образовывать связанную сеть в диапазоне $0.05 < \varphi^* < 0.09$ ($\lambda^* \sim 1.8$), то есть когда примерно две молекулы воды приходятся на одну сульфогруппу. Для других пороговых значений ρ_C были получены следующие результаты: $\varphi^* = 0.15$ ($\lambda^* = 4$) для $\rho_C > 0.5$ и $\varphi^* = 0.23$ ($\lambda^* = 7$) для $\rho_C > 0.9$, что существенно меньше оценок для нафиона, для которого в публикации [206] было получено значение $\lambda^* = 16$.

Малая величина порога перколяции для СПЭЭК-60 объясняется высокой степенью сульфирования модельной цепи иономера. Порог перколяции для случайно распределенных в объеме шаров одинакового диаметра соответствует объемной доли >29% [236]. Морфология, которая возникает в СПЭЭК-60 при малом содержании воды, напоминает неупорядоченную ламеллярную фазу (рис. 3.14а). Поскольку объемная доля сульфированных МЧ в сухой мембране составляет 60%, полярные домены образуют континуальную фазу. Такое микрофазное расслоение является идеальным для быстрой перколяции водной фазы сквозь мембрану при малых φ_C.

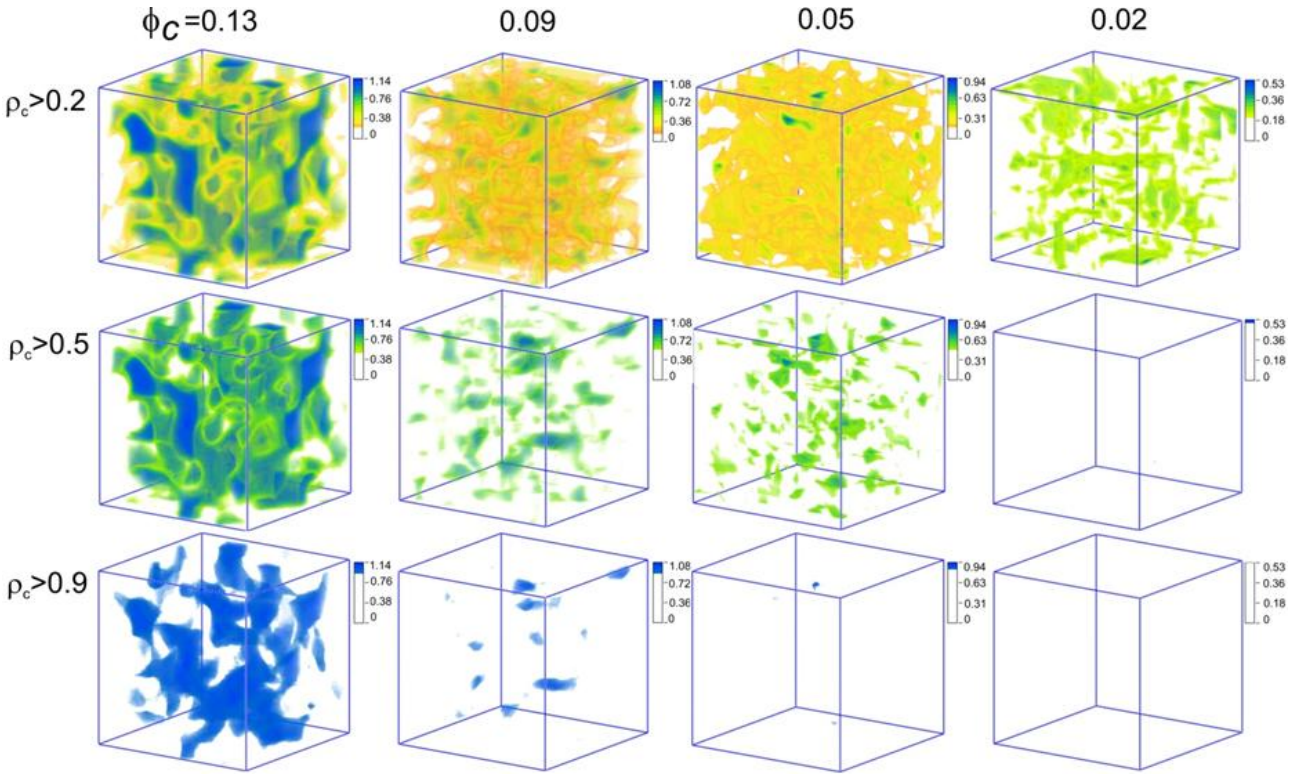
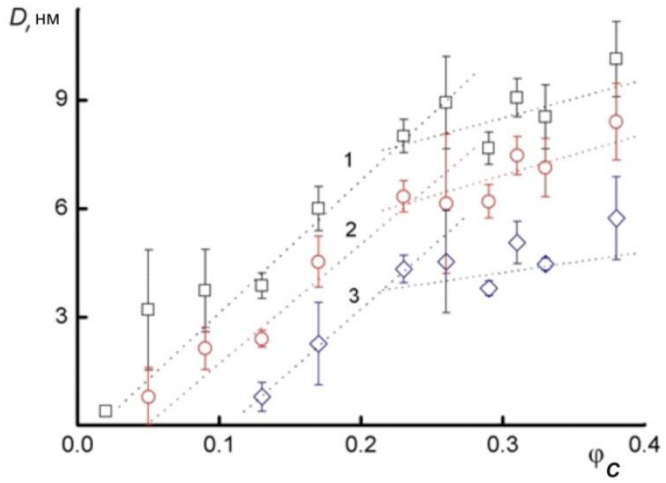


Рисунок 3.15 – Визуализация формирования водных каналов в объеме мембраны СПЭЭК-60 для различных пороговых значений ρ_C в зависимости от объемной доли воды φ_C

Таким образом, малое значение порога перколяции в СПЭЭК-60 обусловлено перколяцией полярной подсистемы. Это позволяет понять относительно большую величину λ^* для нафиона 1100 из работе [206]. Степень сульфирования нафиона 1100 составляет 30%, что соответствует перколяции случайно распределенных однотипных сфер. Однако пространственное распределение сегментов полимерных цепей сильно

зависит от их конформационного поведения. Порог перколяции для полярных звеньев и, как следствие, водной фазы может принимать более высокие значения.

На рис. 3.16 приведена зависимость среднего максимального диаметра D поперечного сечения каналов от φ_C. Из рисунка видно, что при уменьшении объемной доли воды до $\varphi_C^* \sim 0.23$ (для областей с $\rho_C > 0.9$) каналы сжимаются незначительно. Таким образом, значения $\varphi_C > 0.23$ должны отвечать стабильному режиму работы мембраны. Однако при $\varphi_C \leq 0.23$ наблюдается резкое сжатие поперечного сечения каналов. Такое поведение согласуется с поведением реальных мембран в результате потери воды при высоких температурах. Интересно, что при $\varphi_C \sim 0.06$, когда в системе возникает перколяция для воды ($\rho_C > 0.2$, см. также рис. 3.14б и 3.15), максимальное сечение каналов $D \sim 2.5$ нм. Это позволяет предположить, что СПЭЭК-60 может сохранять проводящие свойства даже при относительно малом содержании воды в системе.



Диаметры рассчитаны для следующих плотностей МЧ: 1) $\rho_C \geq 0.2$; 2) $\rho_C \geq 0.5$ и 3) $\rho_C \geq 0.9$. Точечные линии построены посредством линейной аппроксимации.

Рисунок 3.16 – Максимальный средний диаметр D поперечного сечения водных каналов как функция объемной доли воды в СПЭЭК-60

Для изучения особенностей морфологии водных каналов разных ионообменных мембран было выполнено сравнение структуры мембран СПЭЭК-60 и нафиона 1100 при $\varphi_C = 0.33$ ($T = 298$ K). Построение модели мембраны нафион было выполнено в соответствии с публикацией Вескотта [206]. Визуализация строения водных каналов для пороговых значений $\rho_C \geq 0.5$ на разных стадиях эволюции двух систем показана на рис. 3.17. Для демонстрации сходимости решений системы уравнений Ланжевена (3.17) и (3.21) на рисунке приведены значения свободной энергии. Для системы СПЭЭК-60 наблюдается быстрая сходимость F, поэтому морфология мембраны для $t > 50$ мкс практически не меняется. В случае нафиона сходимость решения (3.17) и (3.21) значительно хуже, что требует значительного увеличения интервала времени. Если для $t < 250$ мкс обе мембраны имеют сходную морфологию, при дальнейшем моделировании

для достижения сходимости по свободной энергии морфология водных каналов в нафионе существенно изменяется. Здесь необходимо отметить, что в публикации [206] авторы ограничились интервалом времени $t \leq 150$ мкс.

Как видно из рис. 3.17, водные каналы в мембране нафион являются прямолинейными и достаточно широкими, что находится в согласии экспериментальными работами [181;191]. В СПЭЭК-60 они имеют меньший диаметр, сложную топологию и многочисленные тупиковые ответвления, что также согласуется с экспериментальным изучением мембран СПЭЭК. При этом суммарные площади сечения водных каналов в СПЭЭК-60 и нафионе имеют близкие значения. Учитывая этот результат, вместе с оценкой порога перколяции, можно предположить, что мембраны на основе СПЭЭК-60 могут функционировать даже в условиях сильной потери воды. Это является необходимым требованием для протон-проводящих мембран среднетемпературных топливных элементов.

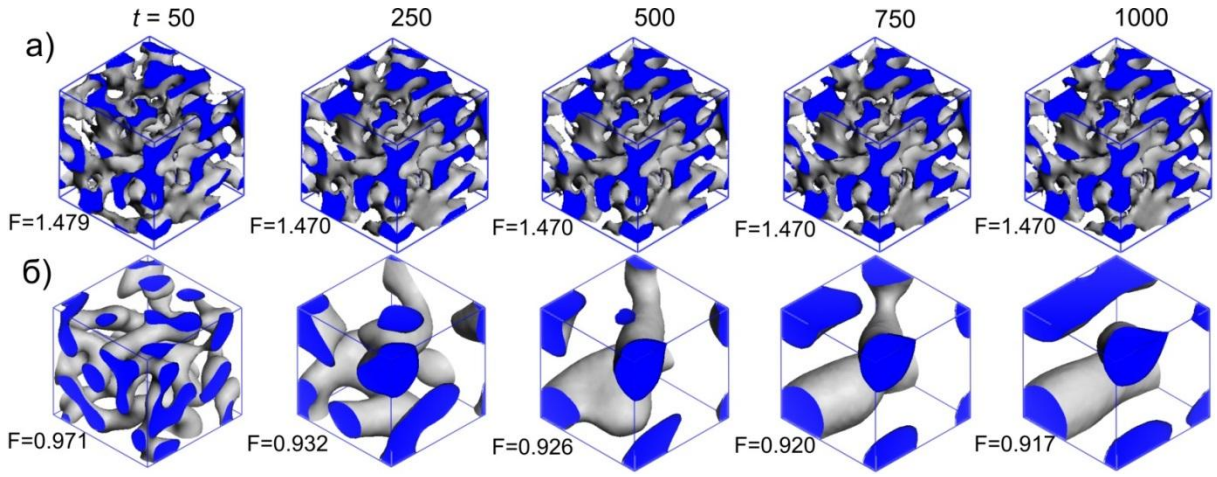


Рисунок 3.17 – Развитие морфологии водных каналов от времени моделирования: а) СПЭЭК-60 и б) нафион 1100. Построение выполнено для $\rho_C \geq 0.5$. Значения свободной энергии F даны в единицах R/TV, t – время в мкс

3.2.6. Атомистическое моделирование мембран на основе СПЭЭК

В качестве альтернативны методу мезоскопической динамики для исследования мембраны на основе СПЭЭК был использован метод атомистической молекулярной динамики. Атомистическая модель мембраны была построена из 80 олигомерных цепей, каждая из которых состояла из 10 мономеров чередующихся сульфированных и несульфированных звеньев. Был использован следующий композиционный состав олигомерной цепи H-*ABABABABAB*-H, или $[A_1B_1]_5$, где символ H схематически обозначает терминальные атомы водорода для заполнения свободных валентных связей в «головном» и «хвостовом» звене. Полноатомное строение звеньев показано на рис. 3.6 и 3.8.

Смесь из олигомерных цепей и молекул воды моделировалась в кубической ячейке с периодическими условиями на границах. Были построены две системы с λ = 10 и λ = 20. В качестве контрионов $–SO_3^–$ групп в ячейку моделирования были введены ионы гидроксония. Расчеты были выполнены с использованием пакета LAMMPS [237] и валентно-силового поля PCFF [62]. Моделирование проводилось в условиях NPT ансамбля при нормальных условиях (T = 298 K, P = 1 атм). Был использован термостат и баростат Нозе–Гувера с константами релаксации 0.1 и 0.5 пс соответственно. Шаг интегрирования уравнений движения равен 1 фс, а радиус обрезки для кулоновского и ван-дер-ваальсова взаимодействия – 15 Å. Диэлектрическая проницаемость среды равна 1. Парциальные заряды на атомах задавались с использованием параметризации ВСП PCFF.

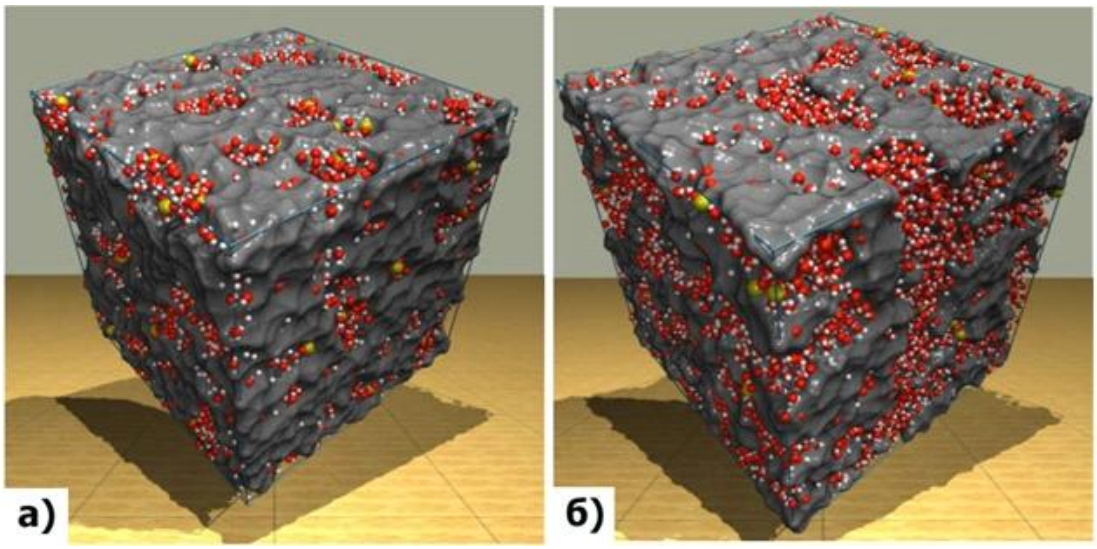


Рисунок 3.18 – Конечные состояния ячеек моделирования смеси СПЭЭК/вода: а) λ = 10 и б) λ = 20. Для наглядности гидрофобные домены иономера показаны в виде доступных для молекул растворителя поверхностей Конноли

Объемы ячеек моделирования для стартовых конфигураций с λ = 10 и λ = 20, построенных из случайных распределений молекул и ионов, были равны соответственно 8.43 и 8.83 нм^3. В течение первых 4 нс происходило уравновешивание для распределения молекул воды и ионов гидроксония в полимерной матрице. Длительность МД моделирования составляла 140 нс. Мгновенные снимки конечных состояний систем, представленные на рис. 3.18. Видно, что молекулы H_2O и ионы H_3O^+ формируют в мембране сеть каналов, внедренных в полимерную матрицу. Средняя плотность моделируемой системы составляет 1.30 г/см^3 (λ = 10) и 1.19 г/см^3 (λ = 20). Последний из результатов находится в хорошем соответствии с экспериментальным значением 1.20 г/см^3 для набухшей мембраны [312].

Морфология микрофазного разделения внутри ячеек моделирования является

биконтинуальной, однако строение водных каналов не имеет сходства с простыми непрерывными мезофазами, такими, как гироидная (G) или «двойная алмазная» (DD). Об этом свидетельствует представленное на рис. 3.19 сравнение рефлексов структурного фактора, вычисленного для молекул воды, с набором рефлексов, характерных для G и DD мезофаз. Поскольку ряд рефлексов совпадает с каноническими биконтинуальными фазами, можно предположить, что на достигнутых временах моделирования они не успели сформироваться. Положения рефлексов структурного фактора могут быть использованы для определения характерных размеров водных доменов. На основе известного соотношения $D = 2\pi/q^*$ для λ = 10 и 20 получаем соответственно 2.2 и 2.8 нм.

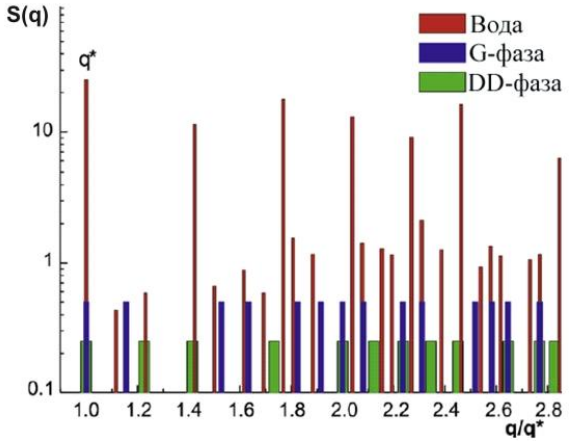


Рисунок 3.19 – Пример сравнения рефлексов структурного фактора водной фазы в мембране СПЭЭК и набором рефлексов характерных для биконтинуальных G и DD мезофаз

Для сравнения морфологий систем, полученных для СПЭЭК-50 ($[A_1B_1]_x$) двумя методами, ММД моделирование специально было выполнено в течение короткого интервала времени – 110 мкс. Полученная структура водных каналов при разном содержании воды в системе представлена на рис. 3.20. Сформировавшаяся топология водных каналов подобна той, что была получена при использовании метода молекулярной динамики (рис. 3.18). Хорошее совпадение морфологий мембран, полученных методами МД и ММД, позволяет рассматривать все результаты моделирования как адекватные.

Следует отметить два момента. Общее время моделирования, затраченное для получения представительной структуры в МД, только для двух значений λ является сопоставимым со временем моделирования, выполненного в ММД для всего использованного диапазона параметров. В связке методов МД и ММД молекулярная динамика может выступать как экспериментальный метод, позволяющий извлекать информацию о межмолекулярном взаимодействии и выполнять визуализацию получаемых структур. Отметим, что наиболее точная информация об особенностях процесса передачи

протонов в водных каналов ПИМ может быть получена только из квантово-механических расчетов.

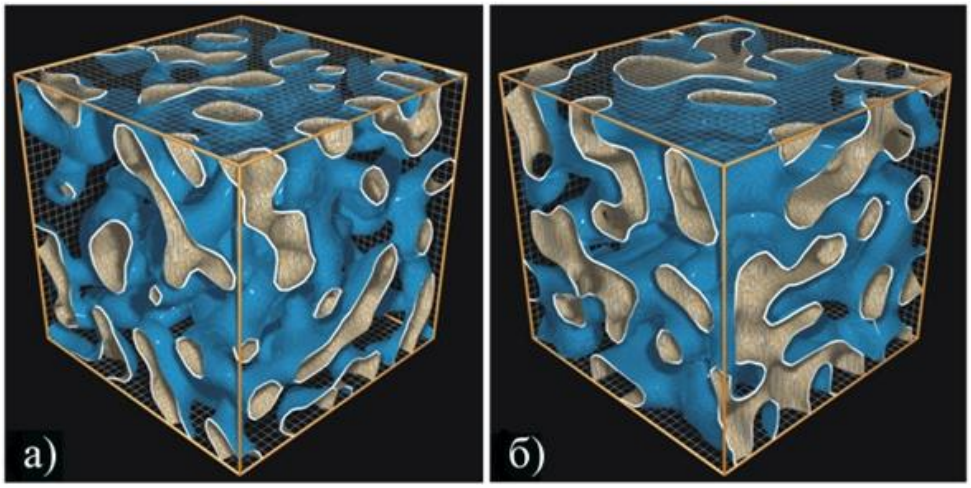


Рисунок 3.20 – Конечные состояния ячеек моделирования для системы $[A_1B_1]_{20}$, полученные в рамках метода ММД, t_{max} = 110 мкс: а) λ = 10 и б) λ = 20. Изоповерхности соответствуют значению ρ_C = 0.2

3.2.7. Влияние нарушения регулярного строения полимерной цепи на морфологию мембраны на основе СПЭЭК

Анализ морфологий мембран СПЭЭК при различных DS и оценки порога перколяции для воды позволяет рассматривать модельную последовательность $[A_3B_2]_8$ (СПЭЭК-60) как оптимальную. Сравнение диаметров водных каналов мембран СПЭЭК-60 и нафиона-1100 позволяет предположить, что по своим транспортным свойствам СПЭЭК-60 будет иметь преимущество перед нафионом в режиме малого содержания воды, который реализуется при высоких температурах эксплуатации топливных элементов. Необходимо подчеркнуть, что низкий порог перколяции был получен для модели мембраны, построенной на основе регулярного *AB* мультиблок-сополимера $[A_3B_2]_8$, в то время как реальный СПЭЭК относится к случайным мультиблок-сополимерам. Отметим, что хотя случай регулярного сополимера был выбран как первое приближение построения модельной цепи СПЭЭК, такие полимеры могут быть получены, например, методом прямого синтеза из заданного набора мономеров [209]. Поскольку возможный синтез цепочек мономеров типа $[A_nB_m]_k$ не является идеальным процессом, итоговые последовательности могут содержать различные нарушения. В этой связи *является актуальным оценить влияние изменений в заданной последовательности гидрофильных и гидрофобных блоков на морфологию иономера*. Ответ на этот вопрос важен как с фундаментальной точки зрения – изучение взаимосвязи между строением материала и его химической структурой, так и для разработки перспективных технологий массового

синтеза мультиблок-сополимеров.

Для ответа на сформулированный вопрос был выполнен ряд расчетов с олигомерными цепями частично нарушенной регулярной структуры и с полностью случайной последовательностью гидрофильных и гидрофобных силовых центров. Искажение регулярного строения исходной структуры задавалось посредством выполнения случайных перестановок МЧ *A* и *B* в исходной цепи $[A_3B_2]_8$. Число случайных перестановок задавалось параметром *n* – степень искажения цепи. Построение искаженных цепей проводилось с помощью следующего алгоритма: базовая цепь считается разбитой на последовательность из 8 повторяющихся блоков A_3B_2:

AAABB-AAABB-AAABB-AAABB-AAABB-AAABB-AAABB-AAABB (*n* = 0).

Далее датчиком случайных чисел производился выбор заданного количества блоков (*n* = 2, 4, 6 или 8). В выбранных блоках выполнялась одна перестановка случайной пары *A*↔*B*, например:

AAABB-AAABB-AAABB-AAABB-AABAB-AABAB-AAABB-AAABB (*n* = 2),

BAAAB-AAABB-AABAB-BAAAB-AAABB-AAABB-AAABB-AABAB (*n* = 4),

ABAAB-AABAB-ABAAB-AAABB-BAAAB-AAABB-BAAAB-AABAB (*n* = 6),

AABAB-BAAAB-ABAAB-ABAAB-AABBA-AABAB-BAAAB-ABAAB (*n* = 8).

Отдельно рассматривался случай последовательности, заданной датчиком случайных чисел. Отношение числа полярных и неполярных звеньев цепи фиксировано пропорцией *A*:*B* = 3:2. Параметры $\chi_{\alpha\beta}$ и размеры ячейки моделирования использовались такие же, как при изучении регулярных последовательностей из *A* и *B* блоков, рассмотренных в п. 3.2.5.

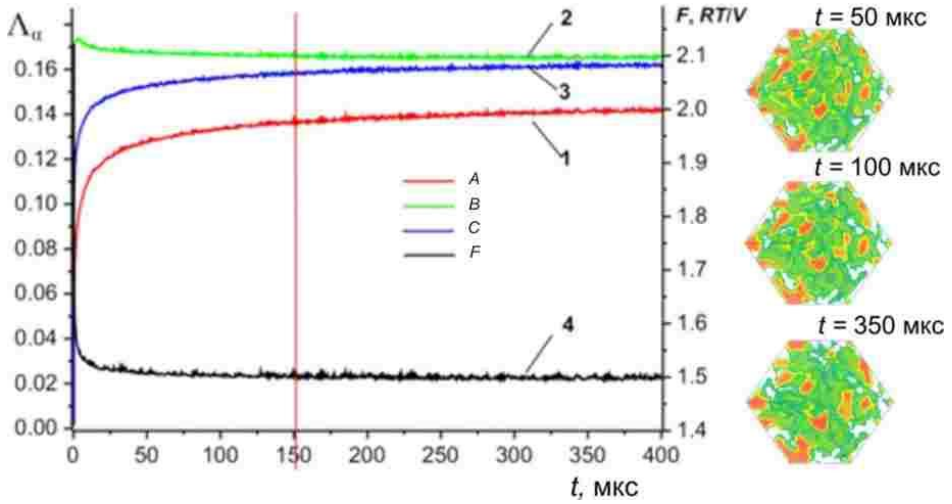
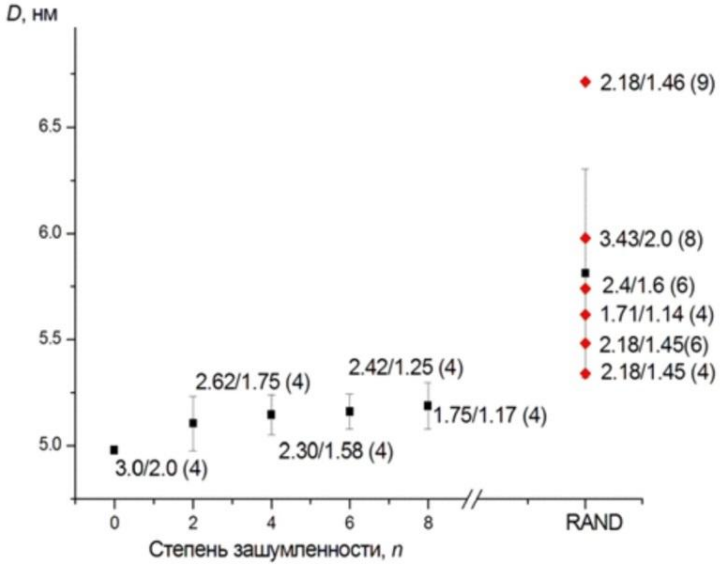


Рисунок 3.21 – Параметры порядка Λ_α, $\alpha = A$ (кривая *1*), *B* (*2*), *C* (*3*) и плотности свободной энергии *F* (4) как функции времени. Вертикальная линия показывает положение t_{max},

выбранного в качестве максимального времени расчетов (150 мкс = 3000 шагов расчетной схемы)

Для выбора длительности расчетов был выполнен анализ эволюции систем с различным числом искажений базовой структуры на больших интервалах времени. Поведение параметров порядка Λ_α ($\alpha = A, B, C$) и плотности свободной энергии F/V от продолжительности моделирования показано на рис. 3.21. Переход системы из начального гомогенного состояния к микрофазному разделению происходит достаточно быстро – в течение первых 50–100 мкс. Это можно видеть по выходу на насыщение значений $\Lambda_\alpha(t)$. При продолжении моделирования происходят небольшие изменения в структуре мембран. Поэтому для экономии компьютерного времени максимальное время расчетов не превышало 150 мкс.

Для конечных состояний систем были выполнены оценки среднего диаметра поперечного сечения водных каналов D при разных n. Как и ранее, в качестве границы водных каналов считалась плотность МЧ воды: $\rho_C = 0.2$. Полученная зависимость $D(n)$ дана на рис. 3.22. Каждая точка на графике (кроме результатов для полностью случайной цепи) получена усреднением серии из трех независимых расчетов. В случае цепи со случайным распределением звеньев была выполнена серия из шести независимых расчетов.



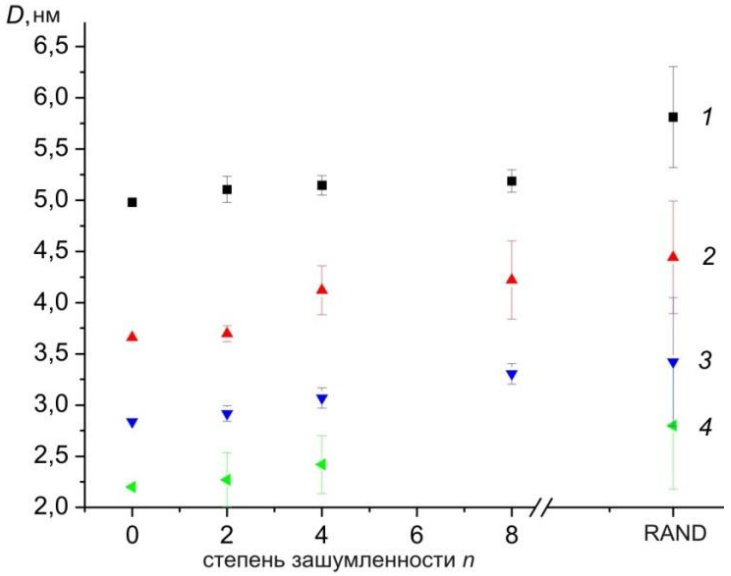
n = RAND – полностью случайная цепь. Маркерами в виде ромба показаны значения диаметров каналов для использованных вариантов цепей. Цифры показывают среднюю длину гидрофильного / гидрофобного блоков, в скобках приводится максимальный размер полярного блока. $\varphi_C = 0.33$.

Рисунок 3.22 – Средний диаметр поперечного сечения водных каналов как функция числа искажений в базовой цепи $[A_3B_2]_8$

Согласно рис. 3.22 небольшие искажения регулярной последовательности $[A_3B_2]_8$ приводят к незначительному росту диаметра водных каналов с D = 5.0 нм до 5.2 нм. Вместе с тем для случайных цепей наблюдаются значительный рост и разброс диаметров. Средняя

величина D по всем образцам составляет 5.7 нм. Полученные результаты объясняются тем, что в случае олигомерных цепей определяющую роль в формировании характерных масштабов системы играют блоки максимальной длины, поскольку им можно приписать наибольшие значения χN в сравнении с короткими блоками. Для наглядности на рис. 3.22 рядом с каждой точкой показаны средние значения длин гидрофобных и гидрофильных блоков, отдельно в скобках дана максимальная длина гидрофильного блока. Для цепей со случайным распределением МЧ отдельными маркерами показаны все средние значения D, полученные для каждой из сгенерированных систем.

Таким образом, при заданном числе перестановок $n > 0$ максимальная длина гидрофильного блока практически не изменяется, в то время как для случайных последовательностей эта величина меняется в широких пределах. Это объясняет постоянство среднего диаметра каналов для всех n, средний диаметр каналов остается постоянным. Действительно, как было показано в работах Зао [238] и Накано [239], крупноблочные иономеры могут обладать лучшими транспортными свойствами в сравнении со случайными сополимерами. Можно предположить, что при переходе к диблок-сополимеру диаметр протон-проводящих каналов будет максимальным. Однако данный вопрос требует отдельного изучения.



φ_C = 0.33 (*1*), 0.23 (*2*), 0.17 (*3*), 0.09 (*4*). Результат для n = 8 и φ_C = 0.09 отсутствует, т.к. в этом случае в системе не формируется связанная сеть водных каналов.

Рисунок 3.23 – Средний диаметр поперечного сечения водных каналов D как функция числа искажений n при различном содержании воды в мембране

Диаметр протон-проводящих каналов определяется также содержанием воды в системе. Зависимости среднего диаметра D от n при различных значениях объемной доли воды φ_C и показаны на рис. 3.23. Из рисунка хорошо видно, что снижение φ_C влечет за собой постепенное сжатие сечения каналов во всех системах. Одновременно с

уменьшением φ_C растет разброс значений для D диаметров каналов, что проявляется в росте ошибки вычислений. Поскольку вода в первую очередь скапливается в областях наибольшей плотности гидрофильных МЧ, такое поведение D связано с усилением влияния неравномерности распределения $\rho_A(\mathbf{r}, t_{\max})$ на $\rho_C(\mathbf{r}, t_{\max})$, что усиливается при уменьшении λ.

Как было показано в п. 3.2.5, водные каналы в случае $n = 0$ начинают формироваться при малом содержании воды когда, $\lambda \sim 0.5$ благодаря микрофазному разделению гидрофильных и гидрофобных МЧ в сухом полимере. С увеличением количества воды в мембране до значений $\lambda > 1.2$ водные домены становятся отчетливо выраженными. В мембране формируется множество областей вытянутой и гантелеобразной формы из-за коалесценции более мелких кластеров. При $\lambda \sim 1.8$ водные домены образуют связанную сеть, пронизывающую весь объем двух исследованных образцов мембраны, а при $\lambda = 2$ перколяция наблюдается для всех сгенерированных систем (т.е. $\lambda^* = 2$). При $n = 2$, 4 и 6 связанная сеть водных каналов начинает формироваться в диапазоне значений λ от 1.9 до 3. Однако в случае $n = 8$ наблюдается самое большое значение для порога перколяции $\lambda^* = 6$. В случае $\lambda = 5$ образование связанной сети каналов наблюдалось не во всех образцах мембраны. Поскольку для $\lambda = 3$ каналы в мембране не формировались, соответствующая точка на графике отсутствует. Для случайного чередования мономеров при $\lambda = 2$ перколяция наблюдается в отдельных образцах мембраны, при $\lambda = 2 \div 5$ – в большинстве образцов мембраны, а при $\lambda > 6$ связанная сеть водных каналов образуется во всех шести образцах системы. Рост порога перколяции с увеличением числа искажений n также является следствием нарастания неоднородности пространственного распределения гидрофобных и гидрофильных доменов в образце мембраны.

§3.3. Амфифильные диблок-сополимеры как основа создания ионообменных мембран с улучшенными свойствами

Результаты моделирования ионообменных мембран на основе СПЭЭК показали, что с уменьшением увлажнения системы сеть водных каналов разрывается в первую очередь по причине неоднородного распределения гидрофильных и гидрофобных доменов в объеме матрицы. Порог перколяции тем выше, чем больше степень неоднородности распределения доменов. Очевидно, что лучшими транспортными свойствами будет обладать материал, в котором в результате микрофазного разделения полярных и неполярных блоков полимерной цепи будут формироваться континуальные распределения соответствующих доменов. В идеальном случае самый низкий порог перколяции будет иметь иономер,

который в сухом состоянии обладает связанной сетью гидрофильных доменов. В п. 3.2.7 было показано, что морфология иономера сильно зависит от средней длины гидрофильного и гидрофобного блоков полимерной цепи. Можно предположить, что идеальной топологией строения водных каналов будут обладать иономеры на основе диблоксополимеров, которые содержат два типа блоков: а) подверженных сульфированию и б) устойчивых по отношению к действию H_2SO_4. Данное утверждение находит свое подтверждение в результатах работы [240]. Авторам данной публикации путем изменения степени сульфирования полистеринового блока и общего молекулярного веса полимерной цепи удалось в лабораторных условиях получить мембраны, у которых наблюдались гидрофильные домены различной морфологии.

Оптимизм к использованию диблок-сополимеров для получения ПИМ обусловлен наличием большого опыта синтеза таких полимеров для получения мезопористых материалов [241]. В зависимости от композиционного состава полимерной цепи в результате микрофазного разделения формируются устойчивые домены, образующие различные типы надмолекулярных упаковок, таких, как ламеллярная, гексагональная и кубическая. Разновидности кубической упаковки – примитивная (обозначаемая как P), двойная алмазная (DD) и гироидная структуры (G), являются биконтинуальными пространственными структурами. Поэтому мембраны, в которых в результате микрофазного разделения сформируются такие упорядочения доменов, даже при малом увлажнении должны обладать хорошо организованной сетью водных каналов. Последнее является важным фактором для создания высокоэффективных мембран среднетемпературных топливных элементов.

3.3.1. Модель и метод расчета

Изложим концепцию модели, сформулированной для проверки возможности использования диблоксополимеров в качестве основы ПИМ. Поскольку главной целью исследования был вопрос о возможности получения мембраны, в которой водные каналы образуют проникающую сеть кубической симметрии, для простоты содержание воды в системе было зафиксировано значением $\varphi_C = 0.3$. Отношение количества гидрофильных и гидрофобных силовых центров f в модельной цепи было главным параметром расчетов. Значения f, при которых возникает перколяция для гидрофильной компоненты, могут служить ориентиром при синтезе «идеального» иономера.

Для построения модели ионообменной мембраны использовался линейный диблок-сополимер, состоящий из N МЧ диаметра $\sigma = 1$. Силовые центры, образующие иономер, взаимодействуют по закону Гука. Для отображения атомистической структуры на

крупнозернистую использовались те же принципы, что и п. 3.2.3 (рис. 3.8). Таким образом, модельная цепь включает следующие типы термодинамически несовместимых звеньев – полярные (гидрофильные – *A*) и неполярные (гидрофобные – *B*). Строение цепи записывается как A_mB_{N-m}, где $N = 24$. Отношение гидрофобных и гидрофильных звеньев регулировалось параметром *m*, который принимал значения от 1 до 12 ($f = 0.04 \div 0.5$). Максимальное значение *m* было ограничено, поскольку для $m > 12$ полимер будет водорастворимым, т.к. полярные звенья становятся доминирующими. В качестве химического прообраза мономеров типов *A* и *B* в блоках были взяты сульфированные и несульфированные мономеры СПЭЭК.

3.3.1.1. Метод ДДЧ

Для моделирования мембран на основе диблок-сополимера был использован метод диссипативной динамики частиц (ДДЧ), являющийся мезомасштабной техникой моделирования, предложенной Хогербругге и Коелманом [242;243]. Изначально ДДЧ использовалась для моделирования дисперсных частиц в потоке. Позднее в работе [244] было выполнено обобщение ДДЧ на молекулярные системы. В ДДЧ учет гидродинамических взаимодействий реализован таким образом, что это не требует ресурсоемких расчетов. Кроме того, в силу специфики модели взаимодействия МЧ, шаг интегрирования уравнений движения может иметь в несколько раз более высокое значение, чем в методах МД или броуновской динамики. Эти преимущества позволяют моделировать большие объемы вещества (из нескольких сотен тысяч частиц), что из-за огромного объема вычислений является недоступным для классической МД. В отличие от ММД (где все цепи имеют гауссову конформацию) метод ДДЧ не накладывает ограничений на конформационную подвижность полимерных цепей. Это позволяет более точно описывать структуру полимерных систем. К преимуществу ДДЧ можно отнести и тот факт, что в нем используются одинаковые с ММД стратегии построения мезоскопической модели молекулярной системы и вычисления силовых констант через параметры Флори-Хаггинса.

Поскольку ДДЧ, как и ММД, редко используется отечественными научными группами, целесообразно описать основные принципы данной техники моделирования. В ДДЧ молекулярная система помещается в орторомбическую ячейку размера $L_1 \times L_2 \times L_3$. В зависимости от объекта моделирования могут быть выбраны различные условия на границах. Для моделирования мембран использовалась кубическая ячейка ($L_1 = L_2 = L_3 = L$) с включенными периодическими условиями на границах. Для корректного описания гидродинамических свойств системы среднечисленная плотность $\rho = 3$ [244], что соответствует $3L^3$ мезоскопических частиц. Суммарная доля всех МЧ в системе

принимается за единицу.

Как и в методе молекулярной динамики эволюция i-й МЧ описывается системой уравнений движения Ньютона

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \text{ и } \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i, \tag{3.27}$$

где $\mathbf{r}_i$ – радиус вектор, $\mathbf{v}_i$ – скорость, $\mathbf{f}_i$ – равнодействующая сила. Из соображений простоты масса каждой частицы принимается за 1. Характерная единица времени равна $\sigma\sqrt{1/k_B T}$ (σ – диаметр частиц). Равнодействующая сила $\mathbf{f}_i$ записывается как сумма из четырех групп попарно аддитивных слагаемых

$$\mathbf{f}_i = \sum\nolimits_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}^{',Spr} + \mathbf{F}_{ij}^{C} + \mathbf{F}_{ij}^{R} + \mathbf{F}_{ij}^{D} \ , \tag{3.28}$$

где $\mathbf{F}_{ij}^{',Spr}$, $\mathbf{F}_{ij}^{C}$, $\mathbf{F}_{ij}^{R}$ и $\mathbf{F}_{ij}^{D}$ – вклады следующих центральных сил: деформации валентной связи модели полимерной цепи, консервативной, случайной и диссипативной. При вычислении суммы (3.28) учитываются частицы, находящиеся внутри области, ограниченной радиусом обрезки взаимодействия $r_c \leq \sigma$, при этом $r_c = \sigma = 1$. В обозначении $\mathbf{F}_{ij}^{'Spr}$ штрих подразумевает, что при вычислении сил деформации валентной связи в суммирование ведется по вкладам частиц составе одной цепи. Сила деформации валентной связи описывается законом Гука

$$\mathbf{F}_{ij}^{'Spr} = C\,|\,\mathbf{r}_{ij} - \sigma\,|\,\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \tag{3.29}$$

где $C = 4\,k_B T/\sigma$ – коэффициент жесткости.

Консервативные силы даются выражением

$$\mathbf{F}_{ij}^{C} = \begin{cases} a_{ij}(1 - \dfrac{r_{ij}}{r_c})\hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c, \\ 0, & r_{ij} \geq r_c, \end{cases} \tag{3.30}$$

где a_{ij} – амплитуда максимального отталкивания частиц i и j; $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ и $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} / |\mathbf{r}_{ij}|$. По сути, эти силы через задание a_{ij} определяют химическую природу силовых центров. Поскольку консервативные силы определены как линейные функции расстояния между силовыми центрами, МЧ могут занимать одну и ту же область пространства. Это означает, что в ДДЧ не учитывается исключенный объем взаимодействующих частиц.

Диссипативная сила описывает гидродинамическое трение МЧ

$$\mathbf{F}_{ij}^{D} = \begin{cases} -\gamma\omega^{D}(r_{ij})(\mathbf{v}_{ij}\cdot\hat{\mathbf{r}}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c, \\ 0, & r_{ij} \geq r_c, \end{cases} \tag{3.31}$$

где параметр $\gamma = 4.5\tau^{-1}$ – коэффициент трения, $\omega^{D}(r_{ij})$ – весовая функция, $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$.

Случайная сила $\mathbf{F}_{ij}^{R}$ определяет взаимодействие частиц с термостатом и характеризует уровень теплового шума в системе

$$\mathbf{F}_{ij}^{R} = \begin{cases} \xi\omega^{R}(r_{ij})\theta_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c, \\ 0, & r_{ij} \geq r_c. \end{cases} \tag{3.32}$$

В этом выражении амплитуда теплового шума задается коэффициентом ξ, θ_{ij} – случайная величина, среднее значение которой имеет нулевое значение, а дисперсия равна $\gamma k_B T/\tau$ (τ – время корреляции). $\mathbf{F}_{ij}^{R}$ возвращает энергию в систему и тем самым компенсирует действие диссипативной силы. Это позволяет обеспечить выполнение законов сохранения.

Поведение амплитуд $\mathbf{F}_{ij}^{D}$ и $\mathbf{F}_{ij}^{R}$ (3.31) и (3.32) удовлетворяет флуктуационно-диссипативной теореме [245], что является необходимым условием перехода системы в равновесное состояние. Согласно работе [246] весовые функции в выражениях (3.31) и (3.32) связаны между собой так, чтобы выбор одной из них был произвольным:

$$(\omega^{R}(r_{ij}))^2 = \omega^{D}(r_{ij}) = \begin{cases} (r_c - r_{ij})^2, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} < r_c \end{cases}. \tag{3.33}$$

Значение $\omega^{R}(r_{ij})$ определяет направление действия силы между взаимодействующими частицами. Кроме этого существует взаимосвязь между константами γ и ξ: $\xi^2 = 2\gamma k_B T$ (отклик на изменение температуры [246]).

Для уменьшения ошибки интегрирования системы уравнений движения (3.27) использовался модифицированный метод скоростей Верле [66] в котором для вычисления скоростей в $\mathbf{F}_{ij}^{D}$, используются половинные силы из расчетов на предыдущем шаге.

3.3.1.2. Силовые константы межчастичного взаимодействия

Силовые константы a_{ij}, определяющие максимальную амплитуду сил отталкивания МЧ, связаны с параметрами Флори-Хаггинса χ_{ij} простым соотношением [244]

$$a_{ij} = 25 + 3.497\chi_{ij}k_B T. \tag{3.34}$$

Когда a_{ij} ~ 25 подсистемы (к которым принадлежат данные частицы i и j) хорошо смешиваются между собой, поскольку χ_{ij} ~ 0. Когда a_{ij} >> 25, взаимодействующие частицы обладают большой степенью несовместимости, т.к. χ_{ij} >> 0.

Для реализации численного эксперимента использовались параметры Флори-Хаггинса, определенные в п. 3.2.4, а именно χ_{AB} = 21.6/RT, χ_{AC} = 1.32 /RT и χ_{BC} =33.6 /RT.

3.3.3. Влияние соотношения длин блоков в цепи на морфологию водных каналов

Начальное распределение МЧ в ячейке моделирования (t = 0) генерировалось с помощью датчика случайных чисел. Интегрирование уравнений движения (3.27) производилось с шагом Δt = 0.05 τ. Чтобы устранить влияние трудно учитываемых особенностей начального распределения МЧ на результат микрофазного разделения в водно-полимерной смеси, для каждого набора параметров было выполнено по десять независимых расчетов. Чтобы выявить структурные упорядочения с различным характерным масштабом размер ячейки моделирования варьировался в диапазоне L = 20 – 36 σ. Для контроля перехода системы в равновесное состояние производился расчет параметра порядка

$$\Lambda = \frac{1}{L^3} \sum_{\alpha=A,B,C} \int (\rho_\alpha^2(\mathbf{r})/\rho^2 - f_\alpha) dV . \qquad (3.35)$$

Здесь f_α – объемная доля подсистемы α, $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ – локальная плотность, ρ = 3. Напомним, что Λ >> 0 указывает на фазовое разделение, Λ ~ 0 отвечает гомогенному распределению МЧ.

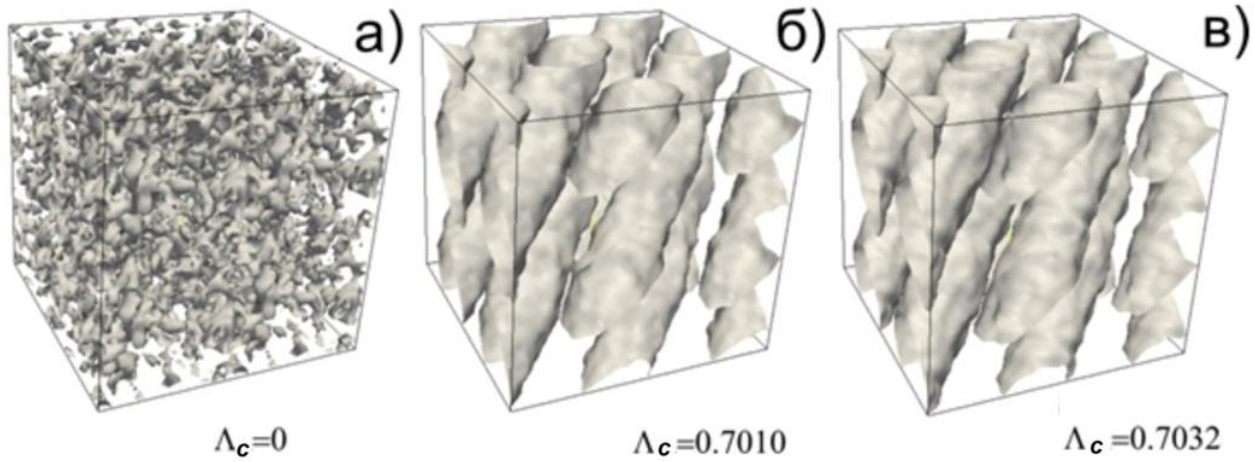


Рисунок 3.24 – Эволюция пространственного распределения МЧ воды в системе A_5B_{19}/вода. Границы водных доменов соответствуют плотности ρ_C = 0.2. Визуализация выполнена для t: а) 0Δt, б) 50,000Δt, в) 100,000Δt. T = 300K и φ_C = 0.3. Для наглядности на данном и следующих рисунках этого параграфа ячейка моделирования репродуцирована два раза вдоль главных осей

В силу высокой степени несовместимости гидрофобной и гидрофильной

подсистемы в ячейке моделирования происходит быстрое фазовое разделение силовых центров с выделением частиц воды в самостоятельную фазу. Очевидно, что такое поведение модели объясняется большим значением $N\chi_{AB}$ (режим сильной сегрегации). Морфология системы стабилизируется в течение первых 50,000Δt шагов моделирования. Пример фазового разделения смеси цепей A_5B_{19} и воды показан на рис. 3.24. Из рисунка хорошо видно, что параметр порядка $\Lambda_C(t)$ стабилизируется при t > 50,000Δt. Далее он флюктуирует около хорошо определенного среднего значения (соответствующие графики не приводятся в силу их малой информативности). С учетом этого результата максимальное время моделирования для всех систем было ограничено значением t_{max} = 1,000,000 Δt.

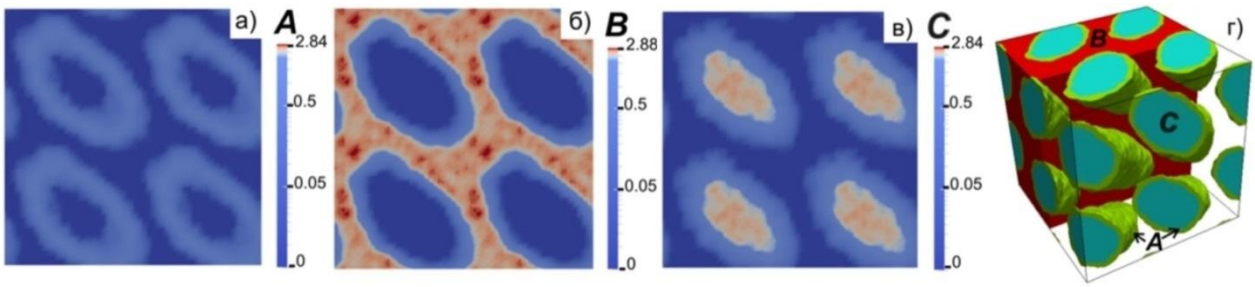


Рисунок 3.25 – Пространственное распределение парциальных среднечисленных плотностей МЧ ρ_α в системе A_5B_{19}/вода: на сечении $V(x,y,0)$ для подсистем: а) A; б) B; в) C. г) Комбинированное построение для плотностей $\rho_A \geq 0.5$, $\rho_B \geq 1.75$, $\rho_C \geq 0.75$. T = 300 К, φ_C = 0.3, L = 27 σ, t = 100,000 Δt

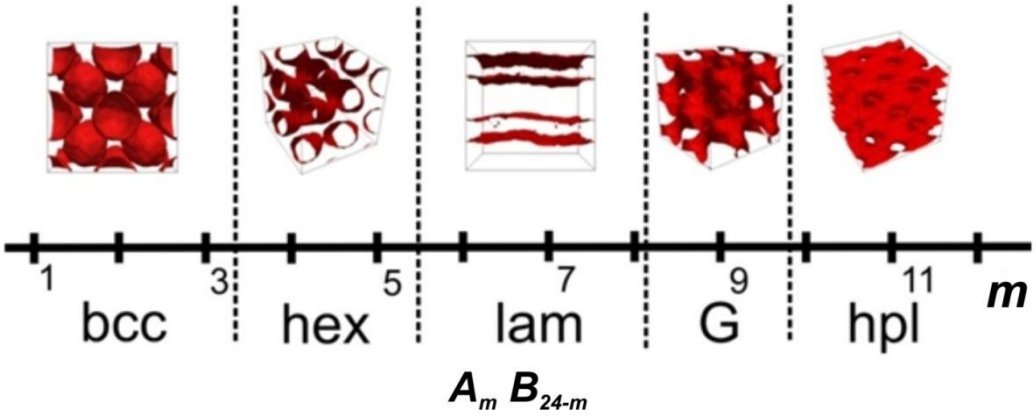


Рисунок 3.26 – Одномерная фазовая диаграмма системы A_mB_{24-m}/вода (T = 300 К, φ_C=0.3). Вертикальные линии показывают границы областей наиболее частого возникновения следующих пространственных упаковок: объемно-центрированной (bcc), гексагонально упакованных цилиндров (hex), ламеллярной (lam), гироидной (G), перфорированной ламеллярной (hpl). На примерах мгновенных снимков ячеек моделирования в конечном состоянии показаны границы локализации гидрофобных МЧ. Изоповерхности построены для ρ_B = 0.5

В конечном состоянии во всех модельных системах наблюдалось хорошо выраженное негомогенное распределение мезоскопических частиц. Пример такого

распределения для системы A_5B_{19}/вода показан на рис. 3.25. Из рисунка хорошо видно, что МЧ воды образуют цилиндрическую фазу. Максимальное значение плотности ρ_B приходится на области, где отсутствуют частицы воды, таким образом, что гидрофобная подсистема образует инверсную цилиндрическую мезофазу. Гидрофильная подсистема (см. рис. 3.25а) формирует переходные зоны с сильно размытой границей между подсистемами *B* и *C*. На комбинированном построении, выполненном на рис. 3.25г, хорошо видно, что водные кластеры образуют цилиндрические домены с гексагональной упаковкой. Они внедрены в матрицу иономера и покрыты «оболочкой» из гидрофильных звеньев. Такое строение мембраны согласуется с результатами, полученными в рамках ММД.

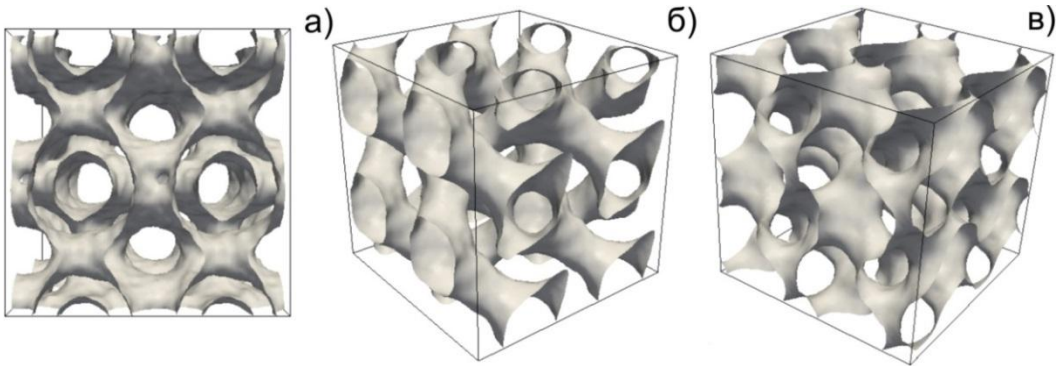


Рисунок 3.27 – Найденные кубические упаковки и значения параметров, при которых они могут возникнуть (A_mB_{24-m}, L/σ, ω): а) примитивная (A_7B_{17}, 36 σ, 0.1), б) двойная алмазная (A_8B_{16}, 28 σ, 0.2), в) гироидная (A_9B_{15}, 23 σ, 0.5). Изоповерхности соответствуют значению плотности $\rho_B = 0.5$. $T = 300$ К, $\varphi_C = 0.3$

На рис. 3.26 представлены результаты расчета одномерной фазовой диаграммы структур, которые наиболее часто возникают в ячейке моделирования. Под наиболее часто возникающими морфологиями подразумеваются такие конечные состояния, которые имеют наибольшую вероятность $\omega(f,L)$. Она определялась как отношение числа возникших состояний с конкретным видом симметрии к количеству выполненных независимых расчетов. Найденные триконтинуальные кубические морфологии собраны на рис. 3.27. Для точной идентификации найденных структур были рассчитаны структурные факторы, которые сравнивались с табличными значениями рефлексов различных симметрий (рис. 3.28). Из идентифицированных кубических симметрий наибольшим значением вероятности возникновения $\omega(f,L)$ характеризуется гироидная структура. Она формируется в случае цепей A_9B_{15}. Поскольку вероятности возникновения P и DD структур имеют меньшие значения в сравнении с другими видами возникающего пространственного упорядочения, они не показаны на рис. 3.26.

Таким образом, в результате выполненного моделирования удалось показать, что при правильном подборе соотношения длин гидрофильного и гидрофобного блоков в цепи

иономера существует принципиальная возможность создать ПИМ с проникающей системой водных каналов во всем объеме образца мембраны.

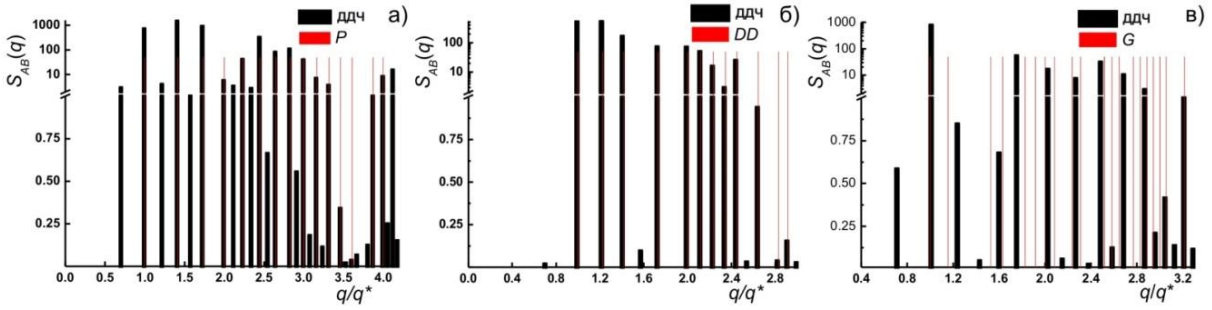


Рисунок 3.28 – Сравнение рефлексов, присутствующих в структурных факторах систем, показанных на рис. 3.27 (черные линии), с набором характерных рефлексов кубических упаковок (красные линии): а) P, б) DD, и в) G

§3.4. Изучение реакции переноса протона в водных каналах протонообменных мембран

В предыдущих параграфах описаны способы управления строением системы водных каналов путем подбора химического строения цепи иономера. Однако разработка новых ионообменных материалов с оптимальными транспортными свойствами требует детальной информации не только о топологии водных каналов, но и об особенностях протекания реакции протонного обмена внутри водных доменов на атомистическом уровне. Хотя к настоящему времени появилось достаточно много экспериментальных исследований, посвященных различным иономерам, взаимосвязь между протонной проводимостью и их химической структурой попрежнему остается неясной. В п. 3.1.2 уже отмечалось, что усилия теоретиков в основном сфокусированы на изучении протонной проводимости нафиона и лишь в небольшом количестве работ исследуются другие иономеры.

В данном параграфе представлены результаты сравнительного анализа процесса передачи протонов в моделях водных каналов сульфированного поли(эфир-эфир кетона) и нафиона при двух уровнях содержания воды и одинаковой степени сульфирования. Все расчеты были выполнены в рамках метода квантовой молекулярной динамики, построенного на основе метода функционала плотности. Выбранная стратегия моделирования позволяет лучше понять влияние ограничений, накладываемых нанопорой на формирование протонных комплексов и мобильность протонов в разных протонообменных мембранах.

3.4.1. Модель ионных каналов

Моделирование было реализовано с использованием теории функционала электронной плотности (ТФЭП) с градиентной аппроксимацией обменно-корреляционной энергии, реализованную в программном пакете Quantum ESPRESSO [247]. Были рассмотрены следующие системы: i) чистая вода; ii) водный раствор кислоты HCl; модели водных каналов в мембранах на основе iii) СПЭЭК и iv) нафиона.

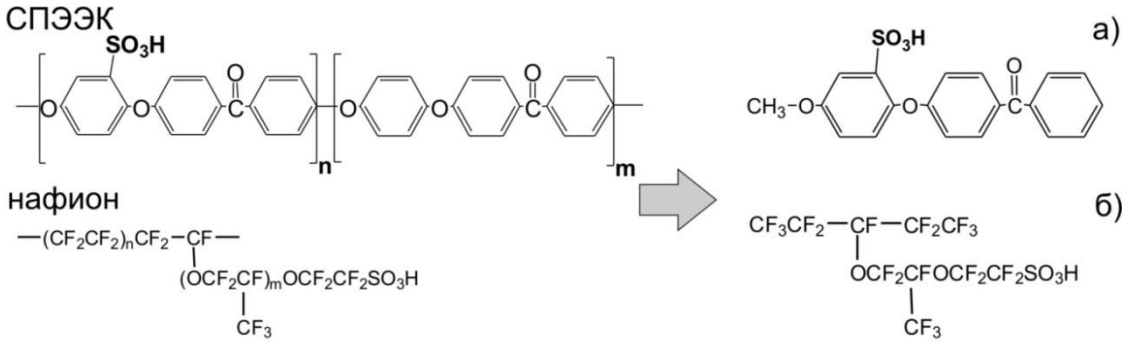


Рисунок 3.29 – Исходные структурные формулы полимеров и их модельное представление, использованное в КМ-расчетах: а) СПЭЭК, б) нафион

Базовые структурные формулы для СПЭЭК и нафиона, а также их упрощенное представление для построения моделей показаны на рис. 3.29. Модели водных каналов были основаны на данных, полученных с помощью классической молекулярной динамики. Стенки каналов, имеющих форму щели, образованы шестью идентичными мономерами соответствующих иономеров (рис. 3.29), а внутренняя часть пространства щелевидных пор заполнена водой. Количество молекул воды составляло 30 и 60, что соответствовало двум значениям λ = 5 и 10 ($[H_2O]/[SO_3H]$). Первое значение близко к порогу перколяции в мембранах СПЭЭК и нафиона, в то время как второе соответствует рабочему режиму мембран (см. п. 3.2.5). В обоих случаях мембраны могут функционировать как проводники протонов. Тестовые системы – чистая вода и водный раствор HCl – содержали 60 молекул воды. Для создания раствора соляной кислоты в ячейку моделирования вводили шесть молекул HCl.

Следует заметить, что диапазон значений λ, подпадающих под определение «высокое» или «низкое» содержание воды в системе, зависит от отношения размеров гидрофобных/гидрофильных сегментов в полиэлектролитной цепи. По этой причине при определенных условиях значение λ = 10 может быть классифицировано как состояние с высоким содержанием воды [176]. В случае систем, рассматриваемых в данной работе, оба значения λ соответствуют концентрированному раствору соляной кислоты (pH << 1).

Чтобы избежать попадания в локальный энергетический минимум в результате

формирования метастабильных структур, для каждой системы были приготовлены по три образца. Начальное состояние соответствовало случайному размещению молекул в ячейках моделирования. Результаты для всех наборов параметров были получены посредством усреднения трех независимых расчетов.

Поскольку даже при использовании суперкомпьютеров для моделирования методами ab initio относительно небольших молекулярных систем доступные интервалы времени ограничены значениями ~100 пс, чтобы построить начальные равновесные состояния систем (при нормальных условиях T = 298K, P = 1 атм) был использован метод классической молекулярной динамики: программный пакет LAMMPS в сочетании с валентно-силовым полем PCFF [62]. Размер ячейки моделирования удовлетворял условию воспроизводства экспериментальных плотностей. Были выбраны следующие параметры: шаг интегрирования уравнений движения – 1 фс, радиус обрезки для взаимодействия ван-дер-вальсового взаимодействия – 1.5 нм, диэлектрическая постоянная – 1. Уравновешивание образцов выполнялось в условии NPT ансамбля при T = 300 K и P = 1 атм. Для поддержания постоянного давления и температуры был использован баростат-термостат Нозе-Гувера [68] с константами релаксации соответственно 0.5 и 0.1 пс. Для получения полностью уравновешенной системы общее время моделирования составляло 3 – 4 нс.

Как известно, точность и адекватность моделирования с использованием МФЭП и градиентной аппроксимациии обменно-корреляционной энергии сильно зависят от выбора функционала энергии обменной корреляции. В настоящее время функционалы BLYP[248;249], PW91[250] и PBE[251] наиболее часто используются для изучения систем, содержащих молекулы воды [252–257]. В ряде публикаций [257–259] приводится детальный анализ результатов, полученных на основе высокоточных методов и с использованием перечисленных функционалов в случае кластеров чистой воды и льда. Следует отметить, что BLYP был специально разработан для моделирования жидкой воды. Поскольку квантово-механическое моделирование сложных водно-полимерных систем требует больших вычислительных затрат, в целях сокращения издержек требуется выбор только одного функционала. Для этого предварительно было выполнено сравнение статических структурных свойств чистой воды и раствора HCl с данными различных литературных источников для трех упомянутых выше функционалов.

Выбранные функционалы BLYP, PW91 и PBE использовались в комбинации с ультрамягкими псевдопотенциалами Вандербилта [260]. Волновые функции для электронных орбиталей были представлены в виде разложения по базису плоских волн с

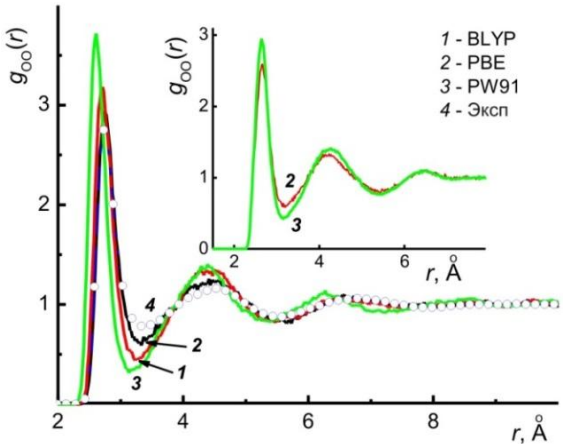
энергией обрезки 30 Ry. Выбранная энергия обрезки обеспечивает сходимость разложения. Ошибка вычисления энергии методом наискорейшего спуска была установлена в 10^{-6} Ha. Электронные состояния и координаты ионов определялись с помощью метода Кар-Паринелло [261]. Значение эффективной массы электрона было выбрано равным 400 au. При интегрировании уравнений движения использовался алгоритм Верле [66] с шагом интегрирования 5 ae (0.12 фс) в зацеплении с термостатом Нозе-Гувера. Частоты термостата для электронов и ионов были установлены равными 0.001 и 40 ТГц для поддержания кинетической энергии электронов близкой к нулю. Силы, действующие на ионы, вычислялись с использованием теоремы Гельмана-Феймана. При вычислении волновых функций предполагалось наличие периодических граничных условий. Для каждой системы проводилось начальное уравновешивание в течение 2 пс. Полное время моделирования составило 40 пс, при этом вычисление средних значений для структурных и других характеристик проводилось на конечном участке траекторий длительностью 20 пс.

3.4.2. Тестовые расчеты чистой воды и раствора HCl

Рис. 3.30 показывает чувствительность равновесных структурных характеристик воды к выбору функционала энергии обменной корреляции. Сравнение радиальной функции распределения (РФР) $g_{OO}(r)$ атомов кислорода с экспериментальными данными [262] показывает, что при использовании функционала BLYP достигается наилучшее согласие для положения первого пика при r = 2.80 Å [262;263]. Для функционалов PW91 и PBE положение первого пика сдвинуто на 0.09–0.19 Å к нулю, что находится в согласии с теоретическими результатами, полученными в работе [259].

Наиболее строгая проверка используемых функционалов была выполнена в работах [258;259] на основе теории возмущений с поправками второго порядка и метода связанных кластеров (MP2) [264;265], которые являются наиболее точными квантово-механическими методами. Сравнение энергий диссоциации для различных циклических изомеров воды вида $[H_2O]_n$ (с n = 2–5) показывает, что использование функционала BLYP дает заниженные значения для энергий связи системы, в то время как функционалы PBE и PW91 приводят к пересвязыванию [258]. Моделирование, выполненное в рамках аналогичных подходов для гексамеров воды, известных из литературы как «призма», «клетка», «книга» и «циклический», показывает, что в случае BLYP предсказанные структурные характеристики имеют большее отличие от результатов метода MP2, чем при использовании функционалов PW91 и PBE. Значение ошибки для энергии диссоциации гексамеров в случае PBE и PW91 составляет соответственно 12 и 28 мэВ/H_2O, в то время как использование BLYP увеличивает ошибку до 48 мэВ/H_2O [259]. Кроме того, в работе

[257] показано, что все используемые в тестировании функционалы дают адекватные результаты для строения льда Ih, II, VI и VII за исключением льда III. В последнем случае на основе PW91 и PBE получаются структурные характеристики, хорошо согласующиеся с данными по рассеянию нейтронов [266]. При этом структурные характеристики, предсказываемые BLYP, расходятся от экспериментальной картины.



1) BLYP, 2) PBE, 3) PW91, 4) Экспериментальный результат [262]. На врезке показана РФР атомов кислорода для раствора HCl. T = 300 K.

Рисунок 3.30 – Радиальная функция распределения атомов кислорода чистой воды, полученная с использованием МГК-функционалов

Для проведения тестового моделирования реакции передачи протона в водном растворе HCl были выбраны функционалы PW91 и PBE. Полученные результаты показывают, что функционал BLYP дает менее точные пространственные характеристики изомеров воды. Полученные МД траектории были использованы для анализа количества возникающих протонных комплексов воды, образующихся в результате сольватирования избыточных протонов. Для идентифицирования ионов гидроксония (H_3O^+), Цунделя ($H_5O_2^+$) и Эйгена ($H_9O_4^+$) был разработан специальный алгоритм геометрического анализа взаимного расположения избыточных протонов и атомов молекул воды. Алгоритм был построен на наборе правил и геометрических триггеров подобно тому, как это было сделано в работе [267]. Среднее число протонных комплексов оценивалось как отношение числа фреймов (где перечисленные комплексы были зафиксированы) к полному числу фреймов траектории. Числовые значения оптимизированных геометрических характеристик, описывающих особенности равновесного пространственного строения H_3O^+, $H_5O_2^+$ и $H_9O_4^+$, были взяты из работ [263;267;268]. Следует отметить, что выполненный анализ позволил зафиксировать возникновение и других метастабильных комплексов протона с молекулами воды $H^+(H_2O)_n$. Ионы гидроксония, Цунделя и Эйгена были выбраны как главная цель анализа, поскольку эти три комплекса обычно выявляются из спектроскопических данных [171].

Результаты расчетов с использованием функционалов PW91 и PBE для среднего

числа протонных комплексов воды на продуктивном участке траектории собраны в табл. 3.2. Числа протонных комплексов в пределах полученной ошибки практически совпадают. Визуализация процесса передачи протонов показывает, что гидроксоний и молекулы воды из первой координационной сферы постоянно обмениваются протоном и могут формировать катионы Цунделя и Эйгена как промежуточные метастабильные структуры на коротких интервалах времени (~5–7 фс). При этом достаточно часто реализуется ситуация, когда избыточный протон перепрыгивает между атомами кислорода двух соседних молекул воды подобно шарику настольного тенниса между двумя игроками. Наблюдаемая картина находится в согласии как с экспериментальными результатами, так и с теоретическими предсказаниями работ [269]. При этом катионы Эйгена могут быть охарактеризованы как метастабильные промежуточные структуры, возникающие в реакции передачи протона, представляющей из себя следующую цепочку превращений протонных комплексов: →Цундель→Эйген→Цундель→ . В соответствии с врезкой на рис. 3.30 среднее расстояние r_{OO} между атомами кислорода составляет 2.64 Å (PW91) и 2.66 Å (PBE), что меньше значения 2.8 Å в случае чистой воды. Это объясняется тем, что среднее расстояние r_{OO} в катионах Цунделя и Эйгена меньше, чем в димерах воды, связанных водородными связями [173]. Поскольку положения максимумов РФР в случае водного раствора для выбранных функционалов практически совпадают, можно сделать вывод, что они являются эквивалентными. Тем не менее для дальнейших расчетов водно-полимерной системы был выбран функционал PW91, поскольку согласно результатам работ [270;271] он позволяет делать более точные оценки энергетического барьера переноса протона.

3.4.3. Моделирование реакции передачи протонов

Начальные равновесные состояния моделей мембран на основе нафиона и СПЭЭК для моделирования в рамках ab-initio МД были получены с использованием классической молекулярной динамики (как было описано выше в п. 3.2.6). Наименьшая из полученных систем, нафион/вода при $\lambda = 5$ – состояла из 318 атомов. Наибольшая по размеру система – СПЭЭК/вода при $\lambda = 10$ – содержала 438 атомов. Мгновенные снимки конечных состояний фрагментов мембран, полученные в ходе моделирования ab-initio МД, представлены на рис. 3.31. В обеих системах отчетливо видно формирование ламеллярных структур в ходе фазового разделения. Факт фазового разделения подтверждается локализацией сульфогрупп в зоне интерфейса между гидрофобными фрагментами иономеров и молекулами воды.

Средняя толщина щелевидного канала при $\lambda = 5$ находится в диапазоне 1.6–4.5 Å

для СПЭЭК и 3.1–3.9 Å в случае нафиона. При λ = 10 ширина канала увеличивается до 2.9–7.0 Å и 6.1–6.8 Å соответственно. Сравнение диапазонов ширин каналов показывает, что по своему строению водные каналы системы СПЭЭК/вода даже для небольших объемов вещества являются менее гладкими и однородными в сравнении с каналами системы нафион/вода. Результаты МД моделирования мембран СПЭЭК и нафиона и результаты других работ [272] также показывают, что разброс поперечных сечений каналов в нафионе меньше, чем в СПЭЭК. На больших пространственных масштабах каналы в СПЭЭК являются более запутанными, с большим числом тупиковых ответвлений, в то время как в нафионе они более гладкие и широкие. При этом толщина канала в значительной степени определяется содержанием воды в системе. Так, при λ = 10 наибольший диаметр водного канала ~3 нм.

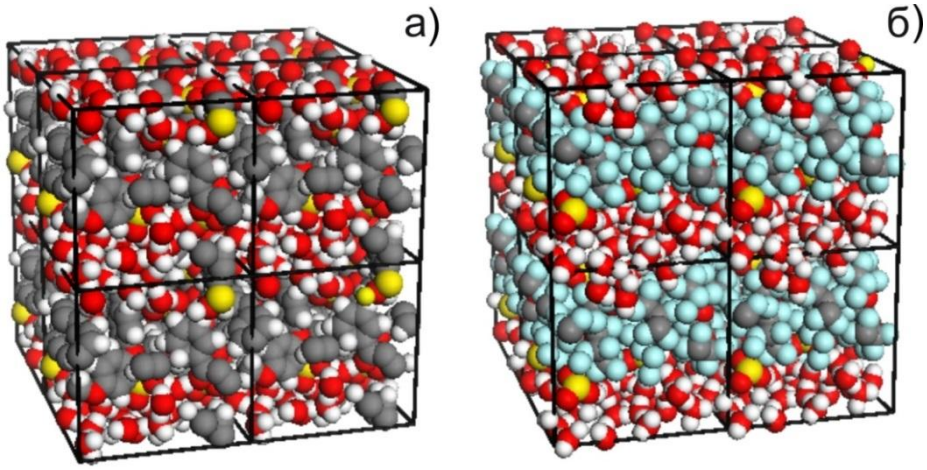


Рисунок 3.31 – Примеры моделей ионных каналов мембран СПЭЭК/вода (а) и нафион/вода (б), полученные методом атомистической МД после уравновешивания в течение 4 нс при λ = 10 (T = 300K). При построении была использована следующая цветовая раскраска атомов: O (красный цвет), H (белый), C (серый), S (желтый), F (голубой). Для наглядности каждая из ячеек моделирования была размножена два раза вдоль главных координатных осей

Статистический анализ траекторий, полученных в результате ab initio МД моделирования при λ = 5 и 10, позволяет установить механизм передачи протонов в водных каналах. Присутствие молекул воды вызывает быструю диссоциацию всех сульфогрупп в течение первых ~10 фс моделирования для обеих моделей мембран СПЭЭК и нафион. В результате этого формируются ионные пары вида $–SO_3^–·H_3O^+$. В дальнейшем эти ионные пары трансформируются в составной протонный комплекс $–SO_3^–·H_3O^+(H_2O)$. Затем формируется катион Цунделя в результате реакции передачи протона $H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_5O_2^+$ и катионы Эйгена (сольватированные комплексы гидроксония). На следующем шаге (когда λ = 5) передача протона может происходить по схеме Цундель → Цундель катион в

результате формирования топологических дефектов в катионе под влиянием его сольватной оболочки, что является характерным для мембран с низким содержанием воды [273;274]. Другой распространённый путь передачи протона связан с образованием катионов Эйгена. При этом Цундель катионы выступают как промежуточное состояние в цепочке превращений Эйген → Цундель → Эйген катион. В рассматриваемом случае средняя толщина водного канала и размер катиона Эйгена являются величинами одного порядка даже при λ = 10. Более того, расстояние между соседними сульфогруппами варьируется от 5.2 до 7.1 Å. Совокупность этих факторов оказывает существенное влияние на то, какие виды протонных комплексов наиболее часто возникают в ходе компьютерного эксперимента. В водном растворе поваренной соли формирование относительно небольшого числа катионов Эйгена объясняется высокой концентрацией ионов хлора. Как следствие, ионы Cl^- связывают достаточно большой процент молекул воды, что сильно ограничивает возможность формирования протонных комплексов из нескольких молекул воды.

Таблица 3.2. Среднечисленное количество протонных комплексов воды

Ион	H_2O+HCl (60 H_2O)		Нафион (PW91)		СПЭЭК (PW91)	
	PBE	PW91	λ = 5	λ = 10	λ = 5	λ = 10
H_3O^+	3.491±0.625	3.485±0.609	2.400±0.553	3.127±0.662	2.046±0.518	3.994±0.634
$H_5O_2^+$	2.41±0.622	2.419±0.605	2.340±0.521	2.813±0.635	1.643±0.519	2.503±0.506
$H_9O_4^+$	0.001±0.031	0.002±0.042	0.069±0.258	0.117±0.334	0.069±0.057	0.010±0.099

Сравнение среднего числа протонных комплексов воды (см. табл. 3.2), формирующихся в обеих системах при разном содержании воды, показывает, что при λ = 5 мембрана на основе нафиона обладает более высокой кислотностью в сравнении со СПЭЭК, в то время как при λ = 10 кислотность мембран совпадает. При обоих значениях λ число катионов гидроксония и Цунделя в нафионе одинаково, в то время как в СПЭЭК количество H_3O^+ больше, чем $H_5O_2^+$. Это можно объяснить тем, что в СПЭЭК часть гидроксония формирует достаточно устойчивые ионные пары с сульфогруппами. Более того, протоны могут постоянно перескакивать (на манер мячика «пинг-понга») между атомами кислорода молекул воды и $-SO_3^-$ подобно быстрым прыжкам между атомами кислорода на двух соседних молекулах воды [275]. Это позволяет заключить, что лучшие транспортные свойства нафиона в сравнении со СПЭЭК при низком содержании воды вызваны большим числом мобильных протонных комплексов воды.

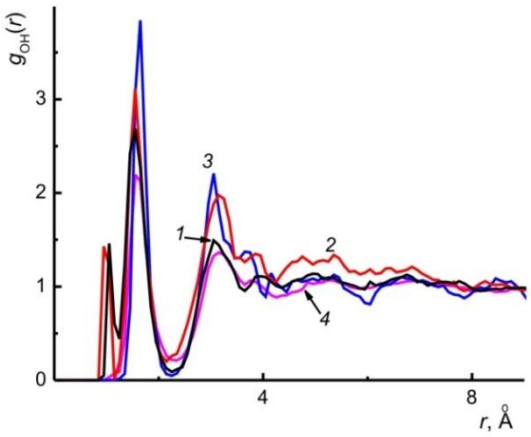


Рисунок 3.32 – РФР для атомов кислорода в составе сульфогрупп и произвольных атомов водорода (кроме атомов в составе полимерных цепей) для: 1) СПЭЭК (λ = 5); 2) нафиона (λ = 5); 3) СПЭЭК (λ = 10); 4) нафиона (λ = 10)

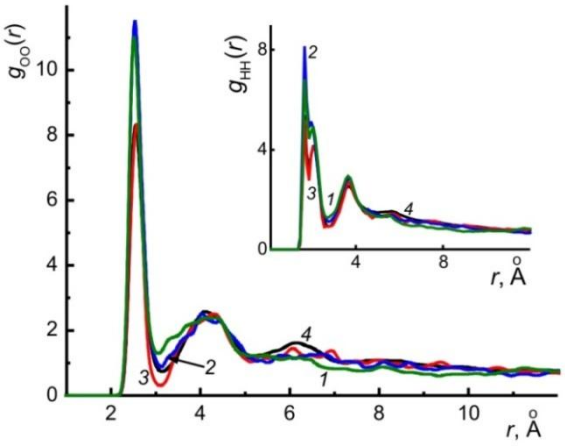


Рисунок 3.33 – РФР для атомов кислорода воды и в составе протонных комплексов воды для: 1) СПЭЭК (λ = 5); 2) нафиона (λ = 5); 3) СПЭЭК (λ = 10); 4) нафиона (λ = 10). На врезке показана РДФ для атомов водорода в составе воды и избыточных протонов

Рис. 3.32 показывает функцию радиального распределения $g_{OH}(r)$ для атомов кислорода сульфогрупп, избыточных протонов и протонов воды. Первый максимум при r = 1.01 Å для λ = 5 в обоих мембранах показывает длину OH связи в недиссоциированных -SO_3H группах. Отличие длин связи на 0.02 Å является следствием различного влияния молекул воды в двух мембранах. При λ = 10 все протоны диссоциируют, поэтому этот максимум и в СПЭЭК и в нафионе отсутствует. Если проинтегрировать площадь под первым пиком в РФР при λ = 5, получим среднее число недиссоциированных -SO_3H групп. В случае нафиона имеем 1 группу, в случае СПЭЭК ~1.3. Сравнение времени оседлой жизни протона около сульфогруппы показывает, что в условиях низкого увлажнения мембран сульфогруппы в нафионе отдают свои протоны легче, чем в СПЭЭК. Этот результат находится в согласии с экспериментальными данными работ [194;276] и результатами *ab initio* моделирования [275], указывающими на более высокую протонную проводимость нафиона в сравнении со СПЭЭК в условиях низкого содержания воды.

Максимумы, расположенные при $r \approx 1.6$ и 3.1 Å на рис. 3.32, отражают значения характерных расстояний между атомами кислорода сульфогрупп и протонами в составе молекул воды, в том числе и в составе протонных комплексов из первой гидратной оболочки. Максимум при r = 1.6 Å показывает расстояния до протонов, которые непосредственно координируются атомами кислорода сульфогрупп за счет формирования водородных связей. Следующий пик при r = 3.1 Å отражает расстояние до второго протона в составе молекул воды, взаимодействующих с $–SO_3^–$ группами. Широкий провал в РФР с минимумом при r = 2.6 Å соответствует положению атомов кислорода молекул воды. Эти

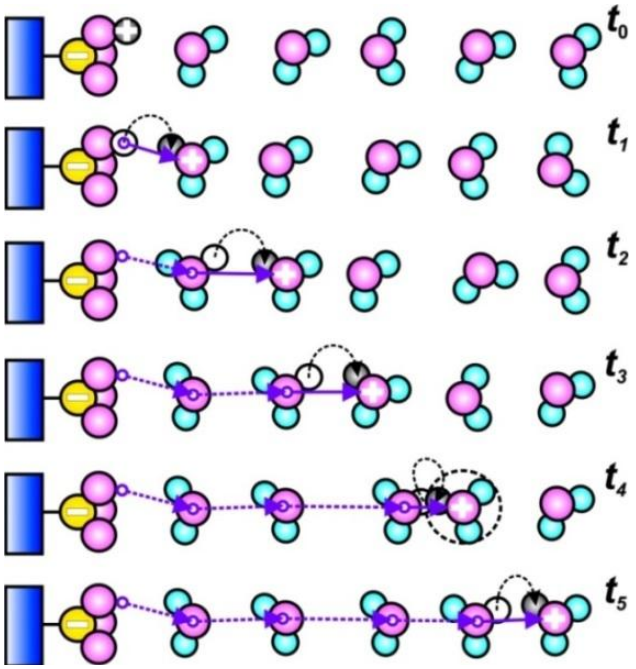
результаты хорошо согласуются с аналогичными характеристиками, полученными для сульфированных перфторполимеров [195;197;277].

Число молекул воды и ионов гидроксония (рассчитанное путем интегрирования РФР на рис. 3.32), образующих первую гидратную оболочку сульфогрупп в СПЭЭК и нафионе, практически одинаково при λ = 5 и больше для СПЭЭК при λ = 10. В последнем случае это объясняется большей аффинностью молекул воды и протонных комплексов к сульфогруппам и подтверждает тот факт, что сульфогруппы в СПЭЭК могут играть роль протонных ловушек, как уже было продемонстрировано выше посредством прямого статистического анализа траекторий систем. При этом чем больше среднее расстояние между сульфогруппами и протонами, тем выше их подвижность [278]. Следовательно, отношение числа H_3O^+ к числу $H_5O_2^+$ катионов близко к единице благодаря постоянному формированию и диссоциированию катионов Цунделя. Данное соотношение выполняется и в случае нафиона (см. табл. 3.2), что отражает лучшую подвижность протонов в сравнении со СПЭЭК. Следует отметить, что в водном растворе HCl отношение числа катионов гидроксония к числу катионов Цунделя составляет 1.5 благодаря захвату и удержанию гидроксония в первой гидратной оболочке ионов хлора.

На рис. 3.33 показана РФР $g_{OO}(r)$ для атомов кислорода в составе воды и протонных комплексов воды. Профиль отличается от характерного профиля РФР воды. Первый пик расположен при r = 2.51 (λ = 5) и 2.55 Å (λ = 10), вторые пики для разных λ совпадают и расположены при 4.13 Å. Они соотносятся с пиками при r = 2.8 Å и 4.5 Å для чистой воды (см. рис. 3.30). Наблюдаемые характерные расстояния близки по значению аналогичным дистанциям в протонных комплексах $H^+(H_2O)_n$ с n = 2–4 [173;263;267]. Радиальные функции распределения показывают, что в окружении иона гидроксония находятся от двух до трех молекул воды, или две молекулы воды разделяют один избыточный протон. Амплитуда первого пика возрастает с уменьшением содержания воды благодаря увеличению относительной доли протонных комплексов, что определяется как отношение числа протонных комплексов к общему числу молекул воды. Этот результат был проверен путем построения $g_{HH}(r)$ для протонов, принадлежащих молекулам воды и протонным комплексам воды. Избыточные протоны и атомы водорода в составе двух молекул воды, образующих $H_5O_2^+$ катионы, приводят к появлению второго пика при $r \approx 1.9$ Å и третьего пика при $r \approx 3.9$ Å (см. $g_{HH}(r)$ на врезке рис. 3.33). Эти РФР, как и $g_{OO}(r)$ при λ = 5, показывают, что относительная доля протонных комплексов возрастает с уменьшением числа молекул воды. Можно сделать вывод, что транспортные свойства мембран не должны ухудшаться при снижении содержания воды в мембране до малых значений.

3.4.4. Изучение динамики переноса заряда

Как уже обсуждалось в подп. 3.1.2.2, согласно эстафетному механизму Гротгуса существуют два чередующихся мотива движения: обычная «медленная» диффузия протона в составе иона гидроксония (который играет роль транспортного контейнера) и быстрые перескоки протона на большие расстояния по сетке водородных связей между молекулами воды. Это означает, что в динамике транспорта заряда должны присутствовать два характерных времени и соответствующие им два характерных пространственных масштаба, относящиеся к тому или иному мотиву движения. Для проверки этой гипотезы была рассчитана автокорреляционная часть $G_s(\boldsymbol{r},t)$ пространственно-временной корреляционной функции Ван-Хова $G(\boldsymbol{r},t)$, которая на практике получается из Фурье-образа дифференциального сечения рассеяния медленных нейтронов. Функция $G_s(\boldsymbol{r},t)$ дает вероятность обнаружения частицы в момент времени t в точке пространства $\boldsymbol{r}$ при условии, что при $t = 0$ она была в начале координат.



Черным цветом окрашен протон, захватываемый молекулами воды; пустые круги соответствуют положению протона до протонного обмена. Пунктирные изогнутые линии иллюстрируют протонный обмен, прямые – перенос заряда в системе. Пунктирная окружность, показанная в момент времени t_4, иллюстрирует акт выделения иона гидроксония в катионе Цунделя.

Рисунок 3.34 – Иллюстрация к расчету функций Gs($\boldsymbol{r},t$) для переносимого заряда в системе

В ходе обработки полученных траекторий отслеживалось перемещение зарядов, а не атомов, как это делают обычно при вычислении $G_s(\boldsymbol{r},t)$. Опишем использованную идею. В случае недиссоциированных молекул HCl и сульфогрупп положение заряда соответствует координатам протона. При диссоциации, сопровождающейся захватом протона молекулами воды, положение заряда соотносится с координатами атома кислорода в молекуле гидроксония. Если в ходе переноса заряда образуются сложные протонные комплексы, такие, как $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ и т.д., избыточный протон приписывается ближайшему

атому кислорода. Общая схема описанного процесса представлена на рис. 3.34, где наглядно показано наличие в системе двух характерных пространственных масштабов на малых временах – локальный перенос протона в ходе протонного обмена между соседними молекулами воды (ближние переходы) и перенос заряда (дальние переходы). Выделение образующихся молекул и ионов проводится на основе процедуры анализа межатомных расстояний, упомянутой в п. 3.4.2.

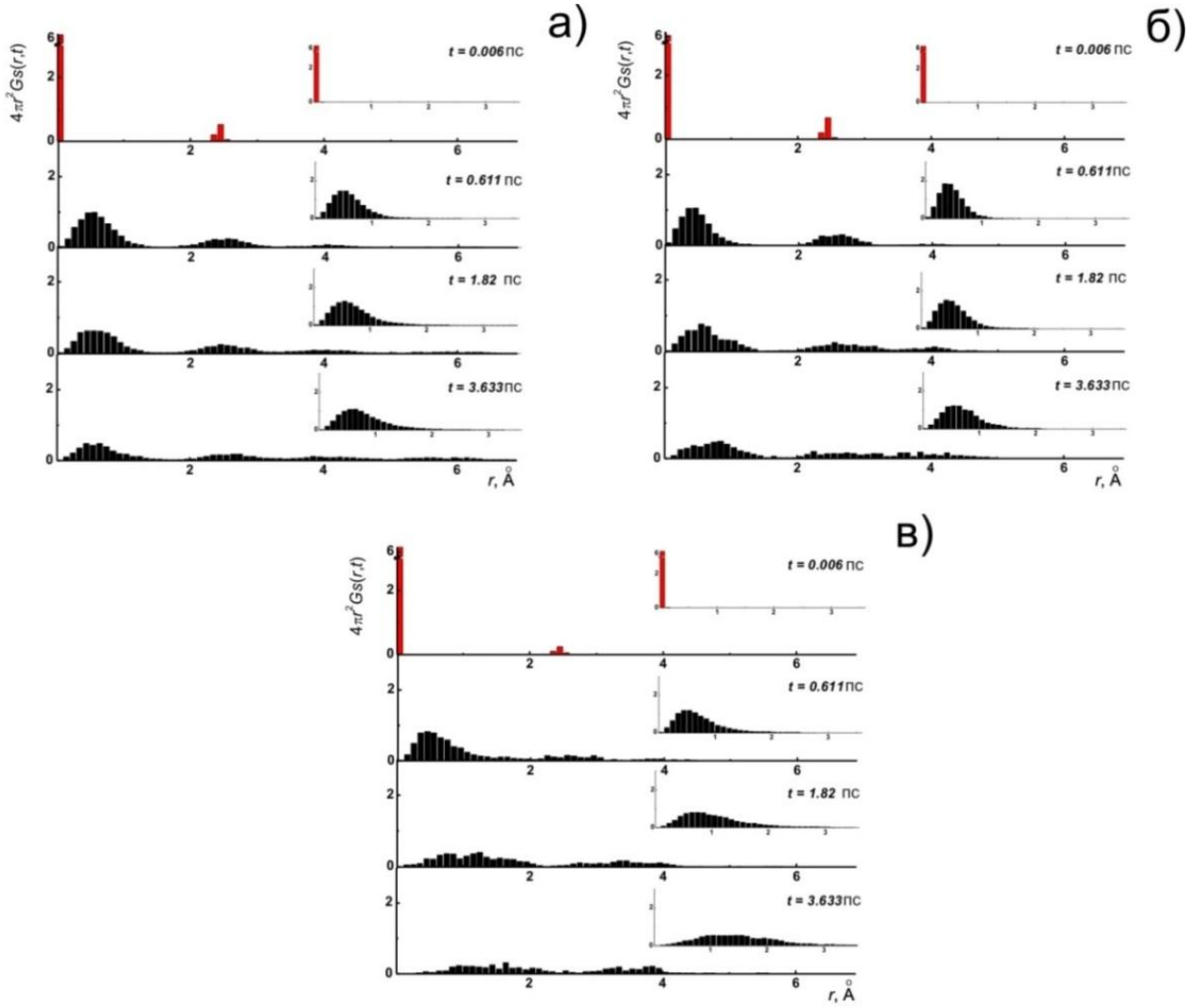


Рисунок 3.35 – Пространственно-временные функции Ван-Хова $G_s(\boldsymbol{r},t)$ для положений переносимых зарядов для систем: а) H_2O+HCl; б) СПЭЭК; в) нафион (λ = 10). На врезках показаны аналогичные функции для атомов кислорода воды

Результаты расчета функций $G_s(r,t)$ показаны на рис. 3.35 для трех различных моментов времени растворов HCl, СПЭЭК и нафиона. Достаточно большая протяженность траекторий моделирования и набранная статистика позволяют наблюдать бимодальность в $G_s(\boldsymbol{r},t)$ в случае всех моделируемых систем. На очень малых временах (в фемтосекундном диапазоне) протон перемещается на небольшие расстояния в составе гидроксония, так что на $G_s(\boldsymbol{r},t)$ обнаруживается только один максимум. При увеличении времени наблюдения (в

пикосекундном диапазоне) этот максимум постепенно смещается в сторону больших расстояний, а затем расщепляется на два максимума (рис. 3.35), второй из которых свидетельствует о перескоках протона по сетке водородных связей. Таким образом, в ходе выполненного моделирования впервые удалось получить прямое подтверждение того, что транспорт заряда в ионообменной мембране осуществляется по механизму Гротгуса.

§3.5 Промежуточные выводы

В рамках трех взаимодополняющих методов ab initio КМ молекулярной динамики, атомистической молекулярной динамики, мезоскопической динамики (ММД) и диссипативной динамики частиц (ДДЧ) выполнено сравнительное многомасштабное моделирование структурных и транспортных свойств мембран на основе сульфированного поли(эфир-эфир кетонов) и нафиона. Полученные результаты показывают, что в результате микрофазного разделения гидрофобных и гидрофильных звеньев иономера в системе СПЭЭК/вода при определенных параметрах (DS > 60, $\varphi_C > 0.1$, композиционный состав $[A_3B_2]_8$) формируются морфологии типа трехмерных губчатых сеток, заполненных водой узких каналов. Гидрофобные звенья формируют каркас мембраны, гидрофильные звенья формирует переходные зоны между гидрофобными и водными доменами. Показано, что для формирования оптимальной сети водных каналов в СПЭЭК необходимо использовать иономеры с высокой степенью сульфирования DS ~ 50 – 70%. В случае композиционного состава цепи $[A_3B_2]_8$ (DS = 60%) в модельном образце мембраны формируется система связанных каналов при относительно малом содержании воды, когда на одну сульфогруппу приходятся примерно две молекулы воды. Малая величина порога перколяции обусловлена формированием континуального пространственного распределения полярных доменов, которые образуют доминантную фазу. Поэтому при поглощении воды мембраной такие области быстро превращаются в ионообменные каналы. Также было показано, что небольшие отклонения в чередовании звеньев от исходной структуры $[A_3B_2]_8$ не оказывают существенного влияния на структуру ионообменной мембраны. Поведение диаметра поперечного сечения водных каналов от количества воды в мембране позволяет определить, когда мембрана будет работать стабильно и когда она теряет свои транспортные свойства. В рамках ДДЧ было показано, что посредством подбора соотношений длин гидрофильного и гидрофобного блоков в цепи иономера существует принципиальная возможность создать ПИМ с проникающей системой водных каналов во всем объеме образца мембраны.

С помощью атомистического моделирования на основе метода молекулярной динамики было показано, что топология водных каналов, формирующихся в модели

мембраны СПЭЭК, подобна той, что была получена при использовании мезоскопического моделирования. Совпадение морфологий мембран позволяет рассматривать все результаты мезоскопического моделирования как адекватные. Показано, что метод молекулярной динамики может использоваться для параметризации межмолекулярного взаимодействия методов ММД и ДДЧ. Кроме этого техника атомистического моделирования была использована для создания начальных конфигураций моделей водных каналов для ab initio моделирования.

На основе метода ab initio МД моделирования было выполнено сравнение статических свойств распределения избыточных протонов в моделях мембран на основе СПЭЭК и нафион при двух уровнях содержания воды. При $\lambda = 5$ сульфогруппы в нафионе отдают свои протоны легче, чем в СПЭЭК, в то время как при $\lambda = 10$ все сульфогруппы являются диссоциированными. Среднее число протонных комплексов воды в обеих мембранах является практически одинаковым, однако сульфогруппы в СПЭЭК могут являться ловушками протонов в результате связывания ионов гидроксония. На этом основании можно сделать вывод, что лучшие транспортные свойства нафиона в сравнении со СПЭЭК при $\lambda = 10$ реализуются за счет большего числа мобильных протонных комплексов. Таким образом, выполненные исследования дают молекулярный уровень объяснения более высокой проводимости нафиона в сравнении со СПЭЭК в условиях низкого содержания воды. Также необходимо отметить, что выявленное наличие двух временных масштабов в пространственно-временных корреляционных функциях для зарядов позволило впервые на основе компьютерного моделирования подтвердить, что транспорт заряда в ионообменной мембране осуществляется по механизму Гротгуса.

В случае ионообменных мембран выполнен обратный переход от мезоскопического уровня рассмотрения к квантово-механическому. Мезоскопический уровень показал особенности распределения полярных и неполярных звеньев мембран при различном содержании воды. Атомистический уровень был использован для проверки адекватности результатов полученных на мезоскопическом уровне и подтвердил наблюдаемую в ММД картину фазового разделения в мембранах. При этом атомистическое моделирование может использоваться в качестве вспомогательного метода для параметризации мезоскопических моделей. Заметим, что параметризация использованных мезоскопических методов может осуществляться и с помощью полуэмпирических методов, таких как метод групповых инкрементов Аскадского, а также других подобных методов. Полученная на мезоскопическом уровне информация о строении водных каналов была использована для построения малых фрагментов мембран (из ~1000 атомов) с помощью атомистической МД

для моделирования транспортных свойств мембран на КМ уровне. Заметим, что в свою очередь КМ-моделирование может использоваться для параметризации ВСП для атомистических методов. Однако в случае СПЭЭК и нафиона в этом не было необходимости, т.к. использованное ВСП PCFF содержит все необходимые параметры. Общая схема моделирования и сопряжение уровней показаны на рис. 3.36.

Все полученные в данной главе результаты имеют универсальный характер для ионообменных мембран на основе линейных мультиблок АВ-сополимеров.

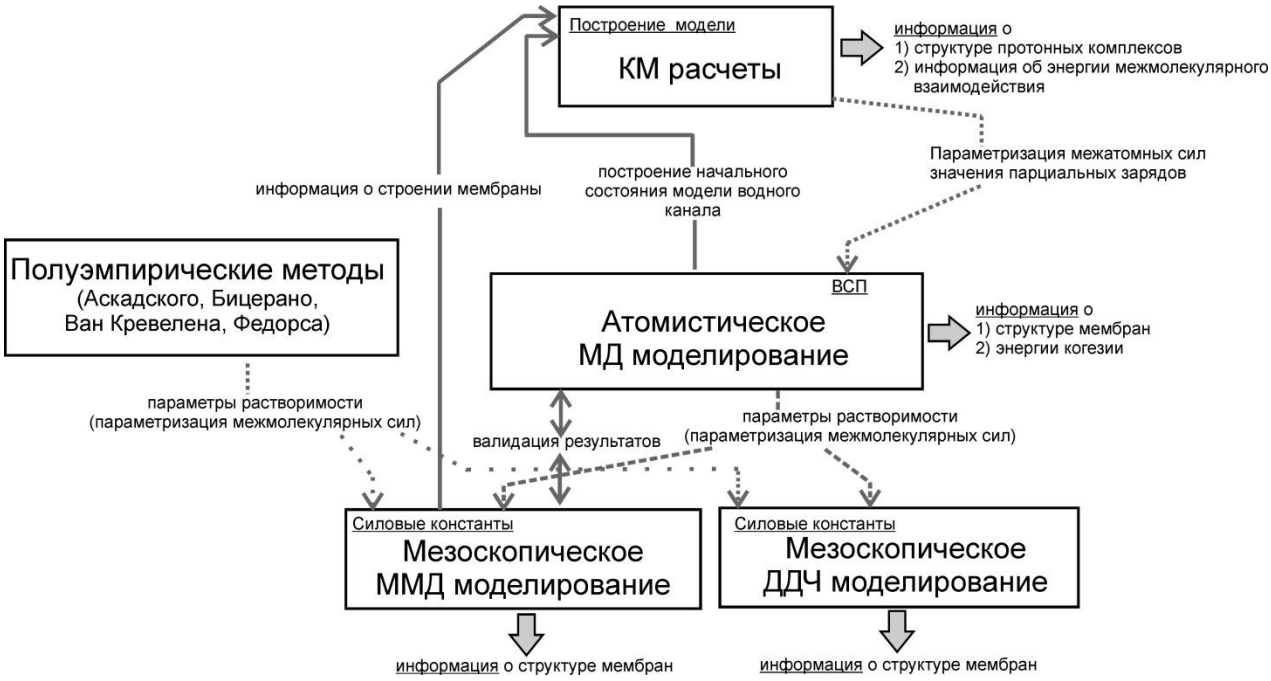


Рисунок 3.36 – Общая схема моделирования ионообменных мембран и сопряжение уровней многомасштабной модели

ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Материалы данной главы опубликованы в следующих работах: 5в; 12в; 16в; 23в; 26в; 11с; 15с; 16с; 21с; 27с; 34с; 2т; 6т; 7т; 11т; 14т–16т; 20т; 22т; 26т; 28т; 31т; 39т (см. список основных работ по теме диссертации).

§4.1. Конструкционные материалы и способы их моделирования

4.1.1. Общие проблемы моделирования полимерных матриц и наноструктурированных материалов

Новые конструкционные материалы на основе полимеров являтся востребованными для развития энергосберегающих технологий, машиностроения, авиационно-космической промышленности, электроники и др. В настоящее время к наиболее перспективному классу полимерных материалов относят нанокомпозиты [279–283], которые представляют собой разновидность дисперсных систем. Основной вклад в их прочность и термостойкость вносит каркас из наночастиц, а полимерная матрица отвечает за сохранение формы изделия и придает ему пластичность [284;285]. Среди полимерных композитов отдельно стоит выделить материалы, созданные природой в ходе эволюции живых организмов. Примером могут служить зубная эмаль, кости и раковины моллюсков, которые содержат 60%–97% неорганических веществ (гидроксиапатита, карбонатапатита, хлорапатита, фторапатита и др.), свободную воду и лишь 1.2–18% органических веществ (биологических полимеров). Неорганическая составляющая находится в форме наночастиц игловидной или пластинчатой формы, равномерно распределенной в полимерной матрице в виде упорядоченной 3D структуры. Полимерная матрица, заполняющая пространство между наночастицами, подобна ультратонкой пленке между двумя твердыми поверхностями, которая создает каркас, связывающий наполнитель в единую структуру, и обеспечивает распределение нагрузки между наночастицами. Уникальные свойства таких композитов возникают благодаря высокой степени упорядоченности неорганических включений. Однако «конструирование», выполненное природой, заняло много миллионов лет. Использование различных теоретических подходов и компьютерного моделирования в сочетании с экспериментальными работами дает возможность пройти этот путь за короткие сроки при разумных финансовых затратах на проведение исследований.

К настоящему времени существуют развитые методы для расчета структуры как полимерных матриц [150;286–289], так и неорганических материалов по отдельности

[290–292]. Предсказание свойств сетчатых полимерных матриц – достаточно сложная задача в силу больших трудностей, связанных с построением моделей таких систем, поскольку не существует универсальных способов их построения. Также достаточно трудно определить, какими свойствами будут обладать полимерная пленка на поверхности заданного материала или полимерная матрица с внедренными наночастицами. Отдельной проблемой является учет влияния переходного слоя (интерфейса), который формируется на границе раздела двух фаз. Решение этих и многих других проблем связано с развитием новых подходов к компьютерному моделированию композитов. Оставаясь, по сути, теоретическим подходом, современное компьютерное моделирование способно воспроизводить многие явления, наблюдаемые экспериментально, и дает точную информацию о структуре и динамических свойствах композиционных материалов на микроскопическом, мезоскопическом и макроскопическом уровнях.

Методы моделирования, используемые для изучения свойств нанокомпозитов, можно условно разделить на три группы: I) молекулярный уровень рассмотрения, основанный на использовании атомистической молекулярной динамики; II) континуальные подходы, к которым относятся микромеханика и метод конечных элементов; III) гибридные схемы, которые объединяют различные методы рассмотрения материалов на малых и больших временных и пространственных масштабах [293;294]. Преимущество молекулярного уровня рассмотрения состоит в том, что он исходит из химического строения исходных компонентов. К его недостаткам следует отнести невозможность рассмотрения больших объемов вещества на достаточно длительных интервалах времени. В свою очередь, континуальные модели позволяют работать с макроскопическими объемами вещества, но при этом не учитывают специфику межатомных взаимодействий. Гибридные методы позволяют преодолеть недостатки описанных подходов, однако к настоящему времени не сложилось ни одной общепризнанной расчетной схемы на их основе. Среди существующих работ по использованию гибридных методов можно отметить публикации Одегарта и др. по расчету механических свойств нанокомпозитов [7].

В рамках выполненной диссертационной работы были рассмотрены две проблемы – создание сшитых полимерных матриц и разработка упрощенных моделей наполненных матриц для изучения структурных и температурных свойств конструкционных материалов.

4.1.2. Моделирование сшитых полимерных матриц

При описании общей концепции моделирования полимерных сеток необходимо отметить, что большинство из выполненных к настоящему времени работ основаны на использовании атомистических моделей. Многие из разработанных подходов используют

моделирование реакции полимеризации мономеров эпоксидных смол и отвердителя на основе многошаговых и одношаговых моделей. Преимущество многошаговых методов состоит в том, что они позволяют предотвратить или значительно уменьшить неизбежно возникающие внутренние деформации полимерных сеток. Однако в сравнении с одношаговыми методами они требуют больших вычислительных ресурсов. Это объясняется низкой скоростью протекания реакций перекрестного сшивания, которые становятся диффузионно-зависимыми особенно при высоких плотностях сшивок. При этом для любого из существующих методов остро стоит проблема: как с помощью выбора способа моделирования реакции полимеризации и механизма достижения заданной плотности сшивок уменьшить внутренние напряжения формирующейся сетки во время и после завершения реакции сшивания. Исключениями являются алгоритмы, реализующие: 1) формирование дендримеров и случайных структур, являющихся возможными аппроксимациями полимерных сток; 2) использование плотно упакованных групп небольших сшитых фрагментов; 3) плавление линейных цепей с последующим перекрестным сшиванием.

Кратко рассмотрим основные работы, выполненные по моделированию полимерных сеток и композитов на их основе в хронологической последовательности. Традиционные алгоритмы формирования аморфного полимера, которые выращивают полимерные цепи пошагово «связь за связью» [295], обычно не используются для создания полимерных сеток. Это объясняется тем, что для выращивания типичных громоздких мономерных звеньев со сложной внутренней топологий необходимо привлекать большие вычислительные ресурсы. Крупнозернистые модели полимерных сеток с последующим обратным отображением (reverse-mapping) крупнозернистых мономеров на атомистические структуры [296] пригодны для построения достаточно больших атомистических систем из 100,000–10,000,000 атомов.

Подходы, основанные на использовании связки крупнозернистая модель/обратное обображение на атомистическое представление, носят общий характер. Они могут быть достаточно просто включены во все алгоритмы, которые были описаны выше. В работе Яровского и Эванса [297] было выполнено одношаговое построение небольших по размеру (10–15 мономеров) матриц эпоксидных смол. Выбор атомов, между которыми устанавливаются перекрестные связи, называемых реакционными атомами (РА), выполнялся на основе оценки их пространственной близости и их реакционной очередности. Атомы считаются способными к участию в химической реакции, когда они находятся на расстоянии радиуса отсечки реакции – $R_г$. Реакционная очередность

определяется из анализа стерической доступности, когда между выбранной парой сайтов нет никаких молекулярных структур. Все пары РА в пределах R_r < 6Å соединялись ковалентными связями в зависимости от близости и реакционной массы. Использование данного метода не позволяет достичь высокой степени конверсии в модели полимерной матрицы как в экспериментальном синтезе.

В работе Гейне [298] был представлен алгоритм, позволяющий устанавливать перекрестные связи между всеми реакционными парами атомов. На каждом шаге алгоритма производится выбор пары атомов *i* и *j*, которые удовлетворяют критериям заданного межатомного расстояния, то есть $|\mathbf{r}_{ij}| < R_r$. При этом радиус отсечки постепенно увеличивается с каждой последующей итерацией.

В публикации группы Даринского [299] был рассмотрен способ построения полимерных сеток на решетках. Преимущество решеточных моделей – относительная простота при низких вычислительных затратах на полное построение системы. Их существенным недостатком является то, что такие модели не всегда можно адекватно сопоставить большинству реальных полимерных сеток. Последнее является очень важным с точки зрения правильного предсказания физических свойств материалов, особенно при изучении влияния химического строения на свойства полимерной матрицы.

Ву и Шу [300] применили простой многоступенчатый алгоритм, позволяющий за один шаг формировать одну перекрестную связь, которая выбирается по наименьшему межатомному расстоянию. Этот подход является вычислительно затратным – особенно для больших моделей полимерных матриц. Внутреннее напряжение полимерной сетки контролировалось на основе вычисления потенциальной энергии и тензора внутренних напряжений, связанных с вириалом сил.

В публикации Роттаха [301] обсуждается двухэтапный алгоритм полимеризации ненапряженной и одноосно напряженной матрицы с последующим разрывом различных перекрестных связей. Это позволяет оценивать отклик матрицы на приложенную деформацию. Свойства построенной системы сравнивались со свойствами аналогичной системы, полученной на основе обобщенной независимой модели полимерной сетки. Авторами было выполнено построение двух больших полимерных матриц из ~250,000 мономеров. На начальном этапе готовился расплав из линейных цепей. На втором этапе между цепями устанавливались перекрестные связи с низкой плотностью < 5%, что выше гель-точки. Для построения первой системы были использованы короткие цепи из 500 мономеров с последующим пошаговым перекрестным сшиванием – многошаговый алгоритм. В случае второй системы, для построения которой были использованы более

длинные цепи из 3500 мономеров, формирование сшитой матрицы выполнялось за один шаг – одношаговый алгоритм. Выбор пар реакционных атомов для перекрестного связывания проводился из условия $|\mathbf{r}_{ij}| < R_r$.

В работе Такка и Форда [302] рассматривается построение конкретной полимерной сетки из 10 блоков, предварительно сшитых 20 мономеров, которые были плотно упакованы для моделирования большей по размеру полимерной сетки. В данном случае построение системы было выполнено в ручном режиме.

В публикации Варшней [303] выполнено сравнительное изучение двух многошаговых схем, описанных выше. Были задействованы алгоритмы из работы Ву [300], когда только одна перекрестная связь может быть сформирована за один шаг, и алгоритм из работы Гейне [298], в котором на каждом шаге формируются перекрестные связи между всеми реакционными парами атомов на расстоянии радиуса отсечки. Формирование перекрестных связей осуществлялось посредством плавного включения гармонического потенциала для ковалентных связей в течение 5 шагов. Значение силовых констант связей увеличивалось линейно. Это позволяет плавно уменьшать длины связи до их равновесного значения. Уравновешивание системы и формирование перекрестных связей повторяли до тех пор, пока не была достигнута заданная плотность сшивок. В работе было показано, что второй алгоритм является на 30% эффективнее, что особенно важно в случае больших систем. Например, для систем, содержащих ~200 мономеров, требуется меньше 75 итераций для достижения степени конверсии ~95%, в то время как в случае первого алгоритма требуются ~250 итераций. Внутренние механические напряжения полимерных матриц количественно характеризовались с помощью вычисления потенциальной энергии системы. Было показано, что второй алгоритм позволяет формировать полимерные сетки с наименьшей энергией.

Лин и Харе [304] применили имитацию отжига на основе метода обращенных траекторий в рамках метода Монте-Карло [305] для формирования оптимальной последовательности перекрестных связей. При этом использовалось короткое МД-уравновешивание системы для оптимизации межмономерных расстояний. Авторы рассмотрели две молекулярные системы: эпоксидную смолу и эпоксидно-POSS-нанокомпозит. Размеры моделируемых систем варьировались в пределах от ~150 до 300 мономеров. После приготовления начального состояния системы из случайно распределенных мономеров выполнялся отжиг образца в условиях NVT ансамбля (с использованием МД) при температуре 600К. Процесс полимеризации реакционной смеси заключался в последовательном выявлении пар реакционных атомов, пригодных для

перекрестного связывания. Для этого выполнялась проверка $|\mathbf{r}_{ij}| < R_r$ на максимальную длину сшивок. Все пары реакционных атомов с $|\mathbf{r}_{ij}| < 4$ Å соединялись ковалентными связями. По мере необходимости все стадии полимеризации повторялись для достижения заданной степени конверсии. После завершения процедуры формирования матрицы сгенерированные системы уравновешивались посредством минимизации полной энергии методом сопряженных градиентов и посредством МД моделирования при 600 К с последующим поэтапным охлаждением до комнатной температуры со скоростью 15 К/2 нс. Оптимальная длина перекрестных связей достигалась на основе алгоритма для решения задачи «коммивояжера». Суть этой задачи состоит в попытке отыскать кратчайший путь через список городов (атомов) с помощью обращения случайно выбранных сегментов пути. Применительно к полимерной сетке данная задача сводится к поиску оптимальной последовательности перекрестных связей с использованием стандартной схемы Метрополиса. При этом вероятность формирования некоторой последовательности связей между мономерами подчиняется Больцмановскому весовому фактору. Общая длина «пути», соединяющего выбранную цепочку мономеров, служит аналогом энергии, а масштаб длины эквивалентен температуре системы. Работа этого алгоритма, по сути, сводится к минимизации суммарной длины перекрестных связей между двумя случайно выбранными мономерами. Минимизация осуществляется переключением межмономерных сшивок, образующих «путь». Решение принять или отвергнуть сформировавшийся путь и определяется Больцмановским фактором. Данная процедура является аналогом отжига системы.

4.1.3. Эквивалентность ультратонких полимерных пленок на твердых поверхностях и наполненных полимерных матриц

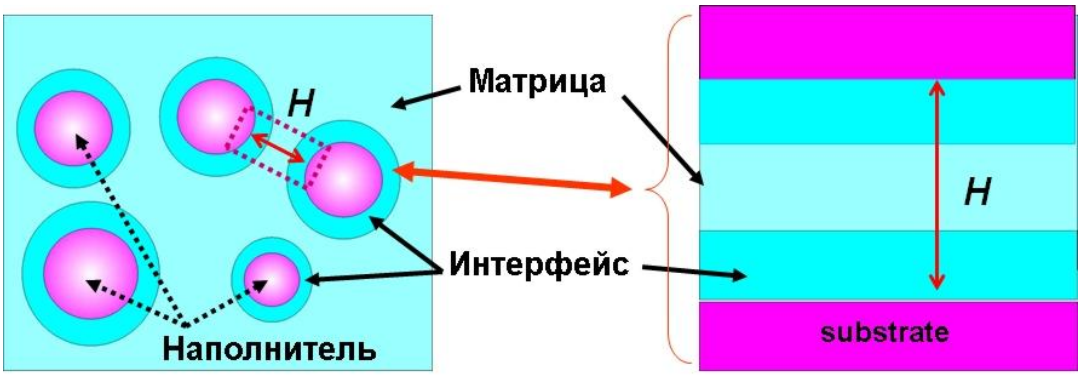
Одним из наиболее слабо изученных вопросов в физике наносистем является влияние наночастиц на макроскопические свойства полимерных нанокомпозитов. Теоретические исследования в этой области сталкиваются с большими проблемами при построении моделей гибридных материалов, поскольку для подсистемы наночастиц трудно одновременно учесть такие важные факторы, как их форма, свойства поверхности и распределение в объеме. Многочисленные исследования, выполненные в последние годы, позволяют рассматривать проблему изучения тонких полимерных пленок в прямой взаимосвязи с исследованием нанокомпозитных материалов, в которых полимерная матрица заполняет пространство между наночастицами. Достаточно давно сложилось понимание того, что уникальные свойства полимерных нанокомпозитов связаны со свойствами интерфейса – границы раздела двух основных фаз материала

полимер/наполнитель. Свойства границы раздела фаз оказывают сильное влияние не только в случае нанокомпозитов. Межфазное взаимодействие полимер/подложка также оказывает сильное влияние и на формирование физических свойств ультратонких полимерных пленок клеев, красок, лаков, смазок и др.

При определенных условиях в нанокомпозитах и в тонких полимерных пленках полимерная матрица может не образовывать континуальной фазы в силу того, что в данных материалах существуют размерные ограничения на область локализации матрицы, которые по порядку величины сопоставимы с размером макромолекул. Экспериментальные исследования показывают, что поверхностное натяжение, стабильность и другие свойства полимеров, образующих тонкие пленки на твердых поверхностях, сильно отличаются от континуальной фазы [306;307]. Наиболее ярко размерные эффекты проявляются в изменении температуры стеклования (T_g) в зависимости от толщины слоя полимера [308–310]. Интересно, что согласно работе Форреста и др. [309] изменение температуры стеклования для пленки, нанесенной на поверхность, и пленки, заключенной между двумя подложками, имело лишь небольшое отличие. В работе Кедди и др. [311] были выполнены первые исследования влияния двух различных подложек (золото, оксид кремния) на температуру стеклования тонких пленок полиметилметакрилата. Было обнаружено, что T_g для полиметилметакрилата уменьшается на золотой подложке и увеличивается на подложке из оксида кремния. Авторы объяснили это явление изменением подвижности молекул полимера вблизи границы раздела фаз за счет влияния поверхностных сил. В работе [312] изучено влияние энергии межфазного взаимодействия и толщины полимерной пленки на температурные свойства полимера. Были использованы два полимера для формирования тонких пленок на поверхности слоя из октадецилтрихлорсилана, который, в свою очередь, был обработан различными дозами рентгеновского излучения с целью изменения свойств его поверхности. Полученные результаты однозначно показывают корреляцию физических свойств полимеров, образующих тонкие пленки, как с толщиной пленки, так и со свойствами поверхности подложки.

Сравнительно недавно были получены прямые доказательства подобия свойств ультратонких пленок на твердых поверхностях и полимерных матриц с наполнителем в виде наночастиц. Вначале с помощью компьютерного моделирования в работе Старра и др. [313] было предсказано, что система, состоящая из полимерной матрицы с регулярно распределенными в ней наночастицами, должна иметь такие же физические свойства, как и тонкая полимерная пленка на поверхности твердой подложки. Подразумевается, что подложка и наночастицы сформированы из одного и того же материала, а толщина

полимерной пленки равна среднему расстоянию между наночастицами. Позднее полученные выводы были подтверждены экспериментально в работе Бансала и др. [314] посредством детального сравнения свойств нанокомпозита полистерин/SiO_2 и тонкого слоя полистерина, нанесенного на плоскую SiO_x подложку.



$$H = V_{матрица} / S_{подложка}$$

Рисунок 4.1 – Иллюстрация подобия двух видов наноструктурированных материалов: наполненных полимерных матриц и ультратонких полимерных пленок

Выявленная аналогия между двумя типами материалов объясняется тем, что их физические свойства в значительной степени определяются свойствами интерфейса полимер/неорганическая подсистема [285], поскольку значительная часть полимерной матрицы находится в зоне действия поверхностных сил подложки (тонкие пленки) или наночастиц (гибридные материалы). Можно сделать вывод, что основными параметрами, определяющими внутреннюю структуру гибридных материалов, являются: 1) весовая доля неорганического наполнителя (*wt*) и 2) энергия межфазного взаимодействия (рис. 4.1). Первый параметр связан в зависимости от системы либо с толщиной *H* полимерной матрицы, либо со значением среднего расстояния между наночастицами. Второй параметр характеризует химический состав твердой поверхности.

Наличие двух главных параметров, определяющих поведение гибридных систем, позволяет существенно упростить задачу по разработке теоретических моделей композитных материалов. Другие факторы, такие, как форма наночастиц, неоднородность поверхности и особенности распределения в объеме, могут вводиться в модель либо как малое возмущение, либо как предельный случай.

4.1.4. Моделирование наполненных матриц с модифицированным наполнителем

Перспективным методом, позволяющим управлять свойствами полимерных нанокомпозитов, является модификация наночастиц (НЧ) поверхностно привитыми полимерами [315–319]. Потребность в изменении свойств наполнителя обусловлена тем,

что физические смеси полимеров и наночастиц не всегда образуют нанокомпозиты [315]. В несмешивающихся гетерогенных системах, как и в случае полимерных смесей, особенности межмолекулярного взаимодействия (полимер-полимер, полимер-НЧ, НЧ-НЧ) могут вызывать фазовое разделение, что неизбежно приводит к ухудшению свойств композита в целом. Это происходит при сильном взаимодействии между НЧ, например глины [284;315;317]. В такой ситуации степень дисперсности органической и неорганической фаз на нанометровом масштабе можно контролировать изменением свойств интерфейса полимерная матрица/НЧ, подбором типа НЧ и модификации их поверхности [284], что позволяет получать новые материалы с уникальными свойствами, не характерными для полимеров, наполненных частицами микронного размера [315–318].

В случае нековалентного взаимодействия между наночастицами и полимером-матрицей определяющую роль в формировании физических свойств системы играют строение и свойства переходного слоя (интерфейса) матрицы вблизи твердой поверхности. В ходе экспериментальных [315;317;318;320–322] и теоретических исследований [323–329] было достоверно установлено, что благодаря сильному взаимодействию двух фаз (полимер/подложка и полимер/наночастица) в переходной области наблюдается изменение плотности полимера, подвижности молекул матрицы и их конформаций. Поскольку поверхностные силы являются короткодействующими, возмущение, вносимое поверхностью НЧ в распределение плотности полимера, быстро затухает. Закономерности влияния свойств интерфейса на физические свойства нанокомпозита, установленные в случае немодифицированных НЧ, не применимы к нанокомпозитам с модифицированными НЧ. При использовании поверхностного модификатора в зависимости от его поверхностной плотности и молекулярной массы, а также от совместимости с матрицей толщина переходного слоя может быть на несколько порядков больше, чем в случае немодифицированных НЧ.

К настоящему времени выполнено достаточно большое количество работ по изучению свойств привитых полимеров в случае НЧ, диспергированных в жидкой фазе [319;330–334]. Равновесная толщина полимерного слоя H на поверхности определяется балансом между энергией вытяжки полимерных цепей, объемного взаимодействия и отталкивания, обусловленного исключенным объемом мономеров. В случае НЧ конечной кривизны для малых n (n – степень полимеризации привитых цепей) и высокой плотности прививки σ выполняется зависимость $H \propto n^{4/5}$, а для достаточно длинных цепей и невысоких σ выполняется зависимость $H \propto n^{3/5}$. В случае плоской поверхности и больших σ зависимость становится линейной $H \propto n$.

Изучение взаимодействия между химически идентичными привитыми и свободными цепями показывает, что степень полимеризации привитого полимера и полимерной матрицы, радиус наночастиц и плотность привитых цепей σ позволяют контролировать фазовое поведение и, следовательно, свойства нанокомпозита [335–343]. Несмотря на то что в упомянутых работах получена взаимосвязь между свойствами интерфейса полимер/модифицированная наночастица и радиусом НЧ, полная картина влияния различных параметров на свойства композита по-прежнему отсутствует.

Работы, посвященные изучению свойств интерфейса между матрицами и НЧ модифицированными полимерами, не идентичными матрице, практически отсутствуют. Фазовое поведение таких композитов определяется конкурирующими энтропийными и энтальпийными взаимодействиями, влияющими на смешиваемость различных полимеров [344]. Как уже отмечалось, с теоретической точки зрения главной трудностью в построении моделей материалов, содержащих разнородные компоненты, является наличие большого числа свободных параметров, связанных с необходимостью учета многих разнородных факторов для НЧ, полимерной матрицы и молекул модификатора. Один из возможных путей облегчения теоретического рассмотрения нанокомпозитов – упрощение моделей посредством выделения главных параметров, управляющих свойствами материала. Кроме того, задачу изучения полимерных нанокомпозитов с модифицированными наночастицами можно свести к задаче изучения ультратонких пленок на твердых модифицированных подложках.

§4.2. Моделирование полимерных сеток

Для апробации нового метода построения моделей полимерных матриц в качестве примера сетчатого полимера была выбрана эпоксидная смола. Эпоксидные смолы являются наиболее трудным случаем для реализации атомистического моделирования материалов на их основе. К эпоксидным смолам относят молекулы, которые содержат эпоксидные группы. В ходе реакции с молекулами отвердителей (относящихся к группам: аминов/полиаминов, амидов/полиамидов, типа кислот и оснований льюиса и др.) они способны формировать высокосшитые полимерные матрицы.

В повседневном применении эпоксидные смолы доступны в широком разнообразии как в виде жидкостей с низкой вязкостью, так и твердых тел с высокой температурой плавления. Они используются для производства клеев, лаков, электроизоляционных покрытий, текстолита, стекло- и углепластиков, пластоцементов и др., поэтому их свойства являются хорошо изученными [345–349]. Материалы на их основе обладают стойкостью по отношению к галогенам, воздействию некоторых кислот и щелочей, имеют хорошие

механические, барьерные и температурные характеристики, обладают высокой адгезией к различным поверхностям и высокой прочностью на разрыв. По этой причине они используются для производства высококачественных печатных плат и других деталей электронных приборов и устройств. Также высокая температура стеклования (190–260°C) важна в авиа- и космических применениях.

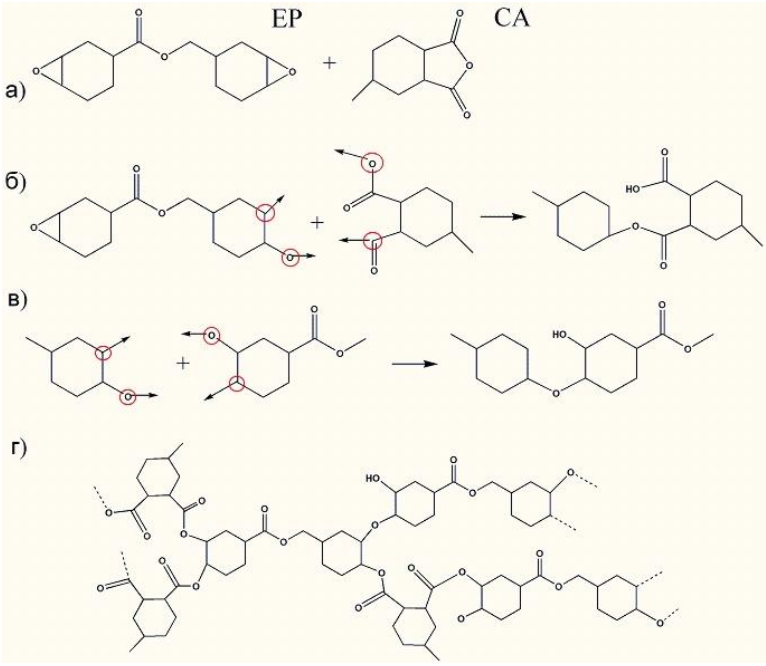
Выше уже отмечалось, что проблему построения моделей материалов невозможно решить в рамках только одного метода, т.к. необходимо одновременно контролировать построение пространственной структуры и избегать формирования механических напряжений. Чтобы правильно воспроизвести физику макромолекулярных систем, необходимо задействовать полный спектр их характерных пространственных и временных масштабов на основе концепции многомасштабного моделирования [2;3;4;5;6]. Это подразумевает построение топологии молекулярной структуры и выполнение первичной минимизации энергии системы в рамках упрощенной крупнозернистой модели с последующим восстановлением атомистической структуры.

4.2.1. Некоторые физические свойства реперной системы на основе циклоалифатической эпоксидной смолы

Для моделирования и экспериментальной характеризации был выбран полимер, получаемый на основе полимеризации мономеров циклоалифатической эпоксидной смолы (ЦАЭС) 3,4-эпоксициклогексилметил- 3,4- эпоксициклогексан- карбоксилата (EP) производства компании Union-carbide и отвердителя- 4- ангидрид метилгексагидрофталевой кислоты (CA) производства компании Alusuisse. При синтезе экспериментальных полимерных образцов все материалы были использованы без дополнительных модификаций. Структурные формулы мономеров EP, CA и реакция формирования полимерной матрицы, содержащей N_{EP} мономеров эпоксидной смолы и N_{CA} мономеров отвердителя, протекают по схеме, показанной на рис. 4.2. Отметим, что все измерения физических свойств выбранного материала были получены соавторами совместной работы [348] в MCL (Material and Chemical Laboratory of Industrial Tchnology Research Institute) в рамках совместного проекта МГУ-ITRI посвященного разработке новых полимерных материалов.

Для приготовления образцов материала был использован катализатор бензилдиметиламин. Массовая доля катализатора составляла 1:100 от общей массы полимерного образца. После смешения всех компонент полученной смесью были медленно заполнены литьевые формы, которые затем помещались в вакуумную камеру для удаления газов. Полимеризация образцов проводилась в течение одного часа при температуре 170°C,

после чего они охлаждались до комнатной температуры. Оптимальное соотношение масс EP и CA было выбрано для достижения максимальной температуры стеклования T_g, когда плотность сшивок в матрице достигала максимального значения. После серии экспериментов стехиометрическое соотношение EP:CA было выбрано равным 10:19. Отклонение от выбранной пропорции более чем на ±2% приводит к сильному изменению физических свойств полимерной матрицы.



а) структурные формулы мономеров эпоксидной смолы 3,4- эпоксициклогексилметил-3,4- эпоксициклогексан-карбоксилата (EP), отвердителя 4- ангидрид метилгексагидрофталевой кислоты (CA); б) реакция сополимеризации; в) реакция гомополимеризации эпоксидной смолы; г) фрагмент пространственной сетки. Реакционные атомы помечены окружностями

Рисунок 4.2 – Схема формирования сетчатой структуры изучаемой эпоксидной смолы

Следует отметить, что в ходе химической реакции некоторое количество эпоксидных мономеров участвуют в реакции гомополимеризации, которая конкурирует с реакцией сополимеризации. Оптимальное молярное соотношение мономеров эпоксидной смолы и отвердителя отражает этот факт и дает оценку отношения числа образования связей EP-EP к EP-CA как ~1:10. Температура стеклования и коэффициент температурного расширения полученных образцов были измерены с помощью термомеханического анализатора Q400 (производства TA Instrument Inc., USA). Образцы тестировались в диапазоне температур от 300 до 523K, скорость изменения температуры составляла 5°C/мин. Плотность исходной смеси была измерена пикнометром, а полученных образцов – методом флотации. Были получены следующие значения: плотность системы до реакции сшивания составляла ρ = 0.977 г/см^3 , плотность полимера с наибольшей температурой стеклования T_g = 440.5±2.5 K составляет ρ = 1.175±0.005 г/см^3, а коэффициент объемного теплового расширения β = 0.000195±0.000015 K^{-1}. Плотности и коэффициент теплового расширения были измерены при комнатной температуре.

4.2.2. Построение полимерной матрицы

Общая стратегия проведения расчетов и построения атомистической модели произвольной полимерной матрицы сводится к следующей последовательности шагов:

1) поиск оптимальной геометрии мономеров вовлеченных, в реакцию полимеризации, и расчет парциальных зарядов на атомах;

2) построение модели системы:

i) отображение атомистической модели мономеров на крупнозернистое представление;

ii) моделирование реакции полимеризации в крупнозернистом представлении;

iii) восстановление атомистической структуры материала (обратное отображение);

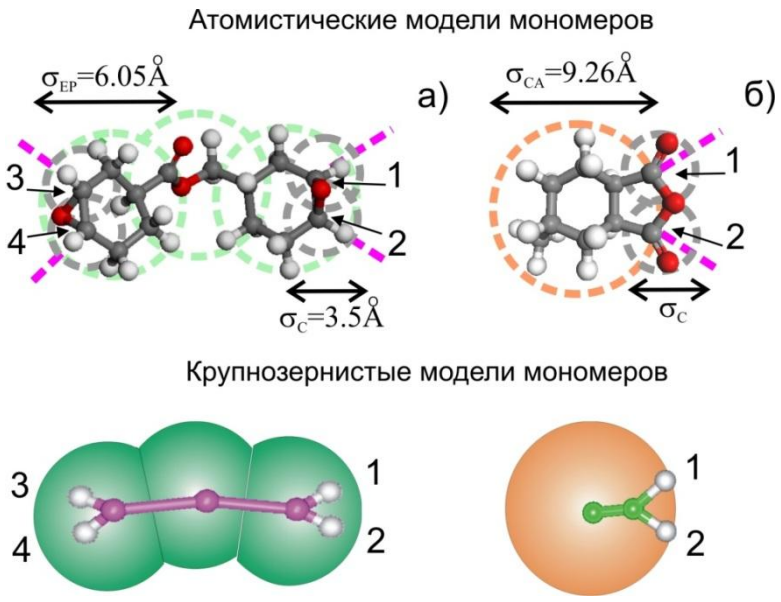
3) релаксация модели материала;

4) расчет искомых характеристик на основе атомистического моделирования.

Следует ожидать, что рассчитанные физические свойства могут быть чувствительны к выбору валентно-силового поля и парциальных зарядов на атомах. Поэтому очень важно произвести сбалансированный выбор модели ВСП и выполнить ее проверку на тестовых системах, свойства которых хорошо известны.

4.2.2.1. Модели мономеров

В качестве первого шага при разработке модели полимерной матрицы необходимо выполнить построение атомистических моделей мономеров, участвующих в химической реакции полимеризации. Расчет оптимальной геометрии и парциальных зарядов мономеров эпоксидной смолы и отвердителя был выполнен на основе *ab initio* КМ расчетов в приближении UHF/6-31G** и UMP2/6-31G** с использованием пакета HyperChem. Оптимизация геометрии проводилась методом сопряженных градиентов Полака-Рибири. Если геометрические характеристики, полученные в рамках двух приближений, совпадают, для дальнейших расчетов использовались парциальные заряды, рассчитанные в приближении UMP2/6-31G**, которое является более точным. Полученная оптимальная пространственная структура мономеров показана на рис. 4.3.



Оптимальная пространственная структура мономеров а) эпоксидной смолы и б) отвердителя. Пунктирные окружности показывают выбранные размеры силовых центров, использованных для крупнозернистого представления структуры мономеров. Пунктирные линии показывают возможные связи, формирующиеся в ходе реакции полимеризации. Цифрами показаны номера реакционных атомов, участвующих в реакции полимеризации. В атомистической структуре атомы водорода показаны белым цветом, углерода – серым, кислорода – красным.

Рисунок 4.3 – Отображение атомистической структуры в крупнозернистое представление

4.2.2.2. Реализация алгоритма построения полимерной матрицы

В рассматриваемом случае реакция полимеризации между эпоксидной смолой и отвердителем протекает посредством гомополимеризации между мономерами EP и сополимеризации между мономерами EP и CA (см. рис. 4.2). Несмотря на то что химические реакции можно моделировать напрямую, как отмечалось выше, например, методом реакционной молекулярной динамики (реализованной в пакете LAMMPS), для получения больших матриц данный способ неприемлем. Вследствие медленной диффузии мономеров в атомистической модели для получения сильносшитой матрицы требуется выполнять моделирование на очень больших интервалах времени, поскольку кинетика реакций определяется следующим соотношением между характерными временами в системе, а именно $\max\{\tau_D, \tau_{relax}\} \ll \tau_R$, где τ_D, τ_{relax}, τ_R – характерные времена диффузии, релаксации и скорости реакции.

Для преодоления ограничений, накладываемых атомистической МД, реакции полимеризации удобно моделировать на основе крупнозернистых моделей, в которых за счет уменьшения степеней свободы посредством удаления детальной информации о химическом строении можно добиться большей подвижности мономеров. При этом крупнозернистая модель должна сохранять информацию о пространственном строении мономеров для моделирования хода химической реакции и последующего восстановления

структуры молекулярной системы.

Перейдем к описанию разработанного алгоритма.

Шаг 1: Построение крупнозернистых моделей мономеров. Отображение атомистической структуры мономеров на крупнозернистое представление показано на рис. 4.3. Мономеры EP и CA были построены соответственно из семи и трех силовых центров. Мономер EP состоит из трех сферических частиц диаметра σ_{EP} = 6.05 Å. Диаметр СЦ соответствует размеру бензольного кольца вместе с эпокси-группами. Их центры расположены вдоль молекулы EP таким образом, чтобы мономер полностью был вписан внутрь крупнозернистой модели. Таким образом, выбранное крупнозернистое представление сохраняет информацию об исключенном объеме исходной молекулы, что важно для восстановления исходной атомистической структуры (рис. 4.4). Дополнительно крупнозернистая модель EP содержит четыре СЦ диаметра σ_C (с номерами 1–4, см. рис. 4.3), расположенных в центрах атомов углерода, участвующих в образовании межмолекулярных сшивок. В ходе моделирования реакции полимеризации возникающие в системе перекрестные межмономерные связи устанавливаются между реакционными атомами. Диаметр реакционных атомов, равный 3.5 Å, подобран таким образом, чтобы σ_C сответствовал длине C-O-C связи, полученной из КМ расчетов димеров EP и сшитых мономеров EP и CA (рис. 4.2). При последующем восстановлении атомистической модели это позволяет сократить время релаксации модели материала и минимизирует внутренние напряжения в системе.

Аналогичный способ огрубления был использован при построении крупнозернистой модели для мономеров отвердителя. Силовой центр диаметра σ_{CA} = 9.26 Å был использован для аппроксимации исключенного объема шести и пятичленных циклов. Дополнительно крупнозернистая модель CA содержит два СЦ, соответствующих реакционным атомам (с номерами 1–2, см. рис. 4.3). Значения σ_{EP}, σ_C и σ_C оценивались на основе информации, полученной из КМ расчетов оптимальной геометрии соответствующих мономеров.

Для описания межмолекулярных сшивок, образовавшихся в ходе реакции полимеризации, была использована квадратная матрица связей $\|\Delta_{\alpha\beta}\|$ (α, β = 1 ... m, где m – полное число реакционных атомов в системе). Если элемент матрицы $\Delta_{\alpha\beta} = 1$, значит, что между СЦ с номерами α и β установлена ковалентная связь. Если $\Delta_{\alpha\beta} = 0$, то связь отсутствует. Таким образом, элементы матрицы $\Delta_{\alpha\beta}$ содержат информацию о логическом строении полимерной матрицы, схематически представленной на рис. 4.4.

При старте процедуры построения полимерной матрицы заданное количество мономеров N_{EP} (эпоксидной смолы) и N_{CA} (отвердителя) случайным образом размещалось

внутри кубической ячейки моделирования. Положение мономеров контролировалось заданием координат центров масс и ориентации. Ориентация контролировалась заданием положения двух случайно выбранных силовых центров мономера относительно центра масс. Размер ячейки моделирования контролировался выбором начальной плотности системы. Например, в случае $N_{EP} = 64$ и $N_{CA} = 128$ использование начальной плотности 0.977 г/см^3 дает для ребра ячейки значение, равное 50 Å. Начальные значения всех элементов матрицы связей полагаются равными нулю. Общее число элементов m равно $4\,N_{EP} + 2\,N_{CA}$.

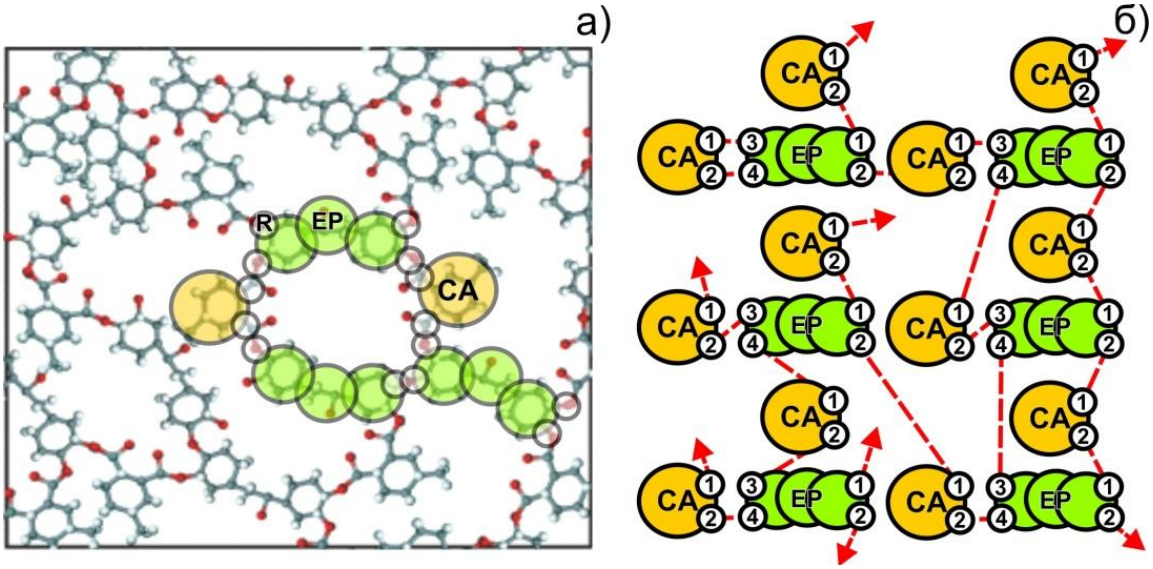


Рисунок 4.4 – а) Отображение атомистической структуры полимерной матрицы на крупнозернистое представление с использованием СЦ трех типов: EP (эпоксидной смолы), CA (отвердителя) и R (реакционных атомов). Атомы водорода показаны белым цветом, углерода – серым, кислорода – красным. б) Логическая схема представления полимерной матрицы и связей между реакционными атомами

При моделировании реакции полимеризации не учитывались молекулы катализатора. Дополнительно предполагалось, что внутренняя структура мономеров (взаимное расположение СЦ) не меняется, а сами мономеры могут участвовать в двух видах движения – поступательном и вращательном. Размер моделируемой системы определялся из следующих условий: i) отношение числа мономеров N_{EP}:N_{CA} = 1:2 выбрано на основе экспериментального стехиометрического соотношения, ii) начальная плотность системы выбрана равной экспериментальной плотности для смеси эпоксидной смолы и отвердителя и iii) потенциалы взаимодействия между СЦ крупнозернистых частиц были выбраны таким образом, чтобы позволить мономерам перемещаться друг относительно друга в ячейке моделирования.

Шаг 2: Моделирование реакции полимеризации и релаксация крупнозернистой модели. На этом шаге начальное состояние, подготовленное на предыдущем этапе,

используется для построения модели полимерной матрицы с помощью моделирования реакции полимеризации. Перед началом реакции система из крупнозернистых мономеров уравновешивалась, пока ее полная энергия не принимала равновесное значение.

Перемещение мономеров осуществлялось с помощью метода Монте-Карло [69]. Подразумевается, что СЦ крупнозернистых мономеров, принадлежащих разным мономерам, взаимодействуют посредством отталкивающего потенциала исключенного объема $V_{ev}(r_{ij})$:

$$V_{ev}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\dfrac{\sigma_i+\sigma_j}{2r_{ij}}\right)^{12} - \left(\dfrac{\sigma_i+\sigma_j}{2r_{ij}}\right)^{6} + \dfrac{1}{4}\right] & \forall \quad r_{ij} \le \dfrac{\sigma_i+\sigma_j}{2}, \\ 0 & \forall \quad r_{ij} > \dfrac{\sigma_i+\sigma_j}{2}, \end{cases} \tag{4.1}$$

где r_{ij} – относительное расстояние между мономерами с номерами i и j (i, j = 1,2,...,$7N_{\text{EP}}+3N_{\text{CA}}$), ε_{ij} – энергетический параметр. Второй вклад в энергию системы дает энергия деформации валентной связи, устанавливаемой между реакционными атомами. Соответствующие потенциалы имеют вид

$$V_{link}^{(\alpha\beta)} = \frac{1}{2}\kappa_{\alpha\beta}\left(|\mathbf{r}_{\alpha\beta}| - \frac{\sigma_\alpha+\sigma_\beta}{2}\right)^2, \tag{4.2}$$

где $\kappa_{\alpha\beta}$ – энергетический параметр, $|\mathbf{r}_{\alpha\beta}| = |\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|$ – относительное расстояние между реакционными атомами с номерами α и β (α, β = 1,2..m). Полная энергия системы равна сумме двух вкладов (4.1) и (4.2):

$$E_{CGS} = \sum_{i>j=1}^{7N_{EP}+3N_{CA}} V_{ev}(r_{ij}) + \sum_{\substack{\alpha,\beta=1 \\ \alpha\neq\beta}}^{m} \Delta_{\alpha\beta} V_{link}^{(\alpha\beta)} . \tag{4.3}$$

Для энергетических констант в выражениях (4.1) и (4.2) были использованы следующие значения: $\varepsilon_{ij} = 1\ k_{\text{B}}T$ и $\kappa_{\alpha\beta} = 2\times10^3\ k_{\text{B}}T\text{Å}^{-2}$. Данный выбор обеспечивает достаточно сильное взаимодействие между мономерами (связанными химической связью) и позволяет им достаточно свободно перемещаться в ячейке моделирования.

Крупнозернистые модели мономеров участвуют в двух равновероятных движениях – поступательном и вращательном. Максимальное смещение мономеров было выбрано из условия, что 50% от всех смещений принимаются. При этом переход системы из старой конфигурации **O** в некоторую новую **N** принимался, если $\Delta E_{CGS} < 0$, ΔE_{CGS} – разность полных энергий (4.3) двух состояний системы ($k_{\text{B}}T$ = 1). В противном случае новое

состояние принималось, если выполнялось условие $\mathcal{P} < \exp(-\Delta E_{CGS} / k_B T)$, где $\mathcal{P}$ – случайное число $\mathcal{P} \in [0,1]$. В зависимости от плотности системы и числа силовых центров процедура начальной релаксации до «включения» химической реакции занимает ~10^5–10^6 МК шагов.

После завершения процедуры начальной релаксации включался алгоритм формирования межмономерных связей. Суть алгоритма состоит в следующем. Каждые N_r = 100 шагов расчетной схемы составлялся список реакционных сайтов, находящихся на расстоянии радиуса отсечки $R_r \leq 5$ Å (значения радиуса отсечки варьировались от 4 до 9 Å). Для каждой пары реакционных атомов в зависимости от их принадлежности к мономерам EP или CA генерировались межмономерные связи. Вероятность реакции сополимеризации EP-CA была выбрана равной 0.01, вероятность гомополимеризации – 0.001. Установленные вероятности позволяют добиться примерного процентного соотношения 90 и 10% для связей вида EP-CA и EP-EP, что соответствует полученным экспериментальным результатам и хорошо известным литературным данным [350]. Информация об установленных связях заносилась в $\|\Delta_{\alpha\beta}\|$ присваиванием единичных значений соответствующим элементам матрицы.

В процессе моделирования реакции полимеризации в матрице могут возникать нереалистично длинные сшивки, длина которых превышает R_{link} = 2.4 Å. Данное значение было получено из КМ расчетов с помощью анализа оптимальной геометрии пар сшитых мономеров EP-CA и EP-EP. В результате, в матрице могут аккумулироваться значительные внутренние напряжения. Для предотвращения этого был предусмотрен механизм разрыва «плохих» связей. С этой целью через каждые $2N_r$ шагов расчетной схемы составлялся список всех связей, длина которых превышает величину 1.5 R_{link}. Разрыв связи принимался, если выполнялось условие $\Delta E_{CGS} < 0$. Для удаленных связей соответствующие значения в матрице связей $\Delta_{\alpha`\beta`}$ занулялись.

Общее число связей в системе контролировалось параметрами N_{link} (определяющими степень конверсии полимерной матрицы C) и максимальным числом шагов N_{max} работы МК схемы. Если N_{link} значение было достигнуто, реакция полимеризации приостанавливалась и моделирование системы продолжалось в течениие N_{relax} шагов для уравновешивания структуры матрицы. В ходе процесса релаксации проводился поиск и устранение связей с $|r_{ij}| > R_{link}$. В случае разрыва связей реакция полимеризации возобновлялась. В зависимости от N_{link} и числа мономеров в системе длительность работы процедуры полимеризации составляла 10^6–10^7 МК шагов.

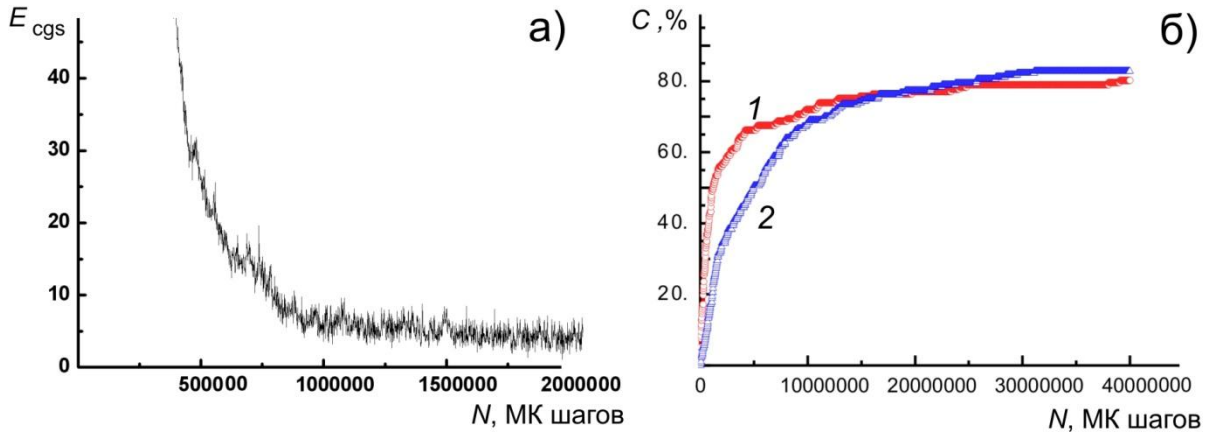


Рисунок 4.5 – а) Полная энергия системы в ходе моделирования реакции полимеризации для $N_{EP} = 30$, $N_{link} = 150$; б) степень конверсии системы при *1* – $N_{EP} = 30$, *2* – $N_{EP} = 64$

Пример поведения энергии системы и степени конверсии показан на рис. 4.5. Начальное падение полной энергии в течение 10^6 МК шагов связано с процессом начальной релаксации. В ходе дальнейшей реакции полимеризации энергия системы мало отклоняется от равновесного значения в результате образования межмономерных связей, что указывает на отсутствие в системе сильных внутренних напряжений.

По окончании процедуры полимеризации получаем матрицу связей $||\mathbf{\Delta}_{\alpha\beta}||$ и массив из координат для силовых центров крупнозернистых мономеров. Пример типичного мгновенного снимка конечного состояния сгенерированной крупнозернистой модели матрицы показан на рис. 4.6а.

Шаг 3: Восстановление атомистической структуры. Полученные в ходе предыдущего этапа крупнозернистые модели полимерных матриц были использованы для восстановления атомистической структуры материала. Для этого была использована методология, называемая reverse-mapping, хорошо описанная в литературе [2;7;150;351]. Ее идея состоит в последовательной замене крупнозернистых моделей мономеров посредством совмещения контрольных точек крупнозернистых и атомистических моделей. Эта процедура схематически показана на рис. 4.6. Согласно значениям матрицы $||\mathbf{\Delta}_{\alpha\beta}||$ между прореагировавшими реакционными атомами устанавливаются связи вида –O–. Далее происходит устранение атомов кислорода в раскрытых эпокси-группах и молекулах отвердителя. Оставшиеся свободные валентные связи в прореагировавших мономерах заполнялись атомами водорода или –OH группами в зависимости от характера раскрытия связей у реакционных атомов ближайших соседей.

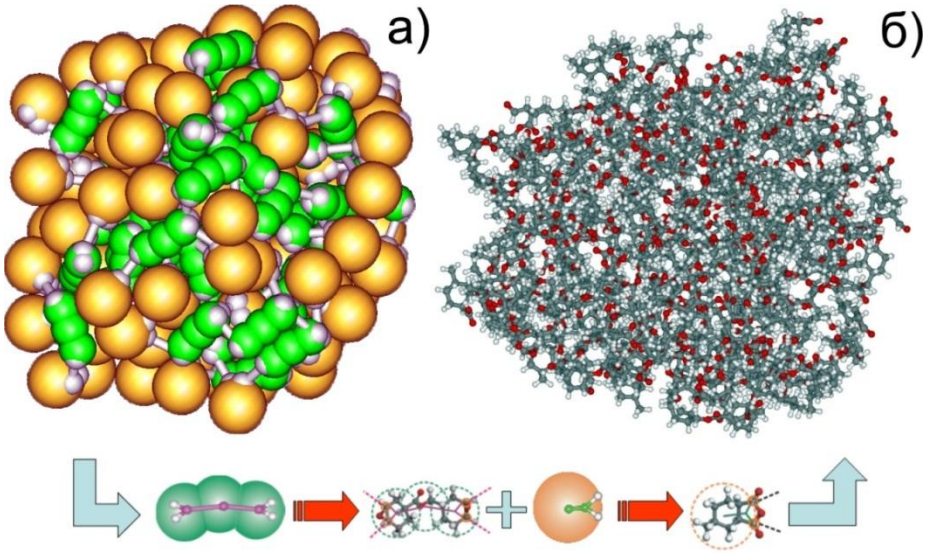


Рисунок 4.6 – Иллюстрация восстановления атомистической структуры: а) модель сшитой полимерной матрицы в крупнозернистом представлении (цветовая раскраска мономеров соответствует рис. 4.4); б) восстановленная атомистическая структура полимерной матрицы (атомы водорода показаны белым цветом, углерода – серым, кислорода – красным), $N_{EP} = 64$, $N_{link} = 200$

После завершения процедуры восстановления атомистической структуры проводилось начальное уравновешивание атомистической системы в условиях *NVT* ансамбля при температуре $T = 300$K. Подробнее стратегия МД моделирования будет описана ниже. В ходе релаксации устраняются перекрытия атомов (плавным включением потенциала Леннард-Джонса) и оптимизация пространственной геометрии сформировавшейся полимерной матрицы. При этом остальные потенциалы в составе ВСП были включены. Процесс релаксации характеризуется постепенным падением потенциальной энергии системы с последующим выходом на насыщающее плато, что свидетельствует о достижении равновесного состояния. Однако общая плотность системы остается равной начальной, выбранной на первом шаге процедуры построения полимерной матрицы.

4.2.2.3. Методология моделирования

Структурные и физические свойства моделей полимерных матриц, содержащих различное число мономеров, задаваемых параметром N_{EP} ($N_{CA} = 2\,N_{EP}$) при различной конверсии C, определяемой числом N_{link}, были изучены методом молекулярной динамики. Расчеты выполнялись в условиях *NPT* ансамбля с использованием модели ВСП OPLS/AA [352–354]. Функциональная форма представления полной потенциальной энергии системы для OPLS/AA аналогична ВСП AMBER (1.1). Для вычисления электростатического взаимодействия был использован метод Эвальда [66]. Значения максимальной амплитуды q_{max} вектора $\mathbf{q}$ в обратном пространстве и параметра сходимости α были подобраны так,

чтобы ошибка в вычислениях кулоновской энергии не превышала значения 10^{-6} ккал/моль. Константа диэлектрической проницаемости среды ε была установлена равной 1, поскольку все парциальные заряды на атомах учитывались явно. Температура и давление поддерживались постоянными термостатом и баростатом Нозе-Гувера [68] с параметрами релаксации τ_T = 30 фс и τ_P = 800 фс. Интегрирование уравнений движения выполнялось с помощью алгоритма Верле [66].

Перед началом моделирования каждая из подготовленных полимерных матриц дополнительно уравновешивалась. Для устранения внутренних напряжений системы сжимались при высоких давлениях (P = 5000 атм, T = 300 K), затем в течение 200 пс давление плавно уменьшалось до нормального (P = 1 атм, T = 300 K). Цикл компрессии/декомпрессии повторялся три раза. Затем моделирование продолжалось при нормальных условиях, пока значение полной энергии не достигало равновесного значения. Общее время уравновешивания зависело от степени конверсии матрицы и размера системы. Оно варьировалось в диапазоне от 60 до 1,700 пс. Длина продуктивных траекторий составляла 100 фс.

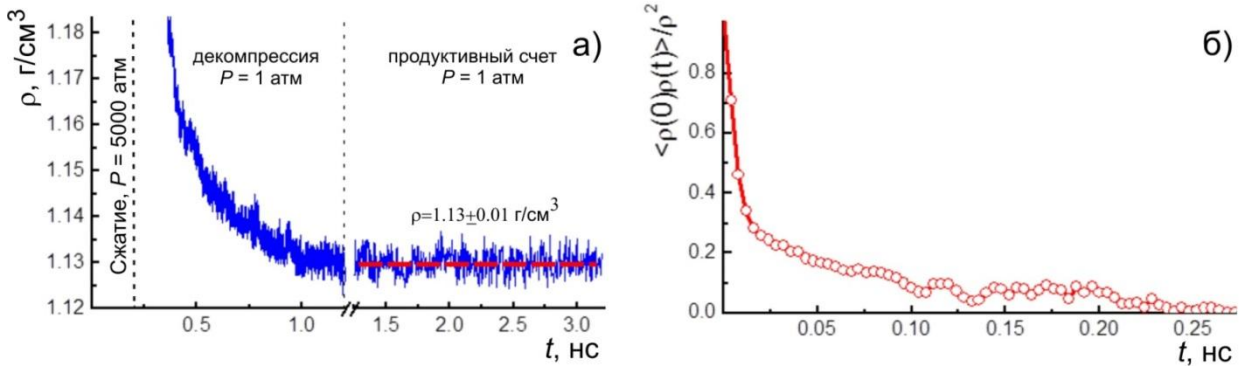
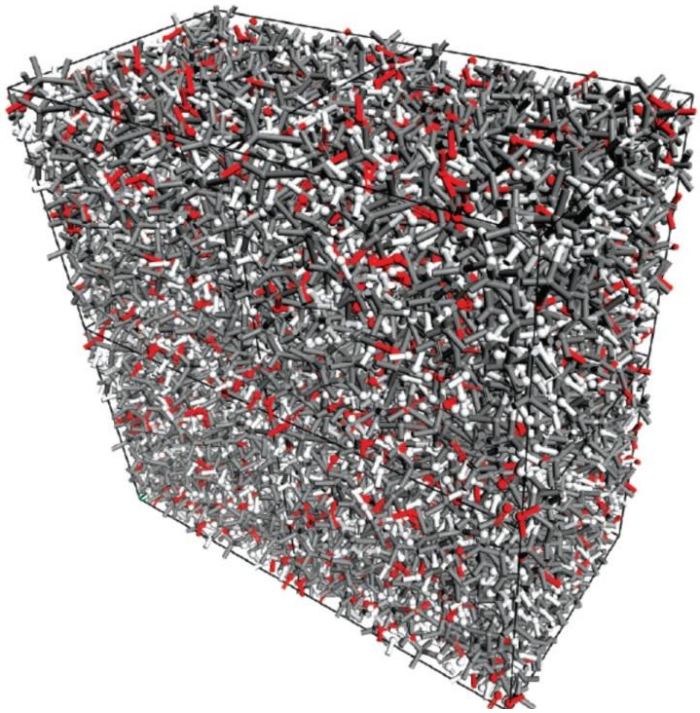


Рисунок 4.7 – а) Плотность как функция времени моделирования, б) нормированная автокорреляционная функция времени рассчитывается в течение продуктивного счета. N_{EP} = 64, N_{link} = 200

На рис. 4.7 показан типичный характер поведения плотности системы в ходе однократного цикла компрессии/декомпрессии на интервале времени 3 нс. Для расчета температуры стеклования проводилась процедура отжига системы. При этом температура плавно изменялась от 300 до 650 K в течение 1 нс. Для устранения влияния начального состояния системы для каждого набора параметров было построено 3–5 независимых образцов в зависимости от характера поведения плотности системы. На рис. 4.8 показан пример мгновенного снимка сшитой матрицы в конечном состоянии.



Внутренняя структура дана в виде проволочной модели. Межатомные связи, идущие от атомов водорода, показаны белым цветом, углерода – серым, кислорода – красным. Периодический характер системы показан посредством размножения ячейки моделирования вдоль двух главных осей x и z. $N_{EP} = 64$, $N_{link} = 200$, $t_{max} = 3$ нс.

Рисунок 4.8 – Мгновенный снимок конечного состояния атомистической модели полимерной матрицы

4.2.3. Структурные и температурные свойства

В ходе моделирования ЦАЭС были созданы образцы матриц с N_{EP} = 10÷80, $N_{EP}/N_{CA} = 0.5$. Выбранное отношение мономеров примерно соответствует оптимальному стехиометрическому соотношению EP:CA = 10:19, полученному в ходе экспериментального изучения (см. п. 4.2.1). Большинство расчетов выполнens для систем с N_{EP} = 64 и N_{CA} = 128. Среднее число атомов в таких системах ~5000, а размер ячейки моделирования ~ 38.11 Å . Число атомов и размер ячейки при фиксированном N_{EP} зависят от N_{link}. Число межмономерных связей N_{link} варьировалось от 0 до максимально возможного $N_{link}^{(max)} \approx 230$ (практически полностью сшитой системе с $C \approx 90\%$). Следует отметить, что значение C = 100% не достижимо из-за перехода полимерной матрицы в застеклованное состояние.

4.2.3.1. Структура ЦАЭР

Для изучения структуры построенных образцов полимерной матрицы на основе эпоксидной смолы были рассчитаны радиальные функции распределения $g(r)$ и полные структурные факторы $S(q)$. На рис. 4.9а показан пример $g_{CC}(r)$, рассчитанной для атомов углерода при разных степенях конверсии матрицы C. В диапазоне $r < 4$ Å хорошо видны несколько выраженных пиков. Они характеризуют внутреннюю структуру мономеров EP и CA. Первый пик на $g_{CC}(r)$ при 1.56 Å отвечает расстоянию между связанными парами

атомов углерода. Второй и третий пики при r = 2.59 и 2.99 Å характеризуют межатомные расстояния в шестичленных циклах. В случае $r \gtrsim$ 18 Å амплитуда $g_{CC}(r)$ близка к 1, что показывает отсутствие дальних корреляций. Это подтверждает расчет полного структурного фактора $S(q)$, показанного на рис. 4.9б. Его вид является характерным для систем с ближним порядком. Таким образом, полученные матрицы являются аморфными.

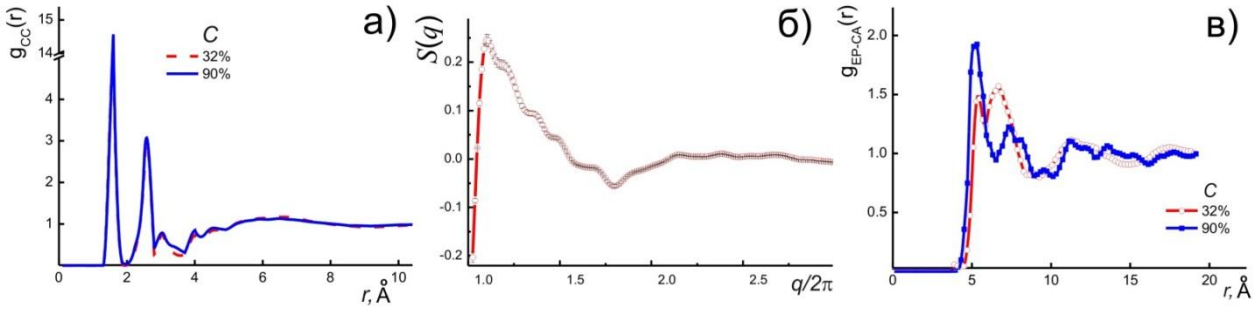


Рисунок 4.9 – Структурные характеристики образцов ЦАЭР: а) радиальные функции распределения для атомов углерода, б) полный структурный фактор системы для C = 90%, в) радиальные функции распределения для центров масс мономеров ЕР и СА. N_{EP} = 64, T = 300K

С ростом степени сшитости полимера (см. рис. 4.9а) амплитуды четвертого и пятого пиков, которые характеризуют межмономерные корреляции, возрастают. При этом положение шестого пика, отвечающего положениям центров масс мономеров, смещается в область меньших расстояний. Таким образом, с ростом конверсии матрицы межмономерные расстояния уменьшаются и матрица становится плотнее. Это отчетливо видно на рис. 4.9в, где выполнено построение $g_{EP\text{-}CA}(r)$ для расстояния между центрами масс мономеров ЕР и СА. Положения пиков смещаются в область меньших межмолекулярных расстояний, а их амплитуда увеличивается с ростом C. Таким образом, с ростом числа сшивок в системе средние расстояния между мономерами уменьшаются. Другими словами, с ростом степени конверсии наблюдается сжатие системы, что сопровождается ростом плотности матрицы.

4.2.3.2. Плотность системы

На рис. 4.10а показана плотность полимерной матрицы ρ как функция C. Для малых степеней конверсии C < 30, зависимость ρ от C может быть представлена линейной функцией. С ростом числа межмономерных связей для больших степеней конверсии $N_{links}/N_{link}^{(max)} \gtrsim$ 0.5, значение плотности ρ приближается к постоянному значению. Такое поведение объясняется тем, что наибольшая плотность упаковки мономеров достигается для $C \gtrsim$ 50%. Ошибка вычислений (рис. 4.10а) возрастает с увеличением C. Это объясняется тем, что при высоких степенях C внутренняя структура матрицы становится

чувствительной к топологии межмономерного связывания. Для максимального числа сшивок в системе оценка значения плотности дает значение ρ = 1.13± 0.03 г/см^3.

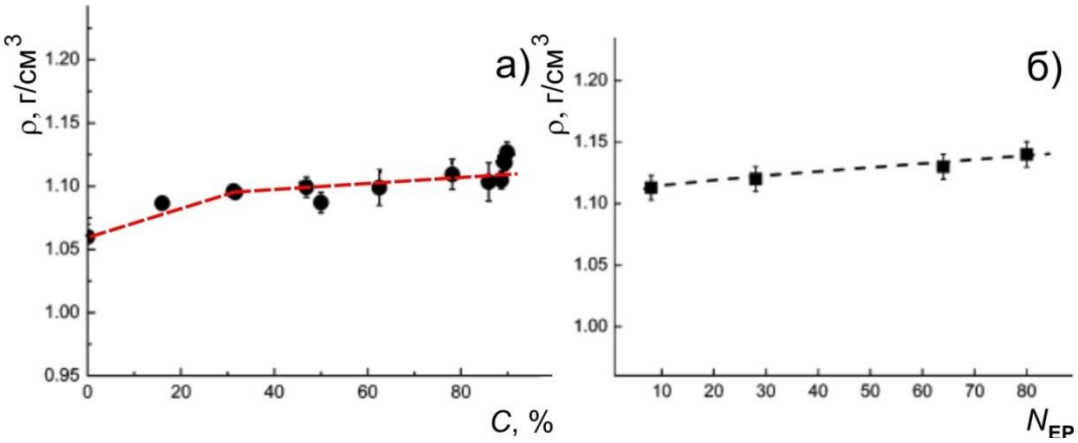


Рисунок 4.10 – Плотность полимерной матрицы как функция: а) степени конверсии системы (N_{EP} = 64); б) размера системы (C ~ 93%). T = 300 K и P = 1 атм. Пунктирные линии получены линейной аппроксимацией полученных результатов

Для проверки влияния размера системы на конечный результат было выполнено построение полимерных матриц с различным числом N_{EP} и максимально возможной степенью конверсии C ~ 93% . Значение N_{EP} изменялось от 8 до 80 (N_{EP} = 2N_{CA}). Плотность матрицы как функция N_{EP} показана на рис. 4.10б. Плотность системы слабо зависит от N_{EP}, когда N_{EP} > 30. В случае наибольшей системы с N_{EP} = 160 было получено среднее значение ρ = 1.14 ± 0.04 г/см^3. Эта величина очень близка к экспериментальному значению $\rho_{эксп}$ = 1.175 ± 0.005 г/см^3. Ее значение меньше экспериментального всего на 3 %. Небольшое отличие от эксперимента можно объяснить особенностями выбранного ВСП. Линейная интерполяция значения плотности показывает, что совпадение ρ(N_{EP}) с $\rho_{эксп}$ ожидается при N_{EP} ~ 200. Моделирование таких систем является пока достаточно ресурсоемкой задачей.

На рис. 4.11 показана плотность матрицы как функция температуры для разных степеней конверсии C при N_{EP} = 64 и N_{CA} = 128. Значение ρ, как и ожидалось, падает с ростом температуры системы. Только для высоких степеней конверсии ($C \gtrsim$ 45%) в зависимости плотности от T выделяются два участка, которые могут быть аппроксимированы линейными функциями.

4.2.3.3. Температура стеклования

На температуру стеклования полимеров могут влиять разные факторы. В случае ЦАЭР – степень конверсии, топология перекрестных связей и особенности упаковки мономеров. Для определения температуры стеклования T_g были использованы зависимости средней плотности матрицы от температуры системы, представленные на рис. 4.11а. Как

видно из рисунка, функции ρ(T) имеют линейные участки. В случае высокой степени конверсии в зависимостях ρ(T) можно выделить два линейных участка, показанных на рисунке сплошными и пунктирными линиями. Точка пересечения двух линейных участков отвечает температуре стеклования полимера [355–360]. Для наибольшей степени конверсии матрицы C ~ 90% получаем значение T_g = 422 K. Экспериментальное значение для изучаемой системы равно 440.5 ± 2.5 K (см. п. 4.2.1).

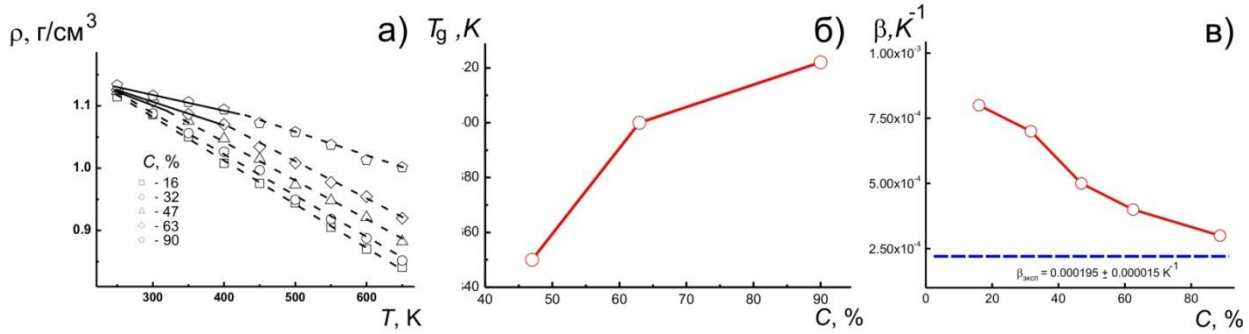


Рисунок 4.11 – Температурные свойства полимерной матрицы: а) плотность как функция температуры, б) температура стеклования как функция конверсии, в) коэффициент объемного расширения как функция конверсии (при T = 300K). N_{EP} = 64

С уменьшением степени конверсии C точка пересечения линейных участков смещается в сторону меньших значений T_g (рис. 4.11). Полученные результаты имеют простое объяснение. Хорошо известно, что температура стеклования и другие свойства полимерных сеток зависят от числа повторяющихся звеньев k между точками сшивки в сетке. В случае редкой сетки T_g слабо зависит от k, но когда число повторяющихся звеньев в цепях между сшивками сильно сокращается, температура стеклования резко увеличивается и достигает больших значений. Оценки значения k в построенных образцах матрицы ЦАЭР показывают, что T_g начинает расти, когда k < 5.

Температура стеклования, для системы наибольшего размера с N_{EP} = 80 равна ~425 K, что превышает T_g системы с N_{EP} = 64. Это объясняется зависимостью T_g от особенностей локальной структуры, поскольку значения k в матрицах с N_{EP} = 64 и 80 имеют одинаковые значения. Очевидно, что в случае систем меньших размеров влияние неоднородностей матрицы имеет больший вес. Хорошее согласие экспериментального и расчетного значений для T_g свидетельствует об адекватности выбора ВСП. Величина несоответствия результатов дает оценку для ошибки выполненных расчетов, которая составляет ≈15–18 K, что является сопоставимым с достигнутой степенью точности в случае других систем, известных из литературы [361].

Для объяснения расхождения расчетных и экспериментальных результатов следует помнить, что моделирование выполняется для некой идеальной системы. Модель не

учитывает такие факторы, как наличие дефектов, пустот, включений катализатора, газов, являющихся продуктами реакции полимеризации, областей кристалличности. Наличие этих факторов может существенно влиять на значение T_g . Также на свойства полимера могут влиять способ и предыстория формирования образца. Тот факт, что построенная модель с достаточной степенью точности предсказывает экспериментальное значение для температуры стеклования и плотности, свидетельствует о малом влиянии неучтенных свойств. Следует подчеркнуть, что подобные расчеты с помощью компьютерной модели были выполнены впервые. Таким образом, разработанный подход к построению полимерных матриц может быть использован для предсказания свойств полимерных материалов с достаточно высокой точностью.

4.2.3.4. Коэффициент температурного расширения

Зависимость $\rho(T)$ с ростом T характеризует температурное поведение материала. Угол наклона линейного участка $\rho(T)$ при заданной температуре дает величину коэффициента объемного расширения

$$\beta = \rho^{-1}\left(\partial\rho / \partial T\right)_{P=const}. \tag{4.4}$$

На основе данных, показанных на рис. 4.11а, коэффициент объемного расширения для застеклованного состояния был вычислен для различных C. График $\beta(T)$ показан на рис. 4.11в. Как и в случае T_g, наилучшее согласие расчетного и экспериментального значений β было получено для наибольшей степени конверсии полимерной матрицы ($\approx$ 90%). Как видно из графика, расчетное значение β на 30% больше экспериментальной величины. Возможно, что это свидетельствует о недостаточной степени конверсии матрицы или недостаточном размере образца системы.

4.2.3.5 Топологические свойства матрицы ЦАЭС

Дополнительно к основному исследованию были изучены особенности топологического строения матрицы для образцов с $N_{EP} = 64$. Для этого был выполнен анализ типов перекрестного связывания мономеров, их весовой доли φ_i и сложности строения матрицы. Условно все возможные типы межмономерного связывания можно разделить на четыре типа: 1) дерево, 2) цепь, 3) цикл и 4) сложная структура (рис. 4.12).

На рис. 4.12 показано изменение относительной доли φ_i (i=1,..,4) различных топологических структур в полимерной матрице. Эта величина оценивалась как отношение числа мономеров ЕР и СА в составе всех структур типа i к полному числу мономеров. За единицу было принято значение наиболее распространенной структуры при наименьшей степени конверсии полимерной матрицы. По мере роста C в матрице наблюдается

увеличение доли сеточных структур при одновременном сокращении доли других типов связывания мономеров. При максимальной степени конверсии моделируемый образец стремится стать одной молекулой. Дополнительную информацию о строении системы дает оценка топологической сложности матрицы T_c, вычислявшейся по формуле

$$T_C = \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{N_G} Wi / N_i \ , \qquad (4.5)$$

где V – объем ячейки моделирования, Wi – индексы Винера (определяемые как сумма кратчайших путей между различными узлами матрицы), N_i – распространенность топологической структуры. По сути, чем больше T_c, тем меньше расстояние между двумя ближайшими узлами и тем больше цепочек из мономеров можно выделить в матрице. Рис. 4.12 демонстрирует постепенное усложнение внутренней структуры матрицы с ростом объема ячейки моделирования.

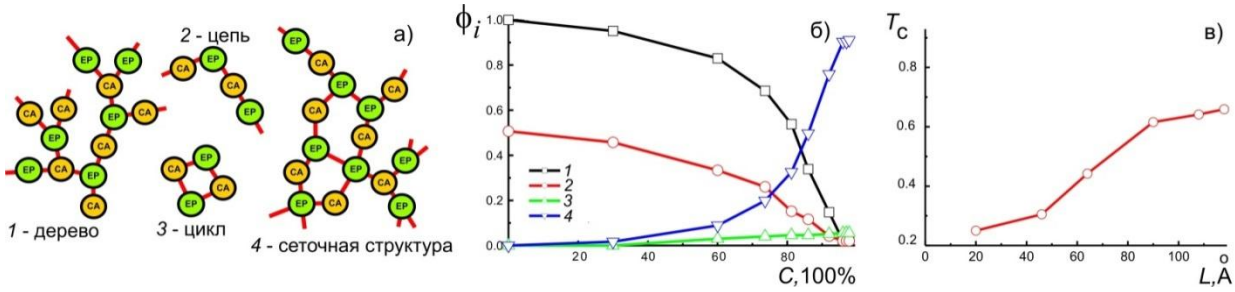


Рисунок 4.12 – а) Основные виды топологических структур, образуемых мономерами EP и CA, выделяемых из сшитой матрицы. б) Относительная доля различных топологических структур. За единицу принимается доля наиболее распространенной структуры при наименьшей степени сшитости полимерной матрицы (1 – древовидная структура, 2 – цепная, 3 – циклическая, 4 – сетчатая). в) Топологическая сложность строения матрицы

4.2.4. Общая схема моделирования полимерных матриц

В данном параграфе представлена общая стратегия построения полноатомных моделей полимерных матриц на основе техники многомасштабного моделирования. Для построения матриц используется следующая последовательность шагов: i) расчет оптимальной геометрии выбранных мономеров; ii) отображение атомистической модели на крупнозернистое представление; iii) моделирование реакции полимеризации на основе крупнозернистой модели; iv) отображение крупнозернистой модели на полноатомное представление. Развитый подход позволяет значительно ускорить процесс построения полимерных матриц и выполнить двухстадийную релаксацию полимера на двух различных масштабах – мезоскопическом (в крупнозернистом представлении) и молекулярном. Использование квантово-механических расчетов позволяет получать информацию о парциальных зарядах на атомах и константах взаимодействия между специфическими

типами атомов (определяемых по локальному химическому окружению).

Рисунок 4.13 – Общая схема построения моделей полимерных материалов

На основе разработанного подхода была построена серия образцов полимерной матрицы с различной степенью конверсии из мономеров ЦАЭС: 3,4-эпоксициклогексилметил- 3,4- эпоксициклогексан- карбоксилата (EP) и отвердителя- 4-ангидрид метилгексагидрофталевой кислоты. Полимерная матрица на основе этих мономеров была предварительно изучена экспериментально с целью получения полимерного материала с большой температурой стеклования. Было установлено, что наибольшее значение T_g получается у полимерной матрицы с наибольшей степенью конверсии в случае стеохимического соотношения компонентов EP:CA = 10:19. Полученные экспериментальные данные использовались в качестве реперных значений при валидации разработанного подхода. Это позволило выполнить всестороннюю проверку расчетной схемы и выявить влияние модельно обусловленных параметров, например размера ячейки моделирования. Общая схема выполненных расчетов представлена на рис. 4.13.

Итак, разработанный подход для построения полимерных матриц является адекватным и позволяет создавать модели, пригодные для предсказания физических свойств конструкционных материалов на основе полимеров. Следует особо отметить, что описанный в данном параграфе подход может использоваться в инженерных разработках по общей схеме «химическая формула»”→»модель»→»результат».

В заключение можно отметить, что использование моделирования реакции полимеризации позволяет легко создавать модели многокомпонентных систем, например

нанокомпозитов. В этом случае в ячейку моделирования вводится модель наполнителя в виде сферы, цилиндра, эллипсоида, параллелепипеда или поверхности. Посредством определения взаимодействия между мономерами и НЧ моделируется исключенный объем, занимаемый наполнителем. В результате реакции полимеризации формирующаяся матрица естественным образом обволакивает включение. Получаемые таким образом модели материалов практически не содержат механических напряжений (вследствие присутствия наполнителя) и легко уравновешиваются после перехода на атомистический уровень моделирования. На рис. 4.14 показаны два примера нанокомпозитных систем, построенных с использованием описанного подхода – матрицы с НЧ из оксида кремния (рис. 4.14а) и слоя полимера между твердыми подложками из SiO_2 (рис. 4.14б). Небольшой зазор между матрицей и поверхностью устраняется в ходе дальнейшего уравновешивания методом атомистической молекулярной динамики.

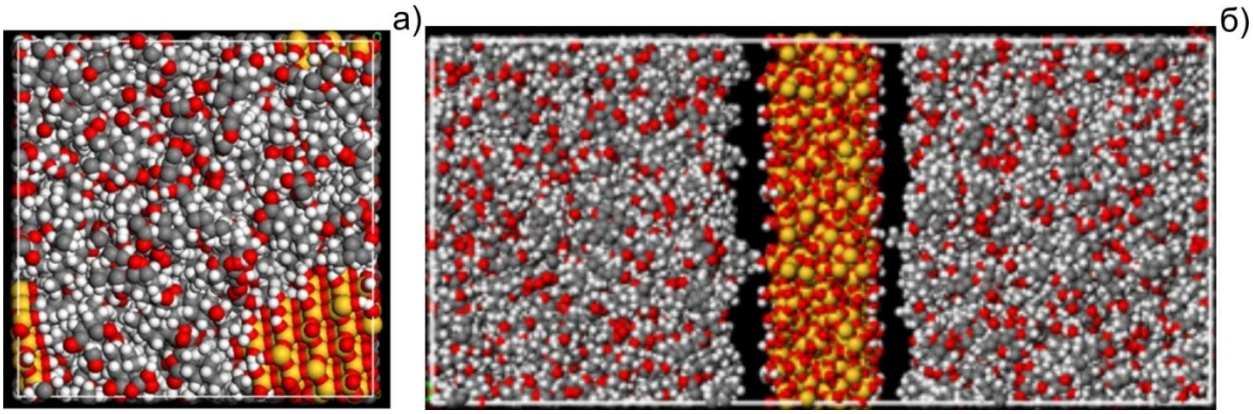


Рисунок 4.14 – Примеры образцов нанокомпозитных материалов, подготовленных с использованием многомасштабной схемы построения полимерных матриц на основе ЦАЭС и диоксида кремния: а) матрица со сферической наночастицей, б) слой матрицы на поверхности

§4.3. Использование упрощенных моделей для предсказания физических свойств органо-неорганических нанокомпозитов

В параграфе описаны структурные и температурные свойства органо-неорганических нанокомпозитов на основе модельных образцов, которые были построены в виде слоя полимерной матрицы и твердой поверхности из диоксида кремния с гидроксилированной и модифицированной поверхностью. Такие системы, с одной стороны, эквивалентны тонкой полимерной пленке на твердой подложке, с другой – должны соответствовать наполненной полимерной матрице. Построенные модели были использовались для изучения влияния весовой доли неорганического наполнителя на коэффициент линейного расширения (КЛР) гибридного материала, а также влияния поверхностной плотности и молекулярного веса модификатора (химически не идентичного

полимерной матрице) на свойства межфазной границы полимер/наночастица. Расчеты проводились в рамках атомистического моделирования.

4.3.1. Модель нанокомпозита и методика расчетов

4.3.1.1. Состав модели

В качестве компонент, образующих нанокомпозит, были выбраны хорошо известные материалы: полиимид – полимерная матрица, диоксид кремния – наполнитель и алкилсиланил – поверхностный модификатор. Физические свойства выбранных веществ хорошо изучены и описаны в литературе. Полиимиды являются основой для построения многих конструкционных материалов с низкой диэлектрической проницаемостью и хорошими термомеханическими свойствами [362]. Наночастицы на основе диоксида кремния широко используются в качестве наполнителя благодаря их дешевизне, оптической прозрачности, термостойкости и химической инертности [316;317;363–365]. Алкилсиланил – результат реакции анионного полимера с Si–Cl модифицированной наночастицей SiO_2 [319;366].

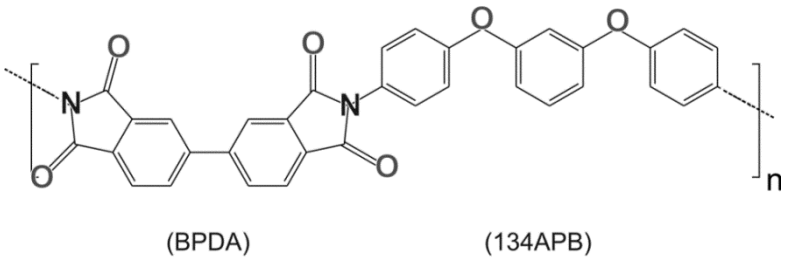


Рисунок 4.15 – Структурная формула полиимида, получаемого на основе мономеров BPDA и 134APB

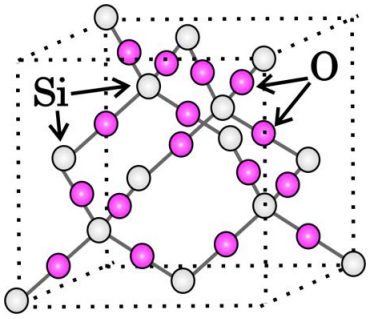


Рисунок 4.16 –. Элементарная ячейка β-кристобалита

Атомистическая модель нанокомпозита полиимид/SiO_2 была построена в виде наноламината – слоистого наноматериала, состоящего из чередующихся слоев полимера (матрица) и неорганической компоненты (твердая подложка, или наполнитель). При разработке модели были выбраны материалы с хорошо изученными физическими свойствами. Для построения полимерной матрицы был использован полиимид (ПИ), который синтезируется на основе двух мономеров: диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты (BPDA) и 1,3-бис(4-аминофенокси)бензола (134APB) [367]. Модель подложки была создана на основе оксида кремния в форме β-кристобалита в виде бесконечного слоя (далее для краткости называемой SiO_2) [368]. Структурная формула базового мономера ПИ изображена на рис. 4.15, элементарная ячейка β-

кристобалита показана на рис. 4.16. Олигомерные цепи молекулы полиимида были построены из 12 базовых мономеров (рис. 4.15). Оптимальные параметры структуры и парциальные заряды атомов базового мономера ПИ вычислялись в рамках полуэмпирических методов молекулярных орбиталей AM1 и PM3 [369]. Оба метода дают сходные величины для рассчитанных характеристик. Пример визуализации фрагмента молекулы ПИ показан на рис. 4.17а.

Модель неорганической подложки строилась в виде бесконечного слоя на базе элементарной ячейки β-кристобалита (ЭЯ), размноженной вдоль трех кристаллографических направлений. Общее число ЭЯ, образующих подложку, составляет $n \times m \times k$. Граничные атомы со свободными валентностями на гранях n и m были связаны через периодические граничные условия. К оставшимся атомам кослорода и кремния (со свободными валентностями) были соответственно присоеденены –OH группы и атомы водорода. Отдельно рассматривались чистая полимерная матрица и подложка без полимера для проверки адекватности используемого валентно-силового поля.

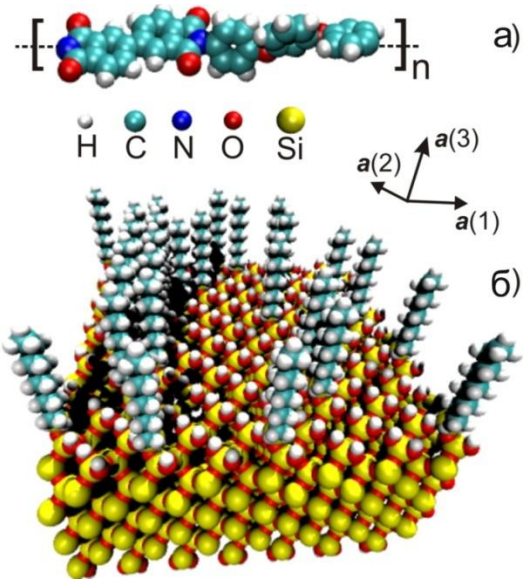


Рисунок 4.17 – Визуализация атомистических моделей основных компонентов изучаемого материала: а) молекула полиимида, построенная из 12 базовых мономеров 134APB/BPDA; б) пример подложки из 7×7×3 ЭЯ β- кристобалита. Плотность молекул поверхностного модификатора алкилсиланила составляет σ = 2.36 молек/нм^2, n = 9

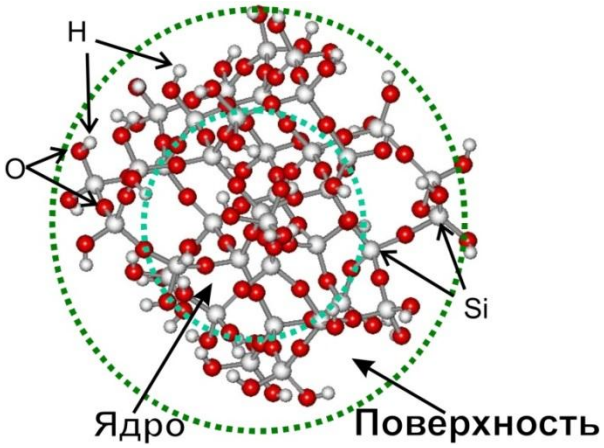


Рисунок. 4.18 – Мгновенный снимок модели наночастицы диоксида кремния, использованной для определения зарядов на атомах подложки

В качестве поверхностного модификатора для заполнения свободных валентных связей атомов кремния на поверхности подложки использовались молекулы алкилсиланила

(АС) $–SiH_2–[CH_2]_n–H$ и гидроксильных групп. Были построены два типа образцов: 1) модифицированные только гидроксильными группами и 2) гидроксильными группами и молекулами АС. Молекулы АС присоединялись только к одной стороне подложки к атомам кремния, которые обладают незаполненными валентными связями. После присоединения АС оставшиеся свободные валентности у атомов Si заполнялись гидроксильными группами. Таким образом, одна из сторон подложки модифицирована только гидроксильными группами, а вторая сторона содержит как –OH группы, так и $–SiH_2–[CH_2]_n–H$ цепи, что позволяет избежать зацепления молекул модификатора на разных сторонах подложки в случае n = 19. Случай с σ = 0 рассматривался как реперный. Визуализация основных компонент модели подложки показана на рис. 4.17б.

Все силы в системе вычислялись на основе валентно-силового поля AMBER [59;60], расширенного за счет использования дополнительных силовых констант для определения взаимодействий, в которых участвуют атомы кремния [62].

4.3.1.2. Вычисление парциальных зарядов в модели наполнителя

Для вычисления парциальных зарядов на атомах Si, O и –OH групп в подложке использовались те же методы, которые применялись для оценки зарядов на атомах молекулы полиимида – AM1 и PM3. Поскольку методы молекулярных орбиталей хорошо работают только в случае небольшого количества атомов, расчеты были выполнены для модели кремнезема в форме сферической наночастицы (с диаметра 17 Å) с гидроксилированной поверхностью. Диаметр наночастицы примерно равен толщине подложки, которая использовалась при генерации моделей нанокомпозита. Чтобы сформировать наночастицу, строился кубический фрагмент β-кристобалита, из которого был вырезан сферический фрагмент радиуса 8.5 Å. Свободные валентные связи у атомов кислорода заполнялись атомами водорода, у кремния – гидроксильными группами. Полное число атомов в построенной модели равно 183. Все атомы в частице были разделены на две группы, принадлежащие поверхности и внутренней части НЧ (ядру). Предполагалось, что атомы кислорода принадлежат поверхности, если они связаны гидроксильными группами напрямую или через один атом.

Для использования в расчетах были выбраны заряды, рассчитанные на основе AM1, поскольку для внутренней части НЧ они находятся в хорошем согласии с результатами расчетов методом Хартри-Фока в базисе 6-21G* для цеолита [370]. Кроме того, заряды, полученные в рамках метода AM1, хорошо согласуются с данными широко известной модели оксида кремния BKS [371].

4.3.1.3. Построение образцов нанокомпозита

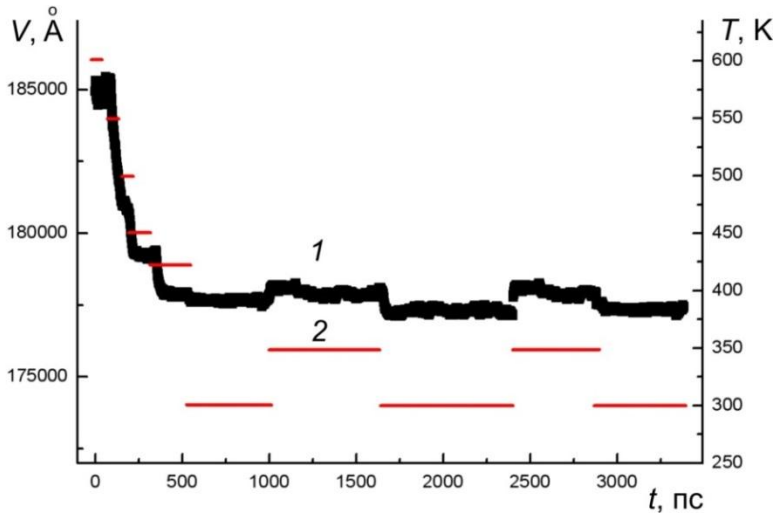
Построение моделей материала ПИ/SiO2 осуществлялось в ячейке в форме параллелепипеда с периодическими граничными условиями. Размеры ячейки задавались тремя векторами $\boldsymbol{A}_i = (A_i \cdot \boldsymbol{a}_x(i), A_i \cdot \boldsymbol{a}_y(i), A_i \cdot \boldsymbol{a}_z(i))$, i=1,2,3 где $\boldsymbol{A}_i$ – целые числа, которые определяют размер ячейки вдоль трех главных направлений $\boldsymbol{a}(1)$, $\boldsymbol{a}(2)$ и $\boldsymbol{a}(3)$. Подложка была сгенерирована из 6×6×2 элементарных ячеек β-кристобалита. Для формирования системы с заданным числом цепей N создавалась ячейка моделирования (ЯМ) в форме параллелепипеда с квадратным основанием, равным размеру подложки (т.е. A_1=A_2). Высота ЯМ подбиралась таким образом, чтобы в ней было достаточно места для размещения заданного числа цепей полимера с начальной плотностью 0.5 г/см^3. Низкая начальная плотность была выбрана для облегчения построения полимерных цепей с гауссовой конформацией в объеме ячейки. При этом слой полимерной матрицы формировался при включенных периодических граничных условиях вдоль поверхности подложки (направления, задаваемые главными векторами $\boldsymbol{a}(1)$ и $\boldsymbol{a}(2)$). При построении чистой полимерной матрицы периодические граничные условия включались вдоль всех направлений ячейки моделирования. Следует отметить, что полимерная матрица для ПИ легко может быть построена с использованием многомасштабной схемы, описанной в п. 4.2.2. Однако получаемая матрица для линейных цепей является полидисперсной, что дает дополнительный параметр модели. По этой причине при исследовании ПИ/SiO_2 композитов данный способ построения матриц не использовался.

В ходе моделирования геометрия ячейки может динамически изменяться, поскольку ее параметры связаны с компонентами тензора изотропных напряжений $\sigma^{\alpha\beta}$ и заданным средним давлением P (ансамбль $N\sigma T$). Температура и давление контролировались через термостат и баростат Нозе-Гувера [68]. Электростатические взаимодействия вычислялись с использованием метода Эвальда [66;67]. Диэлектрическая проницаемость среды ε была задана равной 1, поскольку все парциальные заряды на атомах учитывались явно. Для интегрирования уравнений движения была выбрана схема Верле [66]. Значения основных параметров метода молекулярной динамики были те же, что и при моделировании полимерных матриц (см. п. 4.2.2).

Начальная процедура подготовки модели материала включает в себя несколько этапов. Вначале каждая модель уравновешивается в условиях NVT ансамбля при температуре T = 600 K в течение короткого интервала времени 100 пс для устранения внутренних напряжений в системе. Далее выполняется процедура сжатия в условиях $N\sigma T$ ансамбля при P = 1000 атм и T = 600 K. После того как плотность системы принимает

равновесное значение, давление в системе постепенно уменьшается до нормального (P = 1 атм) в течение 300 пс и производится процедура отжига системы. На этом этапе происходит ступенчатое переключение температуры в пределах от 300 до 600 K с шагом 50 K. Процедура отжига повторялась три раза с общей длительностью 1.5 нс. На конечном этапе подготовки каждой из систем производилась конечная релаксация при нормальных условиях (P = 1 атм и T = 300 K), пока система не достигала равновесной плотности ρ. Это контролировалось условием $(\langle\rho^2\rangle - \langle\rho\rangle^2)^{1/2} < 0.02$ г/см^3 на промежутке времени 100 пс. Общая длительность последнего этапа релаксации зависит от размера системы, который определяется числом входящих в состав системы атомов, и составляет в среднем ~2 нс. Пример поведения объема ячейки моделирования и температуры системы в ходе начальной подготовки показан на рис. 4.19.

Для каждого значения параметра N было сгенерировано по три независимых модели материала в целях устранения влияния начальных условий на конечное состояние системы. Таким образом, результаты были получены усреднением рассчитанных характеристик для каждого из набора параметров.



Число цепей ПИ равно 15, число элементарных ячеек β-кристобалита 6 × 6 × 2. P = 1 атм.

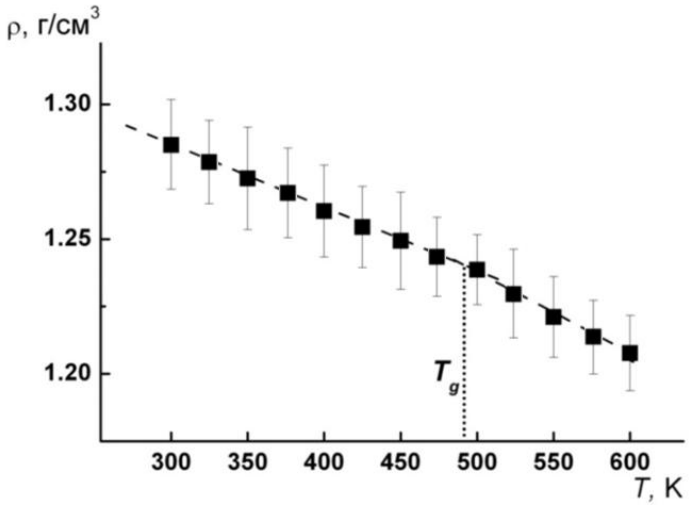
Рисунок 4.19 – Пример протокола начальной релаксации образца материала

4.3.2. Тестовые расчеты реперных систем

На предварительном этапе расчетов для проверки адекватности используемого валентно-силового поля были воспроизведены некоторые физические характеристики полимерной матрицы из полиэтилена (ПЭ), полиимида и подложки. Для ПЭ была рассчитана плотность, для ПИ – плотность, температура стеклования Tg и температурный коэффициент линейного расширения (КЛР), для оксида кремния – плотность и КЛР.

Матрицы ПЭ строились из 12 цепей, содержащих 196 базовых мономеров ($-C_2H_4-$).

Матрицы ПИ содержали 10 цепей из 12 базовых мономеров BPDA-134APB. Состав моделей был выбран таким образом, чтобы все полимерные матрицы имели одинаковый вес. Для каждого полимера (как и в случае моделирования нанокомпозита) формировалось по три независимых образца. Были получены следующие значения плотности матриц: 0.854 ± 0.005 г/см^3 (ПЭ) и 1.289 ± 0.012 г/см^3 (ПИ). Эти значения немного меньше экспериментальных значений полиэтилена [372;373] и полиимидов [374;375], т.к. построенные образцы имеют чисто аморфную структуру. Отметим, что плотность для ПЭ хорошо совпадает с экспериментальной плотностью аморфных областей матрицы полиэтилена, рассчитанной с помощью экстраполяции значений удельного объема, определенного при высоких температурах (243–350 K) [376], на область нормальных условий. При этом плотность ПИ хорошо согласуется с результатами расчетов [7;150], в которых использовался аналогичный ПИ.



Пересечение сплошных линий, полученных с помощью линейной аппроксимации поведения ρ(*T*) на двух характерных участках, соответствует температуре стеклования полимера.

Рисунок 4.20 – График зависимости плотности ρ полиимида BPDA-134APB от температуры

Температурные характеристики рассчитывались на основе зависимости плотности системы ρ от температуры, которая изменялась в диапазоне от 250 до 600 K. Положение первого излома на зависимости ρ(*T*), показанной на рис. 4.20, отождествляется с температурой стеклования полимера (см. подп. 4.2.3.3). Оценка температуры стеклования дает 495±5 K, что находится в хорошем согласии с экспериментальным значением 493 K, полученным в работе [367]. Заметим, что все точки на рис. 4.20 были получены путем усреднения результатов для трех независимых начальных конфигураций системы. Расчет коэффициента линейного расширения осуществлялся по формуле

$$\beta_L = (3\rho_0)^{-1}(\Delta\rho/\Delta T)_{P=\mathrm{const}}, \tag{4.6}$$

для T = 300 K, где ρ_0 – среднее значение плотности системы для данной температуры.

Значение коэффициента линейного расширения β составляет $74.4 \pm 9.1 \times 10^{-6}$/K, что достаточно близко к диапазону значений $40–60 \times 10^{-6}$/K для коэффициента линейного расширения, типичном для полиимидов [377].

Плотность и коэффициент линейного расширения оксида кремния были рассчитаны для системы, состоящей из 5×5×5 элементарных ячеек β-кристобалита. При построении данной системы все атомы со свободными валентными связями были связаны через периодические граничные условия вдоль трех главных кристаллографических направлений (модель континуальной фазы). Для исследования температурного отклика системы модель подложки была отрелаксирована при двух температурах 300 и 350 K в условиях $N\sigma T$ ансамбля (P = 1 атм) в течение 500 пс. Установленные значения плотности системы были использованы для расчета КЛР по формуле (4.6). Полученные значения $\rho = 2.32 \pm 0.05$ г/см$^{-3}$ и $\beta_L = 0.8 \pm 0.5 \times 10^{-6}$/K близки к экспериментальным результатам для β-кристобалита [378;379].

Таким образом, результаты оценок температуры стеклования и коэффициента линейного расширения обосновывают адекватность выбранного варианта валентно-силового поля, что позволяет рассчитывать температурные свойства материалов с приемлемой точностью.

4.3.3. Зависимость температурных и структурных свойств нанокомпозита на основе ПИ/SiO_2 от весовой доли наполнителя

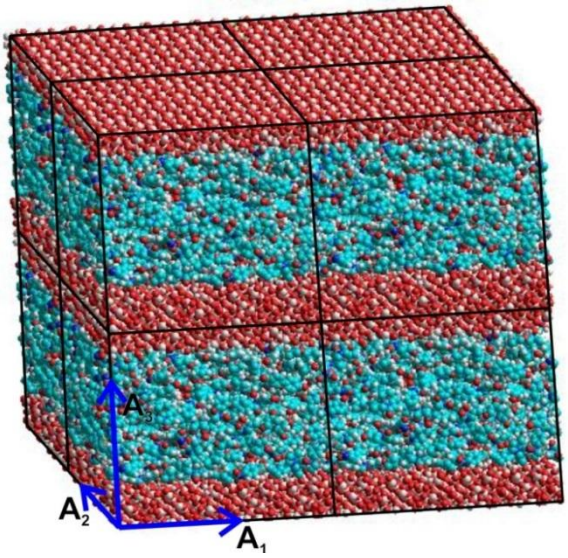
Для изучения влияния неорганического наполнителя на температурный коэффициент линейного расширения нанокомпозита ПИ/SiO_2 был построен ряд модельных образцов материала при T = 300 и 350 K (P = 1 атм). Число молекул полимерной матрицы N было главным параметром расчетов, с помощью которого задавалась весовая доля wt оксида кремния в системе. Значение N варьировалось от 3 до 25. Для проверки влияния размера системы на точность результатов были построены два типа образцов с подложками из 6 × 6 × 2 и 9 × 9 × 3 элементарных ячеек β-кристобалита. Их толщины соответственно равны 13 Å и 17 Å. Общее количество атомов в системе варьировалось в диапазоне от 4326 до 23882. Значение wf рассчитывалось как отношение массы подложки к полной массе системы для конкретного значения N

$$wf = \frac{m_{Substrate}}{N \cdot m_{PI\ single\ chain} + m_{Substrate}}, \tag{4.7}$$

где $m_{Substrate}$ и $m_{PI\ single\ chain}$ – масса подложки и цепи ПИ соответственно.

4.3.3.1. Результаты расчета коэффициента линейного расширения

Пример визуализации одной из подготовленных моделей нанокомпозита при N = 9 представлен на рис. 4.21. Для наглядности на рисунке показан размноженный мгновенный снимок ячейки моделирования в проекции на направления векторов $\boldsymbol{a}(1)$ и $\boldsymbol{a}(3)$. Очевидно, что разработанная модель обладает анизотропией температурных свойств, поэтому ее КЛР рассчитывался только для одного из выделенных направлений, которое задавалось перпендикуляром $\boldsymbol{n}_c$ к поверхности подложки.



Модель нанокомпозита построена из 9 цепей полиимида, состоящих из 12 базовых мономеров (рис. 4.15), и подложки, включающей в себя 6×6×2 элементарных ячеек β-кристобалита. Система получена при T = 300 K и P = 1 атм, весовая доля неорганической компоненты wf = 0.38.

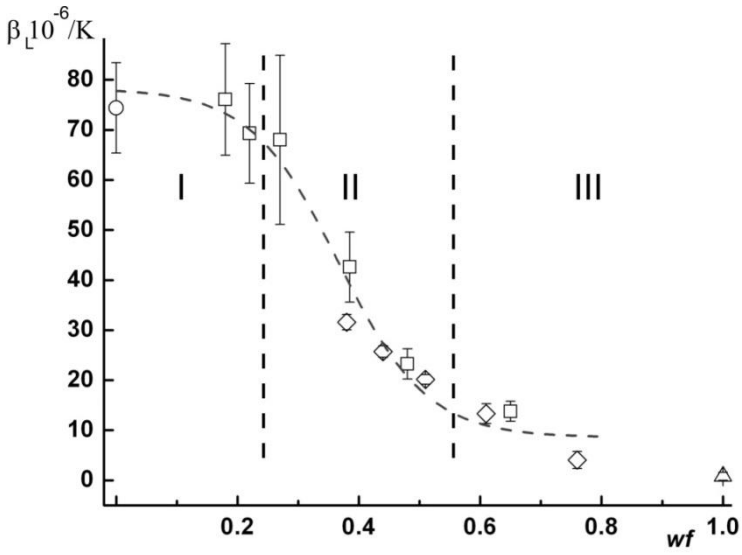
Рисунок 4.21 – Мгновенный снимок ячейки моделирования, размноженной вдоль главных осей

Для расчета КЛР в ходе продуктивной прогонки длительностью 0.5 нс все координаты атомов каждой из систем сохранялись через каждые 10 пс. На основе полученной траектории производились вычисления средней толщины L модельного образца для двух температур (T = 300 и 350 K) в направлении нормали $\boldsymbol{n}_z$. КЛР в данном случае рассчитывался по формуле

$$\beta_L = (L_0)^{-1}(\Delta L/\Delta T)_{P=\text{const}}, \qquad (4.8)$$

где L_0 отвечает T = 300 K.

Результаты расчетов зависимости КЛР от весовой доли неорганического наполнителя wf представлены на рис. 4.22. Зависимость коэффициента линейного расширения для моделируемой системы имеет нелинейный характер. На графике можно выделить три характерных участка, которые показаны римскими цифрами. На первом участке, когда $wf \ll 0.2$, КЛР практически не изменяется. После того как wf превышает пороговое значение порядка 0.2, отмечается резкое падение КЛР, который постепенно выходит на насыщение на третьем участке.



Цифрами обозначены три характерных участка в поведении КЛР: I – слабого влияния наполнителя, II – резкого изменения величины β_L и III – стабилизации β_L. Пунктирная линия показывает аппроксимацию результатов расчетов. Маркеры обозначают: ○ – чистая полимерная матрица; □ – система с подложкой из 6 × 6 × 2 ЭЯ; ◊ – система с подложкой из 9 × 9 × 3 ЭЯ; Δ – чистая подложка из 6 × 6 × 2 ЭЯ. P = 1 атм.

Рисунок 4.22 – Зависимость коэффициента линейного расширения системы ПИ/SiO_2 от весовой доли оксида кремния

Предсказанное поведение для КЛР нанокомпозита ПИ/SiO_2 качественно согласуется с экспериментальными работами по изучению температурных свойств тонких полимерных пленок на основе полиимида с различной весовой долей наночастиц кремнезема [364;365]. В данных исследованиях также отмечается область резкого падения КЛР материала, после чего значения $\beta(wf)$ стабилизируются. Нанокомпозит, описанный в статье [365], не является полностью эквивалентным системе, изучаемой в данной работе, т.к. для его получения использовался другой полиимид. Кроме того, исследуемая компьютерная модель имела очевидные размерные ограничения как по длине олигомерной цепи, так и по общему размеру ячейки моделирования. Качественное согласие результатов указывает на наличие общих механизмов в формировании физических свойств наполненных нанокомпозитов и тонких полимерных пленок.

На рис. 4.22 показано также сравнение расчетов $\beta_L(wf)$ в случае модельных образцов с подложками из 6 × 6 × 2 и 9 × 9 × 3 ЭЯ, полученных для близких значений wf. Как видно из рисунка, результаты расчетов коэффициента температурного расширения имеют близкие значения, что подтверждает точность выполненных расчетов.

4.3.3.2. Структура матрицы полиимида

Для объяснения поведения коэффициента линейного расширения в зависимости от wf проанализируем профили локальной плотности $\rho(z)$ для N = 3, 6 и 9, которые соответствуют весовой доле наполнителя 0.65 и 0.38 (рис. 4.23). Каждый из профилей построен вдоль нормали к поверхности подложки $\boldsymbol{n}_z$ с шагом 0.5 Å. В целях наглядности на каждом из графиков в виде пунктирных линий приведены средние плотности для

свободной полимерной матрицы (1.28 г/см^3) и подложки (2.3 г/см^3). В переходной области, толщина которой составляет примерно 7.5 Å, наблюдается резкий рост плотности полиимида, обусловленный сильным взаимодействием двух подсистем (полимер/подложка). Данный факт хорошо согласуется с результатами других теоретических работ, посвященных исследованию формирования межфазной границы [324–326;380–382]. Поскольку поверхностные силы характеризуются быстрым затуханием (их амплитуда пропорциональна r^{-4} [323]), возмущение, вносимое подложкой в распределение плотности полимера, далее быстро затухает. Поэтому на больших расстояниях от поверхности средняя плотность полиимида равна плотности свободной полимерной матрицы (рис. 4.23(б)).

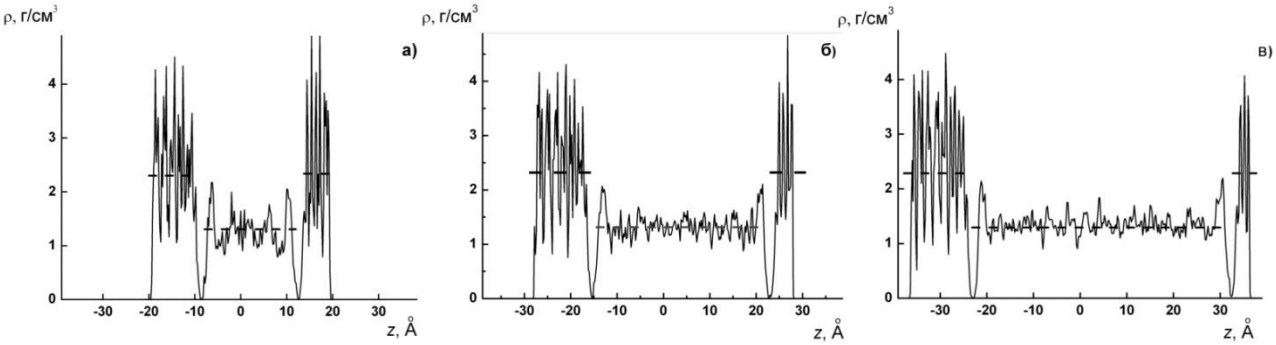


Рисунок 4.23 – Профиль локальной плотности системы ПИ/SiO_2 в направлении, перпендикулярном поверхности подложки (состоящей из 6×6×2 ЭЯ β-кристобалита): а) N = 3, б) 6, в) 9 (P = 1 атм, T = 300 K). Пунктирные линии соответствует плотности свободной полимерной матрицы (1.28 г/см^3) и оксида кремния (2.3 г/см^3)

Сопоставление трех профилей ρ(z) демонстрирует возрастание роли межфазных взаимодействий в формировании распределения локальной плотности полимера с уменьшением толщины полимерной матрицы. Очевидно, что под влиянием поверхностных сил молекулы полиимида формируют области с высокой степенью упорядочения. Это сопровождается появлением вторичных пиков в ρ(z), которые становятся сопоставимыми с высотой пиков в зоне интерфейса. Очевидно, что в системе формируются полукристаллические области с высокой степенью упаковки, в которых мобильность молекул полимера должна резко снижаться [307]. Таким образом, когда в зоне действия поверхностных сил находится незначительная доля молекул полимера, основной вклад в КЛР материала дает полиимидная матрица, локализованная вдали от поверхности подложки. Поскольку в целом ее свойства остаются прежними, КЛР материала близок к КЛР свободного полимера (см. рис. 4.22, участок I). С ростом весовой доли наполнителя в системе начинает увеличиваться объемная доля полимера, находящегося под влиянием поверхностных сил подложки. Поскольку свойства полимерной матрицы в зоне интерфейса

отличаются от свойств невозмущенной полимерной матрицы, имеющей высокий КЛР, межфазной границы и подложки, КЛР которой мал. Таким образом, с ростом *wf* второй и третий вклады быстро становятся доминирующими, в результате чего физические свойства нанокомпозита претерпевают существенное изменение (см. рис. 4.22, участок II). И наконец, когда вся полимерная матрица оказывается в зоне действия поверхностных сил, свойства гибридной системы проявляют тенденцию к насыщению (см. рис. 4.22, участок III).

Для изучения структуры матрицы ПИ в составе композита были рассчитаны радиальные функции распределения. На рис. 4.24 показаны $g(r)$ для следующих парных атомов: а) атомов кислорода в составе гидроксильных групп подложки (OH) и кислорода в составе мономеров BPDA (OBPDA); б) OH и кислорода в составе мономеров 134APB (O134APB); в) OH и атомов углерода в составе ароматических колец (CA) и г) CA – CA. Первые три функции позволяют проследить корреляции между атомами подложки и матрицы. Четвертая функция показывает корреляции между атомами матрицы. В дополнение к $g(r)$ выполнен прямой анализ межатомных расстояний для различных пар атомов.

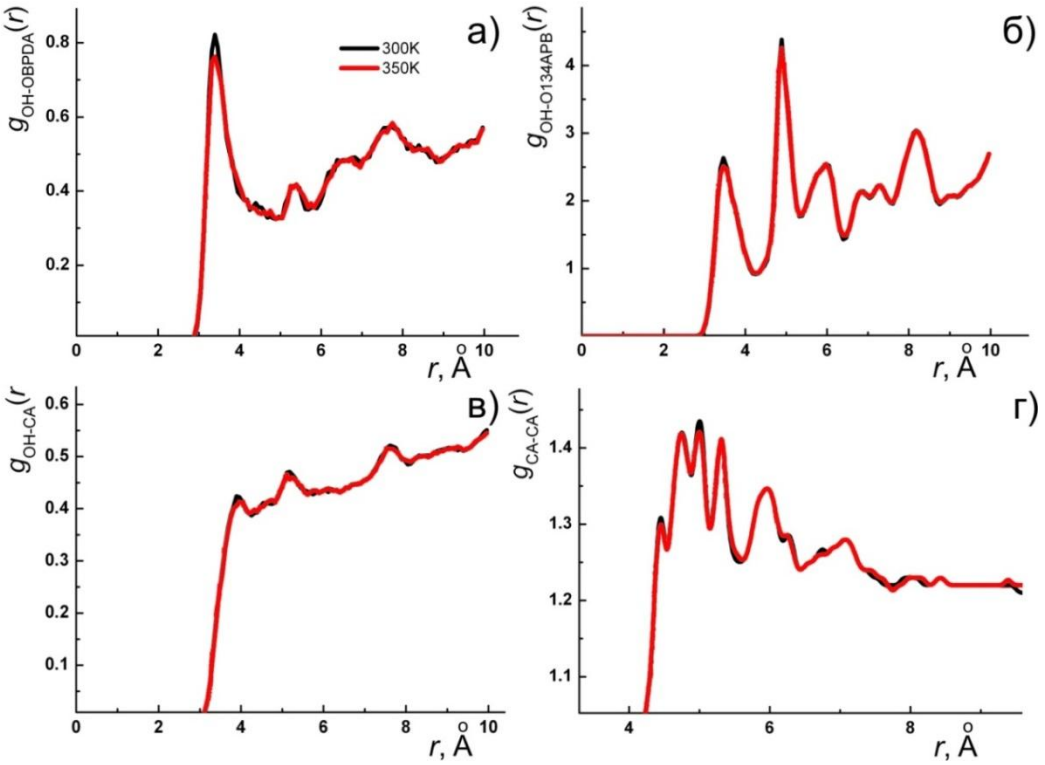


Рисунок 4.24 – Радиальные функции распределения для различных пар атомов системы с N = 9 и подложкой из 6 × 6 × 2 ЭЯ: а) OH–OBPDA; б) OH–O134APB; в) OH–CA; г) CA–CA. Черные и красные линии отвечают системам при T = 300 K и T = 350 K. P = 1 атм

Из функций на рис. 4.24(а) и 4.24(б) видно, что атомы кислорода различных

мономеров ПИ координируются гидроксильными группами подложки. Положение первого пика показывает, что полимерные цепи, локализованные вблизи поверхности, формируют водородные связи с гидроксильными группами. При этом атомы углерода равномерно распределены относительно подложки.

Проанализируем максимумы на функциях $g_{OH–OBPDA}(r)$ и $g_{OH–O134APB}(r)$, отвечающие межатомным расстояниям 3.36 Å и 3.43 Å. Принимая во внимание, что длина связи в гидроксильной группе ~0.95 Å, можно сделать вывод о взаимном расположении атомов в цепочках O–H···O вдоль прямой линии. Сравнение амплитуд первых пиков в ПКФ для атомов кислорода, принадлежащих различным мономерам, показывает, что мономеры BPDA имеют большее сродство к поверхности оксида кремния, чем 134APB, которые лежат во втором слое от поверхности. Таким образом, первый пик в профиле *z*-плотности (рис. 4.23), очевидно, формируется за счет сильного взаимодействия между гидроксилированной поверхностью и молекулами ПИ.

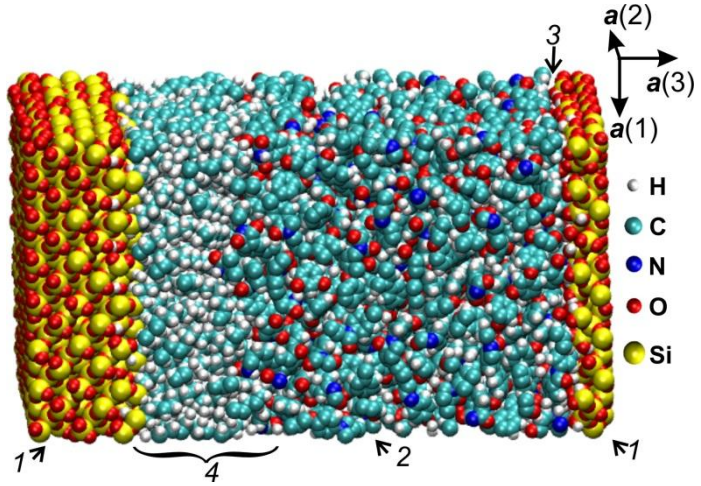
Первый пик на $g_{CACA}(r)$ при $r = 0.3$ Å соответствует длине C-C связи в ароматических кольцах. Когда $r > 8$ Å, данная функция выходит на насыщающее плато. Это указывает на отсутствие дальних корреляций в матрице ПИ, поэтому можно сделать вывод, что матрица в целом находится в аморфном состоянии.

С увеличением температуры на 50 K положение первых пиков на $g(r)$, отвечающих корреляциям между атомами подложки и матрицы, практически не меняется. В это же время на расстояниях $r > 7$ Å профили $g(r)$ слегка сдвигаются от подложки, положение которой условно соответствует $r = 0$. Такое поведение показывает, что температурное расширение материала в основном происходит за счет расширения матрицы вне области интерфейса. Действительно, рассмотрим рис. 4.24(в), где построены радиальные функции распределения для атомов углерода в составе ароматических колец. Положения и амплитуды первых пиков, отвечающих внутримолекулярным корреляциям, практически не изменяются. Когда $r > 6$ Å, профили g(r) слегка смещаются вправо, что свидетельствует об увеличении межмолекулярных расстояний в результате температурного расширения матрицы. Можно сделать вывод, что основная причина падения температурного коэффициента расширения материала связана с относительным ростом доли полимерной матрицы, находящейся в зоне интерфейса.

4.3.4. Структура интерфейса в композитах на основе полиимида и модифицированной подложки SiO_2

Структура переходного слоя между полимерной матрицей и наполнителем в составе нанокомпозитов на основе полиимида BPDA-134APB и наполнителем из оксида кремния

была изучена для двух случаев: свободной поверхности и поверхности, модифицированной молекулами алкилсиланила ($–SiH_2–[CH_2]_n–H$). Главными параметрами расчетов были: 1) длина цепи АС n (n = 3, 5 9, 19) и 2) поверхностная плотность прививки σ молекул модификатора (0, 1.18, 2.36, 3.55, 4.29 молек/нм^2). Общее число молекул полимерной матрицы равно 20. Общее число ЭЯ, образующих подложку, составляло 7×7×3. Толщина слоя, образуемого органической компонентой, в зависимости от n и σ варьировалась от 49 до 72 Å, из которых 0–23 Å занимает область интерфейса АС/ПИ. Пример построенного образца системы ПИ/модифицированная подложка SiO_2 показан на рис. 4.25.



N = 20, подложка включает в себя 7×7×3 элементарных ячеек β–кристобалита. Поверхность, модифицированная –OH группами, расположена слева. Плотность прививки $–SiH_2–[CH_2]_9–H$ σ = 2.36 молек/нм^2. P = 1 атм, T = 300 K.

Рисунок 4.25 – Мгновенный снимок ячейки моделирования в проекции на оси ***a***(1) и ***a***(3)

4.3.4.1. Анализ распределения свободного объема в зоне интерфейса

На основе анализа продуктивных участков траекторий были рассчитаны приведенный свободный объем V_{FFV} (ПСО), приведенный доступный объем V_{FAV} (ПДО), профили z–плотности нанокомпозита ρ(z) (вдоль оси **a**(3)) и ПДО $V_{FAV}(z)$. Для характеризации свойств интерфейса приведенный доступный объем является более чувствительной характеристикой в сравнении с ПСО, т.к. эта характеристика позволяет отслеживать неравномерность распределения пустот внутри материалов. Необходимо заметить, что свободный объем вычислялся только в целях проверки вычислительной процедуры.

ПДО был рассчитан на основе модифицированного подхода, описанного в работе [383]. Мгновенные снимки из файлов траекторий сканировались пробной частицей диаметра D = 2.2 Å (который соответствует позитронию), перемещавшейся по узлам кубической решетки, имеющей шаг Δ = 0.2 Å. Предварительно все узлы, оказавшиеся вне атомов, помечались как принадлежащие к свободному объему $V_{FV}(t)$. Узлы, оказавшиеся внутри пробной частицы в положениях, где она не имела перекрытий с атомами, помечались как принадлежащие к области пространства доступного объема $V_{AV}(t)$

(рис. 4.26). Приведенный свободный $V_{FFV}(t)$ и доступный $V_{FAV}(t)$ объемы рассчитывались как $<V_{FV}(t)/V_{total}(t)>$ и $<V_{AV}(t)/V_{total}(t)>$, где $V_{total}(t)$ – размер ячейки моделирования, угловые скобки обозначают усреднения на продуктивном участке траектории. Вместе с этим был выполнен анализ распределения среднего числа пустот N (дающих вклад в V_{AV}) с одинаковым объемом в зависимости от значения V т.е. $N(V)$.

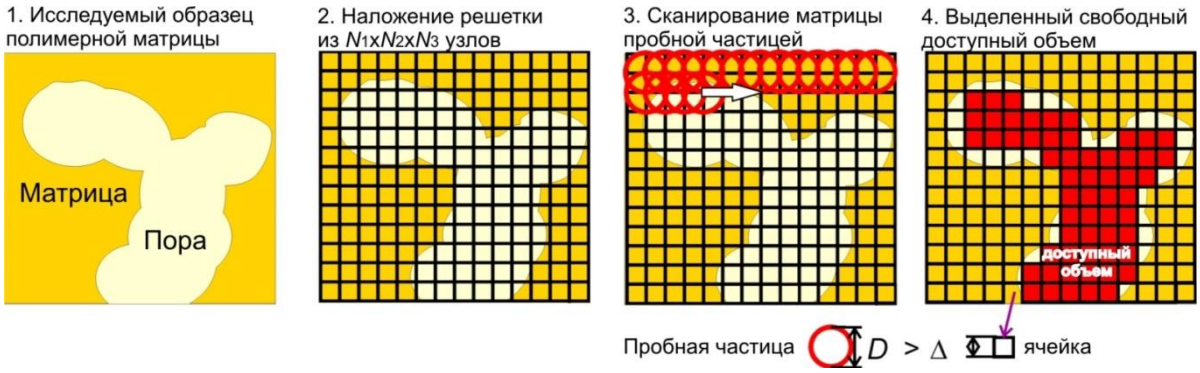


Рисунок 4.26 – Процедура выделения свободного доступного объема в полимерной матрице: 1) трансформация ячейки моделирования к форме параллелепипеда, 2) наложение сетки с шагом Δ, используемой для задания центра пробной частицы диаметра D, 3) сканирование матрицы пробной частицей, 4) выделенный свободный доступный объем

На рис. 4.27 показана зависимость V_{FAV} от диаметра пробной частицы. Случай $D = 0$ соответствует V_{FFV}. Значения для приведенного доступного свободного объема при $D = 2.2$ Å составляют 0.015 ± 0.001 (ПЭ) и 0.055 ± 0.016 (ПИ). В целом значения $V_{FAV}(D)$ лежат в пределах, полученных для полиэтилена [384;385], полиимидов [374;375] и других полимеров [383;386–388].

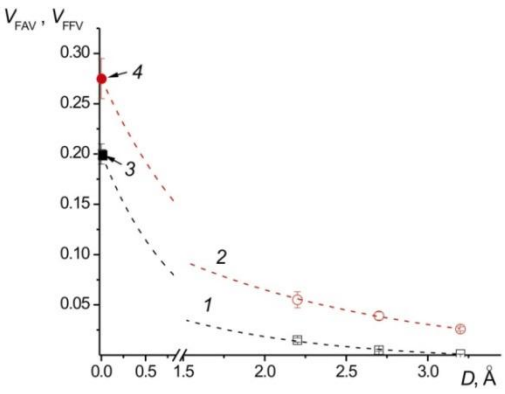


Рисунок 4.27 – Зависимость приведенного свободного объема от диаметра пробной частицы: 1) полиэтилен; 2) полиимид. Пунктирные линии – результат аппроксимации. Закрашенные маркеры, помеченные цифрами 3 и 4, соответствуют приведенному свободному объему ($D = 0$)

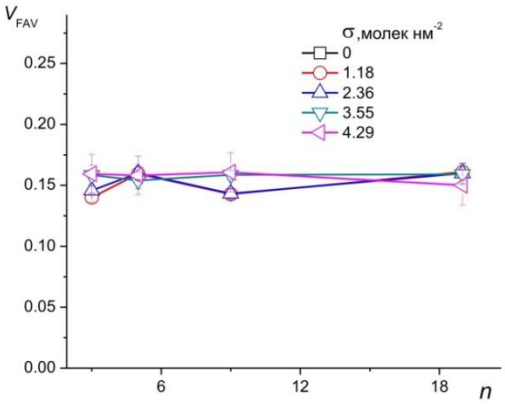


Рисунок 4.28 – Приведенный доступный свободный объем как функция длины цепи модификатора для различной плотности прививки молекул поверхностного модификатора

Расчет ПДО (рис. 4.28) для образцов нанокомпозита показывает, что значения V_{FAV} в

зависимости от длины цепи поверхностного модификатора попарно коррелируют для малых плотностей прививки 1.18 и 2.36 молек/нм^2, а в случае высоких плотностей – 3.55 и 4.29 молек/нм^2. Это проявляется в том, что нормализованные распределения $N(V)$ для перечисленных пар плотностей имеют похожие профили (рис. 4.29).

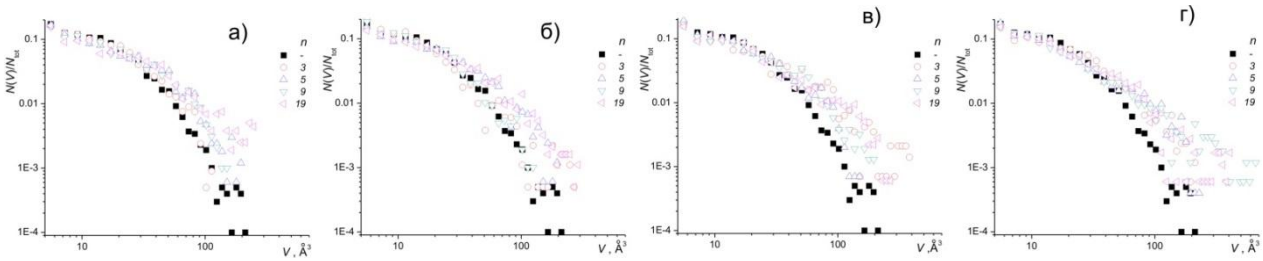


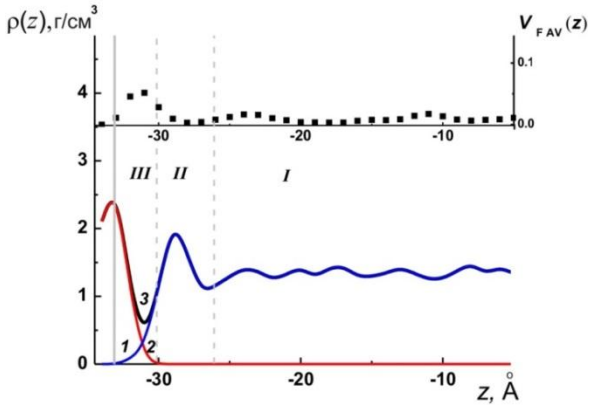
Рисунок 4.29 – Нормализованное число пустот объема V при различных σ: а) 1.18 молек/нм^2, б) 2.36 молек/нм^2, в) 3.55 молек/нм^2, г) 4.29 молек/нм^2. Закрашенные маркеры отвечают случаю σ = 0

Для малых σ, когда n = 3 и 9, ПДО образцов сопоставим со случаем σ = 0, однако при n = 5 и 19 он увеличивается примерно в два раза. Это объясняется тем, что профили $N(V)$ для образцов с n = 3 и 9 подобны профилю $N(V)$ для реперной системы. Когда плотность поверхностного модификатора σ принимает высокие значения, ПДО нанокомпозита в 1.5–2 раза больше, чем в реперном образце, при этом его поведение характеризуется большей стабильностью в сравнении со случаем σ ≤ 2.36 молек/нм^2. В распределении $N(V)$ это проявляется в более узком диапазоне разброса числа полостей с одинаковым V при разных n. Для всех образцов вид профиля $N(V)$ в случае пустот малого объема (V < 30 Å^3) практически одинаков и мало отличается от $N(V)$ реперной системы. Средний интервал объемов пустот (30 < V < 100 Å^3) характеризуется более широким диапазоном разброса значений $N(V)$ для n = 3–19. Наиболее сильное различие созданные образцы демонстрируют по характеру распределения $N(V)$ для пустот с объемами V > 100 Å^3. При этом четко проявляется закономерность постепенного возрастания наибольшего объема пустот V_{max} с ростом плотности поверхностного модификатора. Соответственно для σ = 1.18, 2.36, 3.55 и 4.29 молек/нм^2 были получены V_{max} = 247, 288, 381 и 659 Å^3. Отметим, что в формирование доступного объема вклады полостей с V > 100 Å^3 составляют менее 0.3 %. Таким образом, характер распределения объемов полостей из среднего диапазона значений (30 < V < 100 Å^3) отражает особенности строения интерфейса между полимерной матрицей и модифицированной поверхностью.

4.3.4.2. Структура зоны интерфейса ПИ/SiO_2

Поведение приведенного доступного объема может лишь косвенно отражать влияние длины и плотности прививки молекул поверхностного модификатора на

внутреннюю структуру построенных образцов. Детальную информацию о строении интерфейса между модифицированной поверхностью и полимерной матрицей в зависимости от n и σ можно получить из анализа профиля локальной плотности ρ(z) и приведенного доступного объема $V_{FAV}(z)$.



Сплошная серая вертикальная линия отвечает границе подложки, пунктирные вертикальные линии соответствуют границе интерфейса подложка/полимерная матрица. Римские цифры обозначают область: I – невозмущенной полимерной матрицы, II – где полимерная матрица находится в области действия поверхностных сил, III – занимаемая полимерной матрицей и –OH группами.

Рисунок 4.30 – Профили z-плотности в реперном образце с σ = 0: 1) полимерной матрицы; 2) подложки, модифицированной гидроксильными группами; 3) матрицы и подложки (суммарная плотность). Профиль плотности ПДО показан закрашенными маркерами (D = 2.2 Å)

На рис. 4.30 показаны профили ρ(z) и $V_{FAV}(z)$, построенные с шагом 0.5 Å для реперного образца. В целях наглядности на графике ρ(z) показаны границы характерных областей поведения плотности полимерной матрицы. Вдали от поверхности подложки (область I) средняя плотность полиимида 1.28 ± 0.02 г/см^3 близка к плотности чистой полимерной матрицы. В переходной области, толщина которой в среднем составляет ≈ 6.5 Å, вначале наблюдается резкий рост плотности полиимида (область II), обусловленный сильным взаимодействием поверхности диоксида кремния (покрытой гидроксильными группами) с полимерной матрицей. Затем наблюдается резкое падение ρ(z) непосредственно на границе раздела полимер/подложка, что сопровождается ростом ПДО, т.к. в этой области происходит формирование протяженных полостей (область III). Это происходит из-за неравномерной упаковки полимерных цепей на твердой поверхности. В целом полученный профиль ρ(z) хорошо согласуется с результатами других теоретических работ по исследованию формирования межфазной границы [7;307;322;326–329;342].

Сопоставление профилей ρ(z) и $V_{FAV}(z)$, собранных на рис. 4.31, показывает влияние поверхностной плотности модификатора и длины цепей молекул АС на локальные плотности полимера и значения доступного объема. Из рис. 4.30 и рис. 4.31 видно, что межфазная граница полиимид/подложка и полиимид/модифицированная подложка имеют разное строение. В первом случае, как было описано выше, образуется слой полиимида с повышенной плотностью. В случае взаимодействия полиимида с модифицированной

поверхностью формирование интерфейса происходит за счет смешения двух полимеров – полиимида и алкилсиланила. Также рис. 4.30 и 4.31 показывают, что в зоне интерфейса могут происходить значительные колебания плотности.

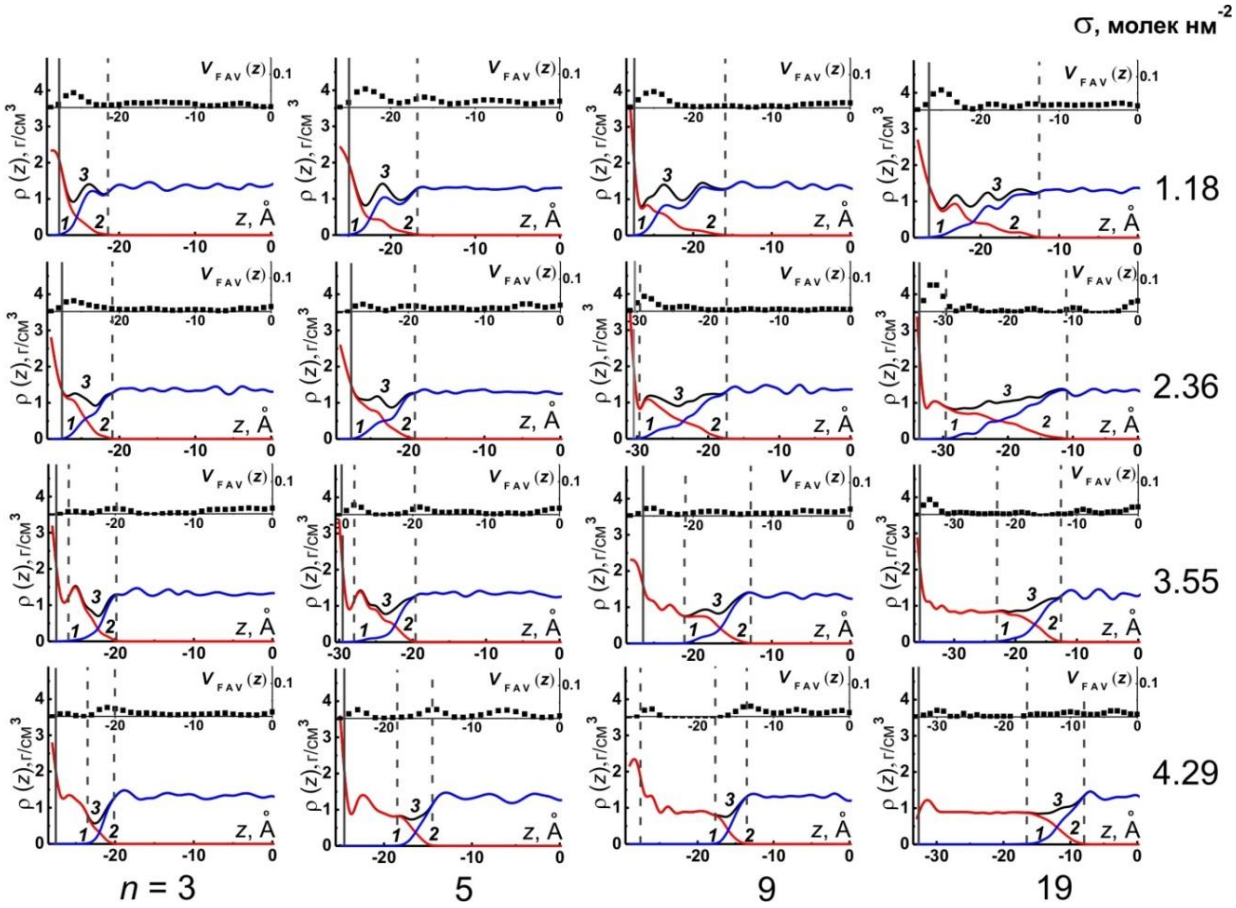


Рисунок 4.31 – Профили плотности: 1) полимерной матрицы, 2) модифицированной подложки, 3) суммарная. Плотность распределение приведенного доступного объема показана закрашенными маркерами (D = 2.2 Å). Сплошные серые вертикальные линии отвечают границе подложки из SiO_2, пунктирные вертикальные линии соответствуют границе интерфейса модификатор/полимерная матрица

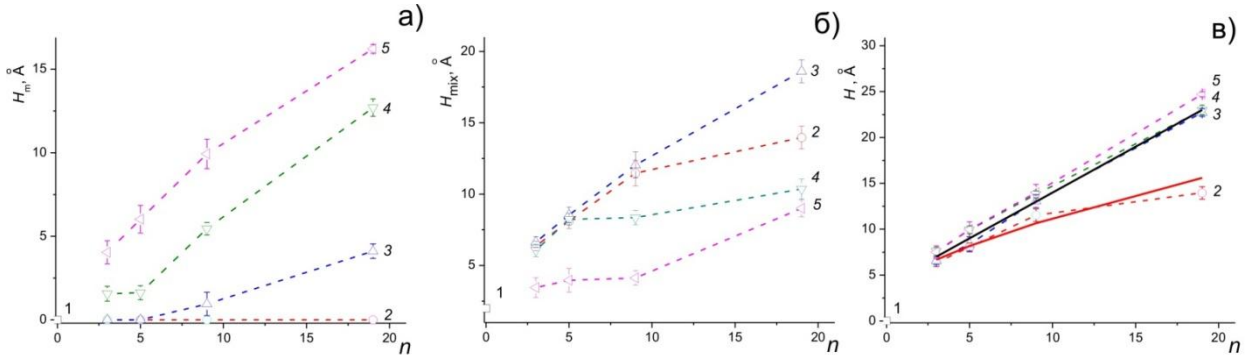


Рисунок 4.32 – а) Толщина слоя поверхностного модификатора, в который не проникают цепи полимерной матрицы, б) толщина слоя смешивания полимерной матрицы и поверхностного модификатора, в) суммарная толщина слоя поверхностного модификатора $H=H_m+H_{mix}$. Сплошные линии соответствуют аппроксимационным функциям $H \sim n$ и $n^{2/3}$. Цифрами обозначены зависимости, полученные при разных σ: 1) 1.18 молек/нм^2, 2) 2.36 молек/нм^2, 3) 3.55 молек/нм^2, 4) 4.29 молек/нм^2

По мере увеличения n цепи АС формируют отдельную фазу, плотность которой близка к плотности полиэтилена в континуальной фазе. Особенно это хорошо проявляется для σ = 3.55 и 4.29 молек/нм^2 и n = 9, 19. Толщина H_m слоя поверхностного модификатора, куда не проникают цепи полимерной матрицы в зависимости от n и σ, показана на рис. 4.32(а). С ростом n и σ на поверхности НЧ постепенно формируется выделенный слой, в который не проникают молекулы матрицы. Стремление к образованию отдельной фазы объясняется взаимной нерастворимостью АС и полиимида, поскольку первый из этих полимеров является гидрофобным, а второй – гидрофильным. Это, в частности, следует из-за большой разницы параметров растворимости Гильдебранда, значения которых соответственно для АС и ПИ составляют 16 и 21 (Дж/см^3)$^{1/2}$ [227]. Заметим, что совместимость полимеров не обязательно связана с взаимной растворимостью компонентов, поскольку «совместимыми» считаются полимеры, образующие и гетерофазные смеси с приемлемым комплексом свойств [389].

В зоне контакта АС и ПИ происходит их частичная взаимодиффузия, и на межфазной границе полимер/полимер возникает т.н. слой сегментальной растворимости, выделенный на рис. 4.31 двумя вертикальными пунктирными линиями. Толщина этого слоя – H_{mix} колеблется от 2 до 20 Å (рис. 4.32б). Значение доступного объема в области смешивания полимеров изменяется незначительно, наибольшие значения амплитуда $V_{FAV}(z)$ принимает у границы подложки за счет неравномерной укладки молекул АС. Это происходит, с одной стороны, в силу ограниченной мобильности АС, которые закреплены на поверхности, с другой стороны, из-за наличия гидроксильных групп на поверхности оксида кремния, являющихся гидрофильными. Как видно из рис. 4.31, 4.32а и 4.32б, по мере роста плотности прививки поверхностного модификатора происходят постепенное формирование и увеличение толщины H_m слоя матрицы АС на поверхности подложки. В свою очередь, при фиксированном n толщина слоя взаимодиффузии двух полимеров H_{mix} проходит через максимум при σ = 2.36 молек/нм^2.

На рис. 4.32в показана суммарная толщина слоя поверхностного модификатора $H=H_m+H_{mix}$ как функция длины n молекул АС. При большой плотности поверхностного модификатора $H(n) \sim n$, в случае же малой плотности привитого полимера зависимость $H(n)$ является нелинейной: $H(n) \sim n^{2/3}$. Следует заметить, что из-за небольшой длины полимерных цепей говорить о скейлинговых закономерностях нельзя.

4.3.4.3. Конформационные свойства молекул модификатора

Для изучения конформационного поведения молекул модификатора поверхности были рассчитаны следующие характеристики: ориентационный порядок $\Lambda_{\tau\nu}$,

среднеквадратичный радиус инерции молекул, средний косинус угла отклонения привитой цепи от вертикали и $W(h)$ – распределение плотности вероятности обнаружить концевые атомы углерода цепей АС на расстоянии h от поверхности подложки.

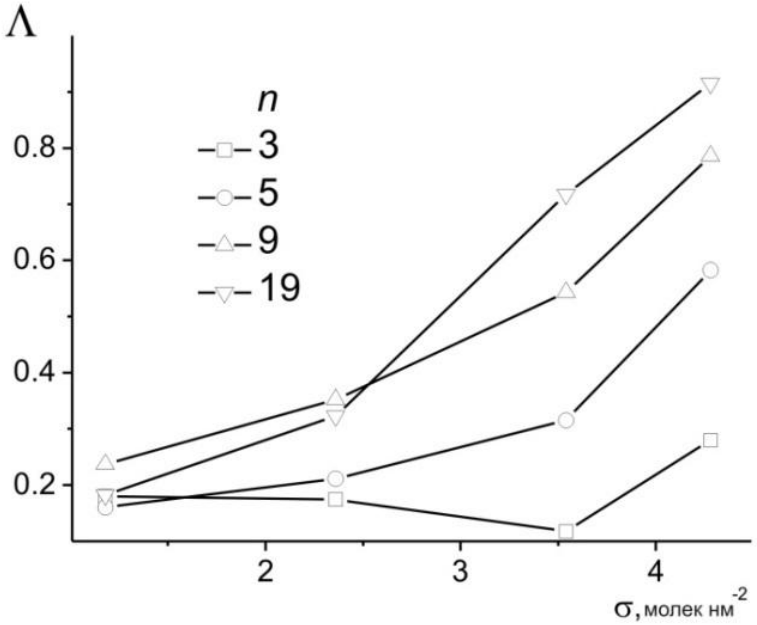


Рисунок 4.33 – Ориентационный параметр порядка векторов, образованных атомами кремния и концевым атомом углерода молекул АС

На рис. 4.33 показан ориентационный параметр порядка Λ для векторов $\mathbf{b_i}=\mathbf{r_i}[n]$ - $\mathbf{r_i}[0]$ с началом на атоме кремния (с радиус-вектором $\mathbf{r_i}[0]$) и концом на атоме углерода ($\mathbf{r_i}[n]$) в терминальной группе $–CH_3$ цепей АС (здесь индекс i – номер цепи на поверхности). Параметр порядка Λ рассчитывался как наибольший элемент диагонализованной матрицы, состоящей из матричных элементов

$$\Lambda_{\tau\nu} = \frac{1}{2n_A}\sum_{i=1}^{n_{Ac}}\left[3\frac{b_{i\tau}\cdot b_{i\nu}}{b_i^2} - \delta_{\tau\nu}\right], \tag{4.9}$$

где $b_{i\tau}$, $b_{i\nu}$ – проекции вектора $\mathbf{b_i}$ на оси декартовых координат τ и ν, n_{AC} – число молекул АС, $\delta_{\tau\nu}$ – символ Кронекера. Также на основе векторов $\mathbf{b_i} = \mathbf{r_i}[k+2]-\mathbf{r_i}[k]$ цепей АС (где k – номер атома в цепи АС, отсчитываемый от атома кремния) и выражения (4.9) был рассчитан средний параметр порядка $\Lambda(k)$ для векторов, соединяющих атомы цепей АС. Параметры порядка $\Lambda(k)$ позволяют проследить взаимное упорядочение различных сегментов цепей поверхностного модификатора.

Из рис. 4.33 и 4.34 видно, что по мере возрастания длины n и поверхностной плотности σ значения Λ и $\Lambda(k)$ увеличиваются, что свидетельствует о возрастании взаимного упорядочения цепей АС. В результате стерического отталкивания с ростом σ

формируются сильно вытянутые конформации цепей. При более низкой поверхностной плотности σ привитые полимерные цепи принимают конформации типа «гриб» и «блин» [319;334;342;390–393].

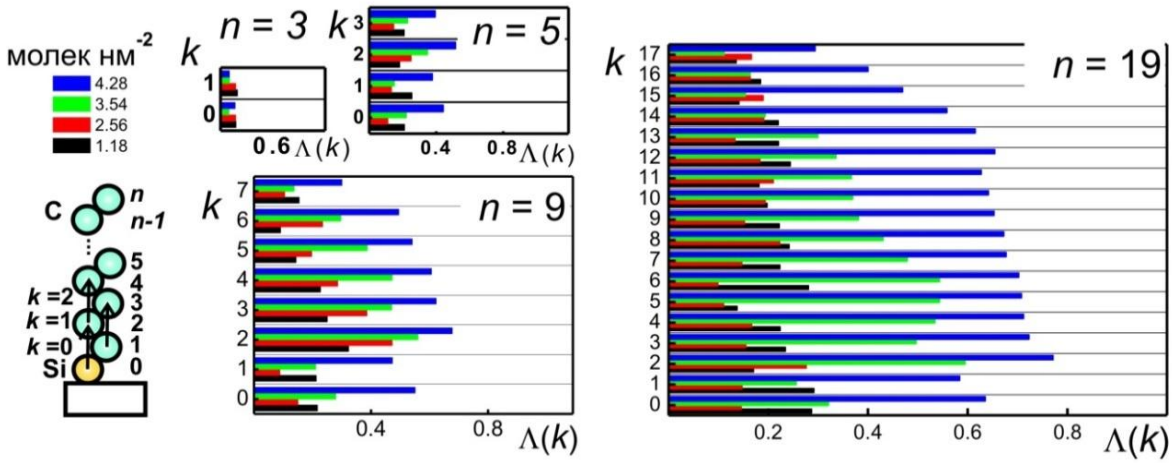


Рисунок 4.34 – Ориентационный порядок, рассчитанный для векторов $\mathbf{b_i} = \mathbf{r_i}[k+2]-\mathbf{r_i}[k]$ цепей АС (k – номер атома в цепи АС, отсчитываемый от атома кремния)

Одновременно с упорядочением увеличивается вытяжка цепей АС, особенно при n = 9 и 19, о чем свидетельствует рост их среднеквадратичного радиуса инерции (рис. 4.35). Этот факт подтверждается видом профилей распределения плотности вероятности $W(h)$ обнаружить концевой атом АС на расстоянии h от поверхности подложки, построенные на рис. 4.36. Тенденция смещения пиков гистограмм $W(h)$ в сторону больших h и уменьшение ширины $W(h)$ с ростом σ свидетельствуют о формировании вытянутых конформаций АС. При низких плотностях σ молекулы АС беспорядочно стелятся вдоль поверхности подложки.

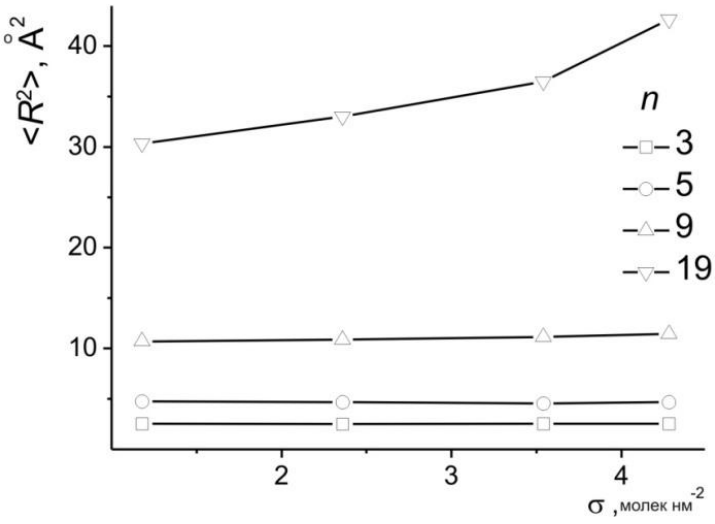


Рисунок 4.35 - Среднеквадратичный радиус инерции цепей АС

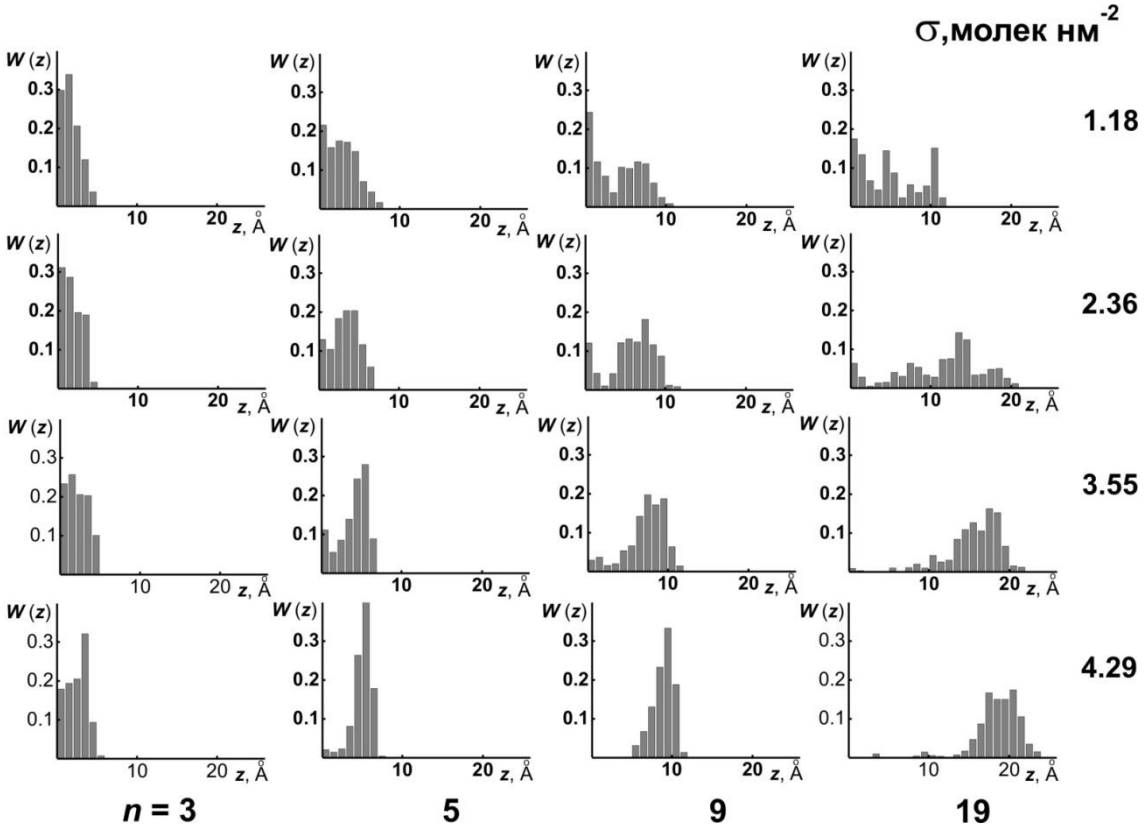


Рисунок 4.36 – Распределение плотности вероятности $W(h)$ обнаружить концевые атомы углерода цепей АС на расстоянии h от поверхности подложки

4.3.5. Основные факторы, влияющие на свойства интерфейса полиимид/SiO_2

Результаты, полученные в ходе моделирования свойств интерфейса полиимид/оксид кремния с модифицированной и немодифицированной поверхностью, позволяют предположить, что наилучшая интеграция наночастиц в матрицу полиимида должна реализовываться в случае невысоких значений плотности прививки $\sigma \sim 2$ молек/нм^2. Относительно влияния длины цепи поверхностного модификатора можно сделать вывод, что увеличение молекулярной массы прививаемых цепей, с одной стороны, увеличивает зону взаимодиффузии контактирующих полимеров, с другой стороны, при больших значениях n поверхностный модификатор начинает формировать выделенную фазу. Последнее означает, что приповерхностный слой из молекул АС будет блокировать доступ цепей матрицы к поверхности наночастицы, с которой (как показано в подп. 4.3.3.2) они могут образовывать водородные связи.

Таким образом, свойства нанокомпозита будут определяться взаимодействием двух полимеров. Из-за сильного различия параметров растворимости ПЭ и ПИ в системе может произойти макрофазное разделение. Это неизбежно приведет к агрегации НЧ и ухудшению свойств нанокомпозита. Подобные процессы описаны для органо-глиняных нанокомпозитов в случае модификации частиц глины молекулами сурфактантов

(сурфактанты с одиночной длинной цепью дают хорошее разделение наночастиц). В то же время с увеличением длины алкильной цепи сурфактанта степень разделения частиц падает [284;317;394]. Это проявляется в том, что при высокой степени прививки наночастицы могут агрегировать, даже если они модифицированы полимером, идентичным полимерной матрице. Это происходит в силу того, что фазовое разделение уменьшает свободную энергию, связанную с интерфейсом поверхностная щетка/полимерная матрица [340;344].

§4.4. Промежуточные выводы

Описан многомасштабный подход к построению высоко сшитых полимерных матриц на примере эпоксидных смол. Он состоит из четырех последовательных этапов. На первом этапе с помощью квантово-механических расчетов производится поиск оптимальной геометрии мономеров и строются их крупнозернистые модели. На втором этапе, на мезоскопическом уровне моделирования (например, на основе методов МК, МД или ДДЧ) производится моделирование химической реакции между мономерами и выполняется оптимизация внутренней структуры крупнозернистой модели полимерной матрицы для устранения внутренних напряжений. Дополнительно проводится проверка длин связей. Если какие-либо перекрестные сшивки превышают эталонную длину (которая соответствует межатомным расстояниям выбранного валентно-силового поля), такие связи разрываются. Если степень сшитости полимерной матрицы не достигнута, вводятся дополнительные межмономерные связи между близко расположенными реакционными центрами крупнозернистых мономеров. На третьем этапе выполняется процедура обратного отображения крупнозернистой модели на атомистическую. Наконец, на четвертом этапе проводится окончательная релаксация сгенерированной атомистической модели.

Необходимо отметить, что разработанная схема носит универсальный характер и может использоваться для генерирования полимерных матриц из произвольных мономеров с различным типом перекрестного связывания. Также следует отметить, что разработанный подход позволяет создавать полимерную матрицу с внедренным наполнителем. В этом случае на начальном этапе необходимо внести в ячейку моделирования вместе с реакционными мономерами и наполнитель, выполнить полимеризацию и отображение всех подсистем на соответствующие атомистические структуры. Общая схема сопряжения уровней многомасштабной модели алгоритма показана на рис. 4.37. Все этапы, начиная с создания крупнозернистых моделей мономеров и заканчивая релаксацией готовой модели материала, могут быть автоматезированы. Это возможно, поскольку с уровня на уровень передается информация о структуре материала (координаты крупнозернистых

частиц/атомов, информация о связях), которая носит вспомогательный характер. Если в процессе создания образца материала необходимо привлекать информацию об отсутствующих словых константах межатомных/межмолекулярных потенциалов, что требует проведения дополнительных КМ-расчетах и атомистическом моделировании, в этом случае необходимо вмешательство пользователя для постановки и проведения соответсвующих расчетов.

Рисунок 4.37 – Общая схема построения полимерных матриц и сопряжение уровней многомасштабной модели

Также в данном разделе описаны разработка и использование атомистической модели органо-неорганического нанокомпозита на основе полиимида (полимерная матрица) и оксида кремния в форме β-кристобалита (твердая подложка). Модель материала строилась в виде ультратонкого слоя, заключенного между двумя бесконечными плоскими подложками, образованными SiO_2 с модифицированной и немодифицированной поверхностью. При создании модели использовалась эквивалентность двух видов наноматериалов – наполненных полимерных матриц и ультратонких полимерных пленок на твердых поверхностях. Построенные модельные образцы были использованы для исследования физических свойств гибридного материала на примере расчета коэффициента линейного расширения в рамках метода молекулярной динамики. Следует подчеркнуть, что такие системы интересны и с теоретической точки зрения как пример полимерной

матрицы, замкнутой в ограниченнм пространстве и находящейся под влиянием твердых поверхностей. Также необходимо отметить, что выделение главных параметров, определяющих поведение гибридных систем, актуально, поскольку позволяет существенно упростить построение теоретических моделей нанокомпозитов и дает методологическую основу для прикладных исследований, направленных на разработку конструктивных материалов нового поколения.

Выполненные расчеты показывают, что зависимость температурных свойств системы ПИ с немодифицированными наночастицами SiO_2 имеет сильно нелинейный характер. При увеличении весового содержания неорганического наполнителя выше порогового значения, равного ~0.2, происходит резкое изменение КЛР материала. Полученные результаты подтверждают выводы о том, что в формировании физических свойств полимерных нанокомпозитов определяющую роль играет полимерная матрица, находящаяся в зоне действия поверхностных сил неорганической компоненты. Поскольку объемная доля интерфейса зависит как от энергии межфазного взаимодействия, так и от площади границы раздела фаз, свойства нанокомпозитов могут хорошо контролироваться подбором свойств наполнителя и его весовой доли в системе. При этом в качестве главных параметров выступают весовая доля наполнителя, определяющая среднее расстояние между частицами, и тип наночастиц, определяющий энергию межфазного взаимодействия.

При изучении свойств интерфейса в качестве главных параметров использовались степень полимеризации молекул модификатора и их поверхностная плотность, что позволило сфокусироваться на исследовании особенностей формирования интерфейса полимер/модифицированная наночастица. Выполненные расчеты показывают, что наибольшее взаимопроникновение цепей привитого полимера в матрицу происходит при невысоких значениях поверхностной плотности модификатора. Поскольку объемная доля интерфейса модифицированных наночастиц зависит как от энергии межмолекулярного взаимодействия, так и от молекулярной массы прививаемых молекул, свойства нанокомпозитов могут быть изменены посредством подбора типа наполнителя и модификатора поверхности.

Наличие пустот в межфазной области может быть использовано для заполнения низкомолекулярными фракциями специально вводимых ингредиентов при получении нанокомпозитных материалов. Использование таких добавок может 1) улучшить взаимопроникновение молекул поверхностного модификатора в полимерную матрицу и 2) увеличить прочность связи между взаимодействующими фазами, что непосредственно влияет на физические свойства создаваемого материала. Таким образом, путем

варьирования плотности прививки и веса молекул поверхностного модификатора можно управлять свойствами поверхности наночастиц и получать материалы, содержащие наполнители изначально, несовместимые с полимерной матрицей.

Необходимо отметить, что разработанный алгоритм построения полимерных материалов в сочетании с упрощенными атомистическими моделями может применяться в составе многомасштабных моделей нанокомпозитов. Расчеты физических свойств на основе модели чистой полимерной матрицы, подложки и слоя полимера между подложками могут быть задействованы для параметризации континуальных методов моделирования (например, моделей материалов для расчета свойств в рамках метода конечных элементов). При этом, КМ-расчеты могут привлекаться для расширения используемого ВСП (с последующей валидацией) в атомистическом моделировании. В свою очередь, атомистическое моделирование может помочь расчитать параметры межмолекулярного взаимодействия в мезоскопических моделях. Наконец, в некоторых случаях мезоскопический уровень может использоваться для выявления особенностей распределения наполнителя в полимерной матрице для последующей передачи этой информации в континуальную модель, см. рис. 4.38.

Рисунок 4.38 – Сопряжение уровней многомасштабной схемы моделирования нанокомпозитов

ВЫВОДЫ

На основе методологии многомасштабного моделирования получен ряд важных результатов, имеющих фундаментальное и прикладное значение. В каждой из четырех глав содержатся примеры расчета свойств молекулярных систем вместе с принципами построения расчетных схем, их валидации и передачи критически важной информации с одного масштабного уровня на другой. Каждая из выбранных систем обладает своим набором уникальных свойств, характерных размеров и продолжительности происходящих процессов, что требует введения своего набора приближений для их корректного описания.

Реализована схема многомасштабного моделирования для низкомолекулярного гидрогеля на основе цистеин-серебряного раствора (ЦСР). Особенностями этого гидрогеля являются способность к самосборке при низком содержании дисперсной фазы (~0.01%), наличие нескольких характерных стадий структурообразования (формирование частиц меркаптида серебра, стадия созревания и стадия гелеобразования) и тиксотропное поведение. Большой объем информации, накопленной в ходе экспериментальных исследований ЦСР, позволил сформулировать феноменологическую модель гелеобразования. Она была использована для разработки иерархии компьютерных моделей на основе методов квантовой механики, атомистической молекулярной динамики и Монте-Карло. Были задействованы три пространственно-временных масштаба – атомистический, молекулярный и мезоскопический. Это позволило учесть особенности взаимодействия частиц меркаптида серебра, проследить формирование различных агрегатов, выполнить оценку их стабильности и проиллюстрировать процесс самосборки гель-сетки.

На основе КМ расчетов пошаговым присоединением частиц МС с последующей минимизацией энергии всей системы удалось получить два возможных типа линейных супрамолекулярных агрегатов, которые имеют спиралевидную конформацию. Показано, что агрегаты формируются за счет образования донорно-акцепторных связей между атомами серы и серебра и водородных связей между амино- и карбоксильными группами. Дополнительно с помощью КМ расчетов была выполнена параметризация феноменологических межатомных и межмолекулярных потенциалов, необходимых для построения атомистической и мезоскопических моделей.

В рамках атомистического моделирования получены сведения о механизме самосборки агрегатов из меркаптида серебра в водном растворе. Информация о взаимодействии -Ag···S- была получена на КМ уровне рассмотрения. Атомистическая модель позволила проследить эволюцию ряда начальных конфигураций, характерных для различных стадий гелеобразования. Рассматривались три варианта начального состояния

ЦСР, когда частицы МС распределены в объеме ячейки моделирования случайным образом, образуют небольшие кластеры из 2-5 частиц и упорядочены в виде непрерывных нитей. Анализ эволюции позволил проследить формирование агрегатов из нескольких частиц МС и их последующее укрупнение. Нитеобразные агрегаты, построенные на основе линейной последовательности частиц МС (толщина цепочки – одна частица), демонстрируют тенденцию к разрушению с образованием агрегатов вытянутой формы, в которых концентрация МС в единице объема агрегата в два раза выше, чем в исходном нитеобразном состоянии. Новые нитеобразные агрегаты, сформированные из двух параллельных цепочек МС, не разрушались на достигнутых временах моделирования. Необходимо подчеркнуть, что использование атомистических моделей без учета специфики взаимодействия между атомами серы и серебра не позволяет получить стабильных нитеобразных агрегатов. Анализ структуры образующихся молекулярных конфигураций показал, что нитеобразные агрегаты стабилизируются за счет взаимодействия $–NH_3^+$ и $–C(O)O^–$ групп, принадлежащих частицам МС в составе соседних кластеров. Поскольку принцип самосборки за счет амино- и карбоксильных групп описан в литературе для различных систем, установленный механизм самоорганизации в ЦСР носит универсальный характер. Эти выводы использовались при построении мезоскопических моделей. В ходе моделирования на мезомасштабах была показана принципиальная возможность формирования нитеобразных агрегатов гель-сетки.

Таким образом, успех моделирования ЦСР определяется выбором многомасштабной схемы на основе квантово-механических, атомистических и мезоскопических методов. Поскольку выявленный механизм самосборки гель-сетки ЦСР наблюдается и при изучении других систем, можно сделать вывод, что модификация поверхности коллоидных НЧ комплементарными функциональными группами может использоваться как универсальный прием для реализации самосборки пространственно-упорядоченных структур.

Для изучения формирования металлоорганического агрегата на основе ДНК были рассмотрены три модели, компоненты каждой из которых рассматривались как совокупность сферических силовых центров различного диаметра, вовлеченных в различные виды взаимодействия. Первая модель включала в себя фрагмент ДНК (цилиндрической формы) с учетом специфики распределения зарядов по поверхности и сферические НЧ золота с заряженным силовым центром на поверхности. Низкомолекулярные контрионы учитывались неявно. Вторая модель строилась из тех же компонент, что и первая, но с явным учетом контрионов. Наконец, в рамках третьей модели использовалась двуспиральная структура ДНК. Была рассмотрена самосборка 1)

заряженных наночастиц золота и 2) электронейтральных НЧ золота на фрагменте ДНК. Следует подчеркнуть, что на этапе построения модели металлизации в рамках вспомогательного моделирования, выполненного на атомистическом уровне, удалось получить простую аппроксимацию для металлического потенциала, что позволяет рассматривать НЧ как практически бесструктурные объекты. Это дало возможность задействовать мезомасштабный уровень моделирования с использованием единицы длины 10 Å и рассмотреть процесс металлизации на масштабах, сопоставимых с размерами реально вовлеченных в процесс металлизации объектов – НЧ золота (5-30Å) и фрагмента молекулы ДНК длины ~340 Å. Результаты моделирования показали, что при определенных условиях на матрице формируется квази-непрерывное металлическое покрытие. Использование нескольких моделей с различной степенью детализации позволило получить интересные методические результаты, связанные с влиянием уровня огрубления на предсказание оптимальных условий получения нанопроводов. Установлено, что усложнение модели системы в целом влияет на предсказание особенностей распределения НЧ на полианионе, однако рассчитанная область параметров, при которых в системе формируется оптимальное металлическое покрытие, совпадает для всех трех моделей. Это позволило показать, что при построении моделей самосборки достаточно учитывать характерные структурные элементы системы. Использование обратного отображения крупнозернистых объектов (ДНК/бесструктурные НЧ) на атомистические (металлический слой) дает возможность восстановить атомистическую структуру системы (обратный переход). В результате сформированные крупнозернистые структуры можно рассматривать в качестве стартовых для детального изучения температурных, механических, транспортных и других свойств металлоорганических агрегатов в зависимости от изменения внешних параметров в рамках атомистических и КМ методов.

На основе крупнозернистой модели исследована возможность контролируемой самосборки жесткоцепных полиэлектролитов в водном растворе. Были изучены системы из стержнеобразных, равномерно зараженных полиионов и стержнеобразных поликатионов с различной локализацией заряда. Детали процесса агрегации полиионов не обсуждались, поскольку этот вопрос уже описан достаточно подробно авторами многих публикаций. Сила электростатического взаимодействия регулировалась параметром зацепления γ (связанного с длиной Бьеррума). Поскольку изменение γ эквивалентно изменению таких параметров, как заряд на СЦ, диэлектрическая проницаемость среды, температура или единица длины, данный пример является удачной демонстрацией переключения масштабного уровня с помощью только одного параметра. Показано, что с ростом γ при

достижении порогового значения в системе формируются агрегаты с высокой степенью упорядочения полианионов. В зависимости от строения макрокатионов возникают следующие агрегаты: пучки (сферические макрокатионы), ленты (макрокатионы, у которых заряд расположен на концевом силовом центре) и цилиндрические структуры (симметричные макрокатионы, у которых заряд локализован в центре молекулы). Таким образом, вид упорядочения стержнеобразных полианионов управляется выбором структуры анизотропных поликатионов. Это может быть использовано для реализации управляемой самосборки в случае других систем для получения наноустройств с квазидвумерной и трехмерной структурой.

В рамках взаимодополняющих методов на основе ab initio КМ молекулярной динамики, атомистической молекулярной динамики, мезоскопической динамики и диссипативной динамики частиц выполнено многомасштабное исследование морфологии и транспортных свойств мембран на основе сульфированных поли(эфир- эфир) кетонов. Показано, что при определенных параметрах (степень сульфирования, содержание воды, композиционный состав цепи полимера) в ионообменной мембране формируются узкие водные каналы в виде связанных трехмерных сеток. Для формирования оптимальной сети каналов необходимы высокие степени сульфирования полимерной матрицы, DS ~ 50–70%. В случае последовательности сульфированных (A) и несульфированных (B) звеньев вида $[A_3B_2]_8$ (СПЭЭК-60, DS = 60%) связанная сетка каналов формируется, когда на одну сульфогруппу приходится две молекулы воды. Сравнение модельной системы на основе композиции $[A_3B_2]_8$ с хорошо изученной мембраной нафион-1100 показывает, что, несмотря на сильное различие морфологий мембран на их основе, суммарные площади поперечного сечения ионных каналов имеют близкие значения. Показано, что небольшие отклонения в чередовании звеньев в последовательности $[A_3B_2]_8$ не оказывают существенного влияния на структуру каналов. Поведение диаметра поперечного сечения водных каналов мембран при различном содержании воды в системе позволяет определить степени увлажнения, при которых мембрана будет работать стабильно, и когда она теряет свои транспортные свойства.

На основе метода ab initio МД моделирования выполнено сравнение распределения различных типов протонных комплексов с молекулами воды в мембранах на основе СПЭЭК и нафион при двух уровнях содержания воды. При $\lambda = 5$ сульфогруппы в нафионе отдают свои протоны легче, чем в СПЭЭК, в то время как при $\lambda = 10$ все сульфогруппы в обоих мембранах являются диссоциированными. Однако сульфогруппы в СПЭЭК могут являться ловушками протонов в результате связывания ионов гидроксония. Таким образом,

лучшие транспортные свойства нафиона в сравнении со СПЭЭК при $\lambda = 10$ реализуются за счет большего числа мобильных протонных комплексов.

Выполненные исследования ионообменных мембран предлагают молекулярный уровень объяснения высокой проводимости нафиона в сравнении со СПЭЭК в условиях низкого содержания воды. Выявленное наличие двух временных масштабов в пространственно-временных корреляционных функциях для зарядов позволило впервые на основе компьютерного моделирования подтвердить тот факт, что транспорт заряда в ионообменной мембране преимущественно осуществляется по механизму Гротгуса. Следует отметить, что в случае ионообменных мембран выполнен обратный переход от мезоскопического уровня рассмотрения к квантово-механическому. Мезоскопический уровень показал особенности распределения полярных и неполярных звеньев мембран при различном содержании воды. Атомистический метод моделирования подтверждает картину фазового разделения в мембранах, полученную в рамках мезоскопического моделирования. С помощью метода атомистической МД были построены малые участки фрагментов мембран (~1000 атомов) в виде щелевых пор для моделирования на КМ уровне. Полученные результаты имеют универсальный характер для ионообменных мембран на основе линейных мультиблок АВ-сополимеров. Разработанная методология моделирования ионообменных мембран на основе СПЭЭК может быть использована для целенаправленного дизайна новых ионообменных материалов.

Продемонстрирована эффективность использования многомасштабной схемы при построении моделей сильносшитых полимерных матриц. В этом случае сеточная структура матрицы формируется на мезоскопическом уровне моделирования. Обратное отображение мезоскопической структуры на атомистический уровень посредством замены крупнозернистых мономеров их атомистическими аналогами позволяет получать модели полимерных матриц любой сложности. Отсутствующую информацию об отдельных межмолекулярных силах и парциальных зарядах можно рассчитать с помощью квантово-механических методов моделирования. Суть разработанного алгоритма состоит в следующем. На первом этапе строится крупнозернистая модель мономеров, которые случайно размещаются в ячейке моделирования. На втором этапе производится перекрестная сшивка мономеров. При этом выполняется оптимизация внутренней структуры крупнозернистой модели для устранения внутренних напряжений посредством использования МК схемы, управляющей движением мономеров (сдвиг, вращение). Дополнительно проводится проверка длин связей. Если какие-либо перекрестные сшивки превышают эталонную длину (которая соответствует межатомным расстояниям

выбранного валентно-силового поля), такие связи разрываются. Если степень сшитости полимерной матрицы не достигнута, вводятся дополнительные межмономерные связи между близко расположенными реакционными центрами крупнозернистых мономеров. На третьем этапе выполняется процедура обратного отображения крупнозернистой модели на атомистическую. Наконец, на четвертом этапе проводится окончательная релаксация сгенерированной атомистической модели. На основе разработанного подхода было построена серия образцов полимерной матрицы с различной степенью конверсии из мономеров ЦАЭС 3,4-эпоксициклогексилметил- 3,4- эпоксициклогексан- карбоксилата (EP) и отвердителя- 4- ангидрид метилгексагидрофталевой кислоты. Экспериментальные данные для этого полимера использовались в качестве реперных значений при валидации разработанного подхода. Это позволило выполнить всестороннюю проверку расчетной схемы и выявить влияние модельно обусловленных параметров, например размера ячейки моделирования. Разработанная схема носит универсальный характер и может использоваться для генерирования полимерных матриц из произвольных мономеров с различным типом перекрестного связывания. Также следует отметить, что разработанный подход позволяет создавать полимерную матрицу с внедренным наполнителем. В этом случае на начальном этапе необходимо внести в ячейку моделирования вместе с реакционными мономерами и наполнитель, выполнить полимеризацию и отображение всех подсистем на соответствующие атомистические структуры.

Моделирование органо-неорганических нанокомпозитов на основе полиимида и наночастиц кремния с модифицированной поверхностью показало эффективность использования моделей, основанных на использовании аналогии между ультратонкими полимерными пленками на твердых поверхностях и полимерными матрицами, наполненными высокоупорядоченными наночастицами. В рамках атомистического моделирования изучены структурные и температурные свойства органо-неорганического нанокомпозита на основе полиимида (полимерная матрица) и оксида кремния в форме β-кристобалита (твердая подложка). Модель материала строилась в виде ультратонкого слоя, заключенного между двумя бесконечными плоскими подложками, образованными SiO_2 с модифицированной и немодифицированной поверхностью. При этом использовалась идея об эквивалентности наполненных полимерных матриц и ультратонких полимерных пленок на твердых поверхностях, поскольку главную роль в формировании физических свойств таких систем играет межфазная граница полимер/подложка. Для расчета парциальных зарядов на атомах и отсутствующих констант взаимодействия в выбранном валентно-силовом поле использовался квантово-механический уровень моделирования. Построенные

образцы материала использовались для исследования физических свойств гибридного материала на примере расчета коэффициента линейного расширения в рамках метода молекулярной динамики. Следует отметить, что такие системы интересны и с теоретической точки зрения как пример полимерной матрицы, замкнутой в ограниченной области пространства и находящейся под влиянием твердых поверхностей. Также необходимо подчеркнуть, что выделение главных параметров, определяющих поведение гибридных систем, является актуальной задачей, поскольку позволяет существенно упростить разработку теоретических моделей нанокомпозитов и дает методологическую основу для прикладных исследований, направленных на разработку конструктивных материалов нового поколения.

Показано, что зависимость температурных свойств системы ПИ с немодифицированными наночастицами SiO_2 от весовой доли неорганической компоненты имеет нелинейный характер. При увеличении весового содержания неорганического наполнителя выше порогового значения, равного ~0.2, происходит резкое падение коэффициента объемного расширения материала. Это подтверждает выводы о том, что в формировании физических свойств полимерных нанокомпозитов определяющую роль играет полимерная матрица, находящаяся в зоне действия поверхностных сил неорганической компоненты. Поскольку объемная доля интерфейса зависит как от энергии межфазного взаимодействия, так и от площади границы раздела фаз, свойства нанокомпозитов могут хорошо контролироваться подбором свойств наполнителя и его весовой доли в системе. При этом в качестве главных параметров выступает весовая доля наполнителя, определяющая среднее расстояние между частицами, и тип наночастиц, определяющий энергию межфазного взаимодействия.

При изучении свойств интерфейса полимерная матрица/модифицированная неорганическая подложка в качестве главных параметров использовался молекулярный вес молекул модификатора подложки и их поверхностная плотность. Использование аналогии между наполненными полимерными матрицами и ультранонкими пленками полимеров на твердых подложках позволило сфокусировать усилия на исследовании особенностей формирования интерфейса между полимерной матрицей и модифицированными наночастицами. В качестве поверхностного модификатора был выбран полимер, плохо совместимый с полимерной матрицей. Показано, что наибольшее взаимопроникновение цепей привитого полимера и матрицы происходит при невысоких значениях поверхностной плотности модификатора. Поскольку объемная доля интерфейса модифицированных наночастиц зависит как от энергии межмолекулярного

взаимодействия, так и от молекулярной массы прививаемых молекул, свойства нанокомпозитов могут регулироваться подбором свойств наполнителя и модификатора.

В заключение можно отметить, что набор методов, применявшихся в диссертации, не полностью покрывает все разнообразие современных методов компьютерной химии, которые могут быть задействованы в реализации схем многомасштабного моделирования. Тем не менее, успех изучения всех выбранных примеров нанодисперсных полимерных систем (гидрогель, коллоидная дисперсия из стержнеобразных макромолекул и наночастиц, ионообменные мембраны, нанокомпозиты) был достигнут благодаря использованию концепции многомасштабности, что демонстрирует большой потенциал этой методологии. Выполненные исследования взаимосвязи химического строения и физических свойств молекулярных систем имеют важное фундаментальное значение для развития физической химии нанодисперсных систем. Построенные алгоритмы и сформулированные рекомендации применимы и к другим молекулярным объектам. Проведенные исследования могут служить методологической основой для развития нового направления – целенаправленного дизайна новых функциональных материалов.

Благодарности

В заключение, прежде всего, я хочу поблагодарить моих родителей за их терпение и любовь. Мою семью, жену Наталью и сына Петра за понимание и постоянную поддержку, без чего было невозможно выполнение данной работы. Коллектив кафедры физической химии ТвГУ за предоставление своей инфраструктуры для проведения исследований. Академика А.Р. Хохлова за идеи интересных задач. Проф. П.Г. Халатура за продолжительные обсуждения результатов, вошедших в данную работу, и ценные замечания. Проф. П.М. Пахомова за поддержку проводимых исследований и интересные обсуждения. Доц. А.С. Павлова и Л.В. Жеренкову за обсуждение диссертации и ценные замечания. Научного консультанта проф. В.М. Самсонова и коллектив кафедры теоретической физики за поддержку проводимых исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muller-Plathe, F. Scale-hopping in computer simulations of polymers / F. Muller-Plathe // Soft materials. – 2003. – V.1, №.1. – P.1–31.
2. Baschnagel, J. Bridging the gap between atomistic and coarse-grained models of polymers: status and perspectives / J. Baschnagel, K. Binder, P. Doruker, A.A. Gusev, O. Hahn, K. Kremer, W.L. Mattice, F. Muller-Plathe, M. Murat, W. Paul, S. Santos, W.W. Suter, V. Tries // Adv. Polym. Sci. – 2000. – V.152. – P.41–156.
3. Kremer, K. Multiscale problems in polymer science: simulation approaches / K. Kremer, F. Muller-Plathe // Materials research society bulletin. – 2001. – V.26, №3. – P.205–214.
4. Kremer, K. Multiscale simulation in polymer science / K. Kremer, F. Müller-Plathe// Molecular Simulation. – 2002. – V.28, №8–9. – P.729–750.
5. Glotzer, S.C. Molecular and mesoscale simulation methods for polymer materials / S.C. Glotzer, W. Paul // Annual Review of materials research. – 2002. – V.32. – P.401–436.
6. Müller-Plathe, F. Coarse-graining in polymer simulation: from the atomistic to the mesoscopic scale and back / F. Müller-Plathe // Chem. Phys. Chem. – 2002. – V.3, №9. – P.754–769.
7. Odegard, G.M. Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites / G.M. Odegard, T.C. Clancy, T.S. Gates // Polymer. – 2005. – V.46, №2. – P.553–562.
8. Zenga, Q.H. Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites / Q.H. Zenga, A.B. Yua, G.Q. Lu // Prog. Polym. Sci. – 2008. – V.33, №2. – P.191–269.
9. Mirzoev, A. MagiC: Software Package for Multiscale Modeling / A. Mirzoev, A.P. Lyubartsev // J. Chem. Theory Comput. – 2013. – V.9, №3. – P.1512–1520.
10. Stansfeld, P.J. From Coarse Grained to Atomistic: A Serial Multiscale Approach to Membrane Protein Simulations / P.J. Sansom, M.S.P. Stansfeld // J. Chem. Theory Comput., 2011, 7 (4), pp 1157–1166
11. 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, №8. – P.3133–3159.
12. Maity, G.C. Low molecular mass gelators of organic liquids / G.C. Maity // Journal of physical sciences. – 2007. – V.11, №1. – P.156–171.
13. Estroff, L. Water gelation by small organic molecules / L. Estroff, A.D. Hamilton // Chem. Rev. – 2004. – V.104, № 3. – P.1201−1218.
14. 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, №17. – P.3615–3631.
15. 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, №12-13. – P.1379–1408.

16. Flori, P.J. Introductory lecture / P.J. Flori // Faraday discuss. Chem. Soc. – 1974. – V.57. – P.7–18.
17. 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, №8. – P.518–522.
18. Stauffer, D. Can percolation theory be applied to critical phenomena at gel points? / D. Stauffer // Pure and applied chemistry. – 1981. – V.53, №8. – P.1479–1487.
19. Stauffer, D. Gelation and critical phenomena / D. Stauffer, Coniglio A., M. Adam // Adv. Polym. Sci. – 1982. – V.44. – P.103–158.
20. Веденов, Л.Л. Надмолекулярные жидкокристаллические структуры в растворах амфифильных молекул / Л.Л. Веденов, Е.Б. Левченко // Успехи физ. наук. – 1983. – V.141, №1. – С.3–53.
21. Gelbart, W.M. The «new science» of complex fluids / W.M. Gelbart, A. Ben-Shaul // J. Phys. Chem. – 1996. – V.100, №31. – P.13169–13189.
22. 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, №1. – P.49–54.
23. 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, №13. – P.2263–2266.
24. Esch, J.V. Low molecular weight gelators for organic solvents / Esch J.V., Schoonbeek F., 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.
25. Brunsveld, L. Supramolecular polymers / L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, E.W. Meijerand R.P. Sijbesma // Chem. Rev. – 2001. – V.101, №12. – P.4071–4097.
26. Serpe, M.J. Physical organic chemistry of supramolecular polymers / M.J. Serpe, S.L. Craig // Langmuir. – 2007. – V.23, №4. – P.1626–1634.
27. Rehage, H. Viscoelastic surfactant solutions: model systems for rheological research / H. Rehage, H. Hoffmann // Mol. Phys. – 1991. – V.74, №5. – P.933–973.
28. Rehage, H. Rheological properties of viscoelastic surfactant systems / H. Rehage, H. Hoffmann // J. Phys. Chem. – 1988. – V.92, №16. – P.4712–4719.

29. Archer, R. D. Coordination chemistry from monomers to copolymers / R.D. Archer // Coord. Chem. Rev. – 1993. – V.128, №1–2. – P.49–68.
30. Fouquey, C. Molecular recognition directed self-assembly of supramolecular liquid crystalline polymers from complementary chiral components / C. Fouquey, J.M. Lehn, A.M. Levelut // Adv. Mater. – 1990. – V.2, №5. – P.254–257.
31. Sijbesma, R.P. Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding / R.P. Sijbesma, F.H. Beijer, L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, J.H.K.K. Hirschberg, R.F.M. Lange, J.K.L. Lowe, E.W. Meijer // Science. – 1997. – V.278, №5354. – P.1601–1604.
32. Jorgenson, W.L. The importance of secondary interactions in triply hydrogen-bonded complexes: guanine-cytosine vs. uracil-diaminopyridine / W.L. Jorgenson, J.J. Pranata // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V.112, №5. – P.2008–2010.
33. Zimmerman, S.C. Heteroaromatic modules for self-assembly using multiple hydrogen bonds / S.C. Zimmerman, P.S. Corbin // Struct. Bonding (Berlin). – 2000. – V.96. – P.63–94.
34. Estroff, L.A. Effective gelation of water using a series of bis-urea dicarboxylic acids / L.A. Estroff, A.D. Hamilton // Angew. Chem. Int. Ed. – 2000. – V.39, №19. – P.3447–3450.
35. Hanabusa, K. Easy preparation and prominent gelation of new gelator based on L-lysine / K. Hanabusa, H. Nakayama, M. Kimura, H. Shirai // Chem. Lett. – 2000. – V.29, №9. – P.1070–1071.
36. Menger, F.M. A carbon-13 nuclear magnetic resonance study of dibenzoylcystine gels / F.M. Menger, K.S. Venkatasubban // Org. Chem. – 1978. – V.43, №17. – P.3413–3414.
37. Menger, F.M. Anatomy of a gel. Amino acid derivatives that rigidify water at submillimolar concentrations / F.M. Menger, K.L. Caran // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V.122, №47. – P.11679–11691.
38. 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.
39. Овчинников, М.М. Способ получения супрамолекулярного геля / М.М. Овчинников, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк // Патент РФ №2317305 от 20.02.2008.
40. Баранова, О.А. Гидрогели медицинского назначения на основе биоактивных веществ. Их синтез, свойства и возможности применения при получении бактерицидных материалов / О.А. Баранова, Н.И. Кузьмин, Т.И. Самсонова, И.С. Ребецкая, О.П. Петрова, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, П.В. Комаров, М.М. Овчинников // Химические волокна (полимеры, волокна, текстиль, композиты). – 2011. – №1. – С.74–86.

41. Пахомов, П.М. Супрамолекулярный гидрогель медицинского назначения на основе L-цистеина и ионов серебра / П.М. Пахомов, М.М. Овчинников, С.Д. Хижняк, О.А. Рощина, П.В. Комаров // Высокомол. Соединения. Сер. А. – 2011. – Т.53, №9. – С.1574–1581.
42. Pakhomov, P. Supramolecular hydrogels based on silver mercaptide. self-organization and practical application / P. Pakhomov, S. Khizhnyak, M. Ovchinnikov, P. Komarov // Macromol. Symp. – 2012. – V.316, №1 – P.97–107.
43. Lenz, G.R. Metal chelates of some sulfur-containing amino acid / G.R. Lenz, A.E. Martell // Biochemistry. – 1964. – V.3, №6. – P.745–750.
44. Mandal, S. Studies on the reversible aggregation of cysteine-capped colloidal silver particles interconnected via hydrogen bonds / S. Mandal, A. Gole, N. Lala, R. Gonnade, V. Ganvir, M. Sastry // Langmuir. – 2001. – V.17, №20. – P.6262–6268.
45. Panigrahi, S. Cysteine functionalized copper organosol: synthesis, characterization and catalytic application / S. Panigrahi, S. Kundu, S. Basu, S. Praharaj, S. Jana, S. Pande, S.K. Ghosh, A. Pal, T. Pal // Nanotechnology. – 2006. – V.17, №14. – P.5461–5468.
46. Zhang, B. Biomolecule-assisted synthesis and electrochemical hydrogen storage of Bi_2S_3 flowerlike patterns with well-aligned nanorods / B. Zhang, X. Ye, W. Hou, Y. Zhao, Y. Xie // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V.110, №18. – P.8978–8985.
47. Пахомов, П.М. Формирование наноструктурированных гидрогелей в растворах L-цистеина и нитрата серебра / П.М. Пахомов, С.С. Абрамчук, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, В.М. Спиридонова // Российские нанотехнологии. – 2010. – V.5, №3–4. – P.36–39.
48. Vickery, H.B. The Behavior of cysteine with silver salts / H.B. Vickery, C.S. Leavenworth // J. Biol. Chem. – 1930. – V.86. – P.129–143.
49. Varghese, M.V. Synthesis and in-vitro antimycobacterial studies of cysteine capped silver nano-particles / M.V. Varghese, R.S. Dhumal, S.S. Patil, A.R. Paradkar, P.K. Khanna // Reactivity in inorganic, metal-organic and nano-metal chemistry. – 2009. – V.39, №9. – P.554–558.
50. 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.
51. Andersson, L.O. Study of some silver-thiol complexes and polymers: stoichiometry and optical effects / L.O. Andersson // J. Polym. Sci. Part A-1: Polymer chemistry. – 1972. –

V.10, №7. – P.1963–1973.

52. Bell, R.A. Structural chemistry and geochemistry of silver-sulfur compounds: critical review / R.A. Bell, J.R. Kramer // Environmental toxicology and chemistry. – 1999. – V.18, №1. – P.9–22.
53. Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии / Г. Шрамм. – М.: Колос, 2003. – 312 с.
54. Adams, N.W.H. Potentiometric determination of silver thiolate formation constants using a Ag_2S electrode / N.W.H. Adams, J.R. Kramer // Aqua. Geochem. – 1999. – V.5, №1. – P.1–11.
55. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии. – 2-е издание: книга / С.С. Воюцкий. – М.: Химия 1976. – 512с.
56. Овчинников, М.М. Изучение влияния добавок на гелеобразующую способность системы на основе цистеина и солей серебра / М.М. Овчинников, И.М. Малахаев, М.В. Лавриенко, С.Д. Хижняк, M.D. Lechner, П.М. Пахомов // Физико-химия полимеров: сб. научн. трудов. – Тверь: Твер.гос.ун-т, 2005. – Вып.11. – С.179–184.
57. Bingham, R.C. Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. Improved version of the MINDO semiempirical SCF-MO method / R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – V.97, №6. – P.1285–1293.
58. HyperChem (TM) [Электронный ресурс] / HyperChem (TM) – Электрон. дан. – Режим доступа: http://www.hyper.com/Products/tabid/354/Default.aspx. – Hyper Chem Professional.
59. Cornell, W.D. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules / W.D. Cornell, P. Cieplak, C.I. Bayly, I.R. Gould, Jr.K.M. Merz, D.M. Ferguson, D.C. Spellmeyer, T. Fox, J.W. Caldwell, P.A. Kollman // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – V.117, №19. – P.5179–5197.
60. Case D. AMBER 12 [Электронный ресурс] / D. Case, T. Darden, T. Cheatham III, C. Simmerling, J. Wang, R. Duke, R. Luo, M. Crowley, R.W. Zhang., et al. – Электрон. дан. – Режим доступа: http://ambermd.org/#ff. – Amber home page.
61. Jorgensen, W.L. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water / , J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein // J. Chem. Phys. – 1983. – V.79, №2. – P.926–936.
62. Sun, H. Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes / H. Sun // Macromolecules. – 1995. – V.28, №3. – P.701–712.
63. Martin, M.G. Comparison of the AMBER, CHARMM, COMPASS, GROMOS, OPLS,

TraPPE and UFF force fields for prediction of vapor–liquid coexistence curves and liquid densities / M.G. Martin // Fluid phase equilibria. – 2006. – V.248, №1. – P.50–55.

64. Спиридонова, В.М. Реологические испытания цистеин-серебряного раствора и гидрогеля на его основе / В.М. Спиридонова, В.С. Савельева, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.М. Пахомов // Физико-химия полимеров: сб. науч. трудов. – Тверь: Твер.гос.ун-т, 2009. – Вып.15. – С.88–93.
65. Smith, W. DL_POLY_2.0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package / W. Smith, T.R. Forester // J. Mol. Graph. – 1996. – V.14, №3. – P.136–141.
66. Allen, M.P. Computer simulation of liquids: книга / M.P. Allen, D.J. Tildesley– Oxford: Clarendon Press, UK, 1989 – 385p.
67. Ewald, P. Die Berechnung und elektrostatischer Gitterpotentiale / P. Ewald // Annalen der Physik – 1921. – V.369, №3. – P.253–287.
68. Hoover, W.G. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions / W.G. Hoover // Phys. Rev. A. – 1985. – V.31, №3. – P.1695–1697.
69. Metropolis, N. Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.N. Teller, E. Teller // J. Chem. Phys. – 1953. – V.21, №6. – P.1087–1092.
70. Sutmann, G. Classical molecular dynamics. Quantum simulations of complex many-body systems: from theory to algorithms / G. Sutmann // Lecture notes, john von neumann institute for computing, Julich. – 2002. – V.10. – P.211–254.
71. Меньшикова, А.Ю. Монодисперсные функциональные полимерные частицы и их применение в нано технологии / А.Ю. Меньшикова // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, №1–2. – P.52–60.
72. Sukul, P.K. Supramolecular hydrogels of adenine: morphological, structural and rheological investigations / P.K. Sukul, S. Malik // Softmatter. – 2011. – V.7, №9. – P.4234–4241.
73. Kotz, J. Self-assembled polyelectrolyte systems / J. Kotz, S. Kosmella, T. Beitz // Prog. Polym. Sci. – 2001. – V.26, №.8. – P.1199–1231.
74. Dobrynin, A.V. Theory and simulations of charged polymers: from solution properties to polymeric nanomaterials / A.V. Dobrynin // Current opinion in colloid & interface science. – 2008. – V.13, №6. – P.376–388.
75. Manning, G. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. Colligative properties / G. Manning // Journal of chemical physics. – 1969. – V.51, №3. – P.924–933.

76. Shinoda, K. A new concept «ideal organized solution»: comparison of random mixing solutions and ideal organized solution / K. Shinoda // Langmuir. – 1991. – V.7, №12. – P.2877–2880.
77. Гросберг, А.Ю. Статистическая физика макромолекул: книга / А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов – М.: Наука, 1989. – 344 с.
78. Dan, N. Self-assembly of block copolymers with a strongly charged and a hydrophobic block in a selective, polar solvent. Micelles and adsorbed layers / N. Dan, M. Triell // Macromolecules. – 1993. – V.26, №16. – P.4310–4315.
79. Zhang, L. Formation of crew-cut aggregates of various morphologies from amphiphilic block copolymers in solution / L. Zhang, A. Eisenberg // Polymers for advanced technologies. – 1998. – V.9, №10–11. – P.677–699.
80. Park, C. Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns / C. Park, J. Yoon, E.L. Thomas // Polymer. – 2003. – V.44, №22. – P.6725–6760.
81. Khokhlov, A.R. Biomimetic sequence design in functional copolymers / A.R. Khokhlov, P.G. Khalatur // Curr. Opin. Solid state mater. Sci. – 2004. – V.8, №1. – P.3–10.
82. LaRue, I. Reversible morphological transitions of polystyrene-b-polyisoprene micelles / I. LaRue, M. Adam, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, M. Rubinstein, S.S. Sheiko // Macromolecules. – 2006. – V.39, №1. – P.309–314.
83. Khalatur, P.G. Computer-aided conformation-dependent design of copolymer sequences / P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov // Adv. Polym. Sci. – 2006. – V.195. – P.1–100.
84. Ленинджер, А. Основы биохимии, в 3х томах: учебник для студентов вузов / А. Ленинджер – М.: Мир, 1985. – Т.1. – 367 с.
85. Dobson, C.M. Principles of protein folding, misfolding and aggregation / C.M. Dobson // Seminars in cell & developmental biology. – 2004. – V.15, №1. – P.3–16.
86. Khokhlov, A.R. Conformation-dependent sequence design (engineering) of AB copolymers / A.R. Khokhlov, P.G. Khalatur // Physical review letters. – 1999. – V.82, №17. – P.3456–3459.
87. Murnen, H.K. Impact of hydrophobic sequence patterning on the coil-to-globule transition of protein-like polymers / H.K. Murnen, A.R. Khokhlov, P.G. Khalatur, R.A. Segalman, R.N. Zuckermann // Macromolecules. – 2012. – V.45, №12. – P.5229–5236.
88. Lodge, T.P. The full phase behavior for block copolymers in solvents of varying selectivity / Lodge T.P., Pudil B., K.J. Hanley // Macromolecules. – 2002. – V.35, №12. – P.4707–4717.
89. Perelstein, O.E. Designed AB copolymers as efficient stabilizers of colloidal particles / O.E.

Perelstein, V.A. Ivanov, M. Moller, I.I. Potemkin // Macromolecules. – 2010. – V.43, №12. – P.5442–5449.

90. Nunes, S.P. From micelle supramolecular assemblies in selective solvents to isoporous membranes / S.P. Nunes, M. Karunakaran, N. Pradeep, A.R. Behzad, B. Hooghan, R. Sougrat, H.Z. He, K.V. Peinemann // Langmuir. – 2011. – V.27, №16. – P.10184–10190.
91. Sinquin, A. Amphiphilic derivatives of alginate: evidence for intra- and intermolecular hydrophobic associations in aqueous solution / A. Sinquin, P. Hubert, E. Dellacherie // Langmuir. – 1993. – V.9, №12. – P.3334–3337.
92. Потемкин, И.И. Статистическая физика ассоциирующих полиэлектролитов / И.И. Потемкин, К.Б. Зельдович, А.Р. Хохлов // Высокомол. Соединения. Сер. А. – 2000. – V.42, №2. – P.2265–2285.
93. Angelini, T.E. Like-charge attraction between polyelectrolytes induced by counterion charge density waves / T.E. Angelini, H. Liang, W. Wriggers, G.C.L. Wong // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2003. – V.100, №15. – P.8634–8637.
94. Tang, J.X. Polyelectrolyte nature of F-actin and mechanism of actin bundle formation / J.X. Tang, P.A. Janmey // J. Biol. Chem. – 1996. – V.271, №15. – P.8556–8563.
95. Tang, J.X. Counterion induced bundle formation of rodlike polyelectrolytes / J.X. Tang, S. Wong, P.T. Tran, P.A. Janmey // Ber. Buns. Ges. Phys. Chem. – 1996. – V.100, №6. – P.796–806.
96. Needleman, D.J. Higher-order assembly of microtubules by counterions: from hexagonal bundles to living necklaces / D.J. Needleman, M.A. Ojeda-Lopez, U. Raviv, H.P. Miller, L. Wilson, C.R. Safinya// Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2004. – V.101, №46. – P.16099–16103.
97. Ray, J. An attractive force between two rodlike polyions mediated by the sharing of condensed counterions / J. Ray, G. Manning // Langmuir. – 1994. – V.10, №7. – P.2450–2461.
98. Grønbech-Jensen, N. Counterion-induced attraction between rigid polyelectrolytes / N. Grønbech-Jensen, R. Mashl, R. Bruinsma, W.M. Gelbart // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V.78, №12. – P.2477–2480.
99. Stevens, M.J. Bundle binding in polyelectrolyte solutions / M.J. Stevens // Phys. Rev. Lett. – 1999. – V.82, №1. – P.101–104.
100. Wong, G.C.L. Electrostatics of rigid polyelectrolytes / G.C.L. Wong // Curr. Opin. Colloid interface sci. – 2006. – V.11, №6. – P.310–315.
101. Wong, G.C.L. Electrostatics of strongly charged biological polymers: ion-mediated interactions and self-organization in nucleic acids and proteins / G.C.L.Wong, L. Pollack //

Annu. Rev. Phys. Chem. – 2010. – V.61. – P.171–189.

102. Schiessel, H. Counterion-condensation-induced collapse of highly charged polyelectrolytes / H. Schiessel, P. Pincus // Macromolecules. – 1998. – V.31, №22. – P.7953–7959.

103. Dobrynin, A.V. Cascade of transitions of polyelectrolytes in poor solvents / A.V. Dobrynin, M. Rubinstein, S.P. Obukhov // Macromolecules. – 1996. – V.29, №8. – P.2974–2979.

104. Borue, V.Y. A statistical theory of weakly charged polyelectrolytes: fluctuations, equation of state and microphase separation / V.Y. Borue, I.Ya. Erukhimovich // Macromolecules. – 1988. – V.21, №11. – P.3240–3249.

105. Dormidontova, E.E. Microphase separation in poor-solvent polyelectrolyte solutions: phase diagram / E.E. Dormidontova, I.Ya. Erukhimovich, A.R. Khokhlov // Macromol. Theory Simul. – 1994. – V.3, №3. – P.661–675.

106. Shew, C.Y. Integral equation theory of solutions of rigid polyelectrolytes / C.Y. Shew, A. Yethiraj // J. Chem. Phys. – 1997. – V.106, №13. – P.5706–5720.

107. Shew, C.Y. Monte Carlo simulations and self-consistent integral equation theory for polyelectrolyte solutions / C.Y. Shew, A. Yethiraj// J. Chem. Phys. – 1999. – V.110, №11. – P.5437–5444.

108. Shew, C.Y. Computer simulations and integral equation theory for the structure of salt-free rigid rod polyelectrolyte solutions: explicit incorporation of counterions / C.Y. Shew, A. Yethiraj // J. Chem. Phys. – 1999. – V.110, №23. – P.11599–11608.

109. Dymitrowska, M. Integral equation theory of flexible polyelectrolytes. I. Debye–Hückel approach / M. Dymitrowska, L. Belloni // J. Chem. Phys. – 1998. – V.109, №11. – P.4659–4670.

110. Криксин, Ю.А. Алгоритм решения системы интегральных уравнений для сополимера с кулоновскими взаимодействиями / Ю.А. Криксин, П.Г. Халатур, А.Р. Хохлов // Математическое моделирование. – 2000. – Т.12, №10. – С.110–120.

111. Zherenkova, L.V. Application of the integral equation theory to rodlike polyelectrolytes in a poor solvent / L.V. Zherenkova, Y.A. Kriksin, S.K. Talitskikh, P.G. Khalatur // Polymer science. A. – 2002. – V.44, №7. – P.791–799.

112. Wei, L. Nanoelectronics from the bottom up / L. Wei, C.M. Lieber// Nature materials. – 2007. – V.6, №11. – P.841–850.

113. Whittell, G.R. Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers / G.R. Whittell, M.D. Hager, U.S. Schubert, I. Manners // Nature materials. – 2011. – V.10, №3. – P.176–188.

114. Niemeyer, C.M. Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials

science / C.M. Niemeyer // Angew. Chem. Int. – 2001. – V.40, №22. – P.4128–4158.

115. Bittner, A.M. Biomolecular rods and tubes in nanotechnology / A.M. Bittner // Naturwissenschaften. – 2005. – V.92, №2. – P.51–54.

116. Braun, E. DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire / E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan, G. Ben-Yoseph // Nature. – 1998. – V.391, №6669. – P.775–778.

117. Storhoff, J.J. Programmed materials synthesis with DNA / J.J. Storhoff, C.A. Mirkin // Chem. Rev. – 1999. – V.99, №.7. – P.1849–1862.

118. Keren, K. Sequence-specific molecular lithography on single DNA molecules / K. Keren, M. Krueger, R. Gilad, G. Ben-Yoseph, U. Sivan, E. Braun // Science. – 2002. – V.297, №3. – P.72–75.

119. Ford, W.E. Platinated DNA as precursors to templated chains of metal nanoparticles / W.E. Ford, O. Harnack, A. Yasuda, J.M. Wessels // Adv. Mater. – 2001. – V.13, №23. – P.1793–1797.

120. Kumar, A. Linear superclusters of colloidal gold particles by electrostatic assembly on DNA templates / A. Kumar, M. Pattarkine, M. Bhadbhade, A.B. Mandale, K.N. Ganesh, S.S. Datar, C.V. Dharmadhikari, M. Sastry // Adv. Mater. – 2001. – V.13, №5. – P.341–344.

121. Sastry, M. Formation of a crystalline phase in amorphous hydrogenated carbon-germanium films by electron beam irradiation / M. Sastry, A. Kumar, S.S. Datar, C.V. Dharmadhikari, K.N. Ganesh // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V.71, №20. – P.2943–2946.

122. Ju, S.P. A molecular dynamics study of the tensile behaviour of ultrathin gold nanowires / S.P. Ju, J.S. Lin, W.J. Lee // Nanotechnology. – 2004. – V.15, №9. – P.1221–1226.

123. Wang, B. Novel structures and properties of gold nanowires / B. Wang, S. Yin, G. Wang, A. Buldum, J. Zhao // Phys. Rew. Lett. – 2001. – V.86, №10. – P.2046–2049.

124. Bilalbegovic, G. Multi-shell gold nanowires under compression / G. Bilalbegovic // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – V.13, №50. – P.11531–11541.

125. Wang, J. Melting behavior in ultrathin metallic nanowires / J. Wang, X. Chen, G. Wang, B. Wang, W. Lu, J. Zhao // Phys. Rev. B. – 2002. – V.66, №8. – P.085408–085413.

126. Krotova, M.K. DNA Compaction in a crowded environment with negatively charged proteins / M.K. Krotova, V.V. Vasilevskaya, N. Makita, K. Yoshikawa, A.R. Khokhlov // Phys. Rev. Lett. – 2010. – V.105, №12. – P.128302–128306.

127. Gupta, R.P. Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Phys. Rev. B. – 1981. – V.23, №12. – P.6265–6270.

128. Guevara, J. Model potential based on tight-binding total-energy calculations for transition-

metal systems / J. Guevara, A.M. Llois, M.Weissmann // Phys. Rew. B. – 1995. – V.52, №15. – P.11509–11516.

129. Chamati, H. Second-moment interatomic potential for gold and its application to molecular-dynamics simulations / H. Chamati, N.I. Papanicolaou // J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. – V.16, №46. – P.8399–8407.

130. Wilson, N.T. A theoretical study of atom ordering in copper–gold nanoalloy clusters / N.T. Wilson, R.L. Johnson // J. Mater. Chem. – 2002. – V.12, №10 – P.2913–2922.

131. Garzon, I.L. Lowest energy structures of gold nanoclusters / I.L. Garzon, K. Michaelian, M.R. Beltran, A. Posada-Amarillas, P. Ordejon, E. Artacho, D. Sanchez-Portal, J.M. Solez // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V.81, №9. – P.1600–1603.

132. Wang, Y. Melting and equilibrium shape of icosahedral gold nanoparticles / Y. Wang, S. Teitel, C. Dellago // Chem. Phys. Lett. – 2004. – V.394, №4–6. – P.257–261.

133. Archidiacono, S. On the coalescence of gold nanoparticles / S. Archidiacono, N.R. Bieri, D. Poulikakos, C.P. Grigoropoulos // International journal of multiphase flow. – 2004. – V.30, №7–8. – P.979–994.

134. Maier, E.E. Static light scattering studies of suspensions of charged rodlike tobacco mosaic virus / E.E. Maier, S.F. Schulz, R. Weber // Macromolecules. – 1988. – V.21, №5. – P.1544–1546.

135. Bloomfield, V.A. DNA condensation / V.A. Bloomfield // Curr. Opin. Struct. Biol. – 1996. – V.6, №3. – P.334–341.

136. Iwataki, T. Competition between compaction of single chains and bundling of multiple chains in giant DNA molecules / T. Iwataki, S. Kidoaki, T. Sakaue, K. Yoshikawa, S.S. Abramchuk // J. Chem. Phys. – 2004. – V.120, №8. – P.4004–4012.

137. Wong, G.C.L. Lamellar phase of stacked two-dimensional rafts of actin filaments / G.C.L. Wong, A. Lin, J.X. Tang, Y. Li, P.A. Janmey, C.R. Safinya // Phys. Rev. Lett., 2003. – V.91, №1. – P.018103–018107.

138. Schweizer, K.S. Integral-equation theory of the structure of polymer melts / K.S. Schweizer, J.G. Curro // Phys. Rev. Lett. – 1987. – V.58, №3. – P.246–249.

139. Curo, J.G. Equilibrium theory of polymer liquids: linear chains / J.G. Curo, K.S. Schweizer // J. Chem. Phys. – 1987. – V.87, №3. – P.1842–1847.

140. Laria, D. Reference interaction site model polaron theory of the hydrated electron / D. Laria, D. Wu, D. Chaudler // J. Chem. Phys. – 1991. – V.95, №6. – P.4444–4454.

141. Ng, K.C. Hypernetted chain solutions for the classical one-component plasma up to Γ=7000 / K.C. Ng // J. Chem. Phys. – 1974. – V.61, №7. – P.2680–2687.

142. Harnau, L. Integral equation theory for polyelectrolyte solutions containing counterions and coions / L. Harnau, P. Reineker // J. Chem. Phys. – 1999. – V.112, №1. – P.437–442.

143. Криксин, Ю.А. Об одном алгоритме решения системы интегральных уравнений с молекулярным замыканием для полиэлектролитов / Ю.А. Криксин, П.Г. Халатур, А.Р. Хохлов // Математическое моделирование. – 1998. – Т.10, №10. – С.112–122.

144. Thünemann, A.F. Polyelectrolyte-surfactant complexes (synthesis, structure and materials aspects) / A.F. Thünemann // Prog. Polym. Sci. – 2002. – V.27, №8. – P.1473–1572.

145. Förster, S. From self-organizing polymers to nanohybrid and biomaterials / S. Förster, T. Plantenberg // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – V.41, №5. – P.689–714.

146. Ikkalaa, O. Hierarchical self-assembly in polymeric complexes: towards functional materials / O. Ikkalaa, G. Brinke // Chem. Commun. – 2004. – №19. – P.2131–2137.

147. Limbach, H.J. Polyelectrolyte bundles / H.J. Limbach, M. Sayar, C. Holm // J. Phys. Condens. Matter. – 2004. – V.16, №22 – P.S2135–S2145.

148. Khokhlov, A.R. Solution properties of charged hydrophobic/hydrophilic copolymers / A.R. Khokhlov, P.G. Khalatur // Curr. Opin. Colloid. Interface. – 2005. – V.10, №1–2. – P.22–29.

149. Doruker, P. Reverse mapping of coarse-grained polyethylene chains from the second nearest neighbor diamond lattice to an atomistic model in continuous space / P. Doruker, W.L. Mattice // Macromolecules. – 1997. – V.30, №18. – P.5520–5526.

150. Clancy, T.C. Multi-scale modeling of polyimides / T.C. Clancy // Polymer. – 2004. – V.45, №20. – P.7001–7010.

151. Carrette, L. Fuel cells – fundamentals and applications / L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming // Fuel cells. – 2001. – V.1, №1. – P.5–39.

152. Добровольский, Ю.А. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов / Ю.А. Добровольский, Е.В. Волков, А.В. Писарева, Ю.А. Федотов, Д.Ю. Лихачев, А.Л. Русанов // Журнал рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 2006. – Т.50, №6. – С.95–104.

153. Lorenz, G. Radical Formation and ionomer degradation in polymer electrolyte fuel cells / G. Lorenz, M.D. Sindy, H.K. Willem // J. Electrochem. Soc. – 2011. – V.158, №7. – P.B755–B769.

154. Antonucci, P.L. Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion (R)-silica electrolyte for high temperature operation / P.L. Antonucci, A.S. Arico, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci // Solid state ionics. – 1999. – V.125, №1–4. – P.431–437.

155. Jung, D.H. Performance evaluation of a Nafion/silicon oxide hybrid membrane for direct methanol fuel cell / D.H. Jung, S.Y. Cho, D.H. Peck, D.R. Shin, J.S. Kim // J. Power sources.

– 2002. – V.106, №1–2. – P.173–177.

156. Tomassin, J.M. Improvement of the barrier properties of Nafion® by fluoro-modified montmorillonite / J.M. Tomassin, C. Pagnorelle, D. Bizzari, G. Coldarelle, A. Germain, R. Jerome // Solid state ionics. – 2006. – V.177, №13–14. – P.1137–1144.

157. Kang, M.-S. Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes: I. electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol / M.-S. Kang, Y.J. Choi, S.-H. Moon // J. Colloid interface sci. - 2004. – V.273, №2. – P.523–532.

158. Tatsumisago, M. Proton-conducting silica-gel films doped with a variety of electrolytes / M. Tatsumisago, H. Honjo, Y. Sakai, T. Minami // Solid state ionics. – 1994. – V.74, №3–4. – P.105–108.

159. Smitha, B. Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells / B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan // J. Membr. Sci. – 2003. – V.225, №1–2. – P.63–76.

160. Wang, H. Behavior of raipore radiation-grafted polymer membranes in H_2/O_2 fuel cells / H. Wang, G.A. Capuano // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V.145, №3. – P.780–784.

161. Nolte, R. Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone) - a versatile proton conducting membrane material for modern energy conversion technologies / R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, R. Mülhaupt // J. Membr. Sci. – 2001. – V.185, №2. – P.211–220.

162. Gebel, G. Swelling study of perfluorosulphonated ionomer membranes / G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri // Polymer. – 1993. – V.34, №2. – P.333–339.

163. Kerre, J. New sulfonated engineering polymers via the metalation route. I. Sulfonated poly(ethersulfone) PSU Udel® via metalation-sulfination-oxidation / J. Kerre, W. Cui, S. Reichle // J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem. – 1996. – V.34, №12. – P.2421–2438.

164. Xing, P. Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes / P. Xing, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S.D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine // J. Membr. Sci. – 2004. – V.229, №1–2. – P.95–106.

165. Han-Lang, W. Swelling behavior and solubility parameter of sulfonated poly(ether ether ketone) / W. Han-Lang, M.M. Chen-Chi, L. Chia-Hsun, C. Chih-Yuan // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. – 2006. – V.44, №21. – P.3128–3134.

166. Han-Lang, W. Sulfonated poly(ether ether ketone)/poly(vinylpyrrolidone) acid-base polymer blends for direct methanol fuel cell application / W. Han-Lang, M.M. Chen-Chi, H.C. Ma, C.H. Kuan, C.Y. Wang, C.L. Chen // J. Polym. Sci., Polym. Phys. – 2006. – V.44, №3. – P.565–572.

167. Lakshmi, V.V. Sulphonated poly(ether ether ketone): synthesis and characterization / V.V.

Lakshmi, V. Choudhary, I.K. Varma // Macromol. Symp. – 2004. – V.210, №1. – P.21–29.

168. Agmon, N. The Grotthuss mechanism / N. Agmon // Chem. Phys. Lett. – 1995. – V.244, №5–6. – P.456–462.

169. Markovitch, O. Structure and energetics of the hydronium hydration shells / O. Markovitch, N. Agmon // J. Phys. Chem. A. – 2007. – V.111, №12. – P.2253–2256.

170. Eigen, M. Self-dissociation and protonic charge transport in water and ice / M. Eigen, L. de Maeyer // Proc. R. Soc. A. – 1958. – V.247, №1251. – P.505–533.

171. Zundel, G. The chemical physics of solvation / G. Zundel, J. Fritsch; eds. R.R. Dogonadze, E. Kailman, A.A.Kornyshev and J. Ulstrup – Amsterdam: Elsevier, 1986. – V.2. – P.97–117.

172. Tuckerman, M.E. Ab initio simulations of water and water ions / M.E. Tuckerman, K. Laasonent, M. Sprik, M. Parrinello // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – V.6, №23A. – P.A93–A100.

173. Tuckerman, M. Ab initio molecular dynamics simulation of the solvation and transport of hydronium and hydroxyl ions in water / M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello // Chem. Phys. – 1995. – V.103, №150. – P.150–162.

174. Petersen, M.K. Excess proton solvation and delocalization in a hydrophilic pocket of the proton conducting polymer membrane Nafion / M.K. Petersen, F. Wang, N.P. Blake, H. Metiu, G.A. Voth // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V.109, №9. – P.3727–3730.

175. Petersen, M.K. Characterization of the solvation and transport of the hydrated proton in the perfluorosulfonic acid membrane Nafion / M.K. Petersen, G.A. Voth // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V.110, №37. – P.18594–18600.

176. Devanathan, R. Atomistic simulation of water percolation and proton hopping in Nafion Fuel Cell Membrane / R. Devanathan, A. Venkatnathan, R. Rousseau, M. Dupuis, T. Frigato, W. Gu, V. Helms // J. Phys. Chem. B. – 2010. – V.114, №43. – P.13681–13890.

177. Berendsen, H.J.C. The missing term in effective pair potentials / H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, T.P.J. Straatsma // Phys. Chem. – 1987. – V.91, №24. – P.6269–6271.

178. Hsu, W.Y. Ion percolation and insulator- to- conductor transition in Nafion perfluorosulfonic acid membranes / W.Y. Hsu, J.R. Barley, P. Meakin // Macromolecules. – 1980. – V.13, №1. – P.198–200.

179. Дюплесси, Р. Абсорбция воды в кислотных мембранах типа нафион / Р. Дюплесси, М. Эксоубе, Б.М. Родмак – М.: Мир, 1984. – 443 с.

180. Gebel, G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution / G. Gebel // Polymer. – 2000. – V.41, №15. – P. 5829–5838.

181. Mauritz, K.A. State of understanding of Nafion / K.A. Mauritz, R.B. Moore // Chem. Rev.

(Washington, D.C.) – 2004. – V.104, №10. – P.4535–4586.

182. Gierke, T.D. The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle X-ray studies / T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson // J. Polym. Sci., Polym. Phys. – 1981. – V.19, № 11. – P.1687–1704.
183. Marx, C.L. Morphology of ionomers / C.L. Marx, D.F. Caulfield, S.L. Cooper // Macromolecules. – 1973. – V.6, №3. – P. 344–353.
184. McKnight, W.J. A model for the structure of ionomers / W.J. McKnight, W.P. Taggart, R.S. Stein // J. Polymer sci. C. – 1974. – V.45, №1. – P.113–128.
185. Hsu, W.Y. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes / W.Y. Hsu, T.D. Gierke // J. Membr. Sci. – 1983. – V.13, №3. – P.307–326.
186. Fujimura, M. Small-angle X-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 1. Origin of two scattering maxima / M. Fujimura, T. Hashimoto, H. Kawai // Macromolecules. – 1981. – V.14, №5. – P.1309–1315.
187. Fujimura, M. Small-angle X-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 2. Models for ionic scattering maximum / M. Fujimura, R. Hashimoto, H. Kawai // Macromolecules. – 1982. – V.15, №1. – P.136–144.
188. Dreyfus, B. Distribution of the «micelles» in hydrated perfluorinated ionomer membranes from SANS experiments / B. Dreyfus, G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri, M. Escoubes, M. Thomas // J. Phys. Paris. – 1990. – V.51, №12. – P.1341–1354.
189. Litt, M.H. A reevaluation of Nafion morphology. Polymer preprint / M.H. Litt // Polym. Prepr. – 1997. – V.38, №1. – P.80–81.
190. Rubatat, L. Evidence of elongated polymeric aggregates in Nafion / L. Rubatat, A.-L. Rollet, G. Gebel, O. Diat // Macromolecules. – 2002. – V.35, №10. – P.4050–4055.
191. Mauritz, K.A. Structural properties membrane ionomers / K.A. Mauritz, A.J. Hopfinger // Modern aspects electrochem. – 1982. – V.4. – P.425–508.
192. Yeager, H.L. Cation and water diffusion in Nafion ion-exchange membranes: Influence of polymer structure / H.L. Yeager, A.J. Steck // J. Electrochem. Soc. – 1981. – V.128, №10. – P.1880–1884.
193. Yeo, S.C. Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-conducting (Nafion) polymers / S.C. Yeo, A. Eisenberg // J. Appl. Poly. Sci. – 1977. – V.21, №4. – P.875–898.
194. Kreuer, K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells / K.D. Kreuer // J. Membr. Sci. – 2001. – V.185, №1. – P.29–39.
195. Elliott, J.A. Atomistic simulation and molecular dynamics of model systems for

perfluorinated ionomer / J.A. Elliott, S. Hanna, A.M.S. Elliott, G.E. Cooley // Phys. Chem. Chem. Phys. – 1999. – V.1, № 20. – P.4855–4863.

196. Vishnyakov, A. Molecular simulation study of Nafion membrane solvation in water and methanol / A. Vishnyakov, A.V. Neimark // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V.104, №18. – P.4471–4478.

197. Jang, S.S. Nanophase-segregation and transport in Nafion 117 from molecular dynamics simulations: effect of monomeric sequence / S.S. Jang, V. Molinero, T. Cagin, W.A. Goddard // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V.108, №10. – P.3149–3157.

198. Jang, S.S. Effect of monomeric sequence on nanostructure and water dynamics in Nafion 117 / S.S. Jang, V. Molinero, T. Cagin, W.A. Goddard // Solid state ionics. – 2004. – V.175, №1–4. – P.805–808.

199. Paddison, S.J. Molecular modeling of the pendant chain in Nafion® / S.J. Paddison, T.A. Zawodzinski Jr // Solid state ionics. – 1998. – V.113, №1. – P.333–340.

200. Paddison, S.J. Conformations of perfluoroether sulfonic acid side chains for the modeling of Nafion / S.J. Paddison, L.R. Pratt, T.A. Zawodzinski // J. New mater. Electrochem. Syst. – 1999. – V.2, №1. – P.183–188.

201. Paddison, S.J. The modeling of molecular structure and ion transport in sulfonic acid based ionomer membranes / S.J. Paddison // J. New mater. Electrochem. Syst. – 2001. – V.4, №1. – P.197–207.

202. Mologin, D.A. Structural organization of water-containing Nafion: A cellular-automaton-based simulation / D.A. Mologin, P.G. Khalatur, A.R. Kholhlov // Macromol. Theory Simul. – 2002. – V.11, №5. – P.587–607.

203. Khalatur, P.G. Structural organization of water-containing Nafion: The integral equation theory / P.G. Khalatur, S.K. Talitskikh, A.R. Khokhlov // Macromol. Theory Simul. – 2002. – V.11, №5. – P.566–586.

204. Yamamoto, S. A Computer simulation study of the mesoscopic dtructure of the polyelectrolyte membrane Nafion / S. Yamamoto, S.A. Hyodo // Polym. J. – 2003. – V.35, №6. – P.519–527.

205. Fraaije, J.G.E.M. The dynamic mean-field density functional method and its application to the mesoscopic dynamics of quenched block copolymer melts / J.G.E.M. Fraaije, B.A.C. van Vlimmeren, N.M. Maurits, M. Postma, O.A. Evers, C. Hoffman, P. Altevogt, G. Goldbeck-Wood // J. Chem. Phys. – 1997. – V.106, №10. – P.4260–4269.

206. Wescott, J.T. Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membranes / J.T. Wescott, Y. Qia, L. Subramanian, T.W. Capehart // J. Chem. Phys. – 2006.

– V.124, №13. – P.134702–134716.

207. Yang, Y. Synthetic strategies for controlling the morphology of proton conducting polymer membranes / Y. Yang, S. Holdcroft // Fuel cells. – 2005. – V.5, №2. – P.171–186.

208. Balog, S. Correlation between morphology, water uptake, and proton conductivity in radiation-grafted proton-exchange membranes / S. Balog, U. Gasser, K. Mortensen, L. Gubler, G.G. Scherer, B.Y. Hicham // Macromolecular chemistry and physics. – 2010. – V.211, №6. – P.635–643.

209. Rozière, J. Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells / J. Rozière, D.J. Jones // Annual review of materials research. – 2003. – №33. – P.503–555.

210. Braunecker, W.A. Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives / W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski // Prog. Polym. Sci. – 2007. – V.32, №1. – P.93–146.

211. Bussels, R. Multiblock copolymers synthesized by miniemulsion polymerization using multifunctional raft agents / R. Bussels, C. Bergman-Gottgens, J. Meuldijk, C. Koning // Macromolecules. – 2004. – V.37, №25. – P.9299–9301.

212. Jin, X. A sulphonated poly(aryl ether ketone) / X. Jin, T.M. Bishop, S.T. Ellis // Brit. Polym. J. – 1985. – V.17, №1. – P.4–10

213. Maurits, N.M. Mesoscopic phase separation dynamics of compressible copolymer melts / N.M. Maurits, B.A.C. van Vlimmeren, J.G.E.M. Fraaije // Phys. Rev. E. – 1997. – V.56, №1. – P.816–825.

214. Maurits, N.M. Hydrodynamic effects in three-dimensional microphase separation of block copolymers: dynamic mean-field density functional approach / N.M. Maurits, A.V. Zvelindovsky, G.J.A. Sevink, B.A.C. van Vlimmeren, J.G.E.M. Fraaije // J. Chem. Phys. – 1998. – V.108, №21. – P.9150–9154.

215. Zvelindovsky, A.V. Three-dimensional mesoscale dynamics of block copolymers under shear: the dynamic density-functional approach / A.V. Zvelindovsky, G.J.A. Sevink, B.A.C. van Vlimmeren, N.M. Maurits, J.G.E.M. Fraaije // Phys. Rev. E. – 1998. – V.57, №5. – P.4879–4882.

216. Kreuger, J.J. Phase behavior and microdomain structure in perfluorosulfonated ionomers via self-consistent mean field theory / J.J. Kreuger, P.P. Simon, H.J. Ploehn // Macromolecules. – 2002. – V.35, №14. – P.5630–5639.

217. Ландау, Л.Д. Серия: «Теоретическая физика»: учебник / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц – М.: Наука, 2002 – Т.IX – 493 с.

218. Chandler, D. Introduction to modern statistical mechanics / D. Chandler – Oxford: Oxford

Univ. Press, 1987 – 286 p.

219. Press, W.H. Numerical recipes: the art of scientific computing / W.H. Press, S.A. Teukolky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery – 3rd Ed. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2007. – 1235 p.

220. Flory, P.J. Statistical mechanics of chain molecules / Flory P.J. – N.Y.: Interscience, 1969. – 432 p.

221. Bishop, M.T. Solubility and properties of a poly(aryl ether ketone) in strong acids / M.T. Bishop, F.E. Karasz, P.S. Russo, K.H. Langley // Macromolecules. – 1985. – V.18, №1. – P.86–93.

222. Bicerano, J. Prediction of polymer properties / J. Bicerano – N.Y.: Marcel Dekker, 2002. – 784 p.

223. Roovers, J. Synthesis and characterization of narrow molecular-weight distribution fractions of poly(aryl ether ether ketone) / J. Roovers, J.D. Cooney, P.M. Toporowski // Macromolecules. – 1990. – V.23, №6. – P.1611–1618.

224. Herrmann-Schonherr, O. Chain dimensions, entanglement molecular weights and molecular weight distributions of poly(aryl ethers). A combined rheological and MNDO analysis / O. Herrmann-Schonherr, A. Schneller, A.M. Seifert, M. Soliman, J.H. Wendorff // Makromol. Chem. – 1992. – V.193, №8. – P.1955–1974.

225. Hildebrand, J.H. The solubility of non-electrolytes / J.H. Hildebrand, R.L. Scott – 2nd ed. – N.Y.: Reinhold, 1949. – 203 p.

226. Flory, P.J. Fifteenth spiers memorial lecture. Thermodynamics of polymer solutions / P.J. Flory // Discuss. Faraday soc. – 1970. – V.49. – P.7–29.

227. Аскадский, А.А. Компьютерное материаловедение полимеров / А.А. Аскадский, В.И. Кондращенко. М.: Научный мир, 1999. – Т.1. – 544 с.

228. Chun, Y.S. Compatibility studies of sulfonated poly(ether ether ketone)–poly(ether imide)–polycarbonate ternary blends / Y.S. Chun, H.S. Kwon, W.N. Kim, H.G. Yoon // J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – V.78, №14. – P.2488–2494.

229. Van Krevelen, D.W. group contribution techniques for correlating polymer properties with chemical structure / D.W. Van Krevelen // Computational modeling of polymers ed. by J. Bicerano. – N.Y.: Marcel Dekker, 1992. – P.55-123.

230. Fedors, R.F. A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids / R.F. Fedors // Polym. Eng. Sci. – 1974. – V.14, №2. – P.147–154.

231. Polymer handbook / ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke – 4th ed. – N.Y.: Wiley, 1999 – 2250 p.

232. Eichinger, B.E. Computational chemistry applied to materials design – contact lenses / B.E. Eichinger, D.R. Rigby, M.H. Muir // Comput. Polym. Sci. – 1995. – V.5, №1. – P.147–163.

233. Futerko, P. Thermodynamics of water vapor uptake in perfluorosulfonic acid membranes / P. Futerko, I.-M. Hsing // J. Electrochem. Soc. – 1999. – V.146, №10. – P.2049–2053.

234. Spohr, E. Enhancing poton mobility in polymer electrolyte membranes: lessons from molecular dynamics simulations / E. Spohr, P. Commer, A.A. Kornyshev // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V.106, №41. – P.10560–10569.

235. Verbrugge, M.W. The effect of temperature on the equilibrium and transport-properties of saturated poly(perfluorosulfonic acid) membranes / M.W. Verbrugge, E.W. Schneider, R.S. Conell, R.F. Hill // J. Electrochem. Soc. – 1992. – V.139, №12. – P.3421–3428.

236. Consiglio, R. Continuum percolation thresholds for mixtures of spheres of different sizes / R. Consiglio, D.R. Backer, G. Paul, H.E. Stanley // Physica A. – 2003. – V.319, №1. – P.49–55.

237. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S. Plimpton. // J. Comp. Phys. – 1995. – V.117, №1. – P.1–19.

238. Zhao, C. Block sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEK) ionomers with high ion-exchange capacities for proton exchange membranes / C. Zhao, H. Lin, K. Shao, X. Li, H. Ni, Zh. Wang, H. Na // J. Power sources. – 2006. – V.162, №2. – P.1003–1009.

239. Nakano, T. Preparation of novel sulfonated block copolyimides for proton conductivity membranes / T. Nakano, S. Nagaoka, H. Kawakami // Polym. Adv. Technol. – 2005. – V.16, №10. – P.753–757.

240. Park, M.J. Increased water retention in polymer electrolyte membranes at elevated temperatures assisted by capillary condensation / M.J. Park, K.H. Downing, A. Jackson, E.D. Gomez, A.M. Minor, D. Cookson, A.Z. Weber, N.P. Balsara // Nano lett. – 2007. – V.7, №11. – P.3547–3552.

241. Förster, S. From self-organizing polymers to nano- and biomaterials / S. Förster, M. Konrad // J. Mater. Chem. – 2003. – V.13, №11. – P.2671–2688.

242. Hoogerbrugge, P.J. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics / P.J. Hoogerbrugge, J. Koelman // Europhys. Lett. – 1992. – V.19, №3. – P.155–160.

243. Koelman, J.M.V.A. Dynamic simulations of hard-sphere suspensions under steady shear / J.M.V.A. Koelman, P.J. Hoogerbrugge // Europhys. Lett. – 1993. – V.21, №3. – P.363–368.

244. Groot, R.D. Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation / R.D. Groot, P.B. Warren // Journal of chemical physics. – 1997. –

V.107, №11. – P.4423–4436.

245. Doi, M. The theory of polymer dynamics / M. Doi, S.F. Edwards – Oxford: Oxford Science Publications. UK, 1986. – 391 p.

246. Espanõl, P. Statistical-mechanics of dissipative particle dynamics / P. Espanõl, P. Warren // Europhys. Lett. – 1995. – V.30, №4. – P.191–196.

247. Giannozzi, P. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L.M.S. Colomer, N. Marzari, F. Mauri, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – V.21, №39. – P.395502–395521.

248. Becke, A.D. A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules / A.D. Becke // J. Chem. Phys. – 1988. – V.88, №4. – P.2547–2554.

249. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // Phys. Rev. B. – 1988. – V.37, №2. – P.785–789.

250. Perdew, J.P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J.P. Perdew, Y. Wang // Phys. Rew. B. – 1992. – V.45, №23. – P.13244–13249.

251. Perdew, P. Generalized gradient approximation made simple / P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V.77, №18. – P.3865–3868.

252. Grossman, J.C. Chemical bonding in water clusters / J.C. Grossman, E. Schwegler, E.W. Draeger, F. Gygi, G. Galli // J. Chem. Phys. – 1995. – V.102, №3. – P.1266–1270.

253. Hamann, D.R. H_2O hydrogen bonding in density-functional theory / D.R. Hamann // Phys. Rev. B. – 1997. – V.55, №16. – P.R10157–R10160.

254. Ireta, J. On the accuracy of DFT for describing hydrogen bonds: dependence on the bond directionality / J. Ireta, J. Neugebauer, M. Scheffler // J. Phys. Chem. A. – 2004. – V.108, №26. – P.5692–5698.

255. Dahlke, E.E. Improved density functionals for water / E.E. Dahlke, D.G. Truhlar // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V.109, №33. – P.15677–15683.

256. Todorova, T. Molecular dynamics simulation of liquid water: hybrid density functionals / T. Todorova, A.P. Seitsonen, J. Hutter, I.W. Kuo, C.J. Mundy // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V.110, №8. – P.3685–3691.

257. Fan, X. Predicting the hydrogen bond ordered structures of ice Ih, II, III, VI and ice VII:

DFT methods with localized based set / X. Fan, D. Bing, J. Zhang, Z. Shen, J.L. Kuo // Computational materials science. – 2010. – V.49, №4. – P.S170–S175.

258. Santra, B. On the accuracy of density-functional theory exchange-correlation functionals for H bonds in small water clusters: benchmarks approaching the complete basis set limit / B. Santra, A. Michaelidesa, M. Scheffle // J. Chem. Phys. – 2007. – V.127, №18. – P.184104–184113.

259. Santra, B. On the accuracy of density-functional theory exchange-correlation functionals257 for H bonds in small water clusters. II. The water hexamer and van der Waals interactions / B. Santra, A. Michaelides, M. Fuchs, A. Tkatchenko, C. Filippi, M. Scheffler // J. Chem. Phys. – 2008. – V.129, №25. – P.194111–194125.

260. Vanderbilt, D. Atomic structure of the Si(001)-(2×1) surface / D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. – 1990. – V.41, №8. – P.5048–5054.

261. Car, R. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory / R. Car, M. Parrinello // Phys. Rev. Lett. – 1985. – V.55, №22. – P.2471–2474.

262. Hura, G. A high-quality X-ray scattering experiment on liquid water at ambient conditions / G. Hura, J. Sorenson, R.M. Glaeser, T. Head-Gordon // J. Chem. Phys. – 2000. – V.113, №20. – P.9140–9149.

263. Li, T. Theoretical studies of proton transfer in water and model polymer electrolyte systems / T. Li, A. Wlaschin, P.B. Balbuena // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. – V.40, №22. – P.4789–4800.

264. Møller, C. Note on an approximation treatment for many-electron systems / C. Møller, M.S. Plesset // Phys. Rev. – 1934. – V.46, №7. – P.618–622.

265. Coester, F. Short-range correlations in nuclear wave functions / F. Coester, H. Kümmel // Nucl. Phys. – 1960. – V.17. – P.477–485.

266. Londono, J.D. Neutron diffraction studies of ices III and IX on under-pressure and recovered samples / J.D. Londono, W.F. Kuhs, J.L. Finney // J. Chem. Phys. –1993. – V.98, №6. – P.4878–4889.

267. Selvan, M.E. A reactive molecular dynamics algorithm for proton transport in aqueous systems / M.E. Selvan, D.J. Keffer, S. Cui, S.J. Paddison // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V.114, №27. – P.11965–11976.

268. Swanson, J.M.J. Role of charge transfer in the structure and dynamics of the hydrated proton / J.M.J. Swanson, J. Simons // J. Phys. Chem. B. – 2009. – V.113, №15. – P.5149–5161.

269. Woutersen, S. Ultrafast vibrational and structural dynamics of the proton in liquid water / S.

Woutersen, H.J. Bakker // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V.96, №13. – P.138305–138309.

270. Tanimura, S. Proton transfer in Nafion membrane by quantum chemistry calculation / S. Tanimura, T. Matsuoka // J. Polym. Sci. B. – 2004. – V.42, №10. – P.1905–1914.

271. Choe, Y.K. Nature of proton dynamics in a polymer electrolyte membrane, Nafion: a first-principles molecular dynamics study / Y.K. Choe, E. Tsuchida, T. Ikeshoji, S. Yamakawa, S. Hyodo // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – V.11. – P.3892–3899.

272. Mahajan, C.V. Atomistic simulations of structure of solvated sulfonated poly(ether ether ketone) membranes and their comparisons to Nafion: I. Nanophase segregation and hydrophilic domains / C.V. Mahajan, V. Ganesan // J. Phys. Chem. B. – 2010. – V.114, №25. – P.8357–8366.

273. Kim, E. Nanoscale building blocks for the development of novel proton exchange membrane fuel cells / E. Kim, P.F. Weck, N. Balakrishnan, C. Bae // J. Phys. Chem. B. – 2008. – V.112, №11. – P.3283–3286.

274. Paddison, S.J. On the consequences of side chain flexibility and backbone conformation on hydration and proton dissociation in perfluorosulfonic acid membranes / S.J. Paddison, J.A. Elliott // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2006. – V.8, №18. – P.2193–2203.

275. Idupulapati, N. Ab initio study of hydration and proton dissociation in ionomer membranes / N. Idupulapati, R. Devanathan, M. Dupuis // J. Phys. Chem. A. – 2010. – V.114, №25. – P.6904–6912.

276. Kopitzke, R.W. Conductivity and water uptake of aromatic-based proton exchange membrane electrolytes / R.W. Kopitzke, C.A. Linkous, H.R. Anderson, G.L. Nelson // J. Electrochem. Soc. – 2000. – V.147, №5. – P.1677–1681.

277. Vishnyakov, A. Molecular dynamics simulation of Nafion oligomer solvation in equimolar methanol−water mixture / A. Vishnyakov, A.V. Neimark // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V.105, №32. – P.7830–7834.

278. Paul, R. Effects of dielectric saturation and ionic screening on the proton self-diffusion coefficients in perfluorosulfonic acid membranes / R. Paul, S.J. Paddison // J. Chem. Phys. – 2005. – V.123, №22. – P.224704–224718.

279. Ajayan, P.M. Nanocomposite science and technology / P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun – N.Y.: Wiley, USA, 2003. – 112 p.

280. Farzana, H. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview / H. Farzana, H. Mehdi, O. Masami, R.E. Gorga // Journal of composite materials. – 2006. – V.40, №17. – P.1511–1575

281. Biswas, M. Recent progress in synthesis and evaluation of polymer– montmorillonite

nanocomposites / M. Biswas, R.S. Sinha // Adv. Polym. Sci. – 2001. – V.155. – P.167-221.

282. Breuer, O. Big returns from small fibers: a review of polymer/carbon nanotube composites / O. Breuer, U. Sundararaj // Polymer composites. – 2004. – V.25, №6. – P.630–645.

283. Suprakas, S.R. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing / S.R. Suprakas, O. Masami // Prog. Polym. Sci. – 2003. – V.28, №11. – P.1539–1641.

284. Fischer, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications / H. Fischer // Materials science and engineering. C. – 2003. – V.23, №6–8. – P.763–772.

285. Schadler, L.S. Polymer nanocomposites: a small part of the story / L.S. Schadler, L.C. Brinson, W.G. Sawyer // JOM. – 2007. – V.59, №3. – P. 53–60.

286. Математические методы для исследования полимеров и биополимеров / Отв. ред. В.А. Иванов, А.Л. Рабинович, А.Р. Хохлов – М: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. – 696 с.

287. Lyulin, A.V. Molecular dynamics simulation of uniaxial deformation of glassy amorphous atactic polystyrene / A.V. Lyulin, M.A.J. Michels, N.K. Balabaev, M.A. Mazo // Macromolecules. – 2004. – V.37, №23. – P.8785–8793.

288. Harmandaris, V.A. Dynamics of polystyrene melts through hierarchical multiscale simulations / V.A. Harmandaris, K. Kremer // Macromolecules. – 2009. – V.42, №3. – P.791–802.

289. Балабаев, Н.К. Пластическая деформация стеклообразного полиметилена. Компьютерное молекулярно-динамическое моделирование / Н.К. Балабаев, М.А. Мазо, А.В. Люлин, Э.Ф. Олейник // Высокомол. Соединения. Сер. А. – 2010. – Т.52, №6. – С.969–981.

290. Chen, X. Structural mechanics study of single-walled carbon nanotubes generalized from atomistic simulation / X. Chen, G. Cao // Nanotechnology. – 2006. – V.17, №4. – P.1004–1015.

291. Hoang, V.V. Molecular dynamics simulation of amorphous SiO_2 nanoparticles / V.V. Hoang // J. Phys. Chem. B. – 2007. – V.111, №.44. – P.12649–12656.

292. Mazo, M.A. Molecular dynamics simulation of thermomechanical properties of montmorillonite crystal. I. Isolated clay nanoplate / M.A. Mazo, L.I. Manevitch, N.K. Balabaev, A.A. Berlin, E.B. Gusarova, M.Yu. Shamaev, G. Rutledge // J. Phys. Chem. B. – 2008. – V.112, №10. – P.2964–2969.

293. Fermeglia, M. Molecular modeling and process simulation: real possibilities and challenges / M. Fermeglia, S. Pricl, G. Longo // Chem. Biochem. Eng. Q. – 2003. – V.17, №1. – P.69–

79.

294. Nielsen, S.O. Coarse grain models and the computer simulation of soft materials / S.O. Nielsen, C.F. Lopez, G. Srinivas, M.L. Klein // J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. – V.16, №16. – P.R481–R512.

295. Theodorou, D.N. Detailed molecular structure of a vinyl polymer glass / D.N. Theodorou, U.W. Suter // Macromolecules. – 1985. – V.18, №7. – P.1467–1478.

296. Queyroy, S. Preparing relaxed systems of amorphous polymers by multiscale simulation: application to cellulose / S. Queyroy, S. Neyertz, D. Brown, F. Muller-Plathe // Macromolecules. – 2004. – V.37, №19. – P.7338–7350.

297. Yarovsky, I. Computer simulation of structure and properties of crosslinked polymers: application to epoxy resins / I. Yarovsky, E. Evans // Polymer – 2002. – V.43, №3. – P.963–969.

298. Heine, D.R. Atomistic simulations of end-linked poly(dimethylsiloxane) networks: structure and relaxation / D.R. Heine, G.S. Grest, C.D. Lorenz, M. Tsige, M.J. Stevens // Macromolecules. – 2004. – V.37, №10. – P.3857–3864.

299. Darinskii, A.A. Molecular dynamics simulation of a flexible polymer network in a liquid crystal solvent; structure and equilibrium properties / A.A. Darinskii, A. Zarembo, N.K. Balabaev, I.M. Neelov, F. Sundholm // Polymer. – 2004. – V.45, №14. – P.4857–4866.

300. Wu, C. Atomistic molecular modelling of crosslinked epoxy resin / C. Wu, W. Xu // Polymer. – 2006. – V.47, №16. – P.6004–6009.

301. Rottach, D.R. Molecular dynamics simulations of polymer networks undergoing sequential cross-linking and scission reactions / D.R. Rottach, J.G. Curro, J. Budzien, G.S. Grest, C. Svaneborg, R. Everaers // Macromolecules. – 2007. – V.40, №1. – P.131–139.

302. Tack, L. Thermodynamic and mechanical properties of epoxy resin DGEBF crosslinked with DETDA by molecular dynamics / L. Tack, D.M. Ford // Journal of Molecular Graphics and Modelling. – 2008. – V.26, №8. – P.1269–1275.

303. Varshney, V. Molecular dynamics study of epoxy-based networks: cross-linking procedure and prediction of molecular and material properties / V. Varshney, S.S. Patnaik, A.K. Roy B.L.A. Farmer // Macromolecules. – 2008. – V.41, №18. – P.6837–6842.

304. Lin, P.H. Molecular simulation of cross-linked epoxy and epoxy-poss nanocomposite / P.H. Lin, R. Khare // Macromolecules. – 2009. – V.42, №12. – P.4319–4327.

305. Khare, R. Generation of glass structures for molecular simulations of polymers containing large monomer units: application to polystyrene / R. Khare, M.E. Paulaitis, S.R. Lustig // Macromolecules. – 1993. – V.26, №26. – P.7203–7209.

306. Forrest, J.A. Relaxation dynamics in ultrathin polymer films / J.A. Forrest, C. Svanberg, K. Revesz, M. Rodahl, L.M. Torell, B. Kasemo // Phys. Rev. E. – 1998. – V.58, №2. – P.R1226–R1229.

307. Frank, B. Polymer mobility in thin films / B. Frank, A.P. Gast, T.P. Russell, H.R. Brown, C. Hawker // Macromolecules. – 1996. – V.29, №20. – P.6531–6534.

308. Keddie, J.L. Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films / J.L. Keddie, R.A.L. Jones, R.A. Cory // Europhys. Lett. – 1994. – V.27, №1. – P.59–64.

309. Forrest, J.A. Interface and chain confinement effects on the glass transition temperature of thin polymer films / J.A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J.R. Dutcher // Phys. Rev. E. – 1997. – V.56, №5. – P. R5705–R5716.

310. Forrest, J.A. Reductions of the glass transition temperature in thin polymer films: probing the length scale of cooperative dynamics / J.A. Forrest, J. Mattsson // Phys. Rev. E. – 2000. – V.61, №1. – P.R53–R56.

311. Keddie, J.L. Surface and interface effects on the glass transition temperature in thin polymer films / J.L. Keddie, R.A.L. Jones, R.A. Cory // Faraday Discuss. – 1994. – V.98. – P.219–230.

312. Fryer, D.S. Dependence of the glass transition temperature of polymer films on interfacial energy and thickness / D.S. Fryer, R.D. Peters, E.J. Kim, J.E. Tomaszewski, J.J. de Pablo, P.F. Nealey, C.C. White, W. Wu // Macromolecules. – 2001. – V.34, №16. – P.5627–5634.

313. Starr, F.W. Effects of a nanoscopic filler on the structure and dynamics of a simulated polymer melt and the relationship to ultrathin films / F.W. Starr, T.B. Schroder, S.C. Glotzer // Phys. Rev. E. – 2001. – V.64, №2. – P.21802–21807.

314. Bansal, A. Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films / A. Bansal, H. Yang, C. Li, K. Cho, B.C. Benicewicz, S.K. Kumar, L.S. Schadler // Nature materials. – 2005. – V.4, №9. – P.693–698.

315. Ray, S.S. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing / S.S. Ray, M. Okamoto // Prog. Polym. Sci. – 2003. – V.28, №11. – P.1539–1641.

316. Schaefer, D.W. How nano are nanocomposites? / D.W. Schaefer, R.S. Justice // Macromolecules. – 2007. – V.40, №24. – P.8501–8517.

317. Paul, D.R. Polymer nanotechnology: nanocomposites / D.R. Paul, L.M. Robeson // Polymer. – 2008. – V.49, №15. – P.3187–3204.

318. Camargo, P.H.C. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities / P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych // Materials research. – 2009. – V.12, №1. – P.1–39.

319. Barbey, R. Polymer brushes via surface-initiated controlled radical polymerization: synthesis, characterization, properties, and applications / R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schuwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H.A. Klok // Chem. Rev. – 2009. – V.109, №11. – P.5437–5527.

320. Israelashvili, J.N. Liquid structuring at solid interfaces as probed by direct force measurements: The transition from simple to complex liquids and polymer fluids / J.N. Israelashvili, S.J. Kott // J. Chem. Phys. – 1988. – V.88, №11. – P. 7162–7167.

321. Horn, R.G. Molecular organization and viscosity of a thin film of molten polymer between two surfaces as probed by force measurements / R.G. Horn, J.N. Israelachvili // Macromoleculesю – 1988. – V.21, №9. – P. 2836–2841.

322. Ha, C.S. Interfacial interaction in polyimide/silica hybrid composites by fluorescence spectroscopy / C.S. Ha, H.D. Park, C.W. Frank // Chem. Mater. – 2000. – V.12, №3. – P.839–844.

323. Дерягин, Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер – М.: Наука, 1985. – 398 с.

324. Kumar, S.K. Off-lattice Monte Carlo simulations of polymer melts confined between two plates / S.K. Kumar, M. Vacatello, D.Y. Yoon // J. Chem. Phys. – 1988. – V.89, №8. – P.5206–5211.

325. Kumar, S.K. Off-lattice Monte Carlo simulations of polymer melts confined between two plates. 2. Effects of chain length and plate separation / S.K. Kumar // Macromolecules. – 1990. – V.23, №8. – P.2189–2197.

326. Barbier, D. Interface between end-functionalized peo oligomers and a silica nanoparticle studied by molecular dynamics simulations / D. Barbier, D. Brown, A.C. Grillet, S. Neyertz // Macromolecules. – 2004. – V.37, №12. – P.4695–4710.

327. Daoulas, K.Ch. Detailed atomistic simulation of a polymer melt/solid interface: structure, density, and conformation of a thin film of polyethylene melt adsorbed on graphite / K.Ch. Daoulas, V.A. Harmandaris, V.G. Mavrantzas // Macromolecules. – 2005. – V.38, №13. – P.5780–5795.

328. Harmandaris, V.A. Molecular dynamics simulation of a polymer melt/solid interface: local dynamics and chain mobility in a thin film of polyethylene melt adsorbed on graphite / V.A. Harmandaris, K.Ch. Daoulas, V.G. Mavrantzas // Macromolecules. – 2005. – V.38, №13. – P.5796–5809.

329. Eslami, H. Structure and mobility of nanoconfined polyamide-6,6 oligomers: application of a molecular dynamics technique with constant temperature, surface area, and parallel pressure

/ H. Eslami, F. Muller-Plathe // J. Phys. Chem. B. – 2009. – V.113, №16. – P.5568–5581.

330. Alexander, S. Adsorption of chain molecules with a polar head a scaling description / S. Alexander // J. Phys. (Paris). – 1977. – V.38, №8. – P.983–987.
331. de Gennes, P. Conformations of polymers attached to an interface / P. de Gennes // Macromolecules. – 1980. – V.13, №5. – P.1069–1075.
332. Avalos, J.B. Comparison of the importance sampling single chain mean field theory with Monte Carlo simulation and self-consistent field calculations for polymer adsorption onto a flat wall / J.B. Avalos, A.D. Mackie, S. Dıez-Orrite // Macromolecules. – 2004. – V.37, №3. – P.1143–1151.
333. Wu, T. Fabrication of hybrid silica nanoparticles densely grafted with thermoresponsive poly(n-isopropylacrylamide) brushes of controlled thickness via surface-initiated atom transfer radical polymerization / T. Wu, Y. Zhang, X. Wang, S. Liu // Chem. Mater. – 2008. – V.20, №1. – P.101–109.
334. Dukes, D. Conformational transitions of spherical polymer brushes: synthesis, characterization, and theory / D. Dukes, Y. Li, S. Lewis, B. Benicewicz, L. Schadler, S.K. Kumar // Macromolecules. – 2010. – V.43, №3. – P.1564–1570.
335. Borukhov, I. Enthalpic stabilization of brush-coated particles in a polymer melt / I. Borukhov, L. Leibler // Macromolecules. – 2002. – V.35, №13. – P.5171–5182.
336. Smith, G.D. Dispersing nanoparticles in a polymer matrix: are long, dense polymer tethers really necessary? / G.D. Smith, D. Bedrov // Langmuir. – 2009. – V.25, №19. – P.11239–1124.
337. Jayaraman, A. Effective interactions and self-assembly of hybrid polymer grafted nanoparticles in a homopolymer matrix / A. Jayaraman, K.S. Schweizer // Macromolecules. – 2009. – V.42, №21. – P.8423–8434.
338. Meli, L. Control of the entropic interactions and phase behavior of athermal nanoparticle/homopolymer thin film mixtures / L. Meli, A. Arceo, P.F. Green // Soft matter. – 2009. – V.5, №3. – P.533–537.
339. Trombly, D.M. Curvature effects upon interactions of polymer-grafted nanoparticles in chemically identical polymer matrices / D.M. Trombly, V. Ganesan // J. Chem. Phys. – 2010. – V.13, №35. – P.154904–154911.
340. Kim, J. Phase behavior of thin film brush-coated nanoparticles/homopolymer mixtures / J. Kim, P.F. Green // Macromolecules. – 2010. – V.43, №3. – P.1524–1529.
341. 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, №24. – P.15213–15222.

342. Ndoro, T.V.M. Interface of grafted and ungrafted silica nanoparticles with a polystyrene matrix: atomistic molecular dynamics simulations / T.V.M. Ndoro, Voyiatzis E., A. Ghanbari, D.N. Theodorou, M.C. Bohm, F. Muller-Plathe // Macromolecules. – 2011. – V.44, №7. – P.2316–2327.

343. Kalb, J. End grafted polymer nanoparticles in a polymeric matrix: Effect of coverage and curvature / J. Kalb, D. Dukes, S.K. Kumar, R.S. Hoyc, G.S. Grest // Soft matter. – 2011. – V.7, №5. – P.1418–1425.

344. Barlow, J.W. The importance of enthalpic interactions in polymeric systems / J.W. Barlow, D.R. Paul // Polymer engineering & science. – 1987. – V.27, №20. – P.1482–1494.

345. Lee, H. Handbook of epoxy resins / H. Lee, K. Neville – N.Y.: McGraw-Hill, 1967. – 922 p.

346. Handbook of thermoset plastics / ed. by S.H. Goodman – 2nd Ed. – Westwood: Noyes, USA, 1986. – P.133–182.

347. Brydson, J.A. Plastics materials / J.A. Brydson – 7th ed. – Oxford: Butterworth-Heinemann, UK, 1999, – 920 p.

348. Komarov, P.V. Highly cross-linked epoxy resins: an atomistic molecular dynamics simulation combined with a mapping/reverse mapping procedure / P.V. Komarov, Y.T. Chiu, S.M. Chen, P.G. Khalatur, P. Reineker // Macromolecules. – 2007. – V.40, №22. – P.8104–8113.

349. Epoxy resins: chemistry and technology / Ed. by C.A. May – 2nd. ed. – N.Y.: Marcel Dekker, 1988. – 481 p.

350. Cycloaliphatic epoxide systems / Bound Brook: Union Carbide Corp., USA, 1989. – 28 p.

351. Santangelo, G. From mesoscale back to atomistic models: a fast reverse-mapping procedure for vinyl polymer chains / G. Santangelo, A.D. Matteo, F. Muller-Plathe, G.J. Milano // Phys. Chem. B. – 2007. – V.111, №11. – P.2765–2773.

352. Jorgensen, W.L. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons / W.L. Jorgensen, J.D. Madura, C.J.J. Swenson // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – V.106, №22. – P.6638–6646.

353. Jorgensen, W.L. Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols / W.L.J. Jorgensen // J. Phys. Chem. – 1986. – V.90, №7. – P.1276–1284.

354. Mc Donal, N.A. Development of an all-atom force field for heterocycles. properties of liquid pyrrole, furan, diazoles, and oxazoles / N.A. Mc Donal, W.L. Jorgensen // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V.102, №41. – P.8049–8059.

355. Roe, R.J. Computer Simulation of Polymer / R.J. Roe – Englewood Cliffs: Prentice-Hall, USA, 1990. – 416 p.

356. Rigby, D. Molecular dynamics simulation of polymer liquid and glass. I. Glass transition / D. Rigby, R.J. Roe // J. Chem. Phys. – 1987. – V.87, №12. – P.7285–7293.

357. Rigby, D. Molecular dynamics simulation of polymer liquid and glass. II. Short range order and orientation correlation / D. Rigby, R.J. Roe // J. Chem. Phys. – 1988. – V.89, №8. – P.5280–5291.

358. Rigby, D. Molecular dynamics simulation of polymer liquid and glass. III. Chain conformation / D. Rigby, R.J. Roe // Macromolecules. – 1989. – V.22, №5. – P.2259–2264.

359. Mansfield, K.F. Molecular dynamics simulation of a glassy polymer surface / K.F. Mansfield, D.N. Theodorou // Macromolecules. – 1991. – V.24, №23. – P.6283–6294.

360. Morita, H. Study of the glass transition temperature of polymer surface by coarse-grained molecular dynamics simulation / H. Morita, K. Tanaka, T. Kajiyama, T. Nishi, M. Doi // Macromolecules. – 2006. – V.39, №18. – P.6233–6237.

361. Binder, K. Glass transition of polymer melts: test of theoretical concepts by computer simulation / K. Binder, J. Baschnagel, W. Paul // Prog. Polym. Sci. – 2003. – V.28, №1. – P.115–172.

362. Polyimides, fundamentals and applications / Eds. M.K. Gosh, K.L. Mittal – N.Y.: Marcel Dekker, 1996. – 759 p.

363. Bourgeat-Lami, E. Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media: 1. silica nanoparticles encapsulated by polystyrene / E. Bourgeat-Lami, J.J. Lang // Colloid interface sci. – 1997. – V.197, №2. – P.293–308.

364. Wang, H. Properties of polyimide/silica nanohybrids from silicic acid oligomer / H. Wang, W. Zhong, P. Xu, Q. Du// Macromol. Mater. Eng. – 2004. – V.289, №9. – P.793–799.

365. Chen, X.G. Investigation of thermal expansion of PI/SiO_2 composite films by CCD imaging technique from -120 to 200C / X.G. Chen, J.D. Guo, B. Zheng, Y.-Q. Li, S.-Y. Fu, G.-H. He // Composites science and technology. – 2007. – V.67, №14. – P.3006–3013.

366. Hubner, E. Synthesis of polymer/silica hybrid nanoparticles using anionic polymerization techniques / E. Hubner, J. Allgaier, M. Meyer, J. Stellbrink, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter // Macromolecules. – 2010. – V.43, №2. – P.856–867.

367. Hsiao, B.S. Crystalline homopolyimides and copolyimides derived from 3,3’,4,4’-biphenyltetracarboxylic dianhydride/ 1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene/1,12-dodecanediamine. 2. crystallization, melting, and morphology / B.S. Hsiao, J.A. Kreuz // Macromolecules. – 1996. – V.29, №1. – P.135–142.

368. Chuang, I-S. A detailed model of local structure and silanol hydrogen bonding of silica gel surfaces / I-S. Chuang, G.E. Maciel // J. Phys. Chem. B. – 1997. – V.101, №16. – P.3052–3064.

369. Basiuk, V.A. PM3, AM1, MNDO and MINDO3 semi-empirical IR spectra simulations for compounds of interest for titan's chemistry: diazomethane, methyl azide, methyl isocyanide, diacetylene and triacetylene / V.A. Basiuk, R. Navarro-Gonzalez, Y. Benilan, F. Raulin // Spectrochimica acta. A. – 2001. – V.57, №3. – P.505–511.

370. Nicholas, J.B. Ab initio periodic Hartree-Fock investigation of a zeolite acid site / J.B. Nicholas, A.C. Hess// J. Am. Chem. Soc. – 1994. – V.116, №12. – P.5428–5436.

371. Van Beest, B.W.H. Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations / B.W.H. Van Beest, G.J. Kramer, R.A. Van Santen // Phys. Rev. Lett. – 1990. – V.64, №16. – P.1955–1958.

372. Krimm, S. Quantitative X-ray studies of order in amorphous and crystalline polymers. quantitative X-ray determination of crystallinity in polyethylene / S. Krimm, A.V. Tobolsky // J. Polymer sci. – 1951. – V.7, №1. – P.57–76.

373. Aggarwal, S.L. Polyethylene: preparation, structure, and properties / S.L. Aggarwal, O.J. Sweetisg // Chem. Rev. – 1957. – V.57, №4. – P.665–742.

374. Ronova, I.A. Occupied and accessible volumes in glassy polymers and their relationship with gas permeation parameters / I.A. Ronova, E.M. Rozhkov, A.Yu. Alentiev, Y.P. Yampolskii // Macromol. Theory Simul. – 2003. – V.12, №6. – P.425–439.

375. Kruse, J. Free volume in polyimides: positron annihilation experiments and molecular modeling / J. Kruse, J. Kanzow, K. Ratzke, F. Faupel, M. Heuchel, J. Frahn, D. Hofmann // Macromolecules. – 2005. – V.38, №23. – P.9638–9643.

376. Rudin, A. Specific volume and viscosity of polyolefin melts / A. Rudin, K.K. Chee, J.H. Shaw // J. Polymer sci. C. – 1970. – V.30, №1. – P.415–427.

377. Rabilloud, G. High-performance polymers: chemistry and applications: 3 Polyimides in Electronics / G. Rabilloud – Paris: Editions TECHNIP, 2000. – 579 p.

378. Aumento, F. Stability, lattice parameters, and thermal expansion of β-cristobalite / F. Aumento // The american mineralogist. – 1966. – V.51, №7. – P.1167–1176.

379. Ford, M.H. On the mechanical properties and phase behavior of silica: a simple model based on low coordination and strong association / M.H. Ford, S.M. Auerbach, P.A. Monson // J. Chem. Phys. – 2004. – V.121. – P.8415–8423.

380. Hackett, E. Computer simulation studies of PEO/layer silicate nanocomposites / E. Hackett, E. Manias, E.P. Giannelis // Chem. Mater. – 2000. – V.12, №8. – P.2161–2167.

381. Argyris, D. Molecular structure and dynamics in thin water films at the silica and graphite surfaces / D. Argyris, N.R. Tummala, A. Striolo, D.R. Cole // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V.112, №35. – P.13587–13599.

382. Qin, Y. Molecular dynamics simulation of interaction between supercritical CO_2 fluid and modified silica surfaces / Y. Qin, X. Yang, Y. Zhu, J. Ping // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V.112, №33. – P.12815–12824.

383. Hofmann, D. Free volume distributions in ultrahigh and lower free volume polymers: comparison between molecular modeling and positron lifetime studies / D. Hofmann, M. Heuchel, Yu. Yampolskii, V. Khotimskii, V. Shantarovich // Macromolecules. – 2002. – V.35, №6. – V.2129–2140.

384. Lee, S. A «phantom bubble» model for the distribution of free volume in polymers / S. Lee, W.L. Mattice // Computational and theoretical polymer science. – 1999. – V.9, №1. – P.57–61.

385. Dlubek, G. Local free volume in ethylene-vinyl acetate copolymers: a positron lifetime study / G. Dlubek, Th. Lupke, J. Stejny, M.A. Alam, M. Arnold // Macromolecules. – 2000. – V.33, №3. – P.990–996.

386. Hofmann, D. Molecular modeling investigation of free volume distributions in stiff chain polymers with conventional and ultrahigh free volume: comparison between molecular modeling and positron lifetime studies / D. Hofmann, M. Entrialgo-Castano, A. Lerbret, M. Heuchel, Y. Yampolskii // Macromolecules. – 2003. – V.36, №22. – P.8528–8538.

387. Chang, K.S. Free volume analysis and gas transport mechanisms of aromatic polyimide membranes: a molecular simulation study / K.S. Chang, C.C. Tung, K.S. Wang, K.L. Tung // J. Phys. Chem. B. – 2009. – V.113, №29. – P.9821–9830.

388. Sacristan, J. Free volume analysis and transport mechanisms of PVC modified with fluorothiophenol compounds. a molecular simulation study / J. Sacristan, C. Mijangos // Macromolecules. – 2010. – V.43, №17. – P. 7357–7367.

389. Кулезнев, В.Н. Смеси и полимеры / В.Н. Кулезнев – М.: Химия, 1984. – 320 с.

390. Milner, S.T. Polymer Brushes / S.T. Milner // Science. – 1991. – V.251, №4996. – P.905–914.

391. Halperin, A. Tethered chains in polymer microstructures / A. Halperin, M. Tirrell, T.P. Lodge // Adv. Polym. Sci. – 1992. – V.100, №1. – P.31–71.

392. Zhao, B. Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules / B. Zhao, W.J. Brittain // Prog. Polym. Sci. – 2000. – V.25, №5. – P.677–710.

393. Brittain, W.J. A structural definition of polymer brushes / W.J. Brittain, S.J. Minko //

Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2007. – V.45, №16. – P.3505–3512.

394. Fornes, T.D. Nylon-6 nanocomposites from alkylammonium-modified clay: the role of alkyl tails on exfoliation / T.D. Fornes, D.L. Hunter, D.R. Paul // Macromolecules. – 2004. – V.37, №5. – P.1793–1798.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в системы цитирования Scopus, Chemical Abstracts:

1в. Березкин, А.В. Растворы сильнозаряженных жесткоцепных полиэлектролитов: теория интегральных уравнений и компьютерное моделирование / А.В. Березкин, П.В. Комаров, С.К. Талицких, П.Г. Халатур // Высокомол. Соединения. Сер. А. – 2003. – Т.45, № 5. – С.804–813.

2в. Komarov, P.V. Ribbonlike nanostructures from stiff polyanions and short cationic chains / P.V. Komarov, L.V. Zherenkova, P.G. Khalatur // Chem. Phys. Lett. – 2006. – V.420, № 1–3. – P.29–34.

3в. Komarov, P.V. The formation of planar ribbonlike aggregates from stiff polyanions in the presence of anisotropic cations / P.V. Komarov, L.V. Zherenkova, P.G. Khalatur, P. Reineker // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 125, № 15. – P.154906-154917.

4в. Комаров, П.В. Самосборка металлоорганического наноагрегата на основе электростатического взаимодействия молекулы ДНК и поляризированных в ее поле наночастиц золота / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова, П.Г Халатур, А.Р. Хохлов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 7–8. – С. 92–98.

5в. Komarov, P.V. Highly cross-linked epoxy resins: an atomistic molecular dynamics simulation combined with a mapping/reverse mapping procedure / P.V. Komarov, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen, P.G. Khalatur, P. Reineker // Macromolecules. – 2007. – V. 40, № 22. – P. 8104–8113.

6в. Комаров, П.В. Моделирование процесса металлизации фрагмента молекулы дезорибонуклеиновой кислоты наночастицами золота / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова, П.Г. Халатур // Коллоидный журнал. – 2007. – Т.69, № 6. – С. 706–717.

7в. Komarov, P.V. Computer simulation of the assembly of gold nanoparticles on DNA fragments via electrostatic interaction / P.V. Komarov, L.V. Zherenkova, P.G. Khalatur // J. Chem. Phys. – 2008. – V.128, №12 – P.124909–124920.

8в. Жеренкова, Л.В. Самосборка нанопровода на макромолекулах ДНК: компьютерное моделирование / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, П.Г. Халатур, А.Р. Хохлов // Доклады академии наук. – 2008. – Т.421, № 4. – С.502–505.

9в. 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.

10в. Комаров, П.В. Мезоскопическое моделирование структуры гидратированной

иономерной мембраны на основе сульфированного ароматического поли(эфир-эфир кетона) / П.В. Комаров, И.Н. Веселов, А.С. Павлов, П.Г. Халатур // Журнал физической химии. – 2009. – Т.83, № 6. – С.1121–1126.

11в. Комаров, П.В. Мезоскопическое моделирование иономерной мембраны на основе сульфированного ароматического поли(эфир-эфир кетона) / П.В. Комаров, И.Н. Веселов, П.Г. Халатур // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2009. – №11. – С.2137–2140.

12в. Komarov, P.V. Investigation of thermal expansion of polyimide/SiO_2 nanocomposites by molecular dynamics simulations / P.V. Komarov, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen, P. Reineker // Macromol. Theory Simul. – 2010. – V.19, №1 – P.64–73.

13в. Komarov, P.V. Atomistic and mesoscale simulation of polymer electrolyte membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) / P.V. Komarov, I.N. Veselov, P.P. Chu, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov // Chem. Phys. Lett. – 2010. – V.487, №4–6. – P.291–296.

14в. Комаров, П.В. Наномасштабная морфология в иономерных мембранах на основе сульфированных ароматических полиэфирэфиркетонов: мезоскопическое моделирование / П.В. Комаров, И.Н. Веселов, П.Г. Халатур // Высокомол. Соединения. Сер. А. – 2010. – Т.52, №2. – С.279–297.

15в. Комаров, П.В. Изучение формирования нанокластеров меркаптида серебра в цистеин-серебряном растворе методом атомистической молекулярной динамики / П.В. Комаров, В.Г. Алексеев, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.М. Пахомов // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, №1–2. – С.5–13.

16в. Комаров, П.В. Влияние неорганического наполнителя на температурные свойства полимерного нанокомпозита: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, Ю.Т. Чиу, Ш.М. Чен, Л.В. Жеренкова, Ю.Н. Коваленко // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, №5–6. – С.45–50.

17в. Komarov, P.V. Mesoscale simulation of polymer electrolyte membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) and Nafion / P.V. Komarov, I.N. Veselov, P.P. Chu, P.G. Khalatur // Soft matter. – 2010. – V.6, №16. – P. 3939–3956.

18в. Комаров, П.В. Формирование металлического покрытия на молекуле дезоксирибонуклеиновой кислоты / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова // Коллоидный журнал. – 2011. – Т.73, №2. – С.206–214.

19в. Баранова, О.А. Гидрогели медицинского назначения на основе биоактивных веществ. Их синтез, свойства и возможности применения при получении бактерицидных материалов / О.А. Баранова, Н.И. Кузьмин, Т.И. Самсонова, И.С. Ребецкая, О.П.

Петрова, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, П.В. Комаров, М.М. Овчинников // Химические Волокна (полимеры, волокна, текстиль, композиты). – 2011. – №1. – С.74–86.

20в. 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.470–482.

21в. Веселов, И.Н. Влияние особенностей химического строения иономера на морфологию водных каналов ионообменных мембран: мезоскопическое моделирование / И.Н. Веселов, П.В. Комаров // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т.6, №7–8. – С.49–54.

22в. Пахомов, П.М. Супрамолекулярный гидрогель медицинского назначения на основе L-цистеина и ионов серебра / П.М. Пахомов, М.М. Овчинников, С.Д. Хижняк, О.А. Рощина, П.В. Комаров // Высокомол. Соединения. Сер. А. – 2011. – Т.53, №9. – С.1574–1581.

23в. Комаров, П.В. Строение межфазной границы в полимерных нанокомпозитах, содержащих наночастицы с модифицированной поверхностью: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, И.В. Михайлов, Ю.-Т. Чиу, Ш.-М. Чен // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т.7, №1–2. – С.57–64.

24в. Pakhomov, P. Supramolecular hydrogels based on silver mercaptide. self-organization and practical application / P. Pakhomov, S. Khizhnyak, M. Ovchinnikov, P. Komarov // Macromol. Symp. – 2012 – V.316, №1 – P.97–107.

25в. 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.

26в. Komarov, P.V. Molecular dynamics study of interface structure in composites comprising surface-modified SiO_2 nanoparticles and a polyimide matrix / P.V. Komarov, I.V. Mikhailov, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen, P.G. Khalatur // Macromol. Theory Simul. – 2013. – V.22, №3. – P.187–197.

27в. Komarov, P.V. Large-scale atomistic and quantum-mechanical simulations of a Nafion membrane: morphology, proton solvation and charge transport / P.V. Komarov, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov // Beilstein J. Nanotechnol. – 2013. – V.4. – P.567–587.

Статьи в других научных журналах и сборниках научных трудов

1с. Комаров, П.В. Самосборка и стабильность лентообразных наноструктур из жесткоцепных полианионов и катионных ПАВ / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова, П.Г.

Халатур // Структура и динамика молекулярных систем: сб. науч. тр. – Йошкар-Ола: Мар. гос. техн. ун-т, 2005. – Вып.XII, ч.1. – С.390–393.

2с. Комаров, П.В. Моделирование процесса металлизации жесткоцепных полианионов в водном растворе / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова, П.Г. Халатур // Структура и динамика молекулярных систем: сб. науч. тр. – Йошкар-Ола: Мар. гос. техн. ун-т, 2005. – Вып.XII, ч.1. – С.386–389.

3с. Комаров, П.В. Самосборка лентообразных агрегатов из стержнеобразных полианионов и коротких катионных цепей / П.В. Комаров, П.Г. Халатур, Л.В. Жеренкова // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. – 2005. – Вып.14, №8. – С.72–77.

4с. Комаров, П.В. Оценка основных факторов, управляющих процессом самосборки коллоидных частиц металла на стержнеобразном полианионе / П.В. Комаров, П.Г. Халатур, Л.В. Жеренкова // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. – Тверь: Твер.гос.ун-т, 2006. – Вып.12. – С.192–197.

5с. Жеренкова, Л.В. Изучение механизмов металлизации матрицы ДНК металлическими коллоидными наночастицами / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, А.С. Павлов // Структура и динамика молекулярных систем: сб. науч. тр. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. – Вып.XIII, ч.1. – С.325–328.

6с. Комаров, П.В. Аппроксимация металлического потенциала Гупта для описания взаимодействия наночастиц золота / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. – 2006. – Вып.3, №8. – С.57–62.

7с. Комаров, П.В. Модель гелеобразования в водном растворе цистеина и нитрата серебра / П.В. Комаров, М.М. Овчинников, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. – Тверь: Твер.гос.ун-т, 2007. – Вып.13. – С.89–98.

8с. Жеренкова, Л.В. Изучение механизмов металлизации ДНК коллоидными наночастицами золота / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2007. – Вып.13. – С.105–110.

9с. Жеренкова, Л.В. Моделирование самосборки фрагмента нанопровода из молекулы днк и наночастиц золота / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // Вестник ТвГУ. серия: Химия. – 2007. – Вып.4, №2(30). – С.76–81.

10с. Комаров, П.В., Жеренкова Л.В. Изучение металлизации молекулы ДНК функционализованными коллоидными наночастицами золота / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова // Вестник ТвГУ. Сер. Физика. – 2007. – Вып.3, №6(34). – С.165–171.

11с. Комаров, П.В. Атомистическое моделирование эпоксидной смолы с различным числом межмономерных сшивок / П.В. Комаров, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen, П.Г. Халатур // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. – 2007. – Вып.5, №15(43). – С.48–52.

12с. Комаров, П.В. Изучение взаимодействия и агрегации молекул меркаптида серебра / П.В. Комаров, И.П. Санников, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2008. – Вып.14. – С.143–151.

13с. Комаров, П.В. Самосборка нанопровода на матрице ДНК в водном растворе: мезоскопическое моделирование / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. – 2008. – Вып.7, №32. – С.60–65.

14с. Комаров, П.В. Разработка атомистической модели раствора меркаптида серебра для молекулярно динамического моделирования / П.В. Комаров, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: Сб. научн. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2009. – Вып.15. – С.104–109.

15с. Комаров, П.В. Изучение влияния весовой доли неорганического наполнителя на коэффициент линейного расширения полимерного нанокомпозита: компьютерное моделирование / П.В. Комаров, Ю.Н. Коваленко // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. – 2009. – Вып.8, №13. – С.78–83.

16с. Комаров, П.В. Влияние наполнителя на температурные свойства полимерного нанокомпозита: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen // Структура и динамика молекулярных систем: сб. научн. тр. – Йошкар-Ола: Мар. гос. техн. ун-т., 2009. – Вып.XVI., Т.2 – С.250–255.

17с. Комаров, П.В. Компьютерное моделирование процессов образования полимерных комплексов в растворе цистеина и нитрата серебра / П.В. Комаров, В.Г. Алексеев, П.М. Пахомов // Структура и динамика молекулярных систем: сб. научн. тр. – Йошкар-Ола: Мар. гос. техн. ун-т., 2009. – Вып.XVI., Т.2 – С.256–259.

18с. Комаров, П.В.. Исследование стабильности нитеобразных агрегатов из молекул меркаптида серебра методом ланжевеновской динамики / П.В. Комаров, В.Г. Алексеев, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. научн. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2010. – Вып.16. – С.181–191.

19с. Комаров, П.В. Исследование самоорганизации ионогенных амфифильных диблок-сополимеров в присутствии воды: мезоскопическое моделирование / П.В. Комаров, И.Н. Веселов, П.Г. Халатур // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. – 2010. – Вып.10, №13. – С.24–36.

20с. Веселов, И.Н. Влияние особенностей химического строения сульфированного полимера на морфологию водных каналов в иономерной мембране: мезоскопическое моделирование / И.Н. Веселов, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. – 2010. – Вып.10, №13. – С.16–23.

21с. Комаров, П.В. Влияние свойств модифицированной поверхности наночастиц на строение межфазной границы в полимерных нанокомпозитах: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, И.Н. Веселов, И.В. Талызин, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen // Структура и динамика молекулярных систем: сб. науч. тр. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2010. – Вып.XVII, Т.1 – С.326–329.

22с. Веселов, И.Н. Влияние строения полимерной цепи на структуру протон-проводящих мембран: метод мезоскопической динамики / И.Н. Веселов, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // Структура и динамика молекулярных систем: сб. науч. тр. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2010. – Вып.XVII, Т.2. – С.8–11.

23с. Комаров, П.В. Разработка мезоскопической модели для изучения формирования пространственной гель-сетки в цистеин-серебряном растворе: методом Монте-Карло / П.В. Комаров, И.В. Михайлов, Л.В. Жеренкова, В.Г. Алексеев, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. – Вып.17. – С.133–139.

24с. 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.

25с. Комаров, П.В. Компьютерное моделирование самосборки нанопровода на макромолекулах ДНК / П.В. Комаров, П.С. Кутилин, Л.В. Жеренкова, Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: сб. научн. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. – Вып.3. – С.96–105.

26с. Михайлов, И.В. Мезоскопическое моделирование гелеобразования в цистеин серебрянном растворе / И.В. Михайлов, П.В. Комаров, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. научн. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып.18. – С.154–160.

27с. Комаров, П.В. Изучение межфазной границы в полимерных нанокомпозитах, содержащих наночастицы с модифицированной поверхностью: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, И.В. Михайлов // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. – 2012. – Вып.13, №7. – С.104–122.

28с. Алексеева, Е.П. Изучение механизма гелеобразования в цистеин серебряном растворе / Алексеева Е.П., Михайлов И.В., Комаров П.В., Супрун А.М., Хижняк С.Д., Пахомов

П.М. // Структура и динамика молекулярных систем: сб. науч. тр. – М.: ИФХЭ РАН, 2012. – Вып.XIX, т.1. – С.98–100.

29с. Комаров, П.В. Суперкомпьютерное моделирование мембран топливных эелементов / П.В. Комаров, П.Г. Халатур, А.Р. Хохлов // Суперкомпьютерные технологии в науке, образовании и промышленности / под ред. В.А. Садовничего, Г.И. Савина, Вл.В. Воеводина. – М.: Изд-во МГУ, 2012. – С.51–59.

30с. Супрун, А.М. Гели на основе супрамолекулярных полимеров / А.М. Супрун, С.Д. Хижняк, П.В. Комаров, П.М. Пахомов // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. – 2012. – Вып.14, №28. – С.190–205.

31с. Komarov, P. On Molecular Gelation Mechanism of L-Cysteine Based Hydrogel / P. Komarov, M. Ovchinnikov, S. Khizhnyak, V. Alekseev, I. Mikhailov, P. Pakhomov // Nanoscience and Nanoengineering. – 2013. – V.1, №1. – P.23–35.

32с. Сдобняков, Н.Ю. Компьютерное моделирование самосборки нанопровода на матрице ДНК / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Л.В. Жеренкова, П.С. Кутилин, П.В. Комаров // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т.15, №2. – С.165–172.

33с. Комаров, П.В. Формирование надмолекулярных структур из жесткоцепных полианионов / П.В. Комаров, В.А. Иванов // Вестник ТвГУ. Сер. Химия. – 2013. – Вып. 16, №30. – С.95–105.

34с. Комаров, П.В. Использование многомасштабного моделирования для изучения свойств нанодисперстных полимерных систем: монография / П.В. Комаров. – Тверь: Твер. гос. ун-т., 2014. – 256с.

Тезисы докладов на научных конференциях и симпозиумах

1т. Komarov, P. Ribbonlike nanostructures from rigid polyanions and cationic surfactants / P. Komarov, L. Zherenkova, P. Khalatur // 5th international symposium «Molecular order and mobility in polymer systems»: book of abstracts – St.Peterburg, Russia, 2005 – P.P–084.

2т. Комаров, П.В. Изучение атомистической модели эпоксидной смолы методом молекулярной динамики / П.В. Комаров, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen, П.Г. Халатур // Четвертая Всероссийская Каргинская конференция: тез. докл. – Изд-во МГУ, 2007 – Т.3. – С.328.

3т. Комаров, П.В. Изучение самосборки нанопровода на матрице ДНК методом компьютерного моделирования / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова, П.Г. Халатур // Четвертая Всероссийская Каргинская конференция: тез. докл. – Изд-во МГУ, 2007 – Т.3. – С.329.

4т. Komarov, P.V. Computer simulation of self-assembly of gold nanoparticles on DNA / P.V. Komarov, L.V. Zherenkova, P.G. Khalatur // International Simposium Trends in Nanoscience: book of abstracts – Kloster Irsee, Germany, 2007. – P.P–69.

5т. Жеренкова, Л.В. Изучение агрегации наночастиц золота на матрице ДНК методом компьютерного моделирования / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, О.А. Балашова, П.Г. Халатур // XIV-Всероссийская конференции «Структура и динамика молекулярных систем» : тез. докл. – Яльчик, 2007. – С.79.

6т. Комаров, П.В. Атомистическое моделирование эпоксидной смолы с различным числом межмономерных сшивок / П.В. Комаров, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen, П.Г. Халатур // XIV-Всероссийская конференции «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл. – Яльчик, 2007. – С.114.

7т. Комаров, П.В. Многомасштабное моделирование сложных полимерных сеток / П.В. Комаров, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen, П.Г. Халатур // I Всероссийская конференция, «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях»: тез. докл. – М.: МИФИ, 2008. – С.147.

8т. Жеренкова, Л.В. Самосборка нанопровода на матрице днк в водном растворе: мк моделирование / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, П.Г. Халатур, А.Р. Хохлов // I Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях»: тез. докл. – М. МИФИ, 2008. – С.148.

9т. Sannikov, I.P. Formation of supramolecular polymer chains on the base of silver mercaptide molecules / I.P. Sannikov, P.V. Komarov, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov // 6th International Symposium «Molecular order and mobility in polymer systems»: book of abstracts – St.Petersburg, Russia, 2008. – P.P–159.

10т. Veselov, I.N. Structure of water-containing sulfonated poly(ether ether ketone) membranes: mesoscopic simulation / I.N. Veselov, P.V. Komarov, P.G. Khalatur // 6th International Symposium «Molecular order and mobility in polymer systems»: book of abstracts – St.Petersburg, Russia, 2008. – P.P–130.

11т. Komarov, P.V. A multiscale simulation for highly crosslinked polymer networks / P.V. Komarov, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen, P.G. Khalatur// The 42nd IUPAC World Polymer Congress «Macro 2008»: book of abstracts – Taipei, Taiwan, 2008. – P.P–022–119(116).

12т. Veselov, I.N. Mesoscopic simulation of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes / I.N. Veselov, P.V. Komarov, P.G. Khalatur // The 42nd IUPAC World Polymer Congress «Macro 2008»: book of abstracts – Taipei, Taiwan, 2008. – P.P–083–83(557).

13т. Санников, И.П. Формирование цепных агрегатов из молекул меркаптида серебра:

теоретическое изучение / И.П. Санников, П.В. Комаров, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // XIV симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: тез. докл. – Челябинск, 2008. – С.99.

14т. Комаров, П.В. Изучение температурных свойств нанокомпозита на основе полиимид/SiO2: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen // II Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях»: тез. докл. – М.: МИФИ, 2009. – С.206–207.

15т. Комаров, П.В. Моделирование структуры иономерных мембран при различном содержании воды в материале / П.В. Комаров, P.P. Chu, П.Г. Халатур // II Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях»: тез. докл. – М.: МИФИ, 2009. – С.208–209.

16т. Комаров, П.В. Влияние наполнителя на температурные свойства полимерного нанокомпозита: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen // XVI-всеросийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл. – Яльчик, 2009. – С.105.

17т. Комаров, П.В. Компьютерное моделирование процессов образования полимерных комплексов в растворе цистеина и нитрата серебра / П.В. Комаров, И.П. Санников, В.Г. Алексеев, П.М. Пахомов // XVI-всеросийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл. – Яльчик, 2009. – С.106.

18т. Пахомов, П.М. Тиксотропный гидрогель на основе олигомерных цепей меркаптида серебра для медицинских целей / П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, П.В. Комаров, М.М. Овчинников // Международная конференция по физико-химии олигомеров «Олигомеры 2009»: тез. докл.. – Волгоград, 2009. – С.318.

19т. Sannikov, I. Computer simulation of the formation of polymer complexes in solution of cysteine and silver nitrate / I. Sannikov, P. Komarov, M. Ovchinnikov, S. Khizhnyak, P. Pakhomov // Vth International Symposium «Design and synthesis of supramolecular architectures»: book of abstracts – Kazan, Russia, 2009. – P.87.

20т. Komarov, P.V. Structure and temperature properties of nanocomposites based on PI/SiO_2: atomistic modeling / P.V. Komarov, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen, A.R. Khokhlov // International Workshop «Theory and computer simulation of polymers: new developments»: book of abstracts – M.: MSU, Russia, 2010. – P.25.

21т. Komarov, P.V. Simulations of morphology development for water-containing sulfonated poly(ether ether ketone) membranes / P.V. Komarov, I.N. Veselov, P.P. Chu, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov // International Workshop «Theory and computer simulation of polymers:

new developments»: book of abstracts – M.: MSU, Russia, 2010. – P.73.

22т. Комаров П.В. Влияние весовой доли диоксида кремния на температурные свойства полимерного нанокомпозита Полиимид/SiO_2: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen // Пятая Всероссийская Каргинская конференция: тез. докл. – М.: МГУ, 2010. – С.207.

23т. Пахомов, П.М. Супрамолекулярный гидрогель медицинского назначения на основе L-цистеина и ионов серебра / П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, П.В. Комаров, М.М. Овчинников // Пятая Всероссийская Каргинская конференция: тез. докл. – М.: МГУ, 2010. – С.260.

24т. Веселов И.Н. Исследование структуры протон-проводящих мембран на основе сульфированных ароматических поли(эфир-эфир кетонов) в зависимости от строения полимерной цепи иономера методом мезоскопической динамики / И.Н. Веселов, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: тез. докл. – Петрозаводск, 2010. – С.95.

25т. Веселов, И.Н. Влияние строения полимерной цепи на структуру протон-проводящих мембран: метод мезоскопической динамики / И.Н. Веселов, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // XVII-всеросийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл.. – Яльчик, 2010. – С.40.

26т. Комаров, П.В. Влияние свойств модифицированной поверхности наночастиц настроение межфазной границы в полимерных нанокомпозитах: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, И.Н. Веселов, И.В. Талызин, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen // XVII-всеросийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл. – Яльчик, 2010. – С.103.

27т. Khizhnyak, S. Supramolecular polymer network in hydrogels based on L-cysteine and $AgNO_3$ / S. Khizhnyak, P. Pakhomov, P. Komarov, M. Ovchinnikov // Polymer Networks Group 20th Conference: book of abstracts – Goslar, Germany, 2010 – P.62.

28т. Комаров, П.В. Строение межфазной границы в полимерных нанокомпозитах содержащих наночастицы с модифицированной поверхностью: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen // Всероссийская Школа-Семинар студентов аспирантов и молодых ученых Физхимия-2010 «Композитные наноматериалы» : тез. докл. – М. НИФХИ, 2010. – С.67.

29т. Веселов, И.Н. Моделирование протон-проводящих мембран на основе сульфированных ароматических поли(эфир-эфир кетонов) методом мезоскопической динамики / И.Н. Веселов, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // Всероссийская Школа-

Семинар студентов аспирантов и молодых ученых Физхимия-2010 «Композитные наноматериалы» : тез. докл. – М. НИФХИ, 2010. – С.64–65.

30т. Комаров, П.В. Самосборка нанопровода на матрице ДНК в водной коллоидной дисперсии наночастиц золота: мк моделирование / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова, Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, П.С. Кутилин // IV Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано–2011»: тез. докл. – М. ИМЕТ РАН, 2011. – С.192.

31т. Комаров, П.В. Изучение строения межфазной границы в полимерных нанокомпозитах содержащих наночастицы с модифицированной поверхностью: атомистическое моделирование / П.В. Комаров, И.В. Михайлов, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen // IV Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано–2011»: тез. докл. – М.: ИМЕТ РАН, 2011 – С.500.

32т. Komarov, P.V. Multiscale simulations of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes / P.V. Komarov, L.V. Zherenkova, P.P.-J. Chu, P.G. Khalatur // 7th International Symposium «Molecular mobility and order in polymer systems»: book of abstracts – St.Peterburg, Russia, 2011. – P.O–41.

33т. Pakhomov, P.M. Supramolecular hydrogels based on silver mercaptide. Selforganization and practical application / P.M. Pakhomov, S.D. Khizhnyak, M.M. Ovchinnikov, P.V. Komarov // 7th International Symposium «Molecular mobility and order in polymer systems»: book of abstracts – St.Peterburg, Russia, 2011 – P.O–61.

34т. Mikhailov, I.V. Mesoscopic simulation of formation of gel network in cysteine-silver solution / I.V. Mikhailov, P. Komarov, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov // 7th International Symposium «Molecular mobility and order in polymer systems»: book of abstracts – St.Peterburg, Russia, 2011. – P.P–179.

35т. Пахомов, П.М. Гидрогели на основе меркаптида серебра для медицинских целей / П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.В. Комаров // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. – Волгоград, 2011. – V.2. – P.495.

36т. Михайлов, И.В. Формирование пространственной сетки геля в цистеин-серебряном растворе: многомасштабное моделирование / И.В. Михайлов, П.В. Комаров, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк // XVIII-всеросийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл. – Яльчик, 2011. – С.95.

37т. Комаров, П.В. Компьютерноме моделирование самосборки нанопровода на макромолекулах ДНК / П.В. Комаров, П.М. Кутилин, Л.В. Жеренкова, Н.Ю. Сдобняков // Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойство оксидов»: тез. докл. – Ростов-на-Дону, 2011. – Т.2. – С.108–111.

38т. Komarov, P.V. Multiscale modelling morphology and proton conductivity properties of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes / P.V. Komarov, P.P.-J. Chu, K.-T. Hou, P.G. Khalatur // Workshop on Exploring the Structures and Dynamics of Water at Interfaces: book of abstracts – NCKU, Tainan, 2011. – P.16–17.

39т. Komarov, P.V. The effect of surface modifier on the interphase structure of polyimide/SiO_2 composites: atomistic simulation / P.V. Komarov, I.V. Mikhailov, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen // Russian-French symposium on composite materials: book of abstracts – St. Peterburg, Russia, 2012. – P.72.

40т. Комаров, П.В. Моделирование ион-проводящих каналов мембран топливных элементов / П.В. Комаров, P.P.-J. Chu, П.Г. Халатур // XIX-Всеросийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл. – Яльчик, 2012. – С.93.

41т. Михайлов, И.В. Изучение механизма гелеобразования в цистеин серебрянном растворе / И.В. Михайлов, А.М. Супрун, П.В. Комаров, С.Д. Хижняк, Е.П. Алексеева, П.М. Пахомов // XIX-Всеросийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл. – Яльчик, 2012. – С.4.

42т. Супрун, А.М. Мезоскопическое моделирование цистеин серебряного расвора методом диссипативной динамики частиц / А.М. Супрун, П.В. Комаров, П.М. Пахомов // XX-Всеросийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: тез. докл. – 2013. – Яльчик, – С.66.

43т. Khizhnyak, S. Supramolecular hydrogels. self-organization process / S. Khizhnyak, P. Pakhomov, M. Ovchinnikov, P. Komarov // Baltic Polymer Symposium 2013: book of abstracts – Trakai, Lithuania, 2013. – P.38.