

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Львівська політехніка»

СЛЮСАРЧУК АРСЕН ЮРІЙОВИЧ



УДК 004.94; 674.047

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ
САМООРГАНІЗАЦІЇ В НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМАХ
НАНОЧАСТИНОК**

01.05.02 – математичне моделювання
та обчислювальні методи

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2021

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано на кафедрі прикладної математики Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, м. Львів

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, ст. наук. співр.
Ільницький Ярослав Миколайович,
Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
провідний науковий співробітник;
Національний університет «Львівська політехніка»
професор кафедри прикладної математики

Офіційні опоненти: доктор технічних наук
Ціж Роман Богданович,
Львівський національний університет ветеринарної
медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького
МОН України,
завідувач кафедри загальнотехнічних дисциплін

кандидат технічних наук
Брич Тарас Богданович,
Інститут геофізики ім. С.І.Субботіна НАН України,
старший науковий співробітник
відділу сейсмічності Карпатського регіону

Захист відбудеться 11 травня 2021 року о 16⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.05 у Національному університеті «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, 226 ауд. головного корпусу).

З дисертацією можна ознайомитися у науково-технічній бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розіслано 6 квітня 2021 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор технічних наук, професор



Р.А. Бунь

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Металеві наночастинки, зокрема золота та срібла, володіють унікальними властивостями, не притаманними речовині на мікро- та макромасштабі, такими як: поверхневий плазмонний резонанс, гігантське (підсилене поверхнею) раманівське розсіювання, висока каталітична активність та ін. Проте, усі ці властивості знаходять практичне застосування лише за умови самоорганізації наночастинок у специфічні впорядковані морфології (шаруваті, гексагональні, кубічні) чи при формуванні ними макромолекулярних суспензій або гелів. Зокрема, застосування наночастинок золота як барвників скла базується на явищі поверхневого плазмонного резонансу, при якому робоча довжина хвилі задається характерними відстанями між наночастинками, що безпосередньо визначені типом симетрії впорядкованої морфології. Застосування наночастинок в медицині, зокрема з метою адресної доставки ліків, базується на їх міцелізації та поєднанні з групами розпізнавання вражених клітин. Інше застосування базується на абсорбції наночастинками світлової енергії та перетворення її у локалізоване тепло, яке, спричиняє руйнування ракових клітин або мультирезистентних штамів мікрорганізмів. Металічні наночастинки срібла, золота та платини широко застосовуються у системах каталізу. При цьому, ефективність процесів каталізу суттєво залежить від доступної площі поверхні наночастинок та можливостей дифузії як реагентів, так і продуктів каталітичної реакції, тому ефективність каталізу зростає при перебуванні наночастинок у стані нанопористого гелю. Ще одне застосування наночастинок – у електроніці, як компоненти гнучких нанопровідників, зокрема за умови їх організації у стовпцеві фази. Тому, самоорганізація наночастинок, можливості її керування за допомогою зовнішніх чинників (електричне та магнітне поле, опромінення) та властивості впорядкованих морфологій мають надзвичайно важливе прикладне значення та є у фокусі численних експериментальних робіт. Проте, на даний момент існує відносно невелика кількість теоретичних досліджень та результатів комп'ютерних симуляцій, присвячених цим проблемам. Це пояснюється як багатокомпонентністю і складністю взаємодій частинок у таких системах, так і відносно великими просторово-часовими масштабами, на яких проявляється самоорганізація наночастинок та їх відгук на зовнішні чинники. Розробка відповідних моделей та мультимасштабних методів, придатних для комп'ютерної симуляції таких систем, дозволила би значно просунутись як у встановленні відповідних фізико-хімічних механізмів їх роботи, так і передбаченні нових застосувань.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри прикладної математики Національного університету «Львівська політехніка» — «Математичне моделювання складних систем». Дисертація виконана в межах науково-дослідних робіт — «Побудова і дослідження методів розв'язування задач прикладної математики та інформатики» (№ держреєстрації 0113U005296, 2013-2017 р.).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є математичне моделювання процесів самоорганізації наночастинок, декорованих рідкокристалічними (РК) та фоточутливими хімічними групами.

Для досягнення поставленої мети передбачено вирішення таких задач:

- побудувати математичну модель декорованих наночастинок на основі експериментальних даних реальних хімічних систем.
- Адаптувати та розробити методи комп'ютерного моделювання придатні для моделювання самоорганізації декорованих наночастинок.
- Здійснити порівняльний аналіз процесів самоорганізації наночастинок з різними типами приєднання рідкокристалічних груп.
- Дослідити вплив опромінення на процес самоорганізації наночастинок, декорованих азобензеновими хромофорами.
- Вивчити процеси перколяції наночастинок у порі з модифікованими стінками при використанні імпульсного опромінення.
- Вивчити процеси гелеутворення у розчині функціоналізованих наночастинок, залежно від симетрії просторового розподілу лігандів.
- Вивчити процеси адсорбції функціоналізованих наночастинок на функціональній поверхні типу рідкокристалічної полімерної щітки.

Об'єктом дослідження є наночастинки, модифіковані полімерними ланцюжками з рідкокристалічними групами на кінцях.

Предмет дослідження – математичні моделі процесів самоорганізації декорованих наночастинок в об'ємі та в порі та їх відгуку на зовнішні поля.

Методи дослідження. У дисертаційній роботі основним методом дослідження є метод молекулярної динаміки (МД), адаптований для макромолекулярних систем. Він полягає у чисельному розв'язку рівнянь руху Ньютона, використовуючи метод скінченних різниць. Крім того, розроблені оригінальні засоби аналізу структури впорядкованих морфологій.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у такому:

- вперше розроблені математичні моделі процесу самоорганізації функціоналізованих наночастинок, які базуються на методі мезоскопічного моделювання, що дало можливість встановити залежність симетрії впорядкованих морфологій від деталей молекулярної архітектури наночастинок та прикладених зовнішніх полів.
- Встановлене існування нових морфологій, що характеризуються колінеарністю векторів стовпців наночастинок та нематичного директора рідкокристалічних груп і, таким чином, володіють новими оптичними і оптико-механічними властивостями.
- В результаті моделювання системи наночастинок із фоточутливими азобензеновими групами вперше встановлена можливість пришвидшення динаміки формування монодомної смектичної морфології під дією неполяризованого світла.
- В результаті моделювання системи декорованих наночастинок у порі з модифікованими стінками встановлені умови оборотного процесу формування та руйнування перколяційного кластера під дією імпульсного опромінення.
- Встановлені оптимальні просторові паттерни розташування лігандів на поверхні наночастинок, які призводять до оптимальної структури наногелю із

функціоналізованих наночастинок, що дає можливість прогнозування оптимальної каталітичної активності таких гелів.

- Встановлені оптимальні умови для адсорбції функціоналізованих наночастинок на функціональній поверхні у виді рідкокристалічної полімерної щітки, що дає можливість контролювання утворення впорядкованих морфологій із специфічними оптичними і оптико-механічними властивостями.

Практичне значення одержаних результатів. Результати математичного моделювання, виконаного в цій роботі, мають таке практичне значення: передбачення умов формування оптично-одновісної стовпцевої морфології для застосувань в нанoeлектроніці і оптиці; фото-стимуляція самоорганізації шаруватої смектичної фази з метою оптимізації синтезу механічно- та оптично-анізотропних рідкокристалічних еластомерів; встановлення оптимального поверхневого розподілу лігандів на поверхні наночастинок з благородних металів спрямованого на формування каталітично-активних гелів з високою продуктивністю; оптимізація адсорбції наночастинок на поверхнях, які модифіковані рідкокристалічними полімерними щітками.

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок здобувача в роботах, виконаних у співавторстві, може бути визначений як: у роботах [1,6] здобувачем була розроблена модель наночастинок, декорованої полімерними ланцюжками із бічним приєднанням РК груп. Виконано симуляції за допомогою МД та проаналізовано властивості впорядкованих морфологій. У роботі [2] запропонований алгоритм розпізнавання кластерів макромолекул. Виконаний аналіз властивостей наночастинок у порі, зокрема: кількість кластерів, середній і максимальний розміри кластерів та протяжність кластера в напрямку нормалі до модифікованих поверхонь. У роботі [3] здобувач виконував комп'ютерне моделювання системи за допомогою МД та оптимізацію параметрів моделі, а також аналіз кластеризації наночастинок. У роботі [4] здобувачем запропонований алгоритм виключення вершин для оцінки ефективної пружної константи мережі, та проаналізовані її значення на широкому інтервалі концентрацій наночастинок. У роботі [5] здобувач розробив модель молекули полімерної щітки, та визначив оптимальні умови для адсорбції наночастинок на її поверхні. Крім цього, здобувач брав участь у формуванні висновків та загальному аналізі отриманих результатів.

Апробація результатів дисертації. Ключові результати досліджень доповідались на таких наукових конференціях: MECO 36 Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics, April 5-7, 2011, Lviv, Ukraine; XIII Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених “Теоретичні і прикладні проблеми фізики, математики та інформатики”, 21-23 травня 2015р. м.Київ; 2nd International workshop on dendrimers and hyperbranched polymers, November 23-24, 2015, Freiburg, Germany; 5-th Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications”, July 3–6, 2019, Lviv, Ukraine.

Публікації. Результати проведених наукових досліджень відображені у 7 наукових працях, з них 3 статті у фахових виданнях України, 2 статті у фахових виданнях інших держав, а також опубліковано 2 тези доповідей. Із них 5 статей опубліковано у виданнях, індексованих у наукометричній базі Scopus, 2 з них – у журналах квартилю Q1, решта 3 – у журналах Q3-Q4.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота загальним обсягом

165 сторінок складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел з 152 найменувань та 3 додатки. Основний текст викладено на 102 сторінках. Робота містить 45 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульована мета та завдання дослідження, охарактеризована наукова новизна і практичне значення результатів, наведені дані про публікації та апробацію результатів досліджень, відзначений особистий внесок автора, подана структура та обсяг роботи.

У **першому розділі** поданий огляд та проведений аналіз літератури в області математичного моделювання функціоналізованих наночастинок (ФНЧ) та їх самоорганізації, описані області застосування ФНЧ, процес мезоскопічного моделювання ФНЧ, а також метод мезоскопічної молекулярної динаміки.

Сучасні дослідження систем наночастинок концентруються на їх синтезі, функціоналізації та застосуванні згідно особливостей їх оптичних, магнітних, електронних, термо- та каталітичних властивостей, описаних у працях А. Павара, І. Кречмара, Жан-Веї Лі, Ю-Ліанга Жу, Жонг-Юана Лу, Жао-Ян Суна. Розмаїття практичних застосувань ФНЧ досягається використанням як різних типів нанорозмірних серцевин (металічні, гіперрозгалужені органічні, дисковидні ароматичні та ін.), так і поверхневих лігуючих елементів (лінійні та розгалужені полімери, рідкокристалічні і хромофорні групи тощо), як описано в низці робіт, зокрема таких авторів як: Н. Тошіма, В. Амендола, Р. Пілот, М. Фрасконі, С. Кумар, С. Сергеев, Ю. Геертс та ін.

Одними із найбільш широко вживаних є ФНЧ на основі золота, які вирізняються стійкістю до впливу повітря і світла, хороши розчинності у відповідних розчинниках, біологічною сумісністю та можливістю здійснювати на їх основі низку хімічних реакцій. Декорування поверхні ФНЧ відповідними лігандами досягається шляхом синтезу наночастинок за присутності поверхневого функціонального агента. Вкриваючи поверхню наночастинок, він сприяє її стабілізації і полегшує контроль за її розміром. Найважливішою методикою тут є двохфазове перенесення, запропоноване Брустом-Шіффіном у 1994 році.

Важливим завданням експериментальних та теоретичних досліджень є передбачення самоорганізації ФНЧ у впорядковані морфології. Зокрема, експериментальні роботи Унгара, Меля, Донніо та Германа з ФНЧ що містять РК ліганди, вказали на можливість формування шаруватих смектичних, гексагональних стовпцевих та кубічних морфологій, усі з яких знайшли практичне застосування. Крім типу симетрії просторового розташування ФНЧ, для оптичних застосувань ФНЧ, важливою властивістю є і тип РК симетрії мезогенних груп. Тому можливість самоорганізації ФНЧ в стабільні морфології, що характеризуються різними комбінаціями цих двох симетрій, суттєво розширяє їх можливі практичні застосування.

Наявні експериментальні роботи дозволяють виділити низку найсуттєвіших факторів, які впливають на процес самоорганізації та тип симетрії впорядкованих морфологій. Це – густина лігандів на зовнішній поверхні ФНЧ, тип функціональних груп (РК-групи, хромофори тощо), спосіб їх хімічного приєднання до лігуючого

ланцюжка, наявність розчинника та його сумісність із складовими елементами ФНЧ, температура та тиск при якій перебуває система, наявність зовнішнього (потенційно керуючого) поля. Всі ці фактори повинні враховуватись при математичному моделюванні.

Одним із найважливіших технологічних застосувань ФНЧ є гетерогенний каталіз, зокрема за використання ФНЧ на основі золота (Д. Томпсон, А. Алшаммарі, В. Калевару). В окремих випадках присутність таких ФНЧ призводить до суттєвого пониження температури реакції порівняно із загальнозживаними каталітичними реакціями. Вивчення процесу самоорганізації ФНЧ у гелеподібний стан, як і пористість та механічні властивості останнього, мають великий практичний інтерес з точки зору підвищення ефективності каталітичних реакцій, адже гелі із ФНЧ є порівняно дешевші у масовому виробництві (Б. Корайн, М. Зекка, П. Кантон, А. Зінченко, С. Мурата та інші).

У даній роботі нами побудовано низку моделей рідкокристалічних макромолекул, кожна з яких характеризується певним типом просторового розподілу лігандів – ROD, TRI, QTR, DSC, AXI, HDG, рис.1. Також, побудовано модель ФНЧ із бічним приєднанням мезогенів LAT, для неї розглянуто лише випадок рівномірного розподілу лігандів по поверхні серцевини.

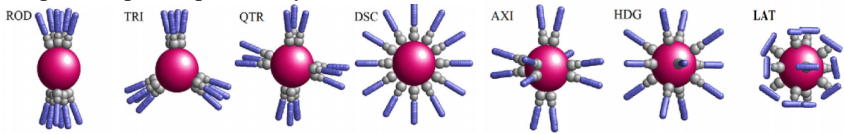


Рис. 1: Ілюстрація низки побудованих моделей РК макромолекул.

В основі комп'ютерної симуляції самоорганізації ФНЧ лежать вирази для потенціалів взаємодії між складовими елементами таких макромолекул, в роботі використовується класично-механічний рівень опису взаємодій. Сума усіх потенціалів формує загальну потенціальну енергію системи. В роботі використані т.зв. мезоскопічні потенціали, які описують взаємодії між групами атомів. Потенціальна енергія зв'язуючих взаємодій для однієї молекули має такий вигляд:

$$V_b = \sum_{i=1}^{N_b} k_b (l_i - l_0)^2 + \sum_{i=1}^{N_a} k_a (\theta_i - \theta_0)^2 + \sum_{i=1}^{N'_a} k'_a (\theta_i - \theta'_0)^2 + \sum_{i=1}^{N_z} k_z (\zeta_i - \zeta_0)^2, \quad (1)$$

де N_b , N_a , N'_a та N_z – загальна кількість зв'язків, міжлігандних кутів, міжгрупових кутів та кінцевих кутів в межах однієї молекули. Останній доданок гарантує, що РК група приєднана належним чином до гнучкої частини ліганду. Константи силових полів $k_b = 50 \cdot 10^{-20}$ Дж/(0.1нм)²; $l_0 = 1.49$ нм, 0.36нм, 0.859нм, $k_a = 20 \cdot 10^{-20}$ Дж/рад² і $k'_a = 50 \cdot 10^{-20}$ Дж/рад² отримано із процедури параметризації атомістичних потенціалів.

Усі різновиди незв'язуючих потенціалів отримуються із двох аналітичних форм: м'якої відштовхувальної (SRP) та притягальної (SAP). SRP описує відштовхування хімічно різних груп (наприклад, між алкиловим ланцюжком і полярний розчинником, між металічною наночастинкою і розчинником тощо) і записується у такій безрозмірній формі:

$$V^{SRP} = \begin{cases} U, & d'(q_{ij}) < \sigma'_{ij} - 1 \\ U[1 - [d'(q_{ij}) - \sigma'_{ij} + 1]]^2, & \sigma'_{ij} - 1 \leq d'(q_{ij}) \leq \sigma'_{ij}, \\ 0, & d'(q_{ij}) > \sigma'_{ij} \end{cases} \quad (2)$$

де U – енергетичний масштаб, $d'(q_{ij}) = d(q_{ij})/\sigma_0$ – мінімальна відстань між серцевинами частинок, $\sigma'_{ij} = (1/2)(\sigma_i + \sigma_j)/\sigma_0$ – середнє значення характерних розмірів двох частинок, σ_0 – масштаб довжин, σ – діаметри сферичних частинок. РК групи представлені як сфероциліндри із діаметром D і видовженням $L/D = 3$. Масштаб енергії $U = 70 \cdot 10^{-20}$ Дж.

Притягальний SAP потенціал описує взаємодії між РК групами і притягання між полярними частинками макромолекули та полярним розчинником:

$$V^{SAP} = \begin{cases} U, & d'(q_{ij}) < \sigma'_{ij} - 1 \\ U\{[1 - d'(q_{ij}) - \sigma'_{ij} + 1]^2 - \epsilon'(q_{ij})\}, & d'(q_{ij}) \in [\sigma'_{ij} - 1, \sigma'_{ij}] \\ U\{[1 - d'(q_{ij}) - \sigma'_{ij} + 1]^2 - \epsilon'(q_{ij}) \\ - \frac{1}{4\epsilon'(q_{ij})}[1 - d'(q_{ij}) - \sigma'_{ij} + 1]^4\}, & d'(q_{ij}) \in [\sigma'_{ij}, d'_c] \\ 0, & d'(q_{ij}) > d'_c \end{cases} \quad (3)$$

$$\epsilon'(q_{ij}) = \{4[U'_a - 5\epsilon'_1 P_2(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j) - 5\epsilon'_2 (P_2(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{e}_i) + P_2(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{e}_j))]\}^{-1}, \quad (4)$$

де безрозмірна глибина ями $\epsilon'(q_{ij})$ отримана із умови, що потенціальна енергія і її перша похідна обертаються в нуль при d'_c . Тут, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$, U'_a , ϵ'_1 і ϵ'_2 – безрозмірні параметри, які характеризують форму потенціалу взаємодії, $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$ – другий поліном Лежандра.

Для чисельного інтегрування рівнянь руху Ньютона застосований метод мезоскопічної молекулярної динаміки. Це дозволяє отримати еволюцію положень та швидкостей частинок на дискретній множині часів, відділених один від одного малим часовим інтервалом. У випадку наявності циліндричної симетрії опис обертального руху є еквівалентним до опису обертання діатомної молекули із двома обертальними ступенями вільності.

Конкретизується також певний термодинамічний ансамбль, який відповідає специфіці конкретної системи. В роботі використаний метод розширеного анізотропного $NP_x P_y P_z T$ ансамблю, який полягає у тому, що до механічної підсистеми додаються ступені вільності, пов'язані із термостатом і баростатом. Термостат із масою Q та змінною η та її “швидкістю” ξ забезпечує коливання температури навколо заданого значення T_{fix} , а баростати із масою Q_p утримують кожен із компонент тензора тиску навколо значення $P_{\text{fix}}/3$, де P_{fix} – задане значення середнього повного тиску. Тензор “швидкості” баростату \mathbb{X}_p означений як $\mathbb{X}_p = \mathbb{L}^{-1} \dot{\mathbb{L}}$, U – потенціальна енергія, $g = 3(N_a + N_m) - 3 + 2N_m$ – кількість ступеней вільності, k_B – постійна Больцмана. Рівняння руху розширеного ансамблю мають такий вид:

$$\begin{aligned}
\dot{\vec{v}}_i &= \vec{f}_i^{(r)} - \xi \vec{v}_i - \mathbb{X}_p \vec{v}_i, & \dot{\xi} &= \frac{1}{Q} [2 \text{Sp} \{ \mathbb{K} \} - g k_B T_{\text{fix}}], \\
\dot{\vec{u}}_i &= \vec{g}_i^\perp - \xi \vec{u}_i - \lambda_i \vec{e}_i, & \dot{\eta} &= \xi, \\
\dot{\vec{r}}_i &= \vec{v}_i + \mathbb{X}_p \vec{r}_i, & \dot{\mathbb{X}}_p &= \frac{3V}{Q_p} \left[\mathbb{P} - \frac{P_{\text{fix}}}{3} \mathbb{I} \right], \\
\dot{\vec{e}}_i &= \vec{u}_i, & \dot{\mathbb{L}} &= \mathbb{L} \mathbb{X}_p,
\end{aligned} \tag{5}$$

де \vec{r}_i – координати центру мас i -ї частинки, $\vec{v}_i = \dot{\vec{r}}_i - \mathbb{X}_p \vec{r}_i$ – узагальнена, а $\dot{\vec{r}}_i$ – справжня швидкість i -ї частинки, \vec{u}_i – похідні за часом від орієнтацій \vec{e}_i i -ї неферичної частинки, \mathbb{L} – діагональний тензор, який містить по діагоналі розміри комірки вздовж кожної з просторових осей, \mathbb{P} – тензор тиску, Q та Q_p – маси термостату і баростату, відповідно, \mathbb{K} – діагональний тензор компонент кінетичної енергії, а $\text{Sp} \{ \mathbb{K} \}$ – його слід. Чисельний розв’язок цих рівнянь отримується шляхом застосування алгоритму жаб’ячого кроку (leap-frog).

У **другому розділі** побудована математична модель ФНЧ із бічним приєднанням мезогенів. Досліджена можливість формування нових стовпцевих морфологій, що характеризуються колінеарністю векторів стовпців \vec{a} та нематичного директора \vec{n} РК груп i , таким чином, володіють новими оптичними і оптико-механічними властивостями у порівнянні з випадком кінцевого приєднання мезогенів. Для характеристики ступеня орієнтаційного впорядкування в системі введений параметр орієнтаційного впорядкування (ПВ):

$$S_N \equiv \langle P_2 \rangle = \langle P_2(\cos\theta_i) \rangle, \tag{6}$$

де θ_i – кут між орієнтацією i -го мезогена та віссю нематичного директора \vec{N} , а $P_2(x) = (1/2)(3x^2 - 1)$ – другий поліном Лежандра. Оскільки \vec{N} постійно флюктує, то розглядають усереднений тензорний ПВ з компонентами

$$S_{ij} = \frac{3}{2} \begin{pmatrix} \langle e_{i,x}^2 - 1/3 \rangle & \langle e_{i,x} e_{i,y} \rangle & \langle e_{i,x} e_{i,z} \rangle \\ \langle e_{i,y} e_{i,x} \rangle & \langle e_{i,y}^2 - 1/3 \rangle & \langle e_{i,y} e_{i,z} \rangle \\ \langle e_{i,z} e_{i,x} \rangle & \langle e_{i,z} e_{i,y} \rangle & \langle e_{i,z}^2 - 1/3 \rangle \end{pmatrix}, \tag{7}$$

який в подальшому діагоналізується. Тут найбільше власне значення λ_{\max} тензора S_{ij} визначає значення скалярного параметра глобального впорядкування $S_N = \lambda_{\max}$, а відповідний йому власний вектор – сам директор \vec{N} .

Ступінь гексагонального впорядкування стовців ФНЧ характеризуються локальним $S_{H,i}$ (для i -тої ФНЧ) та глобальним S_S гексогональними ПВ:

$$S_{H,i} = \left| \frac{1}{N_k} \sum_{k=1}^{N_k} e^{6j\varphi_k} \right|, \quad S_H = \langle S_{H,i} \rangle_{i,t}, \quad S_{S,i} = \max \left| \left\langle e^{\frac{j2\pi(\mathbf{R} \cdot \mathbf{N})}{p}} \right\rangle \right|, \quad S_S = \langle S_{S,i} \rangle_{i,t}. \tag{8}$$

Тут, $j = \sqrt{-1}$, а φ_k – кут між вектором зв’язку i -тої і k -тої ФНЧ та віссю X . Цей вираз містить і означення ПВ S_S , який відповідає за “стовпцевість” морфології $u\text{Col}_h$, тобто кількість ФНЧ дисків у стовпці вздовж осі Z . Кількісно ступінь шаруватості визначається амплітудою хвилі щільності для координат \mathbf{R} серцевин ФНЧ вздовж вектора нормалі до шарів.

Розглянутий розплав із $N = 100$ ФНЧ з бічним приєднанням ланцюжків. Кожна ФНЧ функціоналізована $N_{\text{ch}} = 32$ ланцюжками. ФНЧ поміщено у випадкових

положеннях в межах симуляційної комірки, а орієнтація приєднаних ланцюжків – радіальна. Спочатку виконується короткотривале моделювання на 10000 кроків методом МД з часовим кроком $\Delta t = 2\text{фс}$, за фіксованої температури $T = 520\text{К}$ із прикладанням орієнтуючого поля U^{rot} . Симуляції виконуються в $NP_xP_yP_zT$ ансамблі описаному вище. Для всіх значень тиску у діапазоні $P = 50 - 200\text{atm}$ система самоорганізується в одновісну гексагональну стовпцеву морфологію $u\text{Col}_h$. В подальшому протестовано температурну область стабільності цієї впорядкованої морфологію за відсутності допоміжного поля ($U^{\text{rot}} = 0$).

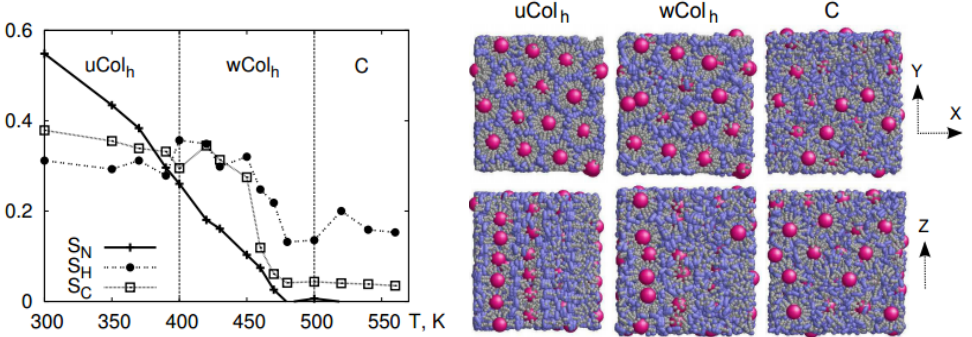


Рис.2. Еволюція ПВ S_N , S_H та S_C при нагріванні $u\text{Col}_h$ морфології від 300К до 560К. Візуалізації, зліва направо: одновісна гексагональна стовпцева морфологія при $T = 300\text{К}$ ($u\text{Col}_h$), слабка гексагональна стовпцева морфологія при $T = 450\text{К}$ ($w\text{Col}_h$) і кубічна морфологія при $T = 520\text{К}$ (C), верхній ряд ілюстрацій: вигляд спереду, нижній ряд: вигляд збоку.

При низьких температурах, $T < 350\text{К}$, значення усіх трьох ПВ є суттєво відмінними від нуля, що означає формування одновісної гексагональної стовпцевої морфології $u\text{Col}_h$. Вона характеризується як одновісним нематичним впорядкуванням вздовж осі Z , так і регулярними стовпцями ФНЧ дископодібної форми, які вирівняні вздовж тієї ж осі, і впорядкованих гексагональним чином на площині XY . У вузькому діапазоні температур поблизу $T = 450\text{К}$, значення S_N знизилось до 0.1, але S_H та S_C все ще залишаються майже такими ж, як і для $u\text{Col}_h$ морфології при $T = 300 - 400\text{К}$. Таку морфологію можна назвати слабкою гексагональною стовпцевою ($w\text{Col}_h$), що володіє важливою властивістю: в той час як втрачено орієнтаційний порядок мезогенів, гексагональна стовпцева структура, по суті, зберігається. Морфологія, що спостерігається при вищих температурах, є кубічною (C) і є такою ж як і для випадку з кінцевим приєднанням мезогенів. Тут ФНЧ набувають форми близької до сферичної, яка володіє вищою конформаційною ентропією.

У **третьому розділі** досліджені фотокерована кластеризація та самоорганізація ФНЧ, декорованих молекулами азобензену, які володіють властивістю фотоізомеризації. З метою дослідження формування перколяційного кластеру наночастинок у нанопорі, розглянутий розчин таких ФНЧ у полярному розчиннику, поміщений у пору з стінками, які модифіковані РК групами.

Азобензенова хромофора може перебувати у двох станах: *trans*- чи *cis*-ізомеру. Переходи між ними відбуваються внаслідок опромінення із визначеною довжиною хвилі. Внаслідок опромінення неполярних *trans*-ізомерів ультрафіолетовим світлом, вони фотоізомеризуються у полярну *cis*- форму, і розчин ФНЧ набуває властивостей колоїдної дисперсії. При опроміненні *cis*-ізомерів видимим світлом відбувається їх зворотній перехід до *trans*-форми і, внаслідок сильної РК взаємодії між лігандами ФНЧ, формування гелеподібної макромолекулярної мережі.

З метою моделювання фотоізомеризації розроблено підхід, який поєднує в собі детерміністичну та стохастичну компоненти. Детерміністична частина полягає у симуляції за допомогою методу молекулярної динаміки у $NP_xP_yP_zT$ ансамблі, а стохастична частина відповідає за фотоізомеризаційні переходи $t \rightarrow c$ та $c \rightarrow t$ між t - та c -станами i -тої модельної хромофори (які на мезоскопічному рівні відтворюють особливості *trans*- та *cis*-ізомерів азобензену), що визначені як відповідні ймовірності $p_i(t \rightarrow c)$ та $p_i(c \rightarrow t)$.

$$\begin{cases} p_i(t \rightarrow c) = p_t (e_i \cdot i)^2, \\ p_i(c \rightarrow t) = p_c, \end{cases} \quad (9)$$

де i – одиничний вектор, що визначає напрямок поляризації світла, а константи p_t та p_c задають відповідні ймовірності переходу. З квантово-механічних розрахунків відомо, що внаслідок фотоізомеризації орієнтація хромофори змінюється на випадковий кут. Цей фактор враховано в моделюванні шляхом додавання до початкової орієнтації e_i випадкового одиничного вектора s разом із множителем α з подальшою нормалізацією на одиничну довжину: $b_i = e_i + \alpha s$, $e_i^{new} = \frac{b_i}{|b_i|}$, де e_i^{new} – нова орієнтація i -тої частинки, а орієнтація випадкового одиничного вектора s рівномірно розподілена по сфері.

Експерименти вказують на сильну кореляцію між формою ФНЧ та структурою впорядкованої морфології. Більшість властивостей форми можуть бути отримані із тензора гірації G ФНЧ, компоненти якого задані як:

$$G_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_{i,\alpha} - R_\alpha)(r_{i,\beta} - R_\beta). \quad (10)$$

Тут, N – це число точкових мас однієї ФНЧ, α та β позначають декартові осі координат, $r_{i,\alpha}$ – координата i -тої точкової маси. Власні значення $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$ і відповідні власні вектори L_1 , L_2 та L_3 визначають еквівалентний еліпсоїд, що описує загальну форму ФНЧ, а її орієнтація у просторі задається вектором E , колінеарним до власного вектора L_1 .

Середня асферичність ФНЧ визначена як комбінація власних значень тензора гірації:

$$A = \langle a \rangle, \quad a = \left[\frac{3}{2} \frac{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2}{(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)^2} - \frac{1}{2} \right], \quad (11)$$

де a – асферичність окремо взятої ФНЧ, що характеризується набором λ_α , а усереднення здійснюється за усіма ФНЧ.

Ступінь орієнтаційного впорядкування мезогенів відносно нематичного директора n та ступінь шаруватості структури ФНЧ визначають означені раніше ПВ S_N (6) та S_S (7).

Проте, полідоменна смектична морфологія характеризується не лише відсутністю глобального смектичного порядку, але й наявністю локального впорядкування. Локальний смектичний порядок може бути охарактеризовано числом і розподілом за величиною SmA доменів (кластерів). Вважатимемо, що m -та і n -та ФНЧ належать до одного і того ж кластера, якщо або: вони у великій мірі колінеарні та прилеглі боками в одному і тому ж шарі, або вони у великій мірі колінеарні і прилягають один до одного кінцями в межах двох суміжних шарів.

Після ідентифікації кластерів вводимо такі нормовані характеристики: кількість кластерів C_N , середній розмір кластера C_{av} , розмір максимального кластера C_S та протяжність максимального кластера в напрямку осі Z (вздовж нормалі до стінок) – C_Z :

$$C_N = \frac{\# \text{ of clusters}}{N_{\text{mol}}}, \quad C_{av} = \frac{\langle S(m) \rangle}{N_{\text{mol}}}, \quad C_S = \frac{S(m)|_{\text{max}}}{N_{\text{mol}}}, \quad C_Z = \frac{\text{span in } Z|_{\text{max}}}{L_z}, \quad (12)$$

де $S(m)$ – розмір кластера.

Розглянута система є розплавом $N = 200$ ФНЧ із ROD молекулярною архітектурою, (рис.1), в якому можлива самоорганізація ФНЧ лише у SmA морфологію. Моделювання виконуються у $NP_xP_yP_zT$ ансамблі в інтервалі температур $T = 400 - 520$ К. Спочатку виконується нагрівання впорядкованої фази та аналіз кластерних характеристик системи при $SmA - I$ переході, а потім – при зворотньому $I - SmA$ переході за різної швидкості охолодження.

При повільному охолодженні (0.37 К/нс), криві зросту значень ПВ S_N та S_S та властивостей форми A , C_N і C_S повторюють у зворотньому порядку відповідні криві, отримані при нагріванні SmA фази. За швидшого охолодження (1.12 К/нс) система потрапляє у пастку полідоменного стану, що характеризується нормованими кількістю кластерів $C_N \sim 0.2$, та розміром найбільшого з них $C_S \sim 0.6$. Це свідчить про співіснування одного великого та 40-ка малих кластерів. При подальшому збільшенні швидкості охолодження, система розбивається на ще більшу кількість менших кластерів.

Середній проміжок часу, за який C_S досягає значення ≈ 1 , становить 50нс, і він є дуже близьким до 53нс – часу охолодження системи від 490 К до 470К при швидкості охолодження 0.37 К/нс. Тобто, при швидшому охолодженні система не встигає самоорганізуватись у монодоменну SmA морфологію, а, натомість – замкнена у полідоменному стані. Для перевірки цього в роботі здійснений аналіз поступальної і обертальної рухливості ФНЧ у ширшому інтервалі температур 350 – 500 К. Були проаналізовані перші 1 – 8нс кожної симуляції, розбиттям на часові блоки $\{t_k\}$ тривалості $\delta t = 0.2$ нс кожен. Миттєві поступальні та обертальні коефіцієнти дифузії можна представити як:

$$d(t_k) = \frac{1}{6 \delta t} \langle [R(t_k) - R(t_{k-1})]^2 \rangle, \quad (13)$$

$$r(t_k) = \frac{1}{2 \delta t} \langle [E(t_k) \cdot E(t_{k-1})]^2 \rangle. \quad (15)$$

Їх середні за початковими 1 – 8нс мають значення короткочасових поступальних $D = \langle d(t_k) \rangle$ та обертальних $R = \langle r(t_k) \rangle$ коефіцієнтів дифузії для ФНЧ на ранньому етапі самоорганізації.

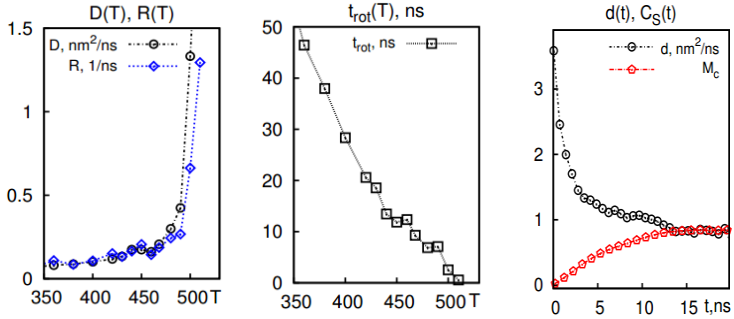


Рис.3. Ліворуч: короточасні поступальний D та обертальний R коефіцієнти дифузії, у випадку охолодження за різних температур T . Посередині: час обертової релаксації t_{rot} окремих хромофор. Праворуч: Еволюція миттєвого коефіцієнта дифузії $d(t)$ разом з еволюцією нормованого розміра максимального кластера C_S (швидкість охолодження: 0.37 K/нс).

Спостерігаються істотно вищі значення обох показників в районі 500 K, в той час як при нижчих температурах D і R різко спадають, що вказує на уповільнення як поступальної і обертальної рухливості ФНЧ. Це спричинено посиленням взаємодії між хромофорами: формування SmA доменів, і формування міждоменних зв'язків.

Розглянемо вплив опромінення на самоорганізацію ФНЧ. Системи, що містять азобензен, характеризуються 2-ма типами фотомодуляції впорядкування: (А) перехід порядок-безлад, і/або (В) перехід порядок-порядок. Механізмом фотомодуляції типу (А) є розведення РК морфології, що сформована РК *trans*-ізомерами, немезогенними *cis*-ізомерами. Ступінь розведення задається вибором співвідношення $p_t/p_c = 0.5$, що призводить до частки f_c модельних *c*-хромофор від 0.05 до 0.1. Фотомодуляція типу (В) є результатом вибіркової кутової фотоізомеризації *trans*-ізомерів, котра призводить до їх поступової переорієнтації перпендикулярно до осі поляризації світла, яка у нашому випадку колінеарна до осі Z . Опромінення здійснюється видимим неполяризованим світлом з довжиною хвилі $\lambda = 480 - 520\text{nm}$.

Проаналізуємо внутрішню динаміку ФНЧ під впливом проміння. Для цього обчислюється середня частка f_c *c*-хромофор та середній час обертової релаксації t_{rot} для хромофор. Різниця між випадками без опромінення та за його присутності є незначною при 500K, у ізотропному стані, але при 350 K t_{rot} під впливом опромінення зменшується у 2.5 рази. Отже, за присутності опромінення хромофори стають значно мобільнішими, що є індикатором розблокування міждоменних зв'язків. Аналізуючи поведінку ФНЧ, бачимо, що в інтервалі температур 460 – 500 K спостерігається підвищення як поступального так і обертального коефіцієнтів дифузії.

Пришвидщення самоорганізації вивчається безпосередньо – виконуючи моделювання охолодження системи, та аналізуючи відповідний набір характеристик, означених вище - A , S_N , S_S , C_N та C_S . З рис. 4 на прикладі ПВ S_N видно, що

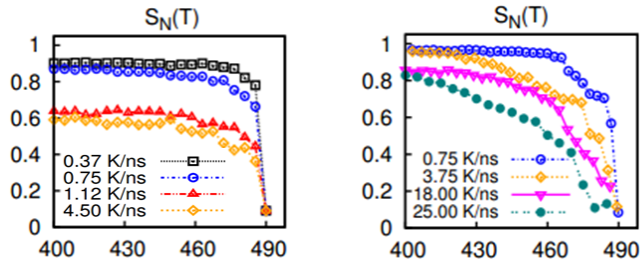


Рис.4. Залежність температури від ПВ S_N у випадках без опромінення (ліворуч) та з опроміненням (праворуч).

опромінення скорочує час самоорганізації, в середньому, у 3 – 4 рази в порівнянні з випадком його відсутності. Решта характеристик демонструють схожі тенденції.

Наступна задача – фотоіндукована агрегація ФНЧ у нанопорі з модифікованими стінками, яка заповнена полярним розчинником. Як відомо з квантово-механічних розрахунків, дипольний момент *trans*-ізомерів – малий (1D), що свідчить про їх погану розчинність в полярному розчиннику, в той час як дипольний момент *cis*-ізомерів є близьким до 5D, а отже вони розчиняються в такому розчиннику добре. Обидві стінки пори декоровані шаром нерухомих мезогенів, які інертні до опромінення. Потенціал взаємодії між *trans*-ізомерами та мезогенами стінок є притягальним, що призводитиме до адсорбції *trans*-ізомерів на стінках. Кількість наночастинок у порі змінюється від $N_{mol} = 10$ до 52. З метою моделювання структурних змін наночастинок у порі ми накладаємо 10 циклів імпульсного опромінення, кожен з яких складається із фази з опроміненням ультрафіолетовим (УФ) та видимим (ВИД) світлом, тривалістю 10нс кожна. Для УФ фази ймовірності переходу вибираємо $p_t = 1$, $p_c = 0$ (усі хромофори відразу переходять у *cis*-стан), для ВИД фази - $p_t = 0$, $p_c = 1$ (усі хромофори – у *trans*-стані). З рис.5 бачимо, що для малої густини наночастинок $N_{mol} < 20$ формування

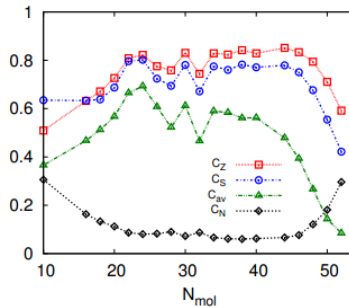


Рис.5. Графік нормованих зведених характеристик C_N , C_{av} , C_S , C_Z , усереднених по ВИД фазах пульсуючого опромінення для випадків різної густини наночастинок у порі (N_{mol}).

перколяційного кластера утруднене через його конкуренцію із адсорбцією наночастинок на стінках. Випадок середньої густини наночастинок $N_{mol} = 20 - 40$

є оптимальним для формування кластеру (т.зв. гігантської компоненти). При подальшому збільшенні N_{mol} формування мережі тепер конкурує із ефектом мікрофазового розшарування наночастинок та їх самоорганізацією в об'ємні впорядковані морфології, а отже перколяційний кластер не формується.

У **четвертому розділі** досліджений процес гелеутворення у розчині ФНЧ, декорованих лігандами, що містять рідкокристалічні групи. Виявлено вплив типу просторового розподілу ліганд ФНЧ на властивості гелю. Також, розглянуто частковий випадок системи, де нижня стінка пори є функціональною поверхнею, що складається із полімерних щіток.

Одним із способів покращити ефективність гетерогенного каталізу ФНЧ є формування гелю. Нас цікавить залежність динаміки гелеутворення і властивостей гелю від способу приєднання ліганд (див. рис.1) і концентрації ФНЧ у розчині. Система побудована так, що нижня $Z = 0$ та верхня $Z = L_z$ стінки пори декоровані моношаром сферичних частинок такого ж типу як і серцевина ФНЧ, котрі є нерухомі і взаємодіють між собою за допомогою потенціалу V^{SRP} (2). Симуляції здійснюються у NVT ансамблі при $T = 480$ К. Концентрація ФНЧ задається значенням N_{mol} . Гелеутворююча симуляція ініціюється зміною потенціалів взаємодії (2) та (3).

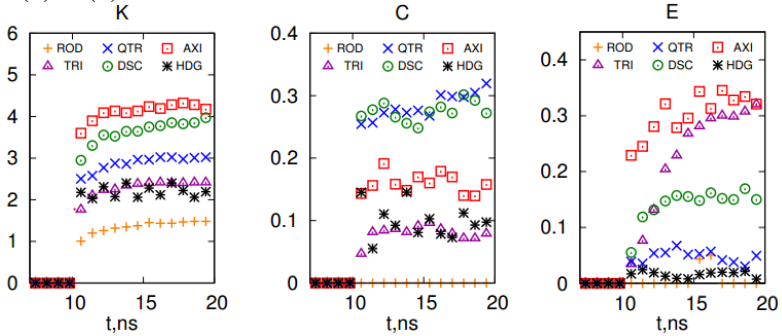


Рис.6. Часова еволюція середнього рангу K , локального коефіцієнта кластеризації C та ефективної пружної константи E , усереднених за п'ятьма симуляціями при $N_{\text{mol}} = 27$.

Для кількісного аналізу отриманих гелевих структур ми трактуємо їх як мережі, де ФНЧ виступають у ролі вершин, а їх зв'язки через ліганди – зв'язків. Далі, для ідентифікації смектичного кластера використовується алгоритм, описаний у розділі 2. Після ідентифікації підмереж нас цікавить найбільша з них. Для цього ми обчислюємо значення C_5 та C_z (12), що дає змогу оцінити властивості мережі, зокрема, ранг вершини $k(i)$ та локальний коефіцієнт кластеризації $c(i)$:

$$k(i) = \sum_{j=1}^{\text{Nn}(i)} \text{Lnk}(i, j) = \text{Nn}(i), \quad (16)$$

$$c(i) = \sum_{j=1}^{\text{Nn}(i)-1} \sum_{l=j+1}^{\text{Nn}(i)} \frac{\text{Lnk}(j, l)}{\text{Nn}(i)[\text{Nn}(i)-1]/2}. \quad (17)$$

Ці характеристики усереднені за усіма ФНЧ і визначені як:

$$K = \frac{1}{N_{\text{mol}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{mol}}} k(i), \quad C = \frac{1}{N_{\text{mol}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{mol}}} c(i). \quad (18)$$

Обидві характеристики, K та C , характеризують механічну міцність мережі. Еластичні властивості мережі ФНЧ (у напрямку нормалі до стінок пори) характеризуються значенням пружної константи Гука E , яке обчислене за допомогою алгоритму поступового видалення вузлів (подібне до його електротехнічного аналогу для оцінки ефективного опору мережі резисторів). Аналіз значень K , C та E при $N_{mol} = 27$ показує, що із шести типів просторового розміщення ліганд лише три, AXI, DSC і TRI, формують суцільну мережу та перколяційну структуру всередині пори (див. рис.6).

Одними із важливих факторів, котрі впливають на ефективність каталізу, є загальна площа поверхні ФНЧ, доступна для реагентів, та наявність потрібної кількості реагуючих молекул. З цією метою, в роботі проаналізований процес гелеутворення у широкому інтервалі концентрацій $0 < N_{mol} < 65$. Основна властивість, котра нас цікавить – це ефективна пружна константа мережі E , рис. 7. Графік вказує на те, що AXI та TRI типи демонструють

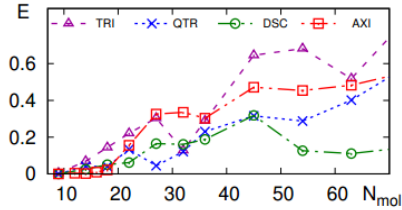


Рис.7. Ефективна пружна константа гелевої мережі E в залежності N_{mol} ФНЧ для чотирьох типів просторового розподілу ліганд

найвищі значення E на усьому інтервалі $9 < N_{mol} < 70$. Варто зазначити, що при $N_{mol} > 20$ вони характеризуються досить різними значеннями середнього рангу: $K \approx 4$ та $K \approx 2.4$ відповідно, але їх значення їх кластерних коефіцієнтів є доволі схожі, $C = 0.05 - 0.15$, у порівнянні із двома іншими типами. Це означає, що обернена пропорційність ефективної пружної константи мережі до її кластерного коефіцієнта при $N_{mol} = 27$ зберігається в широкому інтервалі N_{mol} значень.

Далі розглянутий процес гелеутворення ФНЧ у порі, де нижня стінка декорована полімерними молекулами з РК групами – полімерними щітками. Потенціальна енергія зв'язуючих взаємодій однієї молекули щітки описується аналогічно до випадку ФНЧ (1). Симуляції виконані за різної густини щітки (заданої кількістю її ланцюжків N_B): $N_B = 0, 1, 4, 9, 16, 25, 36$. Число ФНЧ зафіксоване: $N_{NP} = 20$. Ми обрали ФНЧ із HDG типом просторового розподілу ліганд, для якого гелеутворення є найменш властиве. Симуляції здійснюються методом молекулярної динаміки у NVT ансамблі за безрозмірної температури $k_B T / u_0 = 0.0095$, що відповідає $T = 480K$.

Аналіз отриманих результатів здійснюється шляхом оцінки профілів щільності $n_{NP}(z)$, кумулятивної щільності $c_{NP}(z)$ (19) та короткочасової динаміки ФНЧ залежно від їх відстані від нижньої стінки симуляційного боксу (20).

$$n_{NP}(z) = \frac{N_{NP}(z)}{N_{NP}}, \quad c_{NP}(z) = \sum_{z_i < z} n_{NP}(z_i), \quad (18)$$

$$MSD(\Delta t, z) = \langle [r_i(t_2) - r_i(t_1)]^2 \rangle |_{z_i(t_1)=z}, \quad t_2 - t_1 = \Delta t, \quad (19)$$

де $N_{NP}(z)$ - число ФНЧ, розподілених вздовж осі Z , починаючи із стінки $z = 0$.

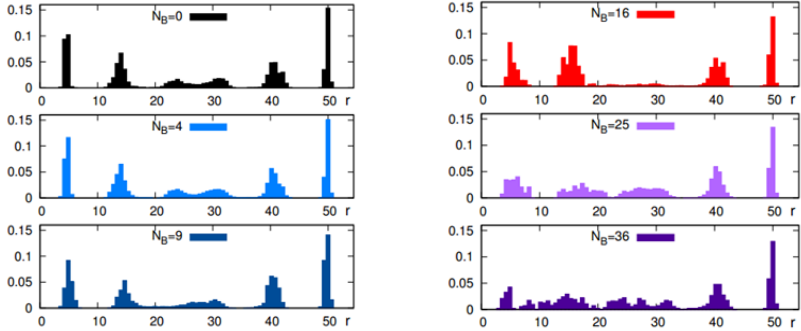


Рис.8. Гістограми профілів щільності $n_{NP}(z)$ для ядер ФНЧ вздовж осі Z при різних значеннях N_B щіткоподібних молекул

З рис.8 на прикладі $n_{NP}(z)$ бачимо, що при $N_B = 0, 4, 9$, спостерігається ефект згустування ФНЧ біля кожної із стінок. Профіль густини $N_B = 16$ демонструє провал посередині, але ширина другого піку біля нижньої стінки $z = 0$, навпаки, зростає, що свідчить про адсорбцію ФНЧ із середньої частини симуляційного боксу на верхню частину щітки. Із збільшенням $N_B = 25, 36$ надто висока густина молекул щітки перешкоджає адсорбції ФНЧ і, буквально, виштовхує їх назовні, в той час як молекули самої щітки самоорганізуються у ламеларну морфологію. Аналіз $c_{NP}(z)$ та $MSD(\Delta t, z)$ також підтвердив, що значення $N_B \approx 16$ є найоптимальнішим для адсорбції ФНЧ на щітці.

ВИСНОВКИ

У дисертації вирішене актуальне наукове завдання математичного моделювання процесів самоорганізації наночастинок, декорованих рідкокристалічними та fotocутливими хімічними групами, у впорядкованій морфології залежно від деталей їх молекулярної архітектури та при дії зовнішніх полів, що має важливе значення їх використання у системах каталізу та виробництва нанопористих метаматеріалів, таких як функціональні гелі, мембрани і компоненти гнучких нанопровідників.

1. На основі експериментальних даних реальних хімічних систем побудована мезоскопічна математична модель функціоналізованих наночастинок декорованих лігандами, що містять рідкокристалічні чи fotocутливі групи.

2. Адаптовані та розроблені методи комп'ютерного моделювання самоорганізації функціоналізованих наночастинок в об'ємні впорядковані морфології.

3. Вперше досліджена самоорганізація наночастинок, декорованих полімерними ланцюжками, у впорядкованій морфології. Здійснений порівняльний аналіз процесів самоорганізації наночастинок з різними типами приєднання рідкокристалічних груп.

4. Для ФНЧ з бічним приєднанням мезогенів досліджена можливість формування двох нових морфологій – $uCol_h$ та $wCol_h$. Перша є одновісною у розумінні симетрії впакування ФНЧ та організації їх мезогенів. Остання

характеризується тією ж симетрією впорядкування ФНЧ, в той час як її РК підсистема знаходиться в ізотропній морфології.

5. Побудована мезоскопічна модель ФНЧ, декорованих молекулами азобензену. Розроблена програма аналізу кластерних характеристик системи для кількісної оцінки впорядкованих морфологій. При цьому, I-SmA перехід відбувається лише за дуже низької швидкості охолодження ≈ 0.37 К/нс, оскільки формування доменів та їх реорганізація можливі лише у вузькому температурному вікні, яке характеризується достатньою рухливістю системи.

6. Показано, що I-SmA перехід можна значно пришвидшити шляхом опромінення світлом, використовуючи модуляції типу (А) – розведення РК морфології, сформованої *trans*-ізомерами шляхом вибору співвідношення p_t/p_c , та (В) – властивість переорієнтації *trans*-ізомерів перпендикулярно до вектора поляризації, а у випадку неполяризованого світла, де вектор E є непостійним – їх колінеарності до напрямку поширення світла. Як наслідок, опромінення скорочує час самоорганізації, в середньому, у 3 – 4 рази в порівнянні з випадком його відсутності.

7. З метою дослідження формування перколяційного шляху у нанопорі в контексті фотоконтрольованих нанопровідників, створена модель нанопори із модифікованими стінками та ФНЧ, модифікованих азобензеновими хромофорами усередині. Показано, що шляхом накладання повторювальних циклів імпульсного УФ-ВИД опромінення, застосування зведених характеристик та вивчення їх еволюції, найвища ймовірність формування перколяційного кластера для даного розміру системи існує при $N_{mol} = 20 - 40$, в той час як для малої густини $N_{mol} < 20$ вона є низькою через конкуренцію кластера із адсорбцією наночастинок на стінках, а $N_{mol} > 40$ формування мережі конкурує з ефектом мікрофазового розшарування наночастинок та їх самоорганізацією в об'ємні впорядковані морфології.

8. Досліджений процес гелеутворення у розчині функціоналізованих наночастинок, декорованих лігандами, що містять рідкокристалічні групи. Виявлений вплив типу просторового розподілу ліганд ФНЧ на властивості гелю, зберігаючи щільність прищеплення ліганд однаковою в усіх випадках. Із шести вибраних типів просторового розподілу ліганд ФНЧ, позачених як ROD, TRI, QTR, DSC, AXI та HDG, лише три: TRI, DSC і AXI здатні формувати однорідну перколяційну мережу типу стінка-стінка при заданих нами умовах та розмірах системи. Однак, значення K , C та E для гелів, утворених у цих випадках, відрізняються під час еволюції у гелевий стан і залежать від концентрації розчину.

9. Для ФНЧ із HDG типом просторового розподілу ліганд досліджений процес їх адсорбції на функціональній поверхні, що складається із полімерних молекул з РК групами – полімерних щіток, прикріплених у фіксованих точках нижньої площини пори. Аналіз профілів густини ФНЧ вздовж осі Z за різної кількості молекул щітки N_B , кумулятивної щільності ФНЧ при різних значеннях N_B і L_z (ефективна висота щітки) та короткочасової динаміки ФНЧ за допомогою оцінки середніх квадратичних зміщень ядер ФНЧ на різних часових інтервалах Δt , дозволив встановити, що, для даного розміру модельної системи, серед вибраної сукупності значень N_B ($N_B = 0$, $N_B = 4$, $N_B = 9$, $N_B = 16$, $N_B = 25$ та $N_B = 36$), значення $N_B = 16$ є найоптимальнішим для ефективно адсорбції ФНЧ на щітці.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ilnytskyi J., Slyusarchuk A., Saphiannikova M. Photocontrollable self-assembly of azobenzene-decorated nanoparticles in bulk: Computer simulation study // *Macromolecules*. 2016. Vol. 49(23). P. 9272-9282. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01871.
2. Ilnytskyi J., Slyusarchuk A., Sokołowski S. Gelation of patchy ligand shell nanoparticles decorated by liquid-crystalline ligands: computer simulation study // *Soft Matter*. 2018. Is. 19. P. 3799-3810. DOI: 10.1039/C8SM00356D.
3. Slyusarchuk A., Ilnytskyi J. Novel morphologies for laterally decorated metaparticles: molecular dynamics simulation // *Condens. Matter Phys.* 2014. Vol. 17, N 4, 44001. P. 1-6. DOI: 10.5488/CMP.17.44001.
4. Ilnytskyi J., Slyusarchuk A., Saphiannikova M. Photo-controllable percolation of decorated nanoparticles in a nanopore: molecular dynamics simulation study // *Mathematical Modelling and Computing*. 2016. Vol. 3, N 1. P. 33-42. DOI: [10.23939/mmc2016.01.033](https://doi.org/10.23939/mmc2016.01.033).
5. Slyusarchuk A., Yaremchuk D., Ilnytskyi J. Adsorption of decorated nanoparticles on a liquid crystalline polymer brush: molecular dynamics study // *Mathematical Modelling and Computing*. 2020. Vol. 7, N 2. P. 207-218. DOI: [10.23939/mmc2020.02.207](https://doi.org/10.23939/mmc2020.02.207).
6. Slyusarchuk A., Self-assembling of macromolecules with lateral attachment of mesogens //, Матер. XIII Всеукраїнської наук.-практ. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених «Теоретичні і прикладні проблеми фізики, математики та інформатики», Київ: НТУУ КПІ, 2015. С. 48-51.
7. Slyusarchuk A., Ilnytskyi J. Photo-controllable percolation of decorated nanoparticles in a nanopore: molecular dynamics simulation study // XIII відкрита наукова конференція Інституту прикладної математики та фундаментальних наук: Збірник матеріалів “PSC-IMFS-13”, Львів: В-во. Тараса Сороки, 2017. С. 98-99.

АНОТАЦІЇ

Слюсарчук А.Ю. Математичне моделювання процесів самоорганізації в неупорядкованих системах наночастинок. - На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.05.02 – математичне моделювання та обчислювальні методи. – Національний університет “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України, Львів, 2020.

Дисертація присвячена математичному моделюванню процесів самоорганізації наночастинок, декорованих рідкокристалічними та фоточутливими групами, у впорядковані морфології залежно від деталей їх молекулярної архітектури та при дії зовнішніх полів. У роботі досліджено можливість формування двох нових морфологій, $uCol_h$ та $wCol_h$ для ФНЧ з бічним приєднанням мезогенів. Перша, котра є однісною у розумінні симетрії впакування ФНЧ і організації їх мезогенів. Остання характеризується втратою орієнтаційного порядку мезогенів, однак гексагональна стовпцева структура при цьому зберігається. Обидві

морфології, $uCol_h$ та $wCol_h$, розрізняються по РК властивостях від своїх аналогів для ФНЧ із кінцевим приєднанням мезогенів. Також, у даній роботі вперше вивчений механізм впливу опромінення на процес самоорганізації наночастинок, що містять фоточутливі азобензенові групи та показано можливість прискорення формування монодомної смектичної морфології під дією неполяризованого світла, а перехід з ізотропної у смектичну морфологію (I-SmA) здійснюється, в середньому, у 3–4 рази швидше в порівнянні з випадком відсутності опромінення. Крім того, вперше розглянуто поведінку декорованих наночастинок у порі з модифікованими стінками. Шляхом накладання повторювальних циклів імпульсного ультрафіолетового та видимого опромінення, застосування зведених характеристик та вивчення їх еволюції, найвища ймовірність формування перколяційного кластера існує при $N_{mol} = 20 - 40$. Досліджено процес гелеутворення у розчині ФНЧ, декорованих лігандами, що містять рідкокристалічні групи. Виявлений вплив типу просторового розподілу ліганд ФНЧ на властивості гелю: із шести вибраних типів просторового розподілу ліганд ФНЧ, позначених як ROD, TRI, QTR, DSC, AXI та HDG, лише три: TRI, DSC і AXI здатні формувати однорідну перколяційну мережу типу стінка-стінка. Для ФНЧ із HDG типом просторового розподілу ліганд досліджений процес їх адсорбції на функціональній поверхні, що складається із полімерних молекул з РК групами – полімерних щіток, прикріплених у фіксованих точках нижньої площини пори. Шляхом аналізу профілів густини та кумулятивної щільності ФНЧ вздовж осі Z за різної кількості молекул N_B і L_z (ефективна висота щітки) та короткочасової динаміки ФНЧ за допомогою оцінки середніх квадратичних зміщень ядер ФНЧ на різних часових інтервалах Δt , встановлено, що серед вибраної сукупності значень N_B , значення $N_B = 16$ є найоптимальнішим для ефективної адсорбції ФНЧ на щітці.

Ключові слова: наночастинок, самоорганізація, математичне моделювання, молекулярна динаміка, впорядковані морфології, бічне приєднання, опромінення, хромофори, азобензен, перколяційний кластер, гелеутворення.

Слюсарчук А.Ю. Математическое моделирование процессов самоорганизации в неупорядоченных системах наночастиц. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.05.02 - математическое моделирование и вычислительные методы. - Национальный университет “Львівська політехніка” Министерства образования и науки Украины, Львов, 2020.

Диссертация посвящена математическому моделированию процессов самоорганизации наночастиц, декорированных жидкокристаллическими и фоточувствительными группами, в упорядоченные морфологии в зависимости от деталей их молекулярной архитектуры и при воздействии внешних полей. В работе исследовано возможность формирования двух новых морфологий, $uCol_h$ и $wCol_h$ для ФНЧ с боковым присоединением мезогенов. Первая, которая является одноосной в смысле симметрии упорядочения ФНЧ и организации их мезогенов. Последняя характеризуется потерей ориентационного порядка мезогенов, однако гексагональная столбчатая структура при этом сохраняется. Обе морфологии, $uCol_h$

и $w\text{CoI}_h$, различаются по РК свойствах от своих аналогов для ФНЧ с конечным присоединением мезогенов. Также, в данной работе впервые изучено механизм влияния облучения на процесс самоорганизации наночастиц, содержащих fotocувствительные азобензеновые группы и показано возможность ускорения формирования монодоменной смектической морфологии под воздействием неполяризованного света, а переход с изотропной в смектическую морфологию (I-SmA) осуществляется, в среднем, в 3-4 раза быстрее по сравнению со случаем отсутствия облучения. Кроме того, впервые рассмотрено поведение декорированных наночастиц в поре с модифицированными стенками. Путем наложения повторяющихся циклов импульсного ультрафиолетового и видимого излучения, применения сводных характеристик и изучения их эволюции, самая высокая вероятность формирования перколяционного кластера существует при $N_{\text{mol}} = 20 - 40$. Исследован процесс гелеобразования в растворе ФНЧ, декорированных лигандами, содержащих жидкокристаллические группы. Выявлено влияние типа пространственного распределения лиганд ФНЧ на свойства геля: из шести выбранных типов пространственного распределения лиганд ФНЧ, обозначенных как ROD, TRI, QTR, DSC, AXI и HDG, только три: TRI, DSC и AXI способны формировать однородную перколяционную сеть типа стенка-стенка. Для ФНЧ с HDG типом пространственного распределения лиганд исследован процесс их адсорбции на функциональной поверхности, состоящей из полимерных молекул с ЖК группами - полимерных щеток, прикрепленных в фиксированных точках нижней плоскости поры.

Путем анализа профилей плотности и кумулятивной плотности ФНЧ вдоль оси Z при разном количестве молекул N_B и L_z (эффективная высота щетки) и кратковременной динамики ФНЧ с помощью оценки средних квадратичных смещений ядер ФНЧ на разных временных интервалах Δt , установлено, что среди выбранной совокупности значений N_B , значение $N_B = 16$ является оптимальным для эффективной адсорбции ФНЧ на щетке.

Ключевые слова: наночастицы, самоорганизация, математическое моделирование, молекулярная динамика, упорядоченные морфологии, боковое присоединение, облучение, хромофоры, азобензен, перколяционный кластер, гелеобразование.

Slyusarchuk A. Mathematical modelling of a self-assembly in the systems of functionalized nanoparticles. – On the rights of manuscript.

The dissertation for earning PhD in technical sciences (*Kandidat* of technical sciences), specialty 01.05.02 – mathematical modeling and computational methods. – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2020.

This work is dedicated to mathematical modelling of self-assembly of gold nanoparticles, decorated with liquid crystalline and photosensitive groups, into ordered morphologies depending on their molecular architecture details and impact of external fields. Self-assembly of nanoparticles, decorated with polymer ligands liquid crystalline (LC) morphologies, which have unique electronic and opto-electronic properties, was first discovered in this work. Thanks to quasi-one-dimensional migration of energy and charge

in such morphologies, they are used as one-dimensional conductors, photoconductors, LEDs, solar batteries, thin-film transistors, gas sensors, etc. We've investigated the possibility of formation of two new morphologies: $uCol_h$ and $wCol_h$ for FNP with lateral attachment of mesogens. The first one, which is uniaxial in the meaning of the symmetry of the FNP packing and the organization of their mesogens, is obtained as a result of self-assembly with the application of an electric field, is balanced at different temperatures. The latter has an important property: while the orientation of the mesogens is lost, the hexagonal columnar structure still remains.

Transition from $uCol_h$ to $wCol_h$ is gradual, and the cubic morphology is observed upon further heating of the system. Both morphologies, $uCol_h$ and $wCol_h$, differ in LC properties from their analogues for FNP with terminal attachment of mesogens. The use of chromophores can lead to the interesting effects of reverse FNP self-assembly when alternately irradiated with light with an appropriate wavelength and intensity.

In this paper, the mechanism of the influence of irradiation on the process of nanoparticles self-assembly, containing photosensitive azobenzene groups is first studied, and the possibility of acceleration of monodomain smectic morphology formation under the unpolarized light is shown. The transition from isotropic to smectic morphology (I-SmA) is, on average, 3 – 4 times faster than in the case of non-irradiation. Also, we were the first who reviewed the behavior of decorated nanoparticles in the pore with modified walls. It is shown that by imposing repetitive cycles of pulsed ultraviolet and visible (UV-VIS) irradiation, applying summary characteristics and studying their evolution, the highest probability of forming a percolation cluster exists at $N_{mol} = 20 - 40$, while for low density $N_{mol} = < 20$, it is low due to the competition of the cluster with adsorption of the nanoparticles on the walls, and at $N_{mol} = > 40$, the network formation competes with the effect of microphase delamination of the nanoparticles and their self-assembly in the ordered morphologies.

The process of gel formation in a solution of functionalized nanoparticles decorated with ligands containing liquid crystal groups was investigated. The influence of the type of spatial distribution of FNP ligands on the properties of the gel was found, keeping the density of the grafting of the ligands the same in all cases. Of the six selected types of spatial distribution of FNP ligands labeled as ROD, TRI, QTR, DSC, AXI, and HDG, only three: TRI, DSC, and AXI are able to form a homogeneous wall-to-wall percolation network under the conditions and dimensions specified by us.

For FNP with HDG spatial distribution type of ligands, the process of their adsorption on a functional surface, which consists of polymer molecules with LC groups, so called polymer brushes, attached at fixed points of the lower pore surface, was investigated. By analyzing FNP density profiles along the Z axis with different number of brush molecules N_B , cumulative FNP density at different values of N_B and L_z (effective brush height), and short-term FNP dynamics by estimating the mean square displacements of the FNP core beads at different time intervals Δt , it was found that among the selected set of values N_B , the value of $N_B = 16$ is the most optimal for effective FNP adsorption on the brush.

Keywords: nanoparticles, self-assembly, mathematical modeling, molecular dynamics, ordered morphologies, lateral joining, irradiation, chromophores, azobenzene, percolation cluster, gelation.

Підписано до друку 24.03.2021 р.
Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Гарнітура «Times New Roman».
Ум. друк. арк. 1,0. Зам. № 24/25-03. Тираж 100.

Видавництво “СПОЛОМ”. 79008 Україна,
м. Львів, вул. Краківська, 9. Тел.: (380-32) 297-55-47.
E-mail: spolom_lviv@ukr.net. Свідоцтво суб'єкта видавничої діяльності:
серія ДК, № 2038 від 02.02.2005 р.

Друк ФОП Гуменецький М. В. 81630 Львівська обл.,
Миколаївський р-н, с. Гонятичі, вул. Польова, 10.
Свідоцтво фізичної особи підприємця: № 083613 від 18.08.2008 р.