

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**СЛЮСАРЧУК Арсен Юрійович**

УДК 538.9; 539.2; 541.66; 544.25

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.05.02 — математичне моделювання та обчислювальні методи  
05 Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 А. Ю. Слюсарчук

Науковий керівник

**Ільницький Ярослав Миколайович**

доктор фіз.-мат. наук, провідний науковий співробітник

Ідентичність всіх примірників дисертації

**ЗАСВІДЧУЮ**

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

/Р.А. Бугай/



Львів — 2021

## АНОТАЦІЯ

**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, 2021.

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.

Наночастинки володіють унікальними властивостями, не притаманними речовині на мікро- та макромасштабі. До них відносять поверхневий плазмонний резонанс, гігантське (підсилене поверхнево) раманівське розсіювання, високу каталітичну та хімічну активність. Завдяки явищу поверхневого плазмонного резонансу наночастинки відбивають світло з інтенсивністю, на порядки вищою порівняно із іншими барвниками, а робоча довжина хвилі визначається формою, розміром і хімічною природою наночастинок. Традиційно, наночастинки використовуються як барвники скла, але сьогодні одні із найактуальніших їх застосувань – це компоненти гнучких нанопровідників, наприклад, у якості біо-світлодіодів; контрастні агенти у медицині; адресна доставка ліків та фототермальна терапія, а при поєднанні їх із специфічними антитілами та використанні інфрачервоного випромінювання можливе й руйнування ракових клітин або мультирезистентних штамів мікроорганізмів без побічних дій на здорові клітини. Одним із найважливіших технологічних застосувань функціоналізованих наночастинок (ФНЧ) є гетерогенний каталіз, зокрема ФНЧ, що базуються на наночастинках золота. Золото завжди вважалось хімічно-інертним, доки не було відкрито ефективну каталітичну активність його частинок розміром меншим за 5 нм. В окремих випадках за присутності золотих ФНЧ зафіксовано суттєве пониження температури реа-

кції порівняно із існуючими до того процесами. Гетерогенний каталіз ґрунтується на адсорбції реагентів на каталітично активній поверхні ФНЧ золота, формуванні між ними хімічного зв'язку та подальшій хемідесорбції продукту. Тому, його ефективність залежить від низки факторів, таких як доступна поверхня ФНЧ, дифузивність реагентів, кінцевого продукту реакції та ін.

У даній роботі вперше досліджена самоорганізація наночастинок, декорованих полімерними ланцюжками, у впорядковані рідкокристалічні (РК) морфології, які володіють унікальними електронними та опто-електронними властивостями. Завдяки квазі-одновимірній міграції енергії та заряду у таких морфологіях, вони використовуються в якості одновимірних провідників, фотопровідників, світлодіодів, сонячних батарей, тонкоплівкових транзисторів, датчиків газу, тощо. На відміну від каламітних нематичних РК, де ФНЧ можна розчинити і стабілізувати, ФНЧ у дискотичних морфологіях формують дисперсії, які призводять до розшарування. Цей ефект має важливе практичне значення, оскільки підвищує провідність стовпцевої морфології.

Основним методом дослідження систем наночастинок є метод молекулярної динаміки, адаптований для макромолекулярних систем. Він полягає у чисельному розв'язку рівнянь руху Ньютона, використовуючи метод скінченних різниць. Крім того, розроблені оригінальні засоби аналізу впорядкованих морфологій. Моделювання ФНЧ утруднене тим, що їх реакція на зовнішні чинники, та само- і реорганізація у характерні впорядковані структури відбуваються на масштабах порядку від сотень нанометрів до мікрометрів в межах від сотень наносекунд до декількох днів (як, наприклад, у випадку аморфних азобензинових полімерів). В окремих випадках можливе моделювання таких систем на атомарному рівні, але у більшості випадків (напр. супрамолекулярної агрегації та міцелоутворення) вимагається розробка т. зв. мезоскопічних моделей із ефективними потенціалами взаємодії. Така метода дає можливість досягнути необхідних просторово-часових масштабів. Мезоскопічні потенціали взаємодії отримуються із атомарних потенціалів шляхом їх огрублення, використовуючи низку розроблених метод. Крім економії комп'ютерних ресурсів, такі моделі дають можливість як сфокусувати

увагу на взаємодіях, суттєвих для конкретного явища чи ефекту (що важливо для аналізу основних механізмів явища), так і відносно легко просканувати фазовий простір параметрів на предмет пошуку. При мезоскопічному моделюванні виділяють такі компоненти ФНЧ, як: серцевина, гнучкі лігуючі ланцюжки та кінцеві функціональні групи. Кожен з цих елементів описується об'єктом простої геометричної форми (сфера, сфероциліндр тощо), який взаємодіє із іншими елементами за допомогою мезоскопічних параметризованих потенціалів. Особливості форми цих потенціалів визначаються хімічною природою тих атомарних груп, які до нього входять і відображають такі їх риси як сольвофобність/сольвофільність, гнучкість (для ланцюжків лігандів), рідкокристалічність, здатність реагувати на зовнішні поля (магнітне поле, опромінення тощо). Ці потенціали адаптовані у роботі під конкретні випадки ФНЧ. Описано широкий спектр моделей ФНЧ, які відрізняються просторовим розподілом лігандів на поверхні наночастинки, способом приєднання кінцевих груп у ліганді та формою потенціалів взаємодії.

Досліджена можливість формування двох нових морфологій,  $uCol_h$  та  $wCol_h$  для ФНЧ з бічним приєднанням мезогенів. Перша, котра є одновісною у розумінні симетрії впакування ФНЧ і організації їх мезогенів та отримана внаслідок самоорганізації із прикладанням електричного поля, є врівноваженою за різних температур. Остання володіє важливою властивістю: в той час як втрачено орієнтаційний порядок мезогенів, гексагональна стовпцева структура, зберігається. Перехід від  $uCol_h$  до  $wCol_h$  є поступовим, а при подальшому нагріванні системи спостерігається кубічна морфологія. Обидві морфології,  $uCol_h$  та  $wCol_h$ , розрізняються по РК властивостях від своїх аналогів для ФНЧ із кінцевим приєднанням мезогенів. Аби пояснити формування  $wCol_h$  морфології, розглянемо різницю між механізмами переорієнтації мезогенів у випадках їх кінцевого та бічного приєднання. Оскільки, ми припускаємо, що точки приєднання мезогенів не ковзають по їх поверхні, то мезоген може змінити свою орієнтацію лише зігнувши зв'язок. Внаслідок цього виникає "енергетичний штраф" через псевдо-кутовий потенційний член, який вводиться для жорсткості алкілових груп на мезо-рівні. У випадку бічного приєднання мезогенів механізм вигину ланцюга є таким самим. Однак, існує

і інший механізм повороту мезогена навколо зв'язку, що пов'язує його з кінцевим олігомером ланцюжка. Таке обертання є енергетично вигідним, оскільки як довжина зв'язку між мезогеном та останнім олігомером, так і кут між орієнтацією мезогена та цим же зв'язком залишаються незмінними. В результаті, обертальний рух мезогенів у місцях їх високої концентрації є більш відокремлений від пружної енергії ланцюжків у випадку бічного приєднання мезогенів в порівнянні з кінцевим приєднанням. Це, найбільш ймовірно, є основним чинником швидкого спадання нематичного параметра порядку із збільшенням температури.

Використання хромофор може призводити до цікавих ефектів оборотної самоорганізації ФНЧ при їх почерговому опроміненні світлом із відповідною довжиною хвилі та інтенсивністю. Суттєвим моментом таких ефектів є те, що при функціоналізації хромофорами між електронними системами металеві наночастинки та хромофорами можлива кореляція, яка може послаблювати, а то і цілком блокуватиме фотоізомеризацію хромофор. У даній роботі вперше вивчений механізм впливу опромінення на процес самоорганізації наночастинок, що містять фоточутливі азобензенові групи та показано можливість прискорення формування монодоменної смектичної морфології під дією неполяризованого світла, а перехід з ізотропної у смектичну морфологію (I-SmA) здійснюється, всередньому, у 3 – 4 рази швидше в порівнянні з випадком відсутності опромінення.

Також, вперше розглянута поведінка декорованих наночастинок у порі з модифікованими стінками. Показано, що шляхом накладання повторювальних циклів імпульсного ультрафіолетового та видимого (УФ-ВИД) опромінення, застосування зведених характеристик та вивчення їх еволюції, найвища ймовірність формування перколяційного кластера існує при  $N_{\text{mol}} = 20 - 40$ , в той час як для малої густини  $N_{\text{mol}} < 20$  вона є низькою через конкуренцію кластера із адсорбцією наночастинок на стінках, а при  $N_{\text{mol}} > 40$  формування мережі конкурує із ефектом мікрофазового розшарування наночастинок та їх самоорганізацією в об'ємні впорядковані морфології.

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 середнього рангу вершини  $K$ , коефіцієнта кластеризації  $C$  та ефективної пружної константи  $E$  типу стінка-стінка для гелів, утворених у цих випадках, відрізняються під час еволюції у гелевий стан і залежать від концентрації розчину.

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 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  $\Delta t$ , встановлено, що серед вибраної сукупності значень  $N_B$  ( $N_B = 0$ ,  $N_B = 4$  та  $N_B = 9$ ,  $N_B = 16$ ,  $N_B = 25$ ,  $N_B = 36$ ), значення  $N_B = 16$  є найоптимальнішим для ефективної адсорбції ФНЧ на щітці.

**Ключові слова:** наночастинки, самоорганізація, математичне моделювання, молекулярна динаміка, впорядковані морфології, бічне приєднання, опромінення, хромофори, азобензин, перколяційний кластер, гелеутворення.

## АННОТАЦИЯ

**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, 2021.

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.

Наночастицы владеют уникальными свойствами, не присущими веществу на микро- и макромасштабе. К ним относят поверхностный плазмонный резонанс, гигантское (усиленное поверхностно) рамановское рассеяние, высокую каталитическую и химическую активность. Благодаря явлению поверхностного плазмонного резонанса наночастицы способны отражать свет с интенсивностью, которая на порядок выше по сравнению с другими красителями, а рабочая длина волны определяется формой, размером и химической природой наночастиц. Традиционно, наночастицы используются как красители стекла, но сегодня одни из самых актуальных их применений - это компоненты гибких нанопроводников, например, в качестве био-светодиодов; контрастные агенты в медицине; адресная доставка лекарств и фототермальная терапия, а при сочетании их с специфическими антителами и использовании инфракрасного излучения возможно и разрушение раковых клеток или мультирезистентных штаммов микроорганизмов без побочных действий на здоровые клетки. Одним из важнейших технологических применений функционализированных наночастиц (ФНЧ) является гетерогенный катализ, в частности ФНЧ, основанных на наночастицах золота. Золото всегда считалось химически инертным, пока не было открыто эффективную каталити-

ческую активность его частиц размером меньше 5 нм. В отдельных случаях в присутствии золотых ФНЧ зафиксировано существенное понижение температуры реакции по сравнению с существующими ранее процессами. Гетерогенный катализ основывается на адсорбции реагентов на каталитически активной поверхности ФНЧ золота, формировании между ними химической связи и дальнейшей хемидесорбции продукта. Поэтому, его эффективность зависит от ряда факторов, таких как доступная поверхность ФНЧ, диффузийность реагентов, конечного продукта реакции и пр.

В данной работе впервые исследована самоорганизация наночастиц, декорированных полимерных цепочками, в упорядоченные жидкокристаллические (ЖК) морфологии, которые обладают уникальными электронными и оптоэлектронными свойствами. Благодаря квази-одномерной миграции энергии и заряда в таких морфологиях, они используются в качестве одномерных проводников, фотопроводников, светодиодов, солнечных батарей, тонкопленочных транзисторов, датчиков газа и прочее.

Основным методом исследования систем наночастиц является метод молекулярной динамики, адаптированный для макромолекулярных систем. Он состоит в численном решении уравнений движения Ньютона, используя метод конечных разностей. Кроме того, разработаны оригинальные методы анализа упорядоченных морфологий. Моделирование ФНЧ затруднено тем, что их реакция на внешние факторы, и само- и реорганизация в характерные упорядоченные структуры происходит на масштабах порядка от сотен нанометров до микрометров в пределах от сотен наносекунд до нескольких дней (как, например, в случае аморфных азобензиновых полимеров). В отдельных случаях возможно моделирование таких систем на атомарном уровне, но в большинстве случаев (например, супрамолекулярной агрегации и мицеллообразования) требуется разработка т.н. мезоскопических моделей с эффективными потенциалами взаимодействия. Такая метода позволяет достичь необходимых пространственно-временных масштабов. Мезоскопические потенциалы взаимодействия происходят от атомарных потенциалов путем их обобщения, используя ряд разработанных методов. Кроме экономии



компьютерных ресурсов, такие модели дают возможность как сфокусировать внимание на взаимодействиях, существенных для конкретного явления или эффекта (что важно для анализа основных механизмов этого явления), так и относительно легко просканировать фазовое пространство параметров на предмет поиска. При мезоскопическом моделировании выделяют такие компоненты ФНЧ, как: сердцевина, гибкие лигирующие цепочки и конечные функциональные группы. Каждый из этих элементов описывается объектом простой геометрической формы (сфера, сфероцилиндр т.п.), который взаимодействует с другими элементами с помощью мезоскопических параметризованных потенциалов. Особенности формы этих потенциалов определяются химической природой тех атомарных групп, которые в него входят и отражают такие их черты как сольвофобность/сольвофильность, гибкость (для цепочек лиганд), жидкокристалличность, способность реагировать на внешние поля (магнитное поле, облучения и т.д.). Эти потенциалы адаптированы в работе под конкретные случаи ФНЧ. Описан широкий спектр моделей ФНЧ, которые отличаются пространственным распределением лиганд на поверхности наночастицы, способом присоединения конечных групп в лиганде и форме потенциалов взаимодействия.

Исследована 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 и полученная в результате самоорганизации с приложением электрического поля, является уравновешенной при различных температурах. Вторая обладает важным свойством: в то время как ориентационный порядок мезогенов потерян, гексагональная столбчатая структура сохраняется. Переход от  $uCol_h$  к  $wCol_h$  является постепенным, а при дальнейшем нагревании системы наблюдается кубическая морфология. Обе морфологии,  $uCol_h$  и  $wCol_h$ , различаются по ЖК свойствам от своих аналогов для ФНЧ с конечным присоединением мезогенов. Чтобы объяснить формирование  $uCol_h$  морфологии, рассмотрим разницу между механизмами переориентации мезогенов в случаях их конечного и бокового присоединения. Поскольку мы предполагаем, что точки присоединения мезогенов не скользят по

их поверхности, то мезоген может изменить свою ориентацию только согнув связь. В результате возникает “энергетический штраф” из-за псевдо-углового потенциального члена, который вводится для жесткости алкиловых групп на мезо-уровне. В случае бокового присоединения мезогенов механизм изгиба цепи является таким же. Однако, существует и другой механизм поворота мезогена вокруг связи, что связывает его с конечным олигомером цепочки. Такое вращения является энергетически выгодным, поскольку как длина связи между мезогеном и последним олигомером, так и угол между ориентацией мезогена и этой же связью остаются неизменными. В результате, вращательное движение мезогенов в местах их высокой концентрации более отделено от упругой энергии цепочек в случае бокового присоединения мезогенов по сравнению с конечным присоединением. Это, наиболее вероятно, является основным фактором быстрого падения нематического параметра порядка с увеличением температуры.

Использование хромофоров может приводить к интересным эффектам обратных самоорганизаций ФНЧ при их поочередном облучении светом с соответствующей длиной волны и интенсивностью. Существенным моментом таких эффектов является то, что при функционализации хромофорами между электронными системами металлической наночастицы и хромофорами возможна корреляция, которая может ослаблять, а то и вполне блокировать фотоизомеризацию хромофоров. В данной работе впервые изучено механизм влияния облучения на процесс самоорганизации наночастиц, содержащих фоточувствительные 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.

Также, впервые рассмотрено поведение декорированных наночастиц в поре с модифицированными стенками. Показано, что путем наложения повторяющихся циклов импульсного ультрафиолетового и видимого (УФ-ВИД) облучения, применения сводных характеристик и изучения их эволюции, самая высокая вероятность формирования перколяционного кластера существует при  $N_{\text{mol}} = 20 - 40$ ,

в то время как для малой плотности  $N_{\text{mol}} < 20$  она существенно ниже из-за конкуренции кластера с адсорбцией наночастиц на стенках, а при  $N_{\text{mol}} > 40$  формирование сети конкурирует с эффектом микрофазового расслоения наночастиц и их самоорганизации в объемные упорядоченные морфологии.

Исследован процесс гелеобразования в растворе функционализированных наночастиц, декорированных лигандами, содержащих жидкокристаллические группы. Выявлено влияние типа пространственного распределения лиганд ФНЧ на свойства геля, сохраняя плотность присоединения лиганд одинаковой во всех случаях. 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 при заданных нами условиях и размерах системы. Однако, значение среднего ранга вершины  $K$ , коэффициента кластеризации  $C$  и эффективной упругой константы  $E$  типа стенка-стенка для гелей, образованных в этих случаях, отличаются во время эволюции в гелевое состояние и зависят от концентрации раствора.

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 ФНЧ вдоль оси  $Z$  при разном количестве молекул щетки  $N_B$ , кумулятивной плотности ФНЧ при различных значениях  $N_B$  и  $L_z$  (эффективная высота щетки) и кратковременной динамики ФНЧ с помощью оценки средних квадратичных смещений ядер ФНЧ на различных временных интервалах  $\Delta t$ , установлено, что среди выбранной совокупности значений  $N_B$  ( $N_B = 0, N_B = 4$  та  $N_B = 9, N_B = 16, N_B = 25, N_B = 36$ ), 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, азобензин, перколяционный кластер, гелеобразование.

## ABSTRACT

**Slyusarchuk A. Mathematical modelling of a self-assembly in disordered systems of 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, 2021.

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.

Nanoparticles have unique properties, which are not inherent for the matter on neither micro or macro scales. These include: surface plasmon resonance, gigantic (reinforced by the surface) Raman scattering, high catalytic and chemical activity. Due to the Raman scattering phenomenon, nanoparticles reflect light with an intensity one order of magnitude higher as compared to other dyes, where light's wavelength is defined by the shape, size and chemical nature of nanoparticles. Traditionally, nanoparticles were used as glass dyes, but today they have found their applications in many areas, such as: components of flexible nanoconductors (for ex. as bio LED lights); medicine contrast agents; targeted drugs delivery or photothermal therapy; destruction of cancer cells or multiresistant strains of microorganisms without any harmful impact on healthy cells, when combined with specific antibodies. One of the main technological applications of functionalized gold nanoparticles (FNP) is heterogeneous catalysis. Gold has always been considered as chemically inert material, until high catalytic activity of its particles of nanoscale was discovered. In some cases, availability of gold FNP leads to essential changes of reaction temperature, comparing with existing processes. Heterogeneous catalysis is based on adsorption of reagents on catalytically active surface of gold FNP, formation of chemical bond between them and further chemical adsorption. Therefore, it's effi-

ciency depends on a number of factors, such as available FNP surface, diffusion of reagents, the end product of the reaction, etc.

Self-assembly of nanoparticles, decorated with polymer ligands form liquid crystalline (LC) morphologies, some of these characterized by unique electronic and opto-electronic properties. Some of such morphologies are predicted in this study. For instance, because of a quasi-one-dimensional migration of energy and charge in columnar discotic morphologies, they are used as the one-dimensional conductors, photoconductors, LEDs, solar batteries, thin-film transistors, gas sensors, etc. Unlike calamitic nematic LC, where FNP can be dissolved and stabilized, discotic morphologies form the dispersions that leads to delamination. This effect has an important practical value, because it increases conductivity of columnar morphology.

The main method used in the thesis is the molecular dynamics method adapted for macromolecular systems. It is a numerical solution of Newton's equations of motion using the finite difference method. In addition to that, we developed some specialized tools for the analysis of a structure of ordered morphologies. FNP modeling is complicated by the fact that their response to external factors, self- and reorganization into characteristic ordered structures occur on a scale ranging from hundreds of nanometers to micrometers, from hundreds of nanoseconds to several days (e.g. in the case of amorphous morphologies). In some cases, it is possible to model such systems at the atomic level, but in most cases (for, e.g., supramolecular aggregation and micellar formation), we need the development of so-called mesoscopic models with effective interaction potentials. This method makes it possible to reach the required length and time scales. Mesoscopic interaction potentials are obtained from atomic potentials by coarsening them using a number of methods. Besides saving computer resources, such models allow both to focus attention on interactions that are relevant to a particular phenomenon or effect (which is important for analyzing the underlying mechanisms of phenomenon) and to scan the phase space with relatively low computational cost. In the case of mesoscopic modeling, the following FNP components are distinguished: a core, flexible ligand chains (spacers) and end functional groups. Each of these elements is represented via an object of a simple

geometric shape (sphere, spherocylinder, etc.) that interacts with other elements by mesoscopic parameterized potentials. The peculiarities of the forms of these potentials are determined by the chemical nature of those atomic groups, which include and display such features as solvophobicity/solvophilicity, flexibility (for chains of ligands), liquid crystallinity, ability to react on the external field (magnetic field, irradiation, etc.). These potentials are adapted to the specific cases of FNP. A wide range of FNP models is described, which differ in the spatial distribution of ligands on the surface of bead, by the type of attachment for the terminal groups of a ligand and by the form of interaction potentials.

We've predicted the possibility of formation of two new morphologies:  $uCol_h$  and  $wCol_h$  for FNP with lateral attachment of mesogens. The first one, which has uniaxial symmetry both in FNP layering and in mesogens orientation, is obtained via the self-assembly under external orienting field, is found to be stable within a certain temperature interval after the field is switched off. The latter has an important property: while the orientation order of the mesogens is lost, the hexagonal columnar structure still remains intact. 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. To explain the formation of the  $uCol_h$  morphology, let us consider the difference between the reorientation mechanisms of mesogens in the case of their terminal and lateral attachment. Since we assume that mesogen attachment points do not slip on their surface, then mesogen can change its orientation only by bending the bond. As a result, an "energy penalty" arises because of the pseudo-angular potential term that is introduced for the rigidity of the meso-level alkyl groups. In the case of lateral attachment of mesogens, the mechanism of chain bend is the same. However, there is another mechanism for rotating the mesogene around the bond that binds it to the end oligomer of the chain. This rotation is energy-efficient, because both the length of bond between the mesogen and the last oligomer and the angle between the mesogen's orientation and the same bond remain unchanged. As a result, the rotational motion of the mesogens at the

locations of their high concentration is more separated from the elastic energy of the chains in the case of lateral attachment of the mesogens compared to the terminal attachment. This is most likely a major factor in the rapid decline of the nematic order parameter with increasing temperature.

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. An important point of such effects is that when FNP are functionalized by chromophores, there may be a correlation between electronic metal nanoparticle systems and chromophores, which can weaken or even completely block the photoisomerization of chromophores. 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  $N_{\text{mol}} = 20 - 40$ , while for low density  $N_{\text{mol}} = < 20$ , it is low due to the competition of the cluster with adsorption of the nanoparticles on the walls, and at  $N_{\text{mol}} = > 40$ , the network formation competes with the effect of microphase delamination of the nanoparticles and their self-assembly in the ordered 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. However, the value of average vertex rank  $K$ , clustering coefficient  $C$ , and the effective elastic constant  $E$  of the wall-to-wall type for the gels, formed in these cases, differ as they evolve into the gel state and depend on the concentration of the solution.

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  $\Delta t$ , it was found that among the selected set of values  $N_B$  ( $N_B = 0$ ,  $N_B = 4$ ,  $N_B = 9$ ,  $N_B = 16$ ,  $N_B = 25$  and  $N_B = 36$ ), 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.



## ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ilnytskyi J. M., Slyusarchuk A., Saphiannikova M. Photocontrollable self-assembly of azobenzene-decorated nanoparticles in bulk: Computer simulation study // *Macromolecules*. — 2016. — Nov. — Vol. 49, no. 23. — P. 9272–9282. — Access mode: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01871>.
2. Ilnytskyi J. M., Slyusarchuk A., Sokolowski S. Gelation of patchy ligand shell nanoparticles decorated by liquid-crystalline ligands: computer simulation study // *Soft Matter*. — 2018. — Apr. — Vol. 14, no. 19. — P. 3799–3810. — Access mode: <https://doi.org/10.1039/c8sm00356d>.
3. Slyusarchuk A., Ilnytskyi J. Novel morphologies for laterally decorated meta-particles: molecular dynamics simulation // *Condensed Matter Physics*. — 2014. — Dec. — Vol. 17, no. 4. — P. 44001. — Access mode: <http://dx.doi.org/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. — Oct. — Vol. 3, no. 1. — P. 33–42. <http://ena.lp.edu.ua:8080/handle/ntb/35916>.
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, no. 2. — P. 207–218. <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, 21-23 травня 2015. — сс. 48–51. <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/17045>.
7. Slyusarschuk 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-тво. Тараса Сороки, 2017. — Бер. — Ст. 98–99.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b>		<b>21</b>
<b>1</b>	<b>ОСНОВИ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК ТА ЇХ САМООРГАНІЗАЦІЇ</b>	<b>27</b>
1.1	Синтез, фізико-хімічні характеристики та застосування ФНЧ	27
1.2	Самоорганізація ФНЧ	30
1.3	Фотоіндукована самоорганізація ФНЧ	34
1.4	Мезоскопічне моделювання ФНЧ	37
1.5	Метод мезоскопічної молекулярної динаміки	43
1.6	Висновки	46
<b>2</b>	<b>МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ САМООРГАНІЗАЦІЇ ФНЧ ІЗ БІЧНИМ ПРИЄДНАННЯМ МЕЗОГЕНІВ</b>	<b>48</b>
2.1	ФНЧ з бічним приєднанням мезогенів та їх моделювання	48
2.2	Характеристики впорядкованих морфологій	51
2.3	Результати моделювання впорядкованих морфологій для ФНЧ з бічним приєднанням мезогенів	53
2.4	Висновки	58
<b>3</b>	<b>МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ОПРОМІНЕННЯ НА САМООРГАНІЗАЦІЮ ФНЧ ДЕКОРОВАНИХ ХРОМОФОРАМИ</b>	<b>59</b>
3.1	ФНЧ декоровані хромофорами та моделі для їх опису	59
3.2	Характеристики впорядкованих морфологій	62

3.3	Моделювання самоорганізації ФНЧ в об'ємі за відсутності опромінення . . . . .	66
3.4	Моделювання самоорганізації ФНЧ в об'ємі під впливом опромінення	75
3.5	Моделювання агрегації ФНЧ у порі з декорованими стінками під впливом опромінення . . . . .	82
3.6	Висновки . . . . .	88
<b>4</b>	<b>МОДЕЛЮВАННЯ ПОВЕДІНКИ ПЛЯМИСТО-ДЕКОРОВАНИХ ФНЧ У ПОРІ . . . . .</b>	<b>91</b>
4.1	Гелі з плямисто-декорованих ФНЧ та моделі їх опису . . . . .	91
4.2	Моделювання динаміки гелеутворення і властивості гелевої мережі при фіксованій концентрації ФНЧ . . . . .	93
4.3	Моделювання властивостей гелевої мережі в широкому інтервалі концентрацій ФНЧ . . . . .	101
4.4	Адсорбція наночастинок на полімерній щітці . . . . .	108
4.5	Висновки . . . . .	116
	<b>ВИСНОВКИ . . . . .</b>	<b>120</b>
	<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ . . . . .</b>	<b>123</b>
	<b>ДОДАТОК А. Лістинг програмного коду для чисельних розрахунків параметрів впорядкування. . . . .</b>	<b>142</b>
	<b>ДОДАТОК Б. Акти впровадження результатів дисертаційної роботи. . . . .</b>	<b>146</b>
	<b>ДОДАТОК В. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації. . . . .</b>	<b>163</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

РК – рідинний кристал, рідиннокристалічн(ий/на/не)

РКМ – рідкокристаліч(на/ні/них) макромолеку(ла/ли/л)

ФНЧ – функціоналізова(на/ні/них) наночасти(н)н(ка/ки/ок)

АБ – азобензи(н/новий/нова)

МД – молекуляр(на/ної) динамі(ка/ки)

УФ – ультрафіолето(ве/вого) опромінення

ВИД – види(ме/мого) опромінення

ПВ – парамет(р/ри/ра) впорядкування

РФР – радіальн(а/ї) функці(я/ї) розподілу

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Металеві наночастинки, зокрема золота та срібла, володіють унікальними властивостями, не притаманними речовині на мікро- та макромасштабі, такими як: поверхневий плазмонний резонанс, гігантське (підсилене поверхнево) раманівське розсіювання, висока каталітична активність та інші унікальні властивості [1–3]. Проте, усі ці властивості знаходять практичне застосування лише за умови організації наночастинок у визначені морфології (шаруваті, гексагональні, кубічні та інші впорядковані структури, міцели, макромолекулярні суспензії та гелі). Зокрема, застосування наночастинок золота як барвників скла базується на явищі поверхневого плазмонного резонансу, при якому робоча довжина хвилі задається характерними відстанями між наночастинками, а останні визначаються симетрією 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 штабів 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, обидві вимоги задовольняються за умови використання нанопористих гелів наночастинок [4, 5]. 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 багатокomпонентністю 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.

**Мета і задачі дослідження.** *Метою роботи є математичне моделювання процесів самоорганізації наночастинок, декорованих рідкокристалічними та фоточувливими 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 лан-*

цюжками 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, 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 отриманих 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 азо-бензеновими групами вперше встановлена можливість пришвидшення динаміки формування монодоменної 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, що призводять до оптимальної структури наногелю із функціоналізованих наночастинок. Це дає можливість прогнозування оптималь-



ної 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.

**Особистий внесок здобувача.** Особистий внесок здобувача в роботах, виконаних у співавторстві, може бути визначений як: у роботах [6, 7] здобувачем була розроблена модель наночастинки, декорованої полімерними ланцюжками із бічним приєднанням РК груп. Виконано симуляції за допомогою МД та проаналізовано властивості впорядкованих морфологій. У роботі [8] запропоновано 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 [9] здобувач виконував комп'ютерне моделювання системи за допомогою методу МД та оптимізацію параметрів моделі, а також аналіз кластеризації наночастинок. У роботі [10] здобувачем запропонований алгоритм виключення вершин для оцінки ефективної пружної константи мережі, та проаналізовані її значення на широкому інтервалі концентрацій наночастинок. У роботі [11] здобувач розробив модель молекули полімерної щітки, та визначив оптимальні умови для адсорбції наночастинок на її поверхні. Крім цього, здобувач брав участь у формулюванні висновків та загальному аналізі отриманих результатів.

**Апробація матеріалів дисертації.** Ключові результати досліджень доповідались на таких наукових конференціях: МЕСО 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, 23-24 листопада 2015р., м.Фрайбург, Німеччина; 5-th Conference “Stati-

stical Physics: Modern Trends and Applications”, July 3–6, 2019, Lviv, Ukraine.

**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.).

**Практичне значення отриманих результатів.** Результати математичного моделювання, виконаного в цій роботі, мають таке практичне значення: передбачення умов формування оптично-одновісної стовпцевої морфології для застосувань в наноелектроніці 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.

**Структура та обсяг дисертації** Дисертаційна робота складається вступу, чотирьох розділів основної частини, загальних висновків, списку використаних джерел із 152 найменувань, 3 додатків, містить 45 рисунків. Повний обсяг дисертації 165 сторінок.

У **першому розділі** описані і проаналізовані основи математичного моделювання самоорганізації функціоналізованих наночастинок.

У **другому розділі** вивчені процеси самоорганізації та структуру впорядкованих морфологій наночастинок залежно від способу приєднання РК груп.

У **третьому розділі** досліджено самоорганізацію наночастинок, декорованих фоточутливими азобензеновими групами у впорядковану морфологію під

впливом опромінення.

У **четвертому розділі** вивчено агрегацію та гелеутворення наночастинок у порах із модифікованими стінками для різних способів просторового розподілу лігандів, а також, вивчено адсорбцію наночастинок *HDG* типу просторового розподілу лігандів на полімерній щітці.

# РОЗДІЛ 1

## ОСНОВИ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК ТА ЇХ САМООРГАНІЗАЦІЇ

### 1.1. Синтез, фізико-хімічні характеристики та застосування ФНЧ

Наночастинками вважаються дискретні об'єкти, часто металічної природи, із розміром порядку нанометрів. В силу високої частки поверхневих атомів їх властивості можуть суттєво відрізняючись від властивостей об'ємних матеріалів. Сучасні дослідження концентруються на синтезі, функціоналізації та застосуванні наночастинок, що базуються на особливостях їх оптичних, магнітних, електронних, термо- та каталітичних властивостях [12–14]. Низка суттєвих властивостей наночастинок може бути використана ефективніше шляхом модифікації (функціоналізації) їх поверхні функціональними лігандами, що призводить до формування ФНЧ. Функціоналізація може бути виконана і для наночастинок таких металів як Au, Ag, Rh, Pd, Pt, Ir та Os [1, 15–17], так і нанорозмірних гіпер-розгалужених полімерів, ароматичних серцевин дископодібної форми, порфірину та його комплексів із Zn (II), як і фулеренів [18–24]. Також, існує низка досліджень функціоналізованого графену, оксиду графену [25, 26], та Янус-подібних ФНЧ [27, 28].

Одними із найбільш широко вживаних є ФНЧ на основі золота, які вирізняються стійкістю до впливу повітря і світла, хорошій розчинності у відповідних розчинниках, біологічною сумісністю та можливістю здійснювати на їх основі низку хімічних реакцій. Існує два основні принципи синтезу: т.зв. “зверху-вниз” та “знизу-вверх” [29]. Перший полягає у механічному подрібненні фрагментів металу

і подальшій стабілізації отриманих металічних наночастинок шляхом покриття їх лігандами. Однак використання таких методів ускладнюється апаратними обмеженнями та складністю отримати частинки однакових розмірів [29]. Другий метод отримання наночастинок базується на реакції відновлення солей металу, електрохімії, або контрольованій декомпозиції метастабільних металоорганічних сполук. З метою контролювання росту наночастинок та запобіганню їх агломерації, використовують різноманітні стабілізатори, наприклад: донорні ліганди, полімери та поверхнево-активні речовини [12, 29].

Найпростішим і найпоширенішим способом синтезу наночастинок золота є водне відновлення солей золота цитратом натрію із зворотнім потоком [30], також використовують борогідрид та інші відновлювальні агенти. Отримані таким чином частинки, вважаються монодисперсними сферами, якщо їх розмір не перевищує 30 нм. Розмір частинки можна контролювати за допомогою концентрації початкового реагента, вони мають негативний поверхневий заряд внаслідок слабо зв'язаного покриття цитратом. Також існує багато інших способів синтезу наночастинок золота, до прикладу: мікроемульсія, метод зворотніх міцел, ультразвукова хімія, фотохімія і радіоліз. Схожість синтезу металевих колоїдів дозволяє створювати кометалеві частинки із властивостями, відмінними від їх гомометалевих аналогів. Металеві наночастинки можуть бути синтезовані у формі порожнистої сфери або вкриті різноманітними неорганічними оболонками [31], такими як: провідні оболонки, неметалічний графіт, напівпровідникові *CdS* оболонки. Частинки типу “ядро і оболонка” та порожнисті сфери інтенсивно вивчаються, оскільки їхні властивості можуть суттєво відрізнятися від властивостей їх складових. У випадку ФНЧ поверхня наночастинки функціоналізується відповідними лігандами. Цього можна досягти шляхом синтезу наночастинки за присутності поверхневого функціонального агента. Вкриваючи поверхню наночастинки, він сприяє її стабілізації і полегшує контроль за її розміром. Найважливішою методикою тут є двохфазове перенесення, запропоноване Брустом-Шіфрїном у 1994 році [32].

Одним із найважливіших технологічних застосувань ФНЧ є гетерогенний каталіз, зокрема ФНЧ, що базуються на наночастинках золота [5, 17, 33]. Золото

завжди вважалось хімічно-інертним допоки було відкрито ефективну каталітичну активність його частинок розміром меншим за 5 нм [34]. В окремих випадках за присутності золотих ФНЧ зафіксовано суттєве пониження температури реакції порівняно із існуючими до того процесами [33]. Гетерогенний каталіз ґрунтується на адсорбції реагентів на каталітично активній поверхні ФНЧ золота, формуванні між ними хімічного зв'язку та подальшій хемідесорбції продукту. Тому, його ефективність залежить від низки факторів, таких як: доступна поверхня ФНЧ, дифузійність реагентів і кінцевого продукту реакції та ін. [5, 17, 33].

Зважаючи на це, зрозуміло, що хід каталітичної реакції можна суттєво прискорити при використанні нанопористих металів-каталізаторів, що характеризуються відповідно підбраною пористістю та високою структурною стабільністю [35, 36]. Альтернативний клас матеріалів – це гелі із ФНЧ, які мають подібні властивості, але дешевші у масовому виробництві [37–44]. Одним із способів формування таких гелів – це утворення перехресних зв'язків між лігуючими ланцюжками ФНЧ [45–49]. Сучасні технології синтезу ФНЧ дозволяють прецизійне декорування поверхні металевої чи органічної наночастинки, наприклад: дископодібне [19], полярно-екваторіальне [50] та інші типи [44, 51] функціоналізації. Тому, вивчення процесу самоорганізації ФНЧ у гелеподібний стан, його пористість та механічні властивості мають великий практичний інтерес з точки зору підвищення ефективності каталітичних реакцій.

Низка застосувань ФНЧ пов'язана із використанням явища поверхневого плазмонного резонансу [16]. Це явище базується на взаємодії поверхневих електронів ФНЧ із світлом. Історично першим артефактом пов'язаним із цим явищем була т.зв. чаша Лікурга (перші століття н.е.), стінки якої мають зеленкуватий відтінок у відбитому світлі, але при розміщенні в неї джерела світла чаша набуває червоно-малинового кольору. Використання колоїдного золота та срібла при виготовленні вітражного скла з метою його фарбування відоме ще із середніх віків. При цьому, забарвлення скла, спричинене явищем плазмонного резонансу, визначається середньою відстанню між колоїдними частинками і може задаватись вибором відповідних функціональних ліганд. На відміну від пігментних барвни-

ків, колір скла не “вицвітає” з часом.

Явище плазмонного резонансу знайшло застосування і в медицині, як для діагностики, так і у терапевтичних цілях [52, 53]. Інші медичні застосування ФНЧ, особливо нанозолота [3], базуються на здатності таких ФНЧ поглинати світло з певною довжиною хвилі і перетворювати його на локалізоване тепло. Якщо ФНЧ поєднати із специфічними до клітинних структур антитілами, то під дією джерела світла (лазер) ракові клітини будуть руйнуватися. Встановлено, що найдоцільніше використовувати інфрачервоне випромінювання із довжиною хвилі 800 нм. Це дозволить знищувати ракові і зберегти здорові клітини в організмі. Фототермальну терапію застосовують і для лікування інфекційних захворювань, спричинених мультирезистентними штамами мікрорганізмів. Так, кон’юговані зі специфічними антитілами золоті нанострижні (одновимірні наночастинки прямокутної форми із заокругленими кінцями та співвідношенням ширина/діаметр менш ніж 10) використовували у дослідженні бактерицидного впливу щодо синьогнійної палички.

Ще одне технологічне застосування впорядкованих ФНЧ – у РК пристроях. Так, було продемонстровано безпрецедентний режим подвійного вирівнювання і електрооптичний відгук у планарних нематичних РК комірках, покритих ФНЧ [54]. РК матеріал, допований ФНЧ, можна впорядкувати або переорієнтувати або як нематичний РК з позитивною діелектричною анізотропією у планарній комірці, або як нематичний РК із негативною діелектричною анізотропією у гомеотропній комірці із значенням порогової напруги, яка значно нижча ніж у випадку чистих нематичних РК комірок [21].

## 1.2. Самоорганізація ФНЧ

Одним із завдань експериментальних та теоретичних досліджень ФНЧ є вивчення можливості їх самоорганізації у одно-, дво- і тривимірні структури, властивості яких суттєво відрізняються від властивостей окремих ФНЧ. Для цього розроблено різні стратегії: випаровування розчинника, електростатичне притягання, формування водневих зв’язків, ДНК-керована організація, утворення пере-

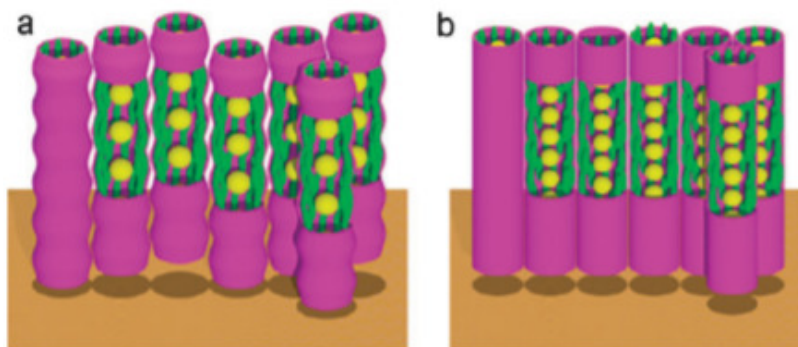


Рис. 1.1. Схематичні зображення золотих струноподібних структур, (а) ромбоєдрична морфологія, (б) гексагональна стовпцева морфологія. Жовтим кольором: наночастинки золота, зеленим: мезогени.

хресних зв'язків, індукованих органічними молекулами [55].

Одним із розповсюджених способів самоорганізації ФНЧ є використання РК ліганд, які можуть виступати медіаторами формування відповідних впорядкованих РК морфологій (нематична, смектична, холестерична та ін.). Зокрема, Унгар разом з колегами отримав цікаві результати з формування  $2D$  та  $3D$  орієнтаційно-впорядкованих нематичних морфологій [56, 57]. Внаслідок опромінення тонкої плівки з ФНЧ X-променями під малим кутом, було встановлено, що ФНЧ золота самоорганізуються спочатку у струноподібні, а пізніше у високовпорядковані ромбоєдричні та двостовпцеві (гексагональні та прямокутні) структури, рис. 1.1. Значення цих результатів є важливим для створення супрамолекулярних організованих наноструктур, використовуючи підхід “зверху-вниз”, який згадувався вище. Більше того, вони демонструють, що сильновпорядковані ґратки із металічних наночастинок можна утворити, декорувавши їх мезогенами, які приєднані бічним чином, що у свою чергу відкриває нові перспективи для створення метаматеріалів з певними оптичними властивостями.

Мель та ін. [56, 58, 59] розробили і синтезували наночастинки золота, щільно покриті каламітними (стержнеподібними) мезогенами, приєднаними поперечно до лігуючих ланцюжків. Пошук стабільної нематичної морфології у системі таких ФНЧ призвів до наступного результату. При щільному декоруванні поверхні ФНЧ виключно РК лігандами РК морфології знайдено не було, натомість вони



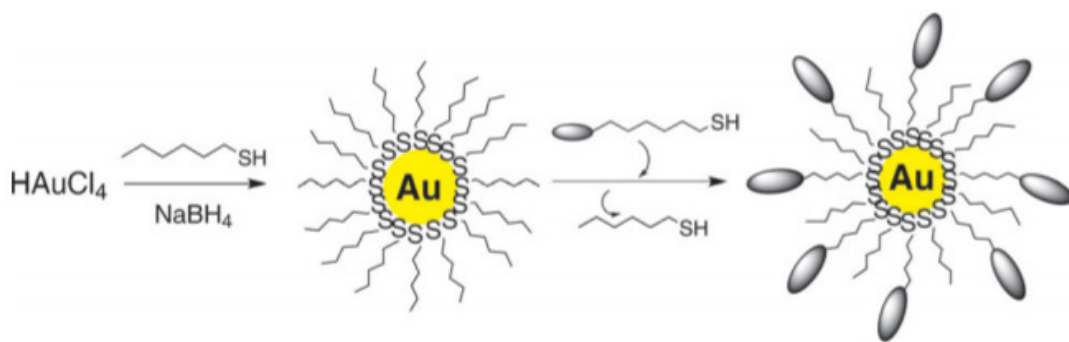


Рис. 1.2. Синтез наночастинок золота, декорованих алкантиолом та реакція обміну ліганд для отримання змішано-декорованих ФНЧ.

організуються лише у склоподібний стан. Це пояснюється високою поверхневою густиною функціоналізації, яка призвела до втрати орієнтаційної рухливості мезогенів. Проте, авторам вдалося отримати хімічно-стабільні нематичні наночастинок золота в результаті змішаного декорування як мезогенами так і не-РК вуглеводневими ланцюжками в результаті двокрокового синтезу, рис. 1.2. Властивості цієї мезофази було підтверджено методами диференціальної скануючої калориметрії та поляризаційної оптичної мікроскопії.

Був здійснений синтез змішано-декорованих ФНЧ, що самоорганізуються у термотропну кубічну морфологію (в об'ємному стані) або у  $2D$  гексагональну ґратку на поверхнях, що свідчить про можливість контролю просторового порядку в системі [60–62]. В об'ємному стані така система демонструє нестандартну феромагнітну поведінку. Нещодавно було встановлено, що ФНЧ, змішано-декоровані алкантиолом та мезогенними тіолами із розгалуженими кінцевими групами, демонструють РК поведінку. Було отримано як смектичну, так і стовпцеву морфології, в залежності від довжини ланцюжків функціональних груп. Однак, ФНЧ, функціоналізовані вигнутими РК групами, що приєднані бічним чином до металевого кластера, не виявили жодного мезоморфізму. Герман разом з колегами також синтезували ФНЧ, декоровані кінцевими вигнутими РК групами, функціоналізовані тіолом, та вивчили їх фазову поведінку і самоорганізацію (див. [60] та бібліографію в цьому огляді). Ці матеріали не демонструють об'ємних РК морфологій, але спостерігалась самоорганізація наночастинок у ланцюжки при випаровуванні



Рис. 1.3. Типові морфології для ФНЧ на основі наночастинок золота в залежності від зовнішніх умов.

розчинника.

Особливий інтерес для практичних застосувань викликають стовпцеві РК морфології, які володіють унікальними електронними та опто-електронними властивостями [63]. Завдяки квазі-одновимірній міграції енергії та заряду у таких морфологіях, вони використовуються в якості одновимірних провідників, фотопровідників, світлодіодів, сонячних батарей, тонкоплівкових транзисторів, датчиків газу, тощо [64]. На відміну від каламітних нематичних РК, де ФНЧ можна розчинити і стабілізувати, ФНЧ у дискотичних морфологіях формують дисперсії, які призводять до розшарування. Цей ефект має важливе практичне значення, оскільки підвищує провідність стовпцевої морфології. Жао та ін. дослідили самоорганізацію ФНЧ, декорованих тріфеніленом [65] із різною довжиною ліганд. Вивчена також самоорганізація ФНЧ у 1D смуги та у гексагональні і неупорядковані структури залежно від розміру ФНЧ, довжини ліганд, міжчастинкових  $\pi - \pi$  взаємодій та гідрофільності розчинника, рис. 1.3.

Наявність великої кількості експериментальних робіт, присвячених самоорганізації ФНЧ, дозволяють виділити низку найсуттєвіших факторів, які впливають на протікання цього процесу та на симетрію впорядкованих морфологій. Одним з найважливіших із них є густина ліганд на зовнішній поверхні ФНЧ. Зокрема, при малій густині ФНЧ набувають паличкоподібної форми і самоорганізуються у шарувату смектичну морфологію, при зрості цієї густини ФНЧ ста-

ють дископодібними і формують стовпцеву морфологію, при подальшому зрості густини ФНЧ набувають щільно впакованої сферичної форми і формують низку кубічних морфологій із різною симетрією, подібно до РК-функціоналізованих дендримерів [60, 66, 67]. Цей же ефект спостерігається у комп'ютерних симуляціях [68, 69]. Зауважимо, що густина ліганд на зовнішній поверхні ФНЧ залежить від двох характеристик ФНЧ: густини декорування поверхні наночастинки лігандами та довжини самих ліганд. Іншим суттєвим фактором є тип функціональних груп (РК-групи, хромофори тощо), тип взаємодій між ними та спосіб їх хімічного приєднання до лігуючого ланцюжка. Зокрема, як зазначалось вище, поздовжнє і поперечне приєднання призводить до появи іншої послідовності морфологій при зміні густини чи температури. Крім того, осі симетрії, які характеризують механічні та оптичні властивості подібних морфологій, але в системі ФНЧ із різним типом приєднання функціональних груп, будуть суттєво іншими. Насамкінець, самоорганізація ФНЧ суттєво залежить від зовнішніх чинників, таких як наявність розчинника і його сумісність із складовими елементами ФНЧ, температура та тиск при якій перебуває система, наявність зовнішнього (потенційно керуючого) поля.

### 1.3. Фотоіндукована самоорганізація ФНЧ

Крім традиційних способів керування самоорганізацією ФНЧ таких як: варіація густини, температури, хімічних властивостей середовища тощо, недавно з'явилися і нові, наприклад, опромінення [66, 70–73]. Для цього у ліганди ФНЧ додають хромофорні функціональні групи (наприклад, азобензен, ціннамоіл, діарілетен тіофенол тощо). Така функціоналізація досягається за допомогою двох-стадійного процесу, де перша стадія включає звичайну функціоналізацію поверхневим стабілізатором (наприклад, тіолом чи цитритом), а на другій стадії здійснюється обмін частини цих ліганд на ті, що містять хромофори. Прикладами застосування таких систем є: фотоконтрольована міцелізація [74, 75], пристрої із оптичним перемиканням [76, 77], мережі ФНЧ з можливістю оптичного керування

провідністю [78] тощо. Ці ефекти є подібними до фотоіндукованих структурних змін, які спостерігаються в полімерах, що містять азобензен, та активно досліджувались впродовж останніх двох десятиліть [79–82].

Використання хромофор може призводити до цікавих ефектів оборотної самоорганізації ФНЧ при їх почерговому опроміненні світлом із відповідною довжиною хвилі та інтенсивністю [83]. Суттєвим моментом таких ефектів є те, що при функціоналізації хромофорами між електронними системами металевої наночастинки та хромофор можлива кореляція, яка може послаблювати, а то і цілком блокуватиме фотоізомеризацію хромофор. В роботі [84] було досліджено ФНЧ із середнім розміром близько  $5.2 \pm 1.3$  нм і вивчено реакцію фотомеризації ФНЧ на основі золота, поміщених у толуен, шляхом вимірювання їх спектру поглинання у ВІД і УФ діапазонах. Кінетика реакції повторювала результати отримані для азобензенів, що вільно дисперговані у толуені. Тому, авторами зроблено висновок про відсутність стеричного відштовхування між азобензенами у розглянутому випадку. В роботі Каваї та ін. [46] було вирощено самоорганізовані моношари алканотіолів із азобензенами як на плоских підкладках із металічного золота, так і на золотих наночастинках. В обох випадках було спостережено оборотню фотоізомеризацію при опроміненні ВІД та УФ світлом, яка, проте, була активнішою для випадку наночастинок золота. Подібно до цього, Шин і Шин [83] на основі електронної мікроскопії дослідили, що для випадку розміру наночастинок золота близько 2 – 3 нм та за присутності в середньому 45 азобензен-алканотіолових ліганд, азобензенові хромофори фотоізомеризуються при опроміненні їх світлом із довжиною хвилі 350 нм, що майже ідентично до випадку вільних азобензенів. Таким чином, можна зробити висновок, що ФНЧ із невеликим розміром металевої наночастинки 2 – 5 нм є хорошими кандидатами для дослідження фотоконтрольованої оборотної самоорганізації.

Наведемо низку експериментальних досліджень таких ефектів. Зокрема, явище фотоконтрольованої агрегації ФНЧ із азобензен-дісульфідними лігандами було досліджено Манна та ін. [84]. Також, Каваї та ін. [46] продемонстрували поведінку типу дисперсія-коагуляція для наночастинок золота, лігованих азобен-

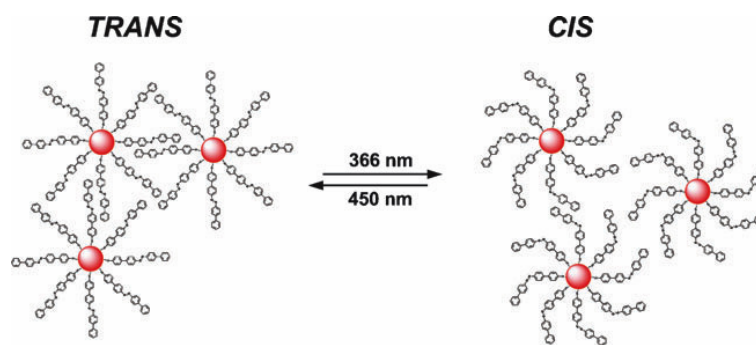


Рис. 1.4. Схематичне зображення різної поведінки наночастинок золота лігованих азобензенами, поміщених в толуен, залежно від стану лігуючих азобензенових груп. Ліворуч – азобензени у *trans*-стані, що призводить до агрегації ФНЧ, праворуч – азобензени у *cis*-стані, внаслідок чого формується колоїдна дисперсія [86].

зеновими алканотіолами у суміші хлороформу і етанолу. Зокрема, було знайдено, що у ко-розчиннику із часткою 1 : 3 хлороформу і етанолу відповідно, такі ФНЧ при опроміненні УФ світлом перебувають у дисперсному стані, а при опроміненні ВІД світлом – коагулюють. Автори пояснюють цей ефект зміною полярності азобензену (полярні *cis*-ізомери при УФ опроміненні і неполярні *trans* – при ВІД опроміненні), що раніше було встановлено у роботі [85].

Раїмондо та ін. [86] розглянули оборотню фотоконтрольовану модуляцію розчинності ФНЧ розміром від 3 до 30 нм ліговані тіолами із азобіфенільними групами у якості хромофор. Було спостережено виразну кореляцію між розчинністю ФНЧ та типом ізомеру, у якому переважно перебували хромофори. При черговому опроміненні УФ та ВІД світлом ФНЧ формували колоїдну дисперсію в толуені, коли хромофори були переважно у полярному *cis*-стані (УФ опромінення) та агрегували при опроміненні ВІД світлом (хромофори – у неполярному *trans*-стані), рис. 1.4. В агрегованому стані було спостережено сильну взаємодію між *trans*-групами суміжних ФНЧ, що фактично забезпечувала агрегацію ФНЧ. [86].

Лисякова та ін. [49] втілили нові плазмонні наноархітектури, які ґрунтуються на комплексах між наночастинками золота і азобензен-модифікованими катіонними сурфактантами. Формування таких комплексів стало можливим че-

рез використання сильно негативно заряджених золотих наночастинок діаметром близько 10 нм, що були синтезовані шляхом лазерної абляції у іонізованій воді. Завдяки електростатичній взаємодії сурфактанти-катіони притягались до наночастинок золота, формуючи позитивно заряджену оболонку, що могло призвести не лише до нейтралізації заряду наночастинок, але і до позитивного сумарного заряду ФНЧ. В результаті цього, як при низькій так і при високій концентрації сурфактанту заряджені (негативно чи позитивно) ФНЧ відштовхуються, формуючи стан дисперсії. Пік кривої поглинання – на довжині хвилі близько 525 нм. Але, при проміжних значеннях концентрації сурфактанту ФНЧ стають нейтральними і агрегують у кластери розміром близько 100 нм, демонструючи також додатковий пік у кривій поглинання на довжині хвилі  $\lambda > 600$  нм та зміну кольору розчину від червоного до блакитного. При цих умовах агрегація та деагрегація ФНЧ може керуватись способом опромінення розчину УФ чи ВИД світлом.

#### 1.4. Мезоскопічне моделювання ФНЧ

Моделювання ФНЧ утруднене тим, що як їх реакція на зовнішні чинники, так і само- та реорганізація у характерні впорядковані структури відбуваються на масштабах порядку від сотень нанометрів до мікрометрів та на часах від сотень наносекунд до декількох днів (як, наприклад, у випадку аморфних азобензенових полімерів). В окремих випадках можливе моделювання таких систем на атомарному рівні, але у більшості з них (наприклад, супрамолекулярної агрегації та міцелуутворення) вимагається розробка т. зв. мезоскопічних моделей із ефективними потенціалами взаємодії. Така метода дає можливість досягнути необхідних просторово-часових масштабів. Мезоскопічні потенціали взаємодії отримуються із атомарних потенціалів шляхом їх огрублення, використовуючи низку розроблених метод. Крім економії комп'ютерних ресурсів, такі моделі дають можливість сфокусувати увагу на взаємодіях, суттєвих для конкретного явища чи ефекту (що важливо для аналізу основних механізмів явища), і відносно легко просканувати фазовий простір параметрів на предмет пошуку.

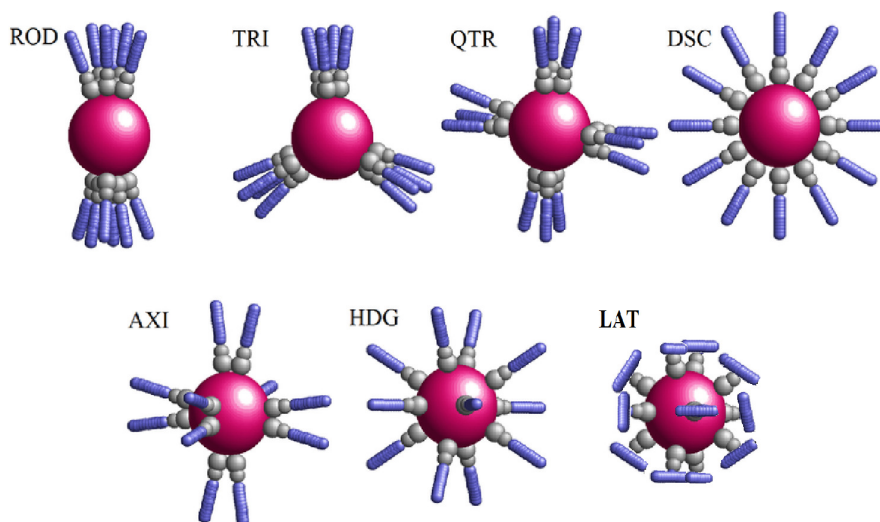


Рис. 1.5. Ілюстрація низки побудованих моделей рідкокристалічних макромолекул (РКМ).

Моделі РКМ із різним просторовим розподілом ліганд зображені на рис. 1.5. Їх дендритна чи металічна серцевина мають форму великої сфери, кожен ліганд містить ланцюжок із декількох частинок, а рідкокристалічна група представлена як сфероциліндр. Кожна частинка – це сукупність атомів, котрі взаємодіють між собою за допомогою ефективних потенціалів. Моделі відрізняються шаблоном взаємного розташування ліганд із використанням підходу [87, 88], який полягає у накладенні обмежень на рух ліганд по поверхні серцевини. Усі моделі містять однакову кількість ліганд  $N_1 = 12$ . Модель ROD має  $1D$  симетрію розташування двох груп ліганд, розміщених на полюсах серцевини. Перший (пришпилений) вузол кожного ліганду утримується зв'язком на відповідній відстані від центру серцевини. З метою утримання ліганд однієї групи поруч, введено додаткові зв'язки між їх пришпиленими частинками. З метою забезпечення полярного розташування груп використовуються кути  $[1]-[O]-[2]$ , де  $[1]$  – одна із пришпилених частинок першої групи,  $[O]$  – центр серцевини, а  $[2]$  – одна із пришпилених частинок другої групи. Значення кута  $\theta'_0 = \pi$ . В результаті цього, групи ліганд можуть ковзати по поверхні серцевини, але як суцільний полярний каркас. Завдяки сферичній симетрії серцевини і, відповідно, потенціалу її взаємодії із іншими компонентами макромолекули, таке ковзання не змінює енергію системи. Моделі TRI, QTR і

ЕQU мають  $2D$  симетрію розташування груп ліганд, де їх взаємне розташування забезпечується відповідним вибором кутів між лігандами із різних груп. АХІ та HDG моделі характеризуються  $3D$  симетрією розташування ліганд. Перша містить шість груп із 2-ох ліганд, розташованих вздовж кожної з трьох осей. HDG модель містить дванадцять окремих ліганд, рівномірно розташованих на поверхні серцевини у вершинах регулярного ікосаедра, та має їжакоподібний вигляд. Також, побудовано модель ФНЧ із бічним приєднанням мезогенів LAT, для якої розглянуто лише випадок рівномірного розподілу ліганд по поверхні серцевини.

В основі комп'ютерної симуляції лежать потенціали міжчастинкової взаємодії, які описують із необхідним рівнем деталізації її мікроскопічну енергетику. Ми використовуємо класичні потенціали, що не містять безпосереднього врахування квантово-механічних ефектів. Сума усіх потенціалів формує загальну потенціальну енергію системи. Ми використовуємо т.зв. мезоскопічні потенціали, які описують взаємодії між групами атомів. Потенціальна енергія зв'язуючих взаємодій для однієї молекули (із тих, які зображені на рис. 1.5) має такий вигляд:

$$V_b = \sum_{i=1}^{N_b} k_b(l_i - l_0)^2 + \sum_{i=1}^{N_a} k_a(\theta_i - \theta_0)^2 + \sum_{i=1}^{N'_a} k'_a(\theta_i - \theta'_0)^2 + \sum_{i=1}^{N_z} k_z(\zeta_i - \zeta_0)^2, \quad (1.1)$$

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 рідкокристалічна група приєднана належним чином до гнучкої частини ліганду [89]. Константи силових полів  $k_b = 50 \cdot 10^{-20}$  Дж/ $(0.1 \text{ нм})^2$ ;  $l_0 = 1.49$  нм,  $0.36$  нм,  $0.859$  нм,  $k_a = 20 \cdot 10^{-20}$  Дж/ $\text{rad}^2$  і  $k'_a = 50 \cdot 10^{-20}$  Дж/ $\text{rad}^2$  отримано із процедури огрублення атомістичних потенціалів [90]. Значення кутів:  $\theta_0 = \pi$  всередині ліганд, а міжгрупові кути  $\theta'_0$  різняться для кожної конкретної моделі із рис. 1.5.

Усі різновиди незв'язуючих потенціалів отримуються із двох аналітичних форм: м'якої відштовхувальної (SRP) та притягальної (SAP). Згідно з [91], вони є функціями відстані між серединами взаємодіючих частинок (середина – це лінія



між центрами сферичних шапок сфероциліндра або центр сферичної частинки). Нехай  $\mathbf{r}_{ij}$  – вектор в напрямку найменшої відстані між серединами  $i$ -тої та  $j$ -тої частинок, а  $\hat{\mathbf{e}}_i$  та  $\hat{\mathbf{e}}_j$  – їхні орієнтації (опущені для випадку сферичних частинок), тоді, множина  $\mathbf{q}_{ij} = \{\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j, \mathbf{r}_{ij}\}$  характеризує взаємне просторове розташування  $i$ -тої та  $j$ -тої частинок, а найкоротша відстань між їх серединами позначена як  $d(\mathbf{q}_{ij})$ . SRP описує відштовхування хімічно різних груп (наприклад, між алкиловим ланцюжком і полярним розчинником, між металічною наночастинкою і розчинником тощо) і записується у такій безрозмірній формі:

$$V^{\text{SRP}} = \begin{cases} U, & d'(\mathbf{q}_{ij}) < \sigma'_{ij} - 1 \\ U [1 - [d'(\mathbf{q}_{ij}) - \sigma'_{ij} + 1]]^2, & \sigma'_{ij} - 1 \leq d'(\mathbf{q}_{ij}) \leq \sigma'_{ij} \\ 0, & d'(\mathbf{q}_{ij}) > \sigma'_{ij} \end{cases}, \quad (1.2)$$

де  $U$  – енергетична шкала,  $d'(\mathbf{q}_{ij}) = d(\mathbf{q}_{ij})/\sigma_0$ ,  $\sigma'_{ij} = (1/2)(\sigma_i + \sigma_j)/\sigma_0$  – середнє значення характерних розмірів двох частинок, а  $\sigma_0$  – масштаб довжин. Діаметри сферичних частинок:  $\sigma = 2.137$  нм,  $0.623$  нм і  $0.459$  нм. РК групи представлені як сфероциліндри шириною  $D = 0.374$  нм і видовженням  $L/D = 3$ . Ці розміри отримано у [90], як і масштаб енергії  $U = 70 \cdot 10^{-20}$  Дж. Він же використовується і до всіх пар сферичних частинок, крім пар серцевина-серцевина, шкала довжини  $\sigma_0 = 0.459$  нм (найменші сферичні частинки у моделі). В загальному випадку, отримується зсунута форма потенціалу взаємодії для пар частинок, зображена на рис. 1.6 (а) і позначена там як  $V^{\text{SRP}}$ ,  $\sigma_i \neq \sigma_0$  або  $\sigma_j \neq \sigma_0$ . Зсув потенціалу відсутній у окремому випадку  $\sigma_i = \sigma_j = \sigma_0$ .

Притягальний SAP потенціал описує взаємодії між РК групами [68, 92], як і притягання між полярними частинками макромолекули (за наявності таких) і полярним розчинником.

$$V^{\text{SAP}} = \begin{cases} U, & d'(\mathbf{q}_{ij}) < \sigma'_{ij} - 1 \\ U \{ [1 - d'(\mathbf{q}_{ij}) - \sigma'_{ij} + 1]^2 - \epsilon'(\mathbf{q}_{ij}) \}, & d'(\mathbf{q}_{ij}) \in [\sigma'_{ij} - 1, \sigma'_{ij}] \\ U \{ [1 - d'(\mathbf{q}_{ij}) - \sigma'_{ij} + 1]^2 - \epsilon'(\mathbf{q}_{ij}) \\ - \frac{1}{4\epsilon'(\mathbf{q}_{ij})} [1 - d'(\mathbf{q}_{ij}) - \sigma'_{ij} + 1]^4 \}, & d'(\mathbf{q}_{ij}) \in [\sigma'_{ij}, d'_c] \\ 0, & d'(\mathbf{q}_{ij}) > d'_c \end{cases} \quad (1.3)$$

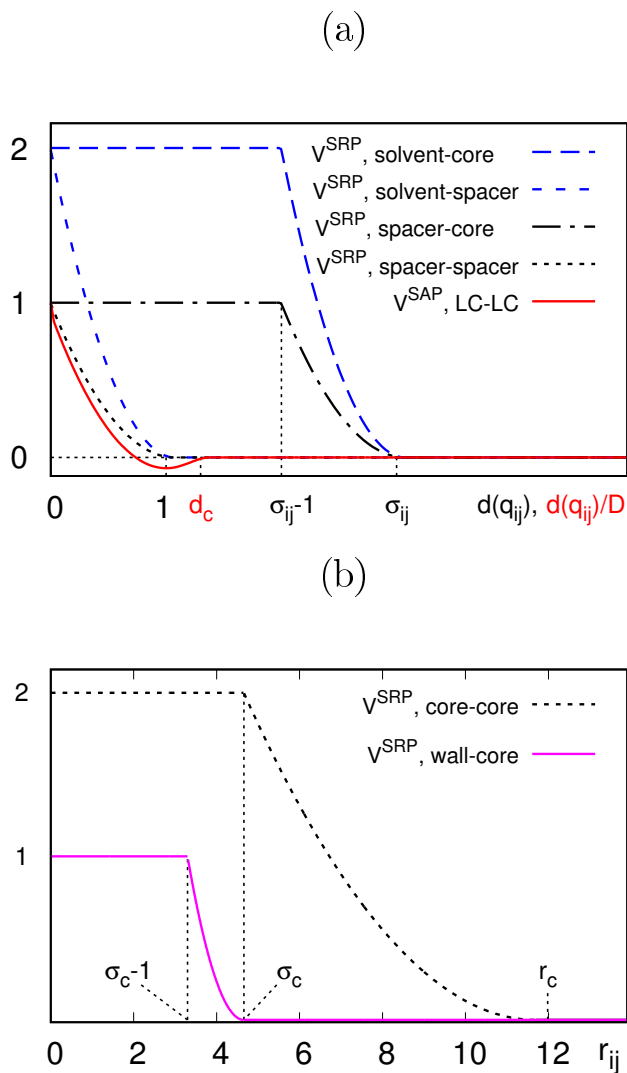


Рис. 1.6. (а) Ефективний потенціал SRP для частинок однакового та різного розмірів,  $d'$  – безрозмірна відстань між частинками. (б) Ефективна взаємодія між ФНЧ.

$$\epsilon'(\mathbf{q}_{ij}) = \left\{ 4 \left[ U'_a - 5\epsilon'_1 P_2(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j) - 5\epsilon'_2 \left( P_2(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i) + P_2(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j) \right) \right] \right\}^{-1}, \quad (1.4)$$

де безрозмірна (залежна від взаємного розташування частинок) глибина ями  $\epsilon'(\mathbf{q}_{ij})$  отримана із умови що потенціальна енергія і її перша похідна обертаються в нуль при  $d'_c$ . [92]. Тут  $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ ,  $U'_a$ ,  $\epsilon'_1$  і  $\epsilon'_2$  – безрозмірні параметри, які характеризують форму потенціалу взаємодії,  $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$  – другий поліном Лежандра. Форма потенціалу зображена для випадку взаємодії однакових частинок на рис. 1.6 (а), де він позначений  $V^{\text{SAP}}$ ,  $\sigma_i = \sigma_j = \sigma_0$ . Для випадку частинок різних розмірів він має зсув аналогічний до випадку SRP потенціалу.

Особливим є випадок, коли у якості макромолекулярної серцевини розглядаються поверхнево-стабілізовані наночастинки золота. Типова стабілізуюча оболонка містить подвійний електричний шар із негативним зовнішнім зарядом [49]. У цьому випадку стабілізовані наночастинки електростатично відштовхуються, їх агрегація подавлена і формується стан колоїдної дисперсії. Щоб уникнути врахування електростатичних взаємодій у явному вигляді, у моделі введено сильне відштовхування між серцевинами на інтервалі  $r_{\text{cut}} = 5.5$  нм із покладенням  $\sigma_0$  рівним 2.137 нм (діаметр серцевини) і максимальною відштовхувальною енергією  $U = 140 \cdot 10^{-20}$  Дж, позначеною як  $V^{\text{SRP}}$ , —, рис. 1.6 (b), де її показано у фізичних одиницях. Вибір параметрів здійснено з метою отримати відносно далекосяжну повільно спадаючу відштовхувальну взаємодію, але при цьому, щоб її радіус дії  $r_{\text{cut}}$  не перевищував половини розміру симуляційної комірки. З метою перевірки було виконано симуляцію розчину немодифікованих серцевин, яка дійсно призвела до формування стану колоїдної дисперсії.

При дослідженні агрегації модельних макромолекул в об'ємі застосовувались періодичні граничні умови у всіх трьох просторових напрямках. При дослідженні аналогічних явищ у порі, в одному з напрямків (вісь  $Z$ ) було сформовано стінки, кожна у виді моношару заморожених частинок, а по двох інших осях ( $X$  і  $Y$ ) застосовувались періодичні граничні умови. Тип заморожених частинок, які формували стінку, вибирався залежно від досліджуваного явища. Симуляції виконувались за допомогою класичної молекулярної динаміки у різних ансамблях. Через застосування огрублених моделей із м'якими відштовхувальними потенціалами отримано не лише виграти у зменшенні кількості ступенів вільності механічної системи, але і можливість суттєво збільшити часовий крок інтегрування рівнянь руху, який досягав 20 фс (порівняно із 1 – 2 фс для атомістичних моделей). Типові просторові масштаби модельованих систем: 10 – 20 нм.

## 1.5. Метод мезоскопічної молекулярної динаміки

Мезоскопічна молекулярна динаміка – це різновид молекулярної динаміки [93–95], у якій використовуються мезоскопічні частинки, введені у розділі 1.4. Суть підходу в тому, що в кожен момент часу розраховується сумарна сила та обертальний момент (для несферичних частинок), які діють на кожну частинку і базуючись на цьому визначаються відповідні прискорення. Це дозволяє рекурсивне інтегрування рівнянь руху Ньютона і отримання еволюції положень та швидкостей частинок на дискретній множині часів, відділених один від одного малим часовим інтервалом [93]. У випадку наявності циліндричної симетрії (наприклад, для сфероциліндричної частинки) опис обертального руху є еквівалентним до опису обертання діатомної молекули із двома обертальними ступенями вільності [96], можливе також використання кватерніонного формалізму [93].

Конкретизується й певний термодинамічний ансамбль [93], який відповідає специфіці конкретної системи. Фіксована кількість молекул поміщається в симуляційну комірку і на неї накладено умови, наприклад, постійності кількості частинок  $N$ , об'єму  $V$  (або тиску  $P$ ) і температури  $T$ . При дослідженні об'ємних властивостей застосовують періодичні граничні умови, при дослідженні поверхневих явищ – в напрямку однієї з просторових осей створюється атомарна або континуальна стінка, по решті просторових осей використовуються періодичні умови. Впорядковані морфології ФНЧ характеризуються анізотропією і їх самоорганізація може ускладнитись неспівмірністю метрики морфології із формою комірки [97]. Тому для таких систем ефективними є ансамблі із змінною формою комірки, наприклад, Паррінелло-Рамана [98], або у простішій формі  $NP_{xx}P_{yy}P_{zz}T$ , де забезпечується постійність лише діагональних компонент тиску.

Це забезпечується застосуванням методу розширеного ансамблю, при якому до механічної підсистеми додаються ступені вільності, пов'язані із термостатом і баростатом [99]. Існує декілька загальних алгоритмів, розвинутих для інтегрування рівнянь руху в методі розширеного ансамблю [99–103]. Ми використовуємо алгоритм описаний у [104, 105], який включає термостат із масою  $Q$  та змінною  $\eta$

із “швидкістю”  $\xi$  і забезпечує коливання температури навколо заданого значення  $T_{\text{fix}}$ . Баростати із масою  $Q_p$  утримують кожну із компонент тензора тиску навколо значення  $P_{\text{fix}}/3$ , де  $P_{\text{fix}}$  – задане значення середнього повного тиску. Тензор “швидкості” баростату  $\mathbb{X}_p$  означений як  $\mathbb{X}_p = \mathbb{L}^{-1}\dot{\mathbb{L}}$ , де  $U$  – потенціальна енергія,  $g = 3(N_a + N_m) - 3 + 2N_m$  – кількість ступенів вільності,  $k_B$  – стала Больцмана. Рівняння руху розширеного ансамблю мають такий вигляд:

$$\begin{aligned}
\dot{\vec{v}}_i &= \vec{f}_i^{(r)} - \xi \vec{v}_i - \mathbb{X}_p \vec{v}_i, \\
\dot{\vec{u}}_i &= \vec{g}_i^\perp - \xi \vec{u}_i - \lambda_i \vec{e}_i, \\
\dot{\vec{r}}_i &= \vec{v}_i + \mathbb{X}_p \vec{r}_i, \\
\dot{\vec{e}}_i &= \vec{u}_i, \\
\dot{\xi} &= \frac{1}{Q} [2\text{Sp}\{\mathbb{K}\} - gk_B T_{\text{fix}}], \\
\dot{\eta} &= \xi, \\
\dot{\mathbb{X}}_p &= \frac{3V}{Q_p} [\mathbb{P} - \frac{P_{\text{fix}}}{3}\mathbb{I}], \\
\dot{\mathbb{L}} &= \mathbb{L}\mathbb{X}_p,
\end{aligned} \tag{1.5}$$

де  $\vec{r}_i$  – координати центру мас  $i$ -ї частинки,  $\vec{v}_i = \dot{\vec{r}}_i - \mathbb{X}_p \vec{r}_i$  – швидкість  $i$ -тої частинки,  $\vec{u}_i$  – похідні за часом від орієнтацій  $\vec{e}_i$   $i$ -тої несферичної частинки,  $\mathbb{L}$  – діагональний тензор, який містить по діагоналі розміри комірки вздовж кожної з просторових осей.  $\mathbb{P} = \frac{1}{3V} [2\mathbb{K} + 3\mathbb{W}]$  – діагональний тензор тиску, який обчислюється із тензорів кінетичної енергії  $\mathbb{K}$  і віріалу  $\mathbb{W}$

$$K_{\alpha,\alpha} = \sum_{i=1}^{N_a+N_m} \frac{m_i (v_{i,\alpha})^2}{2}, \quad W_{\alpha,\alpha} = \sum_{i=1}^{N_a+N_m} \frac{r_{i,\alpha} F_{i,\alpha}}{3}. \tag{1.6}$$

за стандартною формулою [93]. Об’єм  $V = \det \mathbb{L}$ . Маса термостату і баростату покладено рівними:

$$Q \sim (N_{\text{tr}} + N_{\text{rot}}) k_B T \tau^2, \quad Q_p \sim N_{\text{tr}} k_B T \tau^2,$$

де  $N_{\text{tr}}$ ,  $N_{\text{rot}}$  – кількість, відповідно, поступальних та обертальних ступенів вільності, стала часу  $\tau$  вибрана з емпіричних міркувань 2 пс.

Ці рівняння руху розв'язуються чисельно, причому можна використати різні інтегратори (див. [93, 101, 102, 106]), які забезпечать рух системи від часу  $t$  до  $t + \Delta t$ . У цій роботі використано алгоритм у формі жаб'ячого кроку. Він є алгебраїчно переформульованою центрально-різницевою схемою Верле із зменшеними ефектами заокруглення [93]. Координати зберігаються на кожному часовому кроці ( $t, t + \Delta t$ , і т.д.), а швидкості – на середині цих інтервалів ( $t - \Delta t/2, t + \Delta t/2$ , і т.д.). Перед початком ітерацій задаються:

$$\mathbf{r}_i(t), \mathbf{e}_i(t), \xi(t), \mathbf{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}), \mathbf{u}_i(t - \frac{\Delta t}{2}), \eta(t - \frac{\Delta t}{2}),$$

$$\mathbb{X}_p(t - \Delta t), \mathbb{L}(t - \Delta t), \mathbb{X}_p(t), \mathbb{L}(t).$$

і виконується повторювальний цикл:

1. Обчислити поступальні, обертальні сили та віріал:  $\mathbf{f}_i(t), \mathbf{g}_i^\perp(t), \mathbb{W}(t)$

2. Півкроковий поступ для  $\mathbf{v}_i, \mathbf{u}_i, \eta$

$$\mathbf{v}_i(t) = \left[1 + (\xi(t) + \mathbb{X}_p(t))\frac{\Delta t}{2}\right]^{-1} \left(\mathbf{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \mathbf{f}_i(t)\frac{\Delta t}{2}\right) \quad (1.7)$$

$$\mathbf{u}_i(t) = \frac{\mathbf{u}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + (\mathbf{g}_i^\perp(t) - \lambda'_i \mathbf{e}_i(t))\frac{\Delta t}{2}}{1 + \xi(t)\frac{\Delta t}{2}} \quad (1.8)$$

$$\eta(t) = \eta(t - \frac{\Delta t}{2}) + \xi(t)\frac{\Delta t}{2}. \quad (1.9)$$

Пошук множника Лагранжа  $\lambda'_i$  із умови в'язі  $(\mathbf{u}_i(t) \cdot \mathbf{e}_i(t)) = 0$ , звідки:  
 $\lambda'_i = \frac{2}{\Delta t}(\mathbf{u}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) \cdot \mathbf{e}_i(t)).$

3. Обчислити тензори кінетичної енергії  $\mathbb{K}(t)$  та тиску  $\mathbb{P}(t)$

4. Другий півкроковий поступ для  $\mathbf{v}_i, \mathbf{u}_i$  та  $\eta$

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \left[1 - (\xi(t) + \mathbb{X}_p(t))\frac{\Delta t}{2}\right] \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{f}_i(t)\frac{\Delta t}{2} \quad (1.10)$$

$$\mathbf{u}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \left[1 - \xi(t)\frac{\Delta t}{2}\right] \mathbf{u}_i(t) + (\mathbf{g}_i^\perp(t) - \lambda_i \mathbf{e}_i(t))\frac{\Delta t}{2} \quad (1.11)$$

$$\eta(t + \frac{\Delta t}{2}) = \eta(t) + \xi(t)\frac{\Delta t}{2}. \quad (1.12)$$

Другий множник Лагранжа  $\lambda_i$  шукається із умови в'язі  $(\mathbf{e}_i(t + \Delta t))^2 = 1$ , вираз для  $\mathbf{e}_i(t + \Delta t)$  подано нижче (1.14), звідки знаходимо рівняння другого порядку для  $\lambda_i$

$$\lambda_i^2 - \frac{4}{(\Delta t)^2} \lambda_i + \frac{4}{(\Delta t)^2} \tilde{\mathbf{u}}_i^2(t + \frac{\Delta t}{2}) = 0, \quad (1.13)$$

тут  $\tilde{\mathbf{u}}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{u}_i(t + \frac{\Delta t}{2})|_{\lambda_i=0}$ . Воно може бути розв'язане, використовуючи ітераційну схему Ньютона-Рафсона стартуючи із значення  $\lambda_i^{(0)} = (\tilde{\mathbf{u}}_i(t + \frac{\Delta t}{2}))^2$ .

5. Обчислити тензор кінетичної енергії  $\mathbb{K}(t + \frac{\Delta t}{2})$

6. Цілокроковий поступ для  $\mathbf{e}_i$  і  $\xi$  та те саме для  $\mathbb{X}_p$  і  $\mathbb{L}$ , використовуючи центральньо-різницевий алгоритм Штормера-Верле:

$$\mathbf{e}_i(t + \Delta t) = \mathbf{e}_i(t) + \mathbf{u}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) \Delta t \quad (1.14)$$

$$\xi(t + \Delta t) = \xi(t) + \frac{1}{Q} [2\text{Sp}\{\mathbb{K}(t + \frac{\Delta t}{2})\} - gk_B T_{\text{fix}}] \Delta t \quad (1.15)$$

$$\mathbb{X}_p(t + \Delta t) = \mathbb{X}_p(t - \Delta t) + \frac{6V(t)}{Q_p} \left[ \mathbb{P}(t) - \frac{P_{\text{fix}}}{3} \mathbb{I} \right] \Delta t \quad (1.16)$$

$$\mathbb{L}(t + \Delta t) = \mathbb{L}(t - \Delta t) + 2\mathbb{L}(t) \mathbb{X}_p(t) \Delta t. \quad (1.17)$$

7. Цілокроковий поступ для  $\mathbf{r}_i$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbb{L}(t + \Delta t) \mathbb{L}^{-1}(t) \mathbf{r}_i(t) \\ &+ 2\mathbb{L}(t + \Delta t) [\mathbb{L}(t + \Delta t) + \mathbb{L}(t)]^{-1} \mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) \Delta t. \end{aligned} \quad (1.18)$$

## 1.6. Висновки

В цьому розділі наведено основні фізико-хімічні властивості ФНЧ, зокрема, їх синтез, агрегація у розчині та самоорганізація у впорядковані об'ємні структури, а також приклади практичних застосувань. Ця інформація дає можливість виділити ті характерні риси та елементи цих систем, які суттєві з точки зору математичного моделювання вказаних явищ.

З огляду на просторово-часовий масштаб цих явищ, оптимальним є мезоскопічний масштаб моделювання, реалізований у цій роботі. В такому підході виділяються суттєві елементи ФНЧ, зокрема – серцевина, гнучкі лігуючі ланцюжки та кінцеві функціональні групи. Кожен з цих елементів описується об'єктом простої геометричної форми (сфера, сфероциліндр тощо), який взаємодіє із іншими елементами за допомогою мезоскопічних параметризованих потенціалів. Особливості форми цих потенціалів визначаються хімічною природою тих атомарних груп, які до нього входять, і відображають такі їх риси як сольвофобність/сольвофільність, гнучкість (для ланцюжків ліганд), рідкокристалічність, здатність реагувати на зовнішні поля (магнітне поле, опромінення тощо). Ці потенціали адаптовані у роботі під конкретні випадки ФНЧ, розглянуті нами. Описано широкий спектр моделей ФНЧ, що відрізняються просторовим розподілом ліганд на поверхні серцевини, способом приєднання кінцевих груп у ліганді та формою потенціалів взаємодії, які є основою досліджень, що виконуються у подальших розділах.

Подано аналітичну частину методу молекулярної динаміки для випадку сферичних і несферичних частинок у  $NP_xP_yP_zT$  ансамблі, котрий дозволяє динамічну самоадаптацію форми і розміру симуляційної комірки відповідно до симетрії впорядкованої морфології, сформованої в процесі симуляції.



## РОЗДІЛ 2

# МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ САМООРГАНІЗАЦІЇ ФНЧ ІЗ БІЧНИМ ПРИЄДНАННЯМ МЕЗОГЕНІВ

### 2.1. ФНЧ з бічним приєднанням мезогенів та їх моделювання

Із експериментальних досліджень відомо, що найважливішими параметрами лігування ФНЧ, які визначають симетрію їх впорядкованої морфології є – густина лігування, довжина лігандів та спосіб хімічного приєднання кінцевих мезогенів [60, 67, 107]. В цьому розділі ми зупинимось на дослідженні ролі, яку відіграє спосіб приєднання кінцевих мезогенів. Найпоширенішими з них приєднання є кінцеве та бічне приєднання мезогенів до лігандів [67, 107]. Це схематично зображено на рис. 2.1 (а) і (б). Об'єктом дослідження цього розділу є порівняння впорядкованих морфологій, що формуються ФНЧ при різних способах приєднання мезогенів.

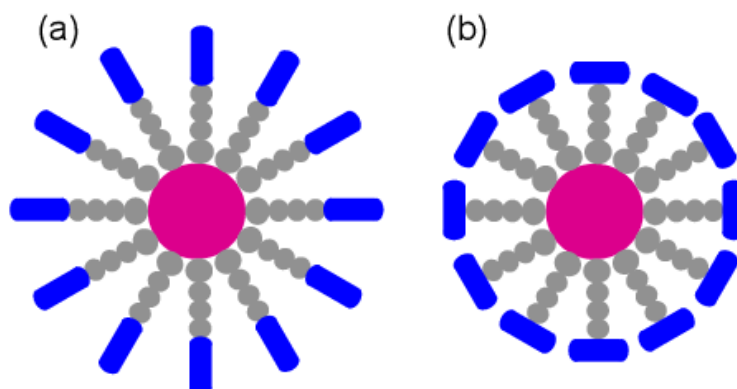


Рис. 2.1. Схематичне зображення ФНЧ із кінцевим (а) та бічним (б) приєднанням мезогенів.

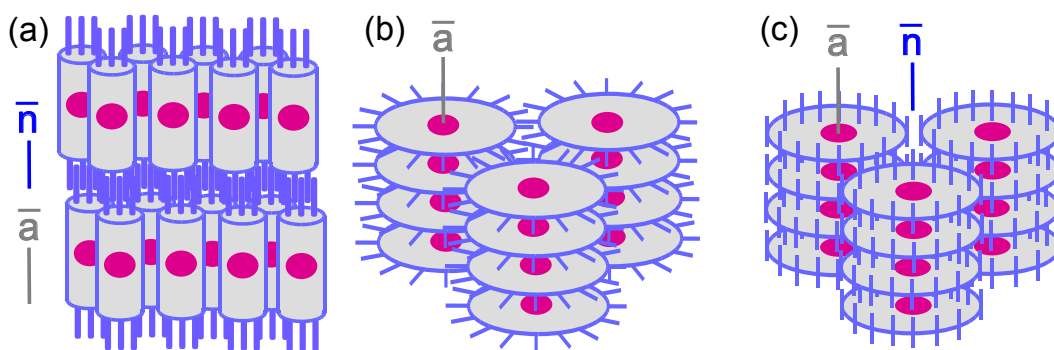


Рис. 2.2. (а) та (b): схематичне зображення ламеларної смектичної та стовпцевої гексагональної морфологій відповідно, котрі спостерігаються для ФНЧ, декорованих лігандами з кінцевим приєднанням мезогенів. (с): одновісна гексагональна стовпцева морфологія, яку очікується отримати у випадку з бічним приєднанням мезогенів.

Розглянемо спочатку випадок кінцевого приєднання мезогенів (рис. 2.1 (а)). Зокрема, при малій густині лігування такі ФНЧ набувають стержнеподібної конформації і самоорганізуються у ламеларну смектичну А морфологію (рис. 2.2 (а)). Із збільшенням густини лігування дископодібна конформація переважає над стержнеподібною, і ФНЧ самоорганізуються у стовпці, які впорядковані гексагонально (рис. 2.2 (b)). Обидві морфології характеризуються одновісною симетрією, позначеною віссю  $\bar{a}$ . Для морфології (а) вона задана вектором нормалі смектичних шарів, в той час як для випадку (b) вектор  $\bar{a}$  співпадає з орієнтацією стовпців ФНЧ. Незважаючи на одновісність обох морфологій, їх еластичні та оптичні властивості, як і особливості протікання плазмонного резонансу (для випадку наночастинок золота або срібла) у таких морфологіях, будуть різними. Дійсно, морфологія (а) характеризується одновісною орієнтацією мезогенів, яка задана віссю нематичного директора  $\bar{n}$ , тоді як для випадку морфології (b) глобального директора не існує. В цьому випадку орієнтації мезогенів рівномірно розподілені у радіальній площині перпендикулярній до осі симетрії  $\bar{a}$  (рис. 2.2 (b)). Тут, спостерігається аналогія з випадком РК еластомерів, де в ролі осі симетрії  $\bar{a}$  може виступати орієнтація основних ланцюгів полімерних молекул [108]. Добре відомо, що їхні оптико-механічні властивості сильно залежать від взаємного розташування осей  $\bar{a}$  та  $\bar{n}$  [108–110].

Постановка проблеми полягає в тому: чи формуватимуть ФНЧ із бічним приєднанням мезогенів (рис. 2.1 (b)) специфічні морфології, які би характеризувались різним взаємним розташуванням векторів  $\bar{a}$  та  $\bar{n}$ , що в результаті б призвело до їх потенційно нових оптичних і оптико-механічних властивостей? На підставі геометрії таких ФНЧ очікується формування гексагональної стовпцевої морфології, зображеної на рис. 2.2 (c). Вона мала б бути дуже схожою на її аналог (b) (зображений на тому ж рисунку) в розумінні механічних властивостей і впорядкування ядер, але, насамперед, характеризуваною одновісним орієнтаційним порядком відносно нематичної осі-директора  $\bar{n}$ . До того ж, чи існують інші впорядковані морфології? Ми намагатимемось відповісти на це запитання у наступному розділі за допомогою огрублених симуляцій молекулярної динаміки.

Ми використовуємо модель ФНЧ, загальні риси якої описані в розділі 1. Вона складається із сферичної серцевини, функціоналізованої  $N_{\text{ch}} = 32$  ланцюжками, кожен з яких містить кінцевий мезоген, приєднаний у бічний (траверсний) спосіб, рис. 2.1 (a). Реалізація такого приєднання здійснена шляхом вибору відповідної довжини зв'язку  $l_0 = 0.3$  нм між останньою частинкою ланцюжка і боком мезогена, та вибором  $\zeta_0 = \pi/2$  (1.1). Енергетична константа останнього встановлена рівною його аналогові – псевдо-валентному кутовому потенціалу для лігуючого ланцюжка [68]. Діаметр серцевини ( $\sigma_1 = 2.137$  нм) та довжина ланцюжка ( $\sim 12$  метиленових груп) є такими ж як для моделі ФНЧ, що використовувалась у попередніх дослідженнях [68, 69]. Кожен ланцюжок складається із 4-ох м'яких сферичних складових, кожна з яких репрезентує близько 3 гідрокарбонів. Діаметр першої частинки у кожному ланцюжку становить  $\sigma_2 = 0.623$  нм, а усіх решта:  $\sigma_3 = 0.459$  нм. Ці розміри отримано із оцінок площі поверхні навколо кожного із цих фрагментів, доступної для розчинника. [90].

## 2.2. Характеристики впорядкованих морфологій

Через присутність мезогенів у системі ФНЧ може виникати їх орієнтаційне впорядкування, тобто РК морфології [111]. Найпершими такими характеристиками є параметри глобального орієнтаційного впорядкування (ПВ) мезогенів відносно декартових осей:

$$S_x = \langle P_2(e_{x,i}) \rangle, \quad S_y = \langle P_2(e_{y,i}) \rangle, \quad S_z = \langle P_2(e_{z,i}) \rangle \quad (2.1)$$

де  $e_{\alpha,i}$  – компонента одиничного вектора орієнтації  $i$ -го мезогена відносно осі  $\alpha$ , а  $P_2(x) = (1/2)(3x^2 - 1)$  – другий поліном Лежандра. Вісь глобального орієнтаційного впорядкування, нематичний директор  $\hat{\mathbf{N}}$ , визначає нематичний ПВ.

$$S_N \equiv \langle P_2 \rangle = \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle, \quad (2.2)$$

де  $\theta_i$  – кут між орієнтацією  $i$ -го мезогена  $\mathbf{e}_i$  та  $\hat{\mathbf{N}}$ . Оскільки напрямок  $\hat{\mathbf{N}}$  постійно флюктує, то розглядають усереднений тензорний ПВ з компонентами,

$$S_{ij} = \frac{3}{2} \begin{pmatrix} \langle e_{i,x}^2 - 1/3 \rangle & \langle e_{i,x}e_{i,y} \rangle & \langle e_{i,x}e_{i,z} \rangle \\ \langle e_{i,y}e_{i,x} \rangle & \langle e_{i,y}^2 - 1/3 \rangle & \langle e_{i,y}e_{i,z} \rangle \\ \langle e_{i,z}e_{i,x} \rangle & \langle e_{i,z}e_{i,y} \rangle & \langle e_{i,z}^2 - 1/3 \rangle \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

який в подальшому діагоналізується [112–114]. В результаті цього здійснюється перехід до системи координат, пов'язаної із нематичним директором, в якій найбільше власне значення  $\lambda_{\max}$  тензора  $S_{ij}$  визначатиме значення скалярного параметра глобального впорядкування  $S_N = \lambda_{\max}$ , а відповідний йому власний вектор – власне сам директор  $\hat{\mathbf{N}}$ . Зауважимо також, що через таке означення ПВ  $S_N$  він завжди позитивний і в ізотропній морфології флюктує не навколо нуля, а навколо невеликого позитивного значення, яке для системи із  $N$  частинок має порядок  $N^{-\frac{1}{2}}$  [113, 115]. В роботі [113] було запропоновано використовувати менші власні значення, наприклад  $\lambda_2$ , тоді  $S_N = -2\lambda_2$ . Таке означення не призводить до описаного вище артефакту із позитивністю  $S_N$ , але воно не набуло поширення.

ФНЧ із бічним приєднанням мезогенів, які є предметом дослідження у даному розділі, демонструють самоорганізацію у низку гексагонально впорядкова-

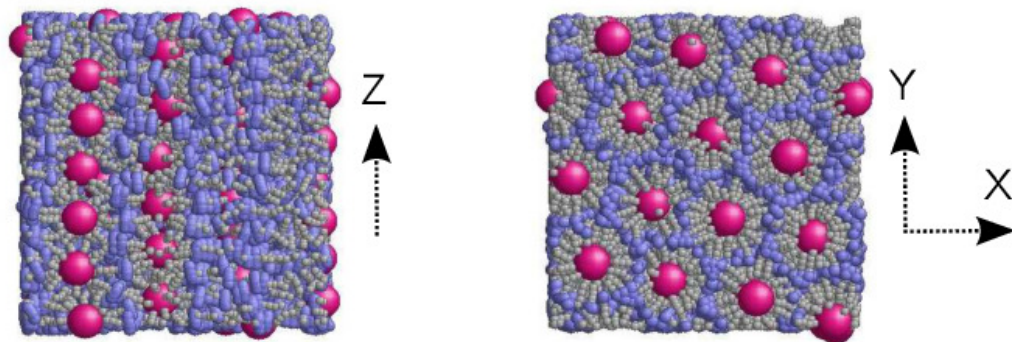


Рис. 2.3. Гексагонально впорядкована стовпцева морфологія, вид з різних ракурсів, осі координатної системи у кожному випадку позначені на рисунку.

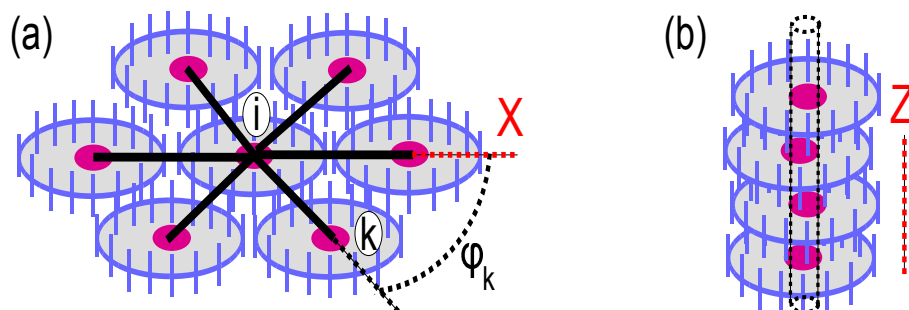


Рис. 2.4. (а) Плоский гексагональний кластер ФНЧ і визначення кутів  $\varphi_k$  в ньому. (б) Стовпець з ФНЧ, розміщених вздовж осі  $Z$ .

них стовпцевих морфологій, для яких для визначеності вважатимемо, що стовпці спрямовані вздовж осі  $Z$  а їх торці формують гексагональну структуру у площині  $XY$ , рис. 2.3. Для характеризування ступеня гексагональності у шарах доцільно ввести гексагональний ПВ  $S_H$ . З цією метою розглянемо  $i$ -ту ФНЧ і визначимо її перше координаційне коло в площині  $XY$ . Далі, обчислимо вектори зв'язків  $\mathbf{l}_{ik} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i = \{l_{ik}^x, l_{ik}^y, l_{ik}^z\}$  між центрами кожного її сусіда з індексом  $k$ . Спроектуємо довжини зв'язків між  $i$ -тою та  $k$ -тою ФНЧ на площину  $XY$ :  $l_{ik}^{xy} = \sqrt{(l_{ik}^x)^2 + (l_{ik}^y)^2}$ . Вважається, що сусід  $k$  належить першому координаційному колу  $i$ -тої ФНЧ, якщо виконуються умови:  $R_{\min} < l_{ik}^{xy} < R_{\max}$  and  $|l_{ik}^z| < z_{\max}$ . Для нашої моделі ми вибрали такі значення цих параметрів:  $R_{\min} = 4.7$  нм,  $R_{\max} = 5.3$  нм і  $z_{\max} = 0.2$  нм, але конкретний вибір залежить від геометрії моделі ФНЧ. Після першого координаційного кола, що містить  $N_k$  ФНЧ, вибирається

довільна вісь на площині  $XY$  (наприклад, вісь  $X$ ), і визначаються кути  $\varphi_k$  для кожної  $k$ -тої ФНЧ, що належить цьому колу (рис. 2.4 (а)). Отже, локальний гексагональний параметр  $S_{H,i}$  для  $i$ -тої ФНЧ і його глобальний аналог, можна описати рівнянням (2.4) як:

$$S_{H,i} = \left| \frac{1}{N_k} \sum_{k=1}^{N_k} e^{6j\varphi_i} \right|, \quad S_H = \langle S_{H,i} \rangle_{i,t},$$

$$S_{S,i}(p) = \max \left| \langle e^{j2\pi(\mathbf{R} \cdot \hat{\mathbf{N}})/p} \rangle \right|, \quad S_S = \langle S_{S,i} \rangle_{i,t}.$$
(2.4)

Тут,  $j = \sqrt{-1}$ . Це рівняння містить і означення ПВ  $S_S$ , який відповідає за “стовпцевість” морфології  $uCol_h$ , тобто кількість ФНЧ дисків у стовпці вздовж осі  $Z$ , рис. 2.3. Кількісно ступінь шаруватості визначається амплітудою хвилі щільності для координат  $\mathbf{R}$  серцевин ФНЧ вздовж вектора нормалі до шарів. Для спеціальних випадків, наприклад смектичної А морфології (SmA), вважається, що вектор нормалі колінеарний до нематичного директора  $\hat{\mathbf{N}}$ . Глобальний смектичний ПВ  $S_S = S(p_{\parallel})$  шаруватості структури ФНЧ обчислюється як максимальне значення амплітуди хвилі як функції  $p$ . Значення  $p = p_{\parallel}$ , при якому досягається максимум, задає просторову періодичність структури (відстань між шарами).

### 2.3. Результати моделювання впорядкованих морфологій для ФНЧ з бічним приєднанням мезогенів

Розглянуто систему із  $N = 100$  ФНЧ з бічним приєднанням ланцюжків за відсутності розчинника (макромолекулярний розплав). Початкова конфігурація є наступна: ФНЧ поміщено у випадкових положеннях всередині симуляційної комірки, а орієнтація приєднаних ланцюжків – радіальна. Типові розміри симуляційного боксу є порядку 15 – 20 нм з використанням періодичних граничних умов у самій симуляції. Спочатку виконується короткотривале моделювання на 10000 кроків методу молекулярної динаміки з часовим кроком  $\Delta t = 2$  фс аби запобігти міжчастинковим накладанням. Використовуючи послідовність дій, описану

у [68], спершу виконуються допоміжні симуляції із прикладанням орієнтуючого поля. Вони проводяться за фіксованої температури  $T = 520\text{K}$  при наявності зовнішнього орієнтаційного поля. Його представляють додатковим енергетичним членом,

$$U^{\text{rot}} = - \sum_{i=1}^N F \cdot \cos^2 \vartheta_i, \quad (2.5)$$

що включає в себе вплив поля на кожен мезоген. Тут,  $\vartheta_i$  – це кут між напрямком поля та орієнтацією  $i$ -того мезогена, а  $F$  – величина поля. Впродовж усього дослідження ми вважаємо, що поле завжди напрямлене вздовж декартової осі  $Z$ . Величина  $F$  задає часову шкалу для реорієнтацій мезогенів. Емпіричним шляхом ми встановили інтервал її значень в межах  $F = 2-4 \cdot 10^{-20} \text{J}$ , що є оптимальним для наших стаціонарних точок. Симуляції виконуються в анізотропному ізобаричному ансамблі, де температура і кожна з трьох діагональних компонентів тензора напруження підтримується сталою за рахунок термостата і трьох баростатів [110], що дає змогу автоматично підлаштовувати розміри симуляційного боксу відповідно до формування впорядкованої морфології. Варто зазначити, що потенціали взаємодії у даній моделі,  $\epsilon$ , переважно, м'якими відштовхувальними потенціалами (за винятком потенціалу типу мезоген-мезоген, введеним Lintuvuori і Wilson [92]). Таким чином, аби підтримати густину, необхідну для формування впорядкованих морфологій, потрібно стабілізувати систему тиском  $P \geq 50\text{atm}$  [68].

Симуляції виконано у широкому діапазоні тисків  $P = 50 - 200\text{atm}$ , високий модельний тиск – наслідок домінування відштовхувальних взаємодій між компонентами ФНЧ з тривалістю кожної у  $10^6$  кроків молекулярної динаміки та часовим інтервалом  $\Delta t = 20$  фс. Для всіх значень тиску у цьому діапазоні система самоорганізовується в одновісну гексагональну стовпцеву морфологію, зображену на рис. 2.2 (с). Надалі ми будемо називати її  $u\text{Col}_h$ . Залежність такої морфології від тиску виражається лише у густині впорядкування ФНЧ у стовпцях, а також у загальній густині системи. Наступним етапом є перевірка стабільності сформованої структури і змін, яких вона зазнає в широкому діапазоні температур за відсутності допоміжного поля ( $U^{\text{rot}} = 0$ ).

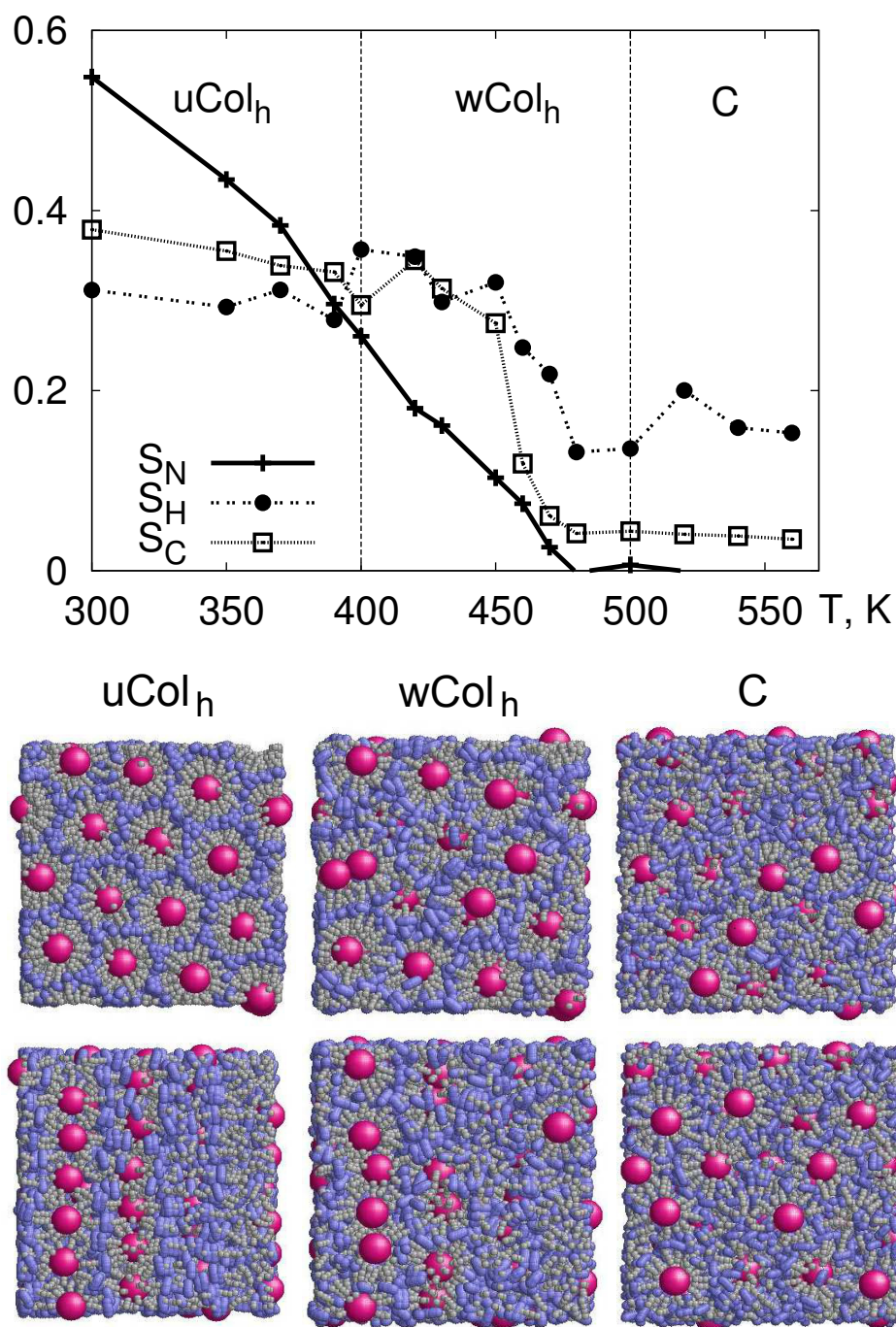


Рис. 2.5. Графік: еволюція ПВ  $S_N$ ,  $S_H$  та  $S_S$  при нагріванні  $uCol_h$  морфології від 300К до 560К (лінії слугують в якості приблизних орієнтирів границь морфологій). Візуалізації, зліва направо: одновісна гексагональна стовпцева морфологія при  $T = 300$  К ( $uCol_h$ ), слабка гексагональна стовпцева морфологія при  $T = 450$  К ( $wCol_h$ ) і кубічна морфологія при  $T = 520$  К ( $C$ ), верхній ілюстрацій ряд: вигляд спереду, нижній ряд: вигляд збоку (декартові осі координат позначено на рисунку).



Розглянемо поведінку ПВ  $S_N$ ,  $S_H$  та  $S_S$ , коли одновісна гексагональна стовпцева морфологія  $uCol_h$ , отримана внаслідок самоорганізації із прикладанням електричного поля, є врівноваженою за різних температур. Відповідний графік зображено на рис. 2.5. При порівняно малих температурах,  $T < 350K$ , значення усіх трьох ПВ є ненульовими, що означає формування одновісної гексагональної стовпцевої морфології  $uCol_h$ , зображеної на рис. 2.2 (с). Вона характеризується як одновісним нематичним порядком вздовж осі  $Z$ , так і регулярними стовпцями ФНЧ дископодібної форми, вирівняних вздовж тієї ж осі і впорядкованих гексагональним чином на площині  $XY$  (див. відповідну візуалізацію на рис. 2.5). Із збільшенням температури всі ПВ поступово спадають до мінімальних значень. Перш за все, потрібно зазначити, що  $S_N$  спадає дуже швидко (практично лінійно), на противагу випадку з кінцевим приєднанням мезогенів [68], де форма кривої для  $S_N$  має напівкулоподібну форму із степеневим загасанням. Для мезогенів, приєднаних бічним чином, спостерігається істотна затримка спадання двох інших ПВ:  $S_H$  та  $S_S$  у порівнянні з  $S_N$ . Як видно з графіка на рис. 2.5, у вузькому діапазоні температур поблизу  $T = 450 K$ , значення  $S_N$  знизилось до 0.1 (типове для ізотроної морфології), але  $S_H$  та  $S_S$  все ще залишаються майже такими ж, як і для  $uCol_h$  морфології при  $T = 300 - 400 K$ . Таку морфологію можна назвати слабкою гексагональною стовпцевою ( $wCol_h$ ), що володіє важливою властивістю: в той час як втрачено орієнтаційний порядок мезогенів, гексагональна стовпцева структура, по суті, зберігається (див. відповідну візуалізацію на рис. 2.5 праворуч). Перехід від  $uCol_h$  до  $wCol_h$  є поступовим і розділ між ними, показаний на графіку на рис. 2.5, є радше приблизним. При подальшому нагріванні системи, значення орієнтаційних ПВ  $S_H$  та  $S_S$  спадають до мінімальних при  $T \geq 480K$ . Морфологія, що спостерігається при більших температурах, є кубічною (C), де ФНЧ набувають форми близької до сферичної через підвищену конформаційну ентропію. Її теж візуалізовано на рис. 2.5, і вона є такою ж як і для випадку з кінцевим приєднанням мезогенів [68].

Швидкий спад  $S_N$  із збільшенням температури і, як результат, утворення нової  $wCol_h$  морфології, можна пояснити наступними міркуваннями. Повернемо-

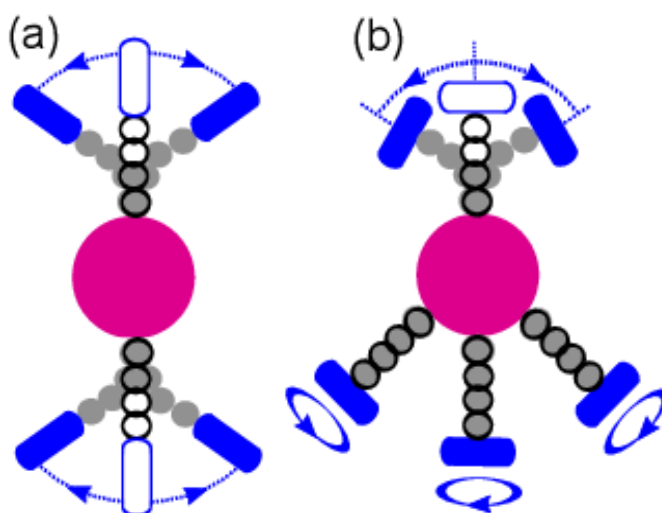


Рис. 2.6. Ілюстрація різних способів обертання кінцевих мезогенів для в випадку їх кінцевого (а) та бічного (b) приєднання.

ся до рис. 2.1 і розглянемо різницю між механізмами переорієнтації мезогенів в обох. Цю різницю проілюстровано схематично на рис. 2.6. Для випадку кінцевого приєднання припустимо, що точки приєднання не ковзають по поверхні. В такому випадку, мезоген може змінити свою орієнтацію лише зігнувши зв'язок, рис. 2.6 (а). Внаслідок цього виникає “енергетичний штраф” через псевдо-кутовий потенційний член, який вводиться для жорсткості алкілових груп на мезо-рівні. У випадку бічного приєднання мезогенів механізм вигибу ланцюга є таким самим (рис. 2.6 (b), верхній ланцюг відносно серцевини). Однак, існує й інший механізм повороту мезогена навколо зв'язку, що пов'язує його з кінцевим олігомером ланцюжка (рис. 2.6 (b), нижні ланцюжки відносно серцевини). Таке обертання є енергетично вигідним, оскільки як довжина зв'язку між мезогеном та останнім олігомером, так і кут між орієнтацією мезогена та цим же зв'язком залишаються незмінними. В результаті, обертальний рух мезогенів у місцях їх високої концентрації є більш відокремлений від пружної енергії ланцюжків у випадку бічного приєднання мезогенів в порівнянні з кінцевим приєднанням. Це, найбільш ймовірно, є основним чинником швидкого спадання нематичного ПВ із збільшенням температури в першому випадку. Варто зазначити, що конформаційні зміни у реальних системах включають значно більшу кількість факторів, ніж огрублене мо-

делювання. Зокрема, обидва реорієнтаційні механізми, що зображені на рис. 2.6 (b), швидше за все, будуть реалізовані за допомогою м'яких взаємодій, таких як зміни торсійних кутів. Отже, потрібен більш детальний аналіз, аби порівняти енергетичний штраф для обох розглянутих нами механізмів реорієнтації мезогенів в моделях більш наближених до реальних систем.

## 2.4. Висновки

Як результат, шляхом комп'ютерного моделювання системи ФНЧ з бічним приєднанням мезогенів та аналізу відповідних орієнтаційних ПВ,  $S_N$ ,  $S_C$  та  $S_H$ , досліджено можливість формування двох нових морфологій. Перша – це гексагональна одновісна стовпцева морфологія  $uCol_h$  при  $T = 300 - 400$  К, що характеризується як одновісним нематичним порядком вздовж осі  $Z$ , так і регулярними стовпцями ФНЧ дископодібної форми, вирівняних вздовж тієї ж осі і впорядкованих гексагональним чином на площині  $XY$ . При подальшому нагріванні системи у вузькому діапазоні температур поблизу  $T = 450$  К, значення  $S_N$  знижується, але  $S_H$  та  $S_S$  все ще залишаються майже такими ж, як і для  $uCol_h$  морфології. Відповідно, на інтервалі температур  $T = 400 - 480$  К спостерігається друга,  $wCol_h$ , морфологія, що характеризується тією ж симетрією впорядкування ФНЧ, в той час як її РК підсистема знаходиться в ізотропній фазі. Обидві морфології розрізняються по РК властивостях від своїх аналогів для ФНЧ із кінцевим приєднанням мезогенів, що веде до специфічних оптико-механічних застосувань.

## РОЗДІЛ 3

# МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ОПРОМІНЕННЯ НА САМООРГАНІЗАЦІЮ ФНЧ ДЕКОРОВАНИХ ХРОМОФОРАМИ

### 3.1. ФНЧ декоровані хромофорами та моделі для їх опису

Азобензенові групи є одними із найуживаніших хромофор, тому побудова моделі ФНЧ декорованих хромофорами була виконана з прицілом на властивості саме цих хромофор. Азобензенова хромофора може мати два стани: це *trans*- та *cis*-ізомер [79–82], зображені на рис. 3.1. Переходи між ними відбуваються внаслідок їх опромінення при відповідних довжинах хвиль (типові часи фотоізомеризації – пікосекунди). Необхідні довжини хвиль опромінення визначаються формою кривих поглинання цих хромофор, які суттєво залежать від хімічної природи груп заміщення  $R$  та  $R'$ . Крім того, *cis*-ізомери довготривало нестійкі і з часом термоізомеризуються у *trans*-форму (типові часи – години або дні).

Ці ізомери мають низку суттєвих відмінностей, які визначають структуру того середовища, в якому поміщені азобензени (типово – це полімерна матриця або розчинник). Однією з них є величина дипольного моменту. Зокрема, у випад-

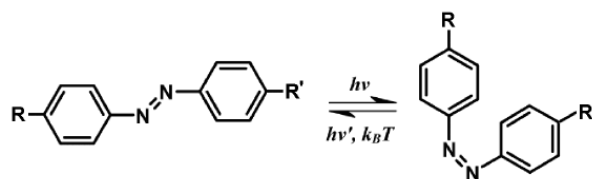


Рис. 3.1. *trans*- і *cis*-ізомери азобензену ( $R$  і  $R'$  – групи заміщення).

ку 4-алкоксіазобензену дипольний момент *trans*-ізомеру становить близько 1D, в той час як для випадку *cis*-ізомера він складає 5D [116]. Для ФНЧ, декорованих цими хромофорами, спостерігається дисперсія частинок у гідрофобному розчиннику (наприклад, циклогексан) під впливом видимого світла. У цьому випадку більшість хромофор перебувають у неполярній *trans*-формі. Внаслідок опромінення ультрафіолетом хромофори фотоізомеризуються у полярну *cis*-форму, і спостерігається швидке осідання ФНЧ [116]. Подібний ефект виявлено для ФНЧ, розподілених у толуені [84]. Протилежний ефект агрегації ФНЧ під впливом видимого світла та розсіювання при дії ультрафіолету описано у [46, 86].

Інші відмінності між *trans*- та *cis*-ізомерами азобензену можна використати задля досягнення фотоконтрольованої самоорганізації ФНЧ у впорядковані об'ємні морфології [117]. Так, витягнуті за формою *trans*-ізомери є мезогенними, в той час як вигнуті *cis*-ізомери – ні [82, 118, 119]. З точки зору фотоізомеризації, імовірність *trans-cis* фотоізомеризації залежить від кута між *trans*-ізомером та віссю поляризації опромінення, тоді як для зворотної *cis-trans*-фотоізомеризації такий ефект відсутній [120]. При виборі параметрів опромінення, коли відповідні криві адсорбції для обох цих перетворень перекриваються, існує циклічна *trans-cis-trans* фотоізомеризація, в результаті якої відбудеться переорієнтація *trans*-ізомерів переважно перпендикулярно до осі поляризації світлового пучка (“орієнтаційна діра” або ефект Вайгерта [120]).

Для фото-впорядкування *trans*-ізомерів можна використовувати як поляризоване, так і неполяризоване світло. У останньому випадку, як зауважив Ікеда у [82]: “лише напрямок поширення є перпендикулярним до електричного вектора світла. Таким чином, коли використовується неполяризоване світло, вважається, що молекули азобензену вирівнюються тільки у напрямку актинічного світла”. Ефект випалювання орієнтаційного провалу є основою багатьох теоретичних [121, 122] та практичних [123, 124] робіт у випадку фотоіндукованих деформацій в полімерах азобензену. Нещодавно його було математично обґрунтовано, використовуючи комбінацію детерміністичних симуляцій та стохастичних кінетичних рівнянь [125]. Усе це свідчить про можливість фотоконтрольованої самоорганізації

ФНЧ, декорованих молекулами азобензену, у впорядковані морфології.

При мезоскопічному моделюванні доцільно знехтувати відмінністю геометричної форми *trans*- і *cis*-ізомерів і описувати обидва мезоскопічною сфероциліндричною частинкою із двома можливими станами – *t* та *c* (властивості яких відображають властивості *trans*- і *cis*-ізомерів). Відмінність у їх взаємодії між собою та їх здатності формувати РК морфології враховано у ефективних потенціалах взаємодії. Вбачаємо в цьому перегук із системами частинок із ізотропними короткосяжними відштовхуючими та анізотропними далекосяжними притягальними взаємодіями [126], що є кроком у напрямку теорії Маєра-Саупа [127]. Таким чином, у цій роботі для взаємодії пари *trans-trans* ізомерів використовується притягальний потенціал (1.3), а для двох інших типів парної взаємодії: *trans-cis* та *cis-cis* відштовхувальний потенціал (1.2). Ліганди мають можливість вільно ковзати по серцевині ФНЧ, а зв'язні взаємодії описуються формулою (1.1), що детально описана у розділі 1.

З метою моделювання фотоізомеризації в роботі [125] 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 і детально описана у розділі 1. Стохастична частина відповідає за фотоізомеризаційні переходи  $t \rightarrow c$  та  $c \rightarrow t$  між *t* та *c*-станами *i*-тої хромофори, що визначені як відповідні ймовірності  $p_i(t \rightarrow c)$  та  $p_i(c \rightarrow t)$ .

$$\begin{cases} p_i(t \rightarrow c) = p_t (\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{i}})^2 \\ p_i(c \rightarrow t) = p_c, \end{cases} \quad (3.1)$$

де  $\hat{\mathbf{i}}$  – одиничний вектор, що визначає напрямок поляризації світла, а константи  $p_t$  та  $p_c$  встановлюють відповідні ймовірності переходу. Фотоізомеризація відбувається на кожному кроці МД. Ймовірність  $t \rightarrow c$  фотоізомеризації залежить від кута, в той час як зворотній перехід – ні [120, 128]. В результаті фотоізомеризації вважається, що орієнтація хромофори змінюється, але при цьому кут залишається невідомим [129]. Випадкову реорієнтацію *t*- або *c*-хромофори внаслідок фотоізомеризації можна задати шляхом додавання до початкової орієнтації  $\hat{\mathbf{e}}_i$  випадкового одиничного вектора  $\hat{\mathbf{s}}$ , зваженого множителем  $\alpha$  і подальше нормалізованого в оди-

ничний вектор.

$$\mathbf{b}_i = \hat{\mathbf{e}}_i + \alpha \hat{\mathbf{s}}, \quad \hat{\mathbf{e}}_i^{\text{new}} = \frac{\mathbf{b}_i}{|\mathbf{b}_i|}, \quad (3.2)$$

де  $\hat{\mathbf{e}}_i^{\text{new}}$  – нова орієнтація  $i$ -тої частинки, а орієнтація випадкового одиничного вектора  $\hat{\mathbf{s}}$  рівномірно розподілена по сфері. Ваговий множник  $\alpha$  встановлює кількість “пам’яті”, яку нова орієнтація переносить із попереднього стану. У зв’язку з наявністю стохастичних реорієнтаційних змін, система є схильною до нагрівання, а, отже, є більш затратною з точки зору термостатування у порівнянні з чисто детермінованими системами. Ми встановили, що масштабування швидкостей окремо для кожної групи аналогічних частинок (центральна сфера, приєднуючі ланцюжки та хромофори) призводить до прийняттого термостатування системи, Масштабування виконується після кожних 20-ти кроків МД.

### 3.2. Характеристики впорядкованих морфологій

Як спостережено у низці експериментальних досліджень, часто прослідковується тісна кореляція між формою ФНЧ та структурою впорядкованої морфології, тому властивості форми ФНЧ цікаві з точки зору властивостей впорядкованих структур. Більшість властивостей форми можуть бути отримані із тензора гірації  $\mathbf{G}$  ФНЧ, компоненти якого задані як [130]:

$$G_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_{i,\alpha} - R_\alpha)(r_{i,\beta} - R_\beta). \quad (3.3)$$

Тут,  $N$  – це число точкових мас однієї ФНЧ,  $\alpha$  та  $\beta$  позначають декартові осі координат,  $r_{i,\alpha}$  – координата  $i$ -тої точкової маси. Тут і надалі ми використовуємо координати серцевини ФНЧ  $\mathbf{R} = \{R_\alpha\}$  замість координат її центру мас. Кожна сферична частинка ФНЧ розглядається як одинична точкова маса, а видовжені РК частинки замінюються чотирма одиничними точковими масами, що розташовані вздовж ядра мезонена [68]. Компоненти тензора гірації  $\mathbf{G}$  характеризують розподіл мас усередині ФНЧ по відношенню до лабораторної системи координат. Власні значення  $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$  і відповідні власні вектори  $\hat{\mathbf{L}}_1$ ,  $\hat{\mathbf{L}}_2$  та  $\hat{\mathbf{L}}_3$  визначають

еквівалентний еліпсоїд з квадратичними півосями рівними  $\lambda_\alpha$ , з відповідними орієнтаціями у просторі, що задані як  $\hat{\mathbf{L}}_\alpha$ . Еквівалентний еліпсоїд описує загальну форму ФНЧ, а її орієнтація у просторі задається вектором  $\hat{\mathbf{E}}$ , колінеарним до власного вектора  $\hat{\mathbf{L}}_1$ .

Середня асферичність ФНЧ визначена як комбінація власних значень тензора гірації:

$$A = \langle a \rangle, \quad a = \frac{1}{6} \frac{\sum_{i=1}^3 (\lambda_i - \bar{\lambda})^2}{\bar{\lambda}^2}, \quad (3.4)$$

де  $a$  - асферичність окремо взятої ФНЧ, що характеризується набором  $\lambda_\alpha$ , а усереднення здійснюється за усіма ФНЧ. Інші комбінації власних значень – витягнутість форми  $S$  та коефіцієнт форми  $B$  означені як:

$$S = \langle s \rangle, \quad s = \frac{\prod_{i=1}^3 (\lambda_i - \bar{\lambda})}{\bar{\lambda}^3}, \quad B = \langle b \rangle, \quad b = 3 \frac{\bar{\lambda} - \lambda_2}{\lambda_1}, \quad (3.5)$$

де

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3, \quad \bar{\lambda} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \lambda_i$$

Ступінь орієнтаційного впорядкування мезогенів відносно нематичного директора  $\bar{n}$  та ступінь шаруватості структури ФНЧ визначають означені раніше ПВ  $S_N$  (2.2) та  $S_S$  (2.4).

Проте, часто як на експерименті, так і в комп'ютерних симуляціях виникає полідоменна смектична морфологія, яка характеризується відсутністю глобального смектичного порядку, але 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: (i) вони у великій мірі колінеарні та прилеглі боками в одному і тому ж шарі.

$$\hat{\mathbf{E}}_n \parallel \hat{\mathbf{E}}_m \ \& \ \hat{\mathbf{E}}_n \perp \hat{\mathbf{R}}_{mn} \ \& \ R_{mn} = p_\perp \pm \Delta p_\perp, \quad (3.6)$$

або (ii) вони у великій мірі колінеарні і прилягають один до одного кінцями в межах двох суміжних шарів.

$$\hat{\mathbf{E}}_n \parallel \hat{\mathbf{E}}_m \ \& \ \hat{\mathbf{E}}_n \parallel \hat{\mathbf{R}}_{mn} \ \& \ R_{mn} = p_\parallel \pm \Delta p_\parallel \quad (3.7)$$



У рівняннях (3.6) та (3.7) вводяться міжмолекулярний вектор  $\mathbf{R}_{mn} = \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n$  з

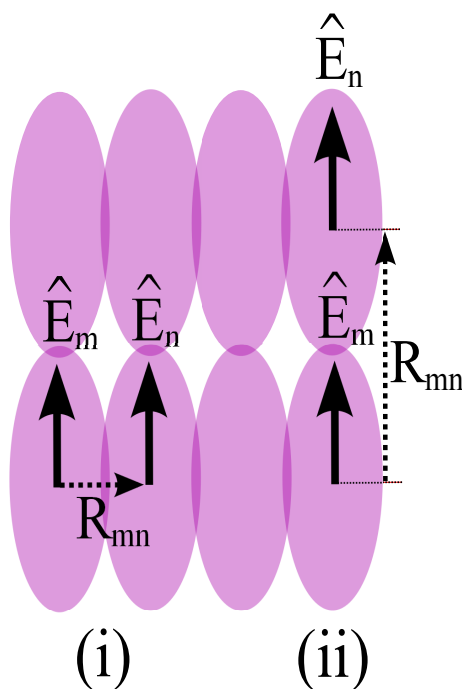


Рис. 3.2. Ілюстрація належності ФНЧ до одного смектичного кластера.

модулем  $R_{mn} = |\mathbf{R}_{mn}|$  та пов'язаний із ним одиничний вектор  $\hat{\mathbf{R}}_{mn} = \mathbf{R}_{mn}/R_{mn}$ . Значення  $p_{\parallel}$  вказано вище, тоді як  $p_{\perp}$  – середня відстань між центральними сферами ФНЧ в межах одного шару. Обидва критерії зображено на рис. 3.2. Більш детально, для нашої моделі використовуються наступні значення:  $p_{\parallel} \approx 6.3$  нм і  $p_{\perp} \approx 1.8$  нм виведені з оцінок відповідних функцій розподілу типу частинка-частинка у SmA морфології [68]. Їх відповідні похибки:  $\Delta p_{\parallel} = 1$  нм та  $\Delta p_{\perp} = 0.6$  нм, в той час як для колінеарності та перпендикулярності похибки становлять  $15^{\circ}$ .

З метою ідентифікації кластерів частинок, вводимо два масиви:  $\text{Lnk}(i, j)$  та  $\text{Nlnk}(i, j)$ . Елемент  $(i, j)$  першого масиву дорівнює 1, якщо існує хоча б один зв'язок між  $i$ -тою і  $j$ -тою частинкою, та 0 – в протилежному випадку (інша назва цього масиву – “матриця суміжності”). Елемент  $(i, j)$  другого масиву – це загальне число зв'язків між  $i$ -тою і  $j$ -тою частинками. Використовуючи масив  $\text{Lnk}(i, j)$ , ми будемо список частинок  $\text{Neigh}(i)$ , пов'язаних зв'язками з частинкою  $i$ , а їх число позначимо як  $\text{Nn}(i)$ . Для зручності, введемо масив  $\text{Subnet}(i)$ , який вказує до якого

кластеру належить  $i$ -та частинка.

Покроково алгоритм ідентифікації кластерів має такий вигляд:

1. Покладемо  $\text{Subnet}(i) := 0$  для всіх  $i$ , а також, індекс першого кластера  $m = 0$ ;
2. Вибираємо випадкову  $i$ -ту частинку із  $\text{Subnet}(i) = 0$ ;
3. Збільшуємо біжучий індекс кластера на одиницю  $m := m + 1$ , присвоюємо  $\text{Subnet}(i) := m$ , та маркуємо  $i$ -ту частинку як новоприбулу частинку кластера  $m$ ;
4. Пробігаємося по  $\text{Nn}(i)$  елементах масиву  $\text{Neigh}(i)$  і додаємо їх у список новоприбулих частинок  $m$ -того кластера;
5. Для кожної із цих частинок повторюємо крок 4 допоки будуть з'являтися новоприбулі частинки до кластера  $m$ ;
6. Переходимо на крок 2.

В якості альтернативи, можна також використати алгоритм Хошена і Коппельманна [131].

Після ідентифікації кластерів вводимо наступні зведені характеристики: кількість кластерів  $C_N$ , середній розмір кластера  $C_{av}$ , нормований розмір максимального кластера  $C_S$  та нормована протяжність максимального кластера в напрямку осі  $Z$  (вздовж нормалі до стінок) –  $C_Z$ . Ці характеристики дозволяють зручно проаналізувати самоорганізацію частинок в системі, та означені наступним чином:

$$C_N = \frac{\# \text{ of clusters}}{N_{\text{mol}}}, \quad C_{av} = \frac{\langle S(m) \rangle}{N_{\text{mol}}}, \quad C_S = \frac{S(m)|_{\text{max}}}{N_{\text{mol}}}, \quad C_Z = \frac{\text{span in } Z|_{\text{max}}}{L_z} \quad (3.8)$$

де  $S(m)$  – розмір кластера, який дорівнює кількості наночастинок, що містяться у ньому, а  $C_S$  є гігантською вагою компоненти в теорії мереж.

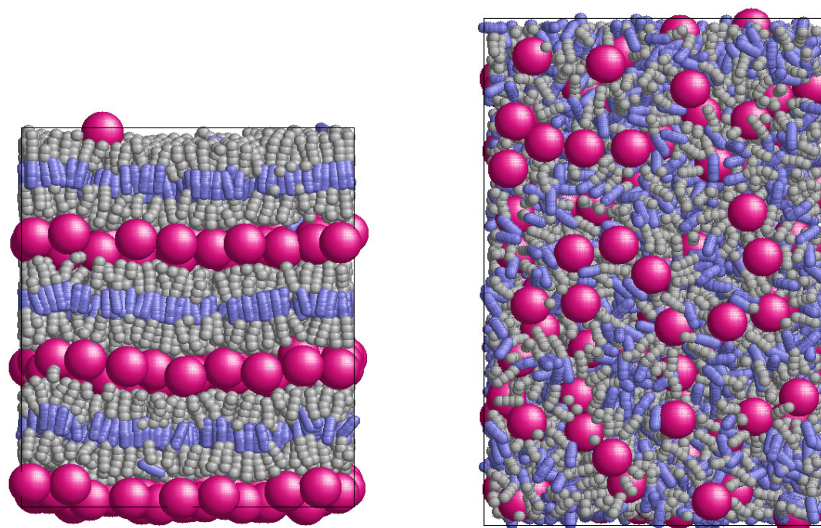


Рис. 3.3. Монодоменна смектична SmA морфологія (ліворуч) при  $T = 400$  К, та ізотропна I морфологія при  $T = 520$  К (праворуч).

### 3.3. Моделювання самоорганізації ФНЧ в об'ємі за відсутності опромінення

Розглянемо систему  $N_{\text{mol}} = 200$  ФНЧ (з молекулярною архітектурою, зображеною на рис. 2.1(а)) в об'ємі. Як було показано у [69], така система може самоорганізовуватись у монодоменну смектичну А (SmA) або стовпцеву морфологію в залежності від густини лігування,  $N_{\text{ch}}$ . Самоорганізація може бути виконана за допомогою зовнішнього орієнтаційного поля, що діє на мезогени і викликає організацію ФНЧ у регулярну структуру. Тут, ми розглядаємо випадок  $N_{\text{ch}} = 12$ , де ФНЧ з такою молекулярною архітектурою можуть організовуватись лише у SmA морфологію [69]. При  $T^* \approx 510$  К, SmA морфологія (показана ліворуч на рис. 3.3) трансформується у ізотропну (I) морфологію (праворуч на тому ж рисунку, де ця морфологія зображена при  $T = 520$  К). Зосередимось на змінах структури системи під час даного переходу.

Зазначаючи SmA-I переходу, зміни в системі відображаються як температурні залежності від ряду властивостей  $S_N$ ,  $S_S$ ,  $A$ ,  $C_N$  та  $C_S$ , зображених на рис. 3.4. Для кожної вибраної температури  $T$  ми починаємо із монодоменної SmA морфології, отриманої з допомогою зовнішнього орієнтаційного поля [69], і врівноважної за цієї температури системи, в розумінні окремих  $NP_xP_yP_zT$  МД симуляцій. Три-

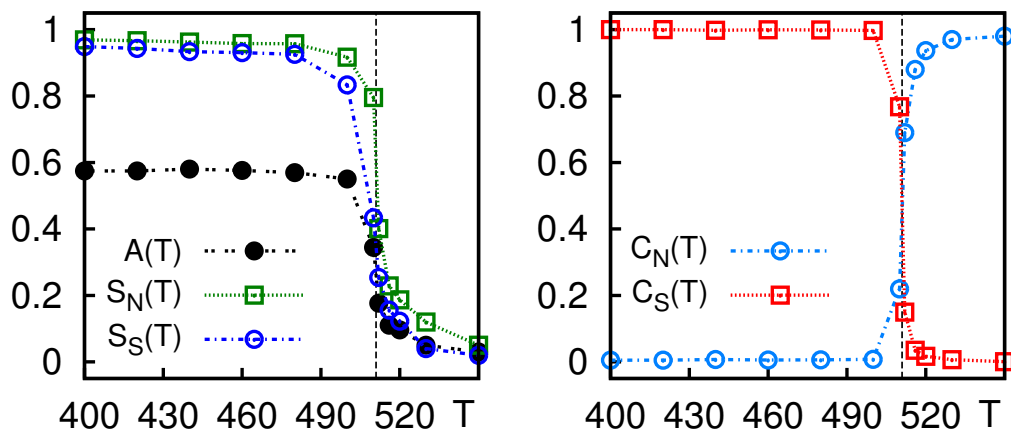


Рис. 3.4. Залежність температури від молекулярної асферичності  $A$ , ПВ  $S_N$  та  $S_S$  (ліворуч); від щільності кластера  $C_N$  та максимального розміра кластера  $C_S$  (праворуч). Для кожної температури виконується окремий запуск комп'ютерного моделювання, починаючи із  $SmA$  морфології, дозволяючи системі врівноважитись за вказаної  $T$ .

валість кожної симуляції визначається в залежності від температури. Зокрема, при  $400 \text{ K} < T < 490 \text{ K}$  не спостерігається жодних структурних змін, тому в цьому випадку вибрано досить малий проміжок часу 20 – 50 нс. Така ж тривалість використовується при  $T > 520 \text{ K}$ , але з інших міркувань: відбувається стрімкий перехід порядок-безлад, що супроводжується швидкою релаксацією системи у ізо-тропний  $I$  стан. Однак, в інтервалі температур  $T = 490\text{--}520 \text{ K}$  тривалість є значно вищою (120 – 160 нс) у зв'язку з відомим ефектом критичного уповільнення.

Як видно з рис. 3.4, усі зображені характеристики зазнають різких змін при  $T^* \approx 510 \text{ K}$ . Зокрема, обидва ПВ  $S_N$  та  $S_S$  різко спадають до нуля, що свідчить про наявність переходу порядок-безлад. Отже, можна зробити наступні висновки. Синхронність в поведінці асферичності  $A$  та обидвох ПВ  $S_N$  та  $S_S$  означає: (i) відсутність чисто нематичної морфології, що характеризується  $S_N > 0$  і  $S_S = 0$ , та (ii) тісним зв'язком між формою молекули і симетрією впорядкованої морфології, що раніше вказувалося у [60, 68, 132]. Тому, перехід, що відбувається при  $T^*$  – є  $SmA - I$  перехід. Нематичний ПВ  $S_N$ , визначений у (2.2), набуває значень близьких до 1 у  $SmA$  морфології, що є значно вище, ніж у смектичній морфології для рідких кристалів з малою молекулярною масою (зазвичай,  $S_N \approx 0.6$  [133]).

Такі високі значення параметра  $S_S$  у моделюванні можна пояснити за допомогою наступних двох факторів: підсилення орієнтаційного порядку ФНЧ завдяки мікрофазовій сегрегації полімера і мезогенних підсистем ФНЧ, та зникненням орієнтаційних флуктуацій окремих мезогенів у кожній ФНЧ, оскільки розглядаються лише орієнтації цілої ФНЧ  $\hat{\mathbf{E}}_i$ .

Поведінка кластерної густини  $C_N$  та нормованого максимального розміру кластера  $C_S$  показує три типи кластерної структури. У SmA морфології ( $T = 400 - 500$  К)  $C_N \rightarrow 0$  і  $C_S \rightarrow 1$ , що вказує на наявність одного кластера (монодомен), котрий містить усі 200 ФНЧ. За таких умов система знаходиться у монодоменній SmA морфології. З іншого боку, у I морфології ( $T > 520$  К),  $C_N \rightarrow 1$  та  $C_S \rightarrow 0$ , що свідчить про відсутність SmA кластерів (200 окремих ФНЧ). Перехідний інтервал температур,  $T = 500 - 520$  К, характеризується різкою декластеризацією системи (зменшення максимального розміру кластера і збільшення їх кількості). Поведінка системи у цьому інтервалі є важливою з точки зору спонтанної самоорганізації монодоменної SmA морфології.

Сконцентруємось тепер на зворотньому переході: спонтанній самоорганізації у SmA морфологію з ізотропної. Для цього виконуються серії комп'ютерних моделювань, де початковий  $I$  стан охолоджується при різних фіксованих інтенсивностях охолодження у межах від 0.37 до 4.5 К/нс. Варто зазначити, що м'яка природа огрублених потенціалів взаємодії (1.2), (1.3) призводить до істотного зсуву часової шкали у моделюваннях в порівнянні з реальними системами. Технічно, складність цих симуляцій полягає у відомому недоліку  $NP_xP_yP_zT$  ансамблю при застосуванні у ізотропних рідинах [134]. За великої тривалості моделювань симуляційний бокс стискається до надмірно анізотропних форм, як наприклад, довгий стержень чи плоский моношар. Саме тому, більшість наших спроб моделювань із низькою швидкістю охолодження, починаючи з глибокого  $I$  стану, при  $T = 520$  К, є невдалими. Аби уникнути цієї проблеми, ми спочатку різко охолоджуємо систему із  $T = 520$  К до  $T = 490$  К, а потім виконуємо серію запусків, де вона була охолоджена із цього стану до  $T = 400$  К при різних інтенсивностях охолодження.

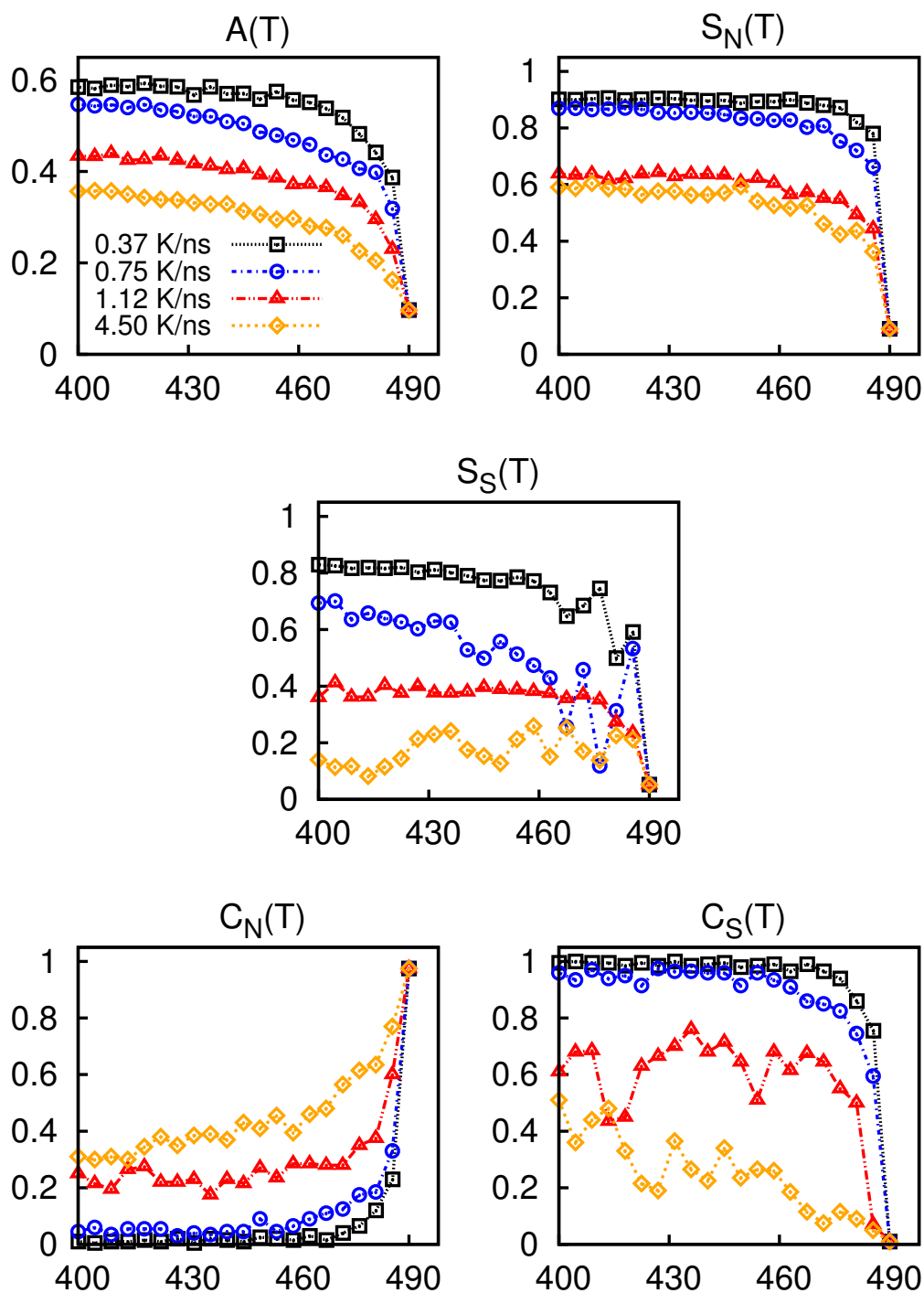


Рис. 3.5. Температурна залежність того ж набору характеристик, що і на рис. 3.4, але для моделювань, що починаються з ізотропного стану (при різкому охолодженні з 490 К) і охолодженні з 490 К до 400 К при різних інтенсивностях охолодження (вказані на рисунку для  $A(T)$ ) без опромінення.

Результати моделювань показано на рис. 3.5 для такого ж набору характеристик, як і на рис. 3.4, зокрема:  $A$ ,  $S_N$ ,  $S_S$ ,  $C_N$  та  $C_S$ . Їх поведінка демонструє,

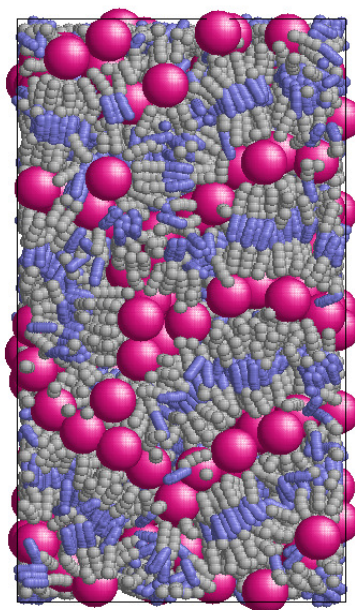


Рис. 3.6. Знімок полідоменної склоподібної морфології, отриманої після охолодження ізотропного стану при різкому охолодженні з 490 К до 400 К з інтенсивністю 4.5 К/ нс.

що при достатньо низьких інтенсивностях охолодження 0.37 К/ нс, значення  $A$ ,  $C_N$  та  $C_S$  чітко слідують їх відповідним графікам, зображеним на рис. 3.4. ПВ  $S_N$  та  $S_S$  не досягають відповідних значень на рис. 3.4, але, тим не менш, є близькими. За вищої інтенсивності охолодження 1.12 К/ нс система потрапляє у пастку полідоменного стану, що характеризується щільністю кластера  $C_N \sim 0.2$  (близько 40-ка окремих кластерів). Нормований розмір максимального кластера у цьому стані все ще досить великий,  $C_S \sim 0.6$  (наприклад, найбільший кластер містить порядка 120 ФНЧ). Це свідчить про співіснування одного великого та 40-ка малих кластерів. При подальшому збільшенні інтенсивності охолодження, система розбивається на більшу кількість мешних кластерів, на що вказують відповідні значення  $C_N$  та  $C_S$ . Полідоменну морфологію показано на рис. 3.6.

Еволюція нормованого розміру максимального кластера  $C_S$  є дуже характерною і вказує на те, що її значення змінюються лише в певному діапазоні температур: з 490 К аж до граничного значення – близько 470 К. Це падіння температури займає близько 53 нс, 26 нс, 18 нс та 4.5 нс для відповідних інтенсивностей охолодження 0.37 К/ нс, 0.75 К/ нс, 1.12 К/ нс та 4.5 К/ нс. При виконанні

додаткових моделювань, де температура різко знижується і потім підтримується постійною на рівні 490 К, 480 К та 470 К, типовий часовий проміжок для  $C_S$ , щоб досягти значення  $\approx 1$ , становить 5 нс, 40 нс і 60 нс, відповідно. Середнє значення, 50 нс, є дуже близьким до 53 нс – час, що затрачається системою у інтервалі температур 470 – 490 К при інтенсивності охолодження 0.37 К/ нс (див. вище). Цей випадок характеризується монотонною та стабільною самоорганізацією, рис. 3.5. Можна припустити, що при більших є інтенсивностях охолодження система просто не проводить достатньо часу в межах інтервалу температур 470 – 490 К, де поокремі домени є достатньо мобільними, аби переорганізуватись у одну доменну SmA морфологію, а, натомість, є замкнена у полідоменному стані. Цей полідоменний стан залишається незмінним при подальшому зниженні температури.

Для перевірки цього сценарію ми провели аналіз поступальної і обертальної рухливості ФНЧ у ширшому інтервалі температур 350 – 500 К. При кожній з температур система швидко охолоджувалась впродовж 30 нс і аналізувались перші 1 – 8 нс кожного запуску (першу 1 нс було пропущено, щоб дозволити температурі стабілізуватись). Початкові 1 – 8 нс було розбито на часові блоки  $\{t_k\}$  однакової тривалості  $\delta t = t_k - t_{k-1} = 0.2$  нс. Миттєві поступальні та обертальні коефіцієнти дифузії можна представити як:

$$d(t_k) = \frac{1}{6 \delta t} \langle [\mathbf{R}(t_k) - \mathbf{R}(t_{k-1})]^2 \rangle, \quad (3.9)$$

$$r(t_k) = \frac{1}{2 \delta t} \langle [\hat{\mathbf{E}}(t_k) \cdot \hat{\mathbf{E}}(t_{k-1})]^2 \rangle \quad (3.10)$$

усереднені по усіх ФНЧ і порашовані при кожному  $t_k$ . Їх середні по початковим 1 – 8 нс мають значення короткочасних поступальних  $D = \langle d(t_k) \rangle$  та обертальних  $R = \langle r(t_k) \rangle$  коефіцієнтів дифузії для ФНЧ на ранньому етапі самоорганізації. Їх температурну залежність показано на рис. 3.7 (ліворуч зверху). Спостерігається істотно вище значення обох показників в районі 500 К, в той час як при більш низьких температурах і  $D$  і  $R$  різко спадають, що вказує на уповільнення як поступальної і обертальної рухливості ФНЧ.

Обмежену рухливість ФНЧ слід віднести до посилення взаємодії між хромофорами. В загальному, це проявляється у двох ефектах: (і) формування SmA



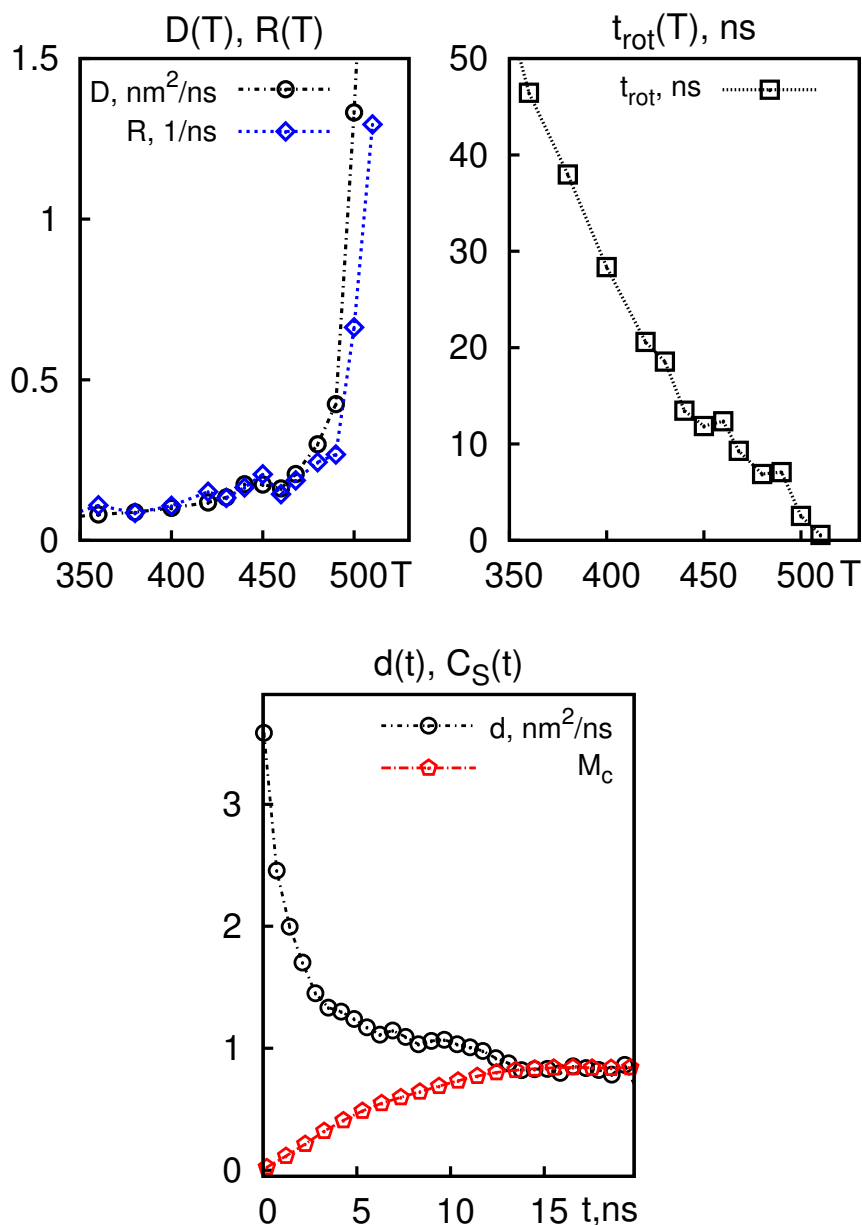


Рис. 3.7. Ліворуч(зверху): короточасні поступальний  $D$  та обертальний  $R$  коефіцієнти дифузії, усереднені в інтервалі часу 1–8 нс у випадку охолодження за різних температур  $T$ . Посередині: ці ж величини для часу обертальної релаксації  $t_{rot}$  окремих хромофор. Праворуч(зверху): Еволюція миттєвого коефіцієнта дифузії  $d(t)$ , (3.9) разом з еволюцією нормованого розміра максимального кластера  $C_S$  (охолодження при 0.37 К/ нс, рис. 3.5).

доменів, і (ii) формуванні міждоменних фізичних зв'язків. Обидва ефекти призводять до утворення зв'язків між суміжними ФНЧ, що, в свою чергу, призводить до обмежень їх поступальної і обертальної свободи руху. Однак, в той час як ефект (i) діє в напрямку самоорганізації монодоменої SmA морфології, ефект

(ii) працює проти неї, обмежуючи реорганізацію окремих доменів. В результаті, за нижчих температур спостерігаються фізично зв'язані домени, подібно до випадку РК полімерів [124, 135]. Цю полідоменну морфологію зображено на рис. 3.6. Її можна інтерпретувати як заморожений проміжний стан, раніше знайдений поблизу температури переходу  $T^*$ , рис. 3.4.

Для кількісної оцінки орієнтаційного затримання хромофор при більш низьких температурах, ми оцінили їх час обертової релаксації як функції температури. Це можна зробити із першої  $\langle \hat{\mathbf{e}}(t) \cdot \hat{\mathbf{e}}(0) \rangle$  або другої  $\langle P_2(\hat{\mathbf{e}}(t) \cdot \hat{\mathbf{e}}(0)) \rangle$  кореляційної функції часу для їх орієнтацій [136–138]. ми використовуємо першу і припускаємо, що вона експоненціально спадає,

$$C(t) = \langle \hat{\mathbf{e}}(t) \cdot \hat{\mathbf{e}}(0) \rangle \sim \exp \left[ -\frac{t}{t_{\text{rot}}} \right], \quad (3.11)$$

де  $t_{\text{rot}}$  – це час релаксації. Подібно до властивостей, введених у (3.9), оцінка часового інтервалу обмежена початковими 1 – 8 нс у кожному моделюванні. Залежність  $t_{\text{rot}}$  від температури вказує на його зріст на 1 – 1.5 порядки величини при пониженні температури з 500 К до 350 К, рис. 3.7 (праворуч зверху).

Порівняємо динамічні властивості нашої моделі системи із наявними експериментальними даними для подібних макромолекулярних систем. Зокрема, Ахонен та ін. [139] розглянув агрегацію наночастинок срібла радіусу 2.9 нм, що декоровані дітіольними групами. Гідродинамічний радіус декорованих наночастинок визначений як  $R_{\text{h,exp}} = 5.3$  нм, і при відокремленні одна від одної їх коефіцієнт дифузії можна обчислити як  $D_{\text{exp}} \approx 1.4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. З іншого боку, агрегати цих частинок з гідродинамічним радіусом  $R'_{\text{h,exp}} = 100 - 160$  нм характеризуються значно нижчим значенням коефіцієнта дифузії  $D'_{\text{exp}} \approx 5 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Зниження коефіцієнта дифузії відповідає рівнянню Стокса-Ейнштейна

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}, \quad (3.12)$$

де  $\eta$  – коефіцієнт в'язкості, а  $R$  – середній розмір об'єкта дифузії. Справді, приймаючи однаковими значення  $k_B T$  і  $\eta$ , співвідношення  $D_{\text{exp}}/D'_{\text{exp}} \approx 28$  коефіцієнтів

дифузії наближається до оцінки  $R'_{h,\text{exp}}/R_{h,\text{exp}} = 19 - 30$  для співвідношення між відповідними гідродинамічними радіусами.

Незважаючи на різні механізми агрегації у симуляціях, рівняння (3.12) можна використати і у нашому випадку також. До цього часу ми вивчали еволюцію миттєвого поступального коефіцієнта дифузії (3.9) в процесі охолодження з інтенсивністю  $0.37 \text{ K/нс}$ , рис. 3.5. Еволюцію  $d(t)$  та нормованого розміру максимального кластера  $C_S(t)$  зображено на рис. 3.7 (посередині). Спочатку ФНЧ не взаємодіють і значення  $d(t)$  є вищим:  $d_{\text{sim}} = d(0) \approx 3.6 \text{ нм}^2/\text{нс}$ . Далі,  $d(t)$  спадає, поки  $C_S(t)$  зростає, і, як результат, через 20 нс формується кластер із близько 170-ти ФНЧ. На цьому етапі  $d(t)$  спадає до  $d'_{\text{sim}} = d(20 \text{ нс}) \approx 0.8 \text{ нм}^2/\text{нс}$  – значення, що пов'язане з когерентною дифузією цілого кластера. Тому, співвідношення між спонтанними коефіцієнтами дифузії окремої ФНЧ та кластера із 170-ти ФНЧ є  $d'_{\text{sim}}/d_{\text{sim}} \approx 4.5$ . Гідродинамічний радіус однієї ФНЧ рівний  $R_{h,\text{sim}} \approx 2.3 \text{ нм}$  і практично не змінюється на усьому інтервалі  $t = 0 - 20 \text{ нс}$ . Отже, співвідношення між характерними розмірами кластера та окремою ФНЧ можна порахувати як  $R'_{h,\text{sim}}/R_{h,\text{sim}} \approx (170)^{1/3} \approx 5.5$ , що є близьким до співвідношення між миттєвими коефіцієнтами дифузії  $d'_{\text{sim}}/d_{\text{sim}}$ , порахованим вище. Таким чином, можна сказати, що зміни коефіцієнтів дифузії ФНЧ внаслідок їх самоорганізації у кластери приблизно слідують рівнянню Стокса-Ейнштейна (3.12). Можна також провести порівняння абсолютних значень коефіцієнтів дифузії симульованих і експериментальних систем. Зокрема, в режимі ізольованих наночастинок, відношення коефіцієнтів дифузії становить  $d_{\text{sim}}/D_{\text{exp}} \approx 25.7$ , Однак, відповідно до (3.12), зважене співвідношення, що рівне,  $(d_{\text{sim}}R_{h,\text{sim}})/(D_{\text{exp}}R_{h,\text{exp}}) \approx 11.5$ , має більше сенсу із-за відмінностей у відповідних гідродинамічних радіусах. Ми відносимо цю різницю коефіцієнтів дифузії між симульованими та експериментальними системами до м'якої природи потенціалів взаємодії між ФНЧ у нашій моделі. Однак, існують і інші фактори, як, наприклад, молекулярна архітектура чи термодинамічні умови, що також впливають на вищевказану відмінність.

Можна зробити висновок, що самоорганізації ФНЧ у монодоменну смектичну SmA морфологію можливо досягти просто охолоджуючи систему. Успішність

самоорганізації є, однак, сильно залежною від інтенсивності охолодження, оскільки відбуваються такі два процеси: (i) формування доменів і (ii) їх реорганізація у один домен. Процес (i) вимагає температури, нижчої за температуру переходу порядок-безлад  $T^*$ , і посилюється із зниженням температури. Процес (ii), навпаки, слабне при зниженні температури через обмежену мобільність та реорієнтаційну динаміку хромофор, а отже, і ФНЧ. Існування цих двох протилежних процесів призводить до утворення певного температурного вікна, де окремі SmA кластери здатні одночасно і формуватись і об'єднуватись в монодомен. Це слідує основним ідеям класичної теорії гомогенних утворень, де утворення можна апроксимувати як:

$$\dot{N} \sim \exp\left[-\frac{E_D}{k_B T}\right] \exp\left[-\frac{\Delta G}{k_B T}\right]. \quad (3.13)$$

Тут,  $E_D$  – енергія активації для дифузії, а  $\Delta G$  – енергетичний бар'єр утворення. Зародження відбувається лише, коли  $\Delta G \leq E_D$  і пригнічується у випадках високих значень енергетичного бар'єру  $\Delta G$  та малих значень коефіцієнта дифузії  $\exp\left[-\frac{E_D}{k_B T}\right] \ll 1$ . Якщо знайти механізм для збільшення коефіцієнта дифузії ФНЧ за низьких температур, то можна отримати дві істотні переваги: швидше формування монодоменої морфології і збільшення інтервалу температур, де існує самоорганізація.

### 3.4. Моделювання самоорганізації ФНЧ в об'ємі під впливом опромінення

Розглянемо вплив опромінення на самоорганізацію ФНЧ. В загальному, є два відомих типи фотомодуляції систем, що містять азобензен: (А) перехід порядок-безлад, і/або (В) перехід порядок-порядок [82]. Механізмом фотомодуляції типу (А) є розведення РК морфології, що сформована *trans*-ізомерами (і/або існування мезогенів, що не містять хромофор) немезогенними *cis*-ізомерами, що призводить, в крайньому випадку, до так званого фотохімічного фазового переходу [82, 118, 119, 140]. Частка *cis*-ізомерів (а, отже, і рівень розведення) у реальних системах залежить від довжини хвилі та інтенсивності опромінення. У нашому

випадку цей ефект досягається шляхом вибору співвідношення  $p_t/p_c$  у (3.1). Для системи ФНЧ, розглянутої тут, це співвідношення встановлено рівним  $p_t/p_c = 0.5$ , що призводить до частки  $f_c$  для  $s$ -наночастинок між 0.05 і 0.1 [125], будучи того ж порядку, що і для умов опромінення видимим світлом з довжиною хвилі  $\lambda = 480 - 520$  нм у експерименті[141].

Фотомодуляція типу (В) є результатом вибіркової кутової фотоізомеризації *trans*-ізомерів, котра призводить до їх поступової переорієнтації перпендикулярно до осі поляризації світла [120, 128]. Розглянемо випадок неполяризованого світла, коли вектор його поширення є колінеарним до осі  $Z$ . Тоді, *trans*-ізомери, переважно, залишаються колінеарними до осі  $Z$ , де вони завжди є перпендикулярними до осі поляризації світла [82]. Ми відображаємо це на огрубленому рівні. Зокрема, орієнтація локальної осі поляризації, визначена одиничним вектором  $\hat{i}$ , рис. (3.1), вибрана як довільний  $2D$  одиничний вектор на площині  $XY$ . Як видно з (3.1),  $p_t$  виступає в ролі масштабу енергії опромінення. Вибір ґрунтується на попередньому судженні [125], що фотоіндуковані структурні зміни можуть відбуватись лише дотримання певних умов щодо співвідношення між фотоізомеризаційною часовою шкалою  $t_p$  і обертальним часом релаксації хромофор  $t_{rot}$ . Критерій  $t_p/t_{rot} < f \approx 1.25 \cdot 10^{-3}$  вибрано на основі рельєфної структури решітки поверхонь покриттів, що містять азобензен [125]. Час між послідовними подіями фотоізомеризації для однієї і тієї ж хромофори в ході моделювання є  $t_p \approx \Delta t/p_t$ , де  $\Delta t = 20$  фс – часовий крок симуляції. Груба оцінка  $t_{rot} \sim 20$  нс вибрана на основі рис. 3.7 (праворуч зверху). Тому, ми приходимо до значення  $p_t \sim \frac{\Delta t}{f \cdot t_{rot}} \approx 0.001$ , що разом із  $p_c = 0.002$  та параметром пам'яті  $\alpha = 0.1$  використовуються впродовж цього дослідження.

Очевидно, що обидва (А) та (В) типи модуляцій, при застосуванні контрольованим чином, можуть сприяти самоорганізації монодоменої SmA морфології. Дійсно, розведення  $t$ -наночастинок немезогенними  $s$ -частинками може знищити міждоменні зв'язки (основна перешкода самоорганізації при низьких температурах) і сприяти підвищенню дифузії ФНЧ. Тоді, очікується, що SmA домени реорієнтуються відповідно до реорієнтації  $t$ -наночастинок кожної ФНЧ, тобто, ко-

лінарно до осі  $Z$ . Далі, ми досліджуємо можливість самоорганізації під впливом такого світла, використовуючи комп'ютерні симуляції.

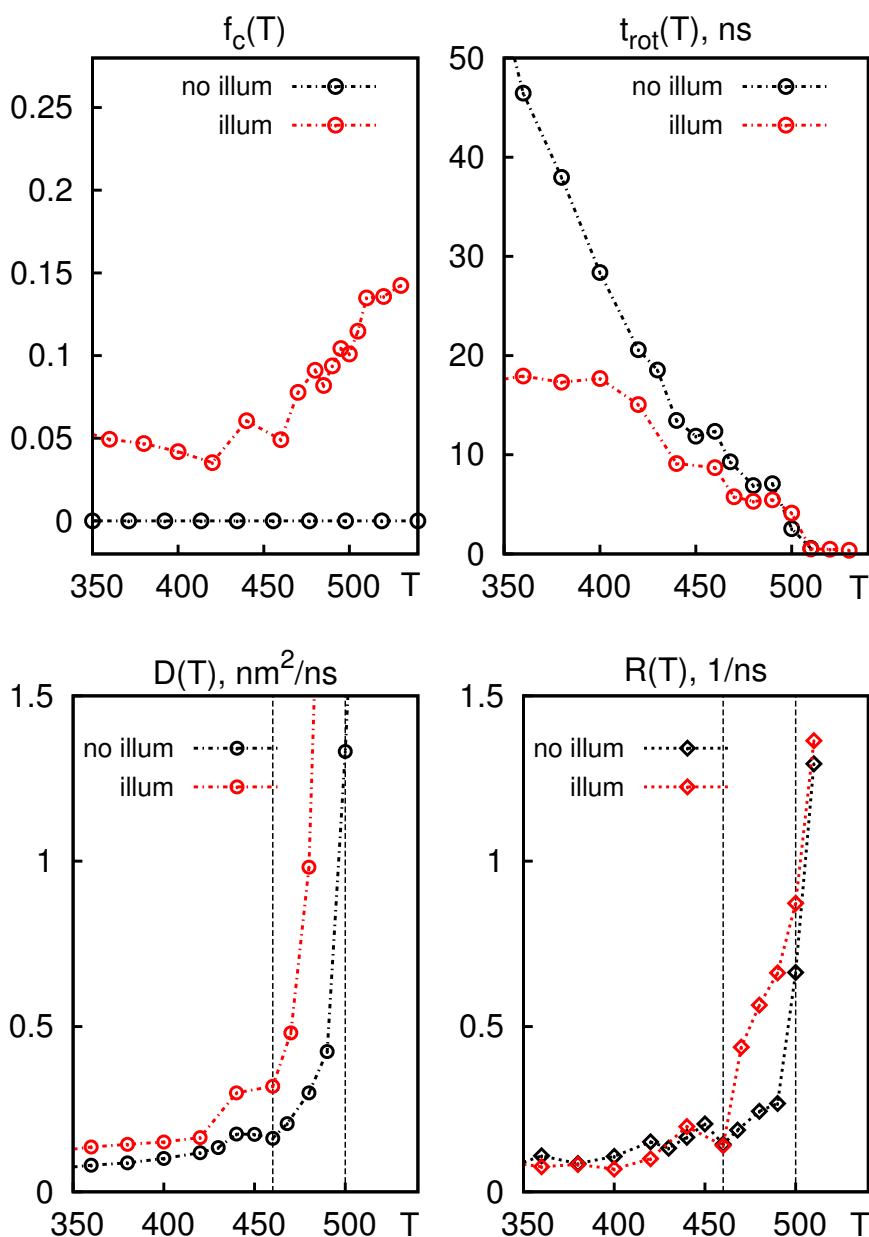


Рис. 3.8. Той самий набір характеристик, що і на рис. 3.7 додатково з часткою  $f_c$  с-наночастинок. Порівняння випадків з опроміненням (червоним кольором) та без опромінення (чорним кольором)

Розглянемо внутрішню динаміку ФНЧ, але тепер під впливом проміння. У першому наборі моделювань система різко охолоджувалась за різних температур з проміжку 350 – 500 К, при цьому аналізувались перші 1 – 8 нс кожного запуску. Обчислюється середня частка  $f_c$  с-наночастинок та середній час обер-

тової релаксації  $t_{\text{rot}}$  для хромофор, що зображено на рис. 3.8. Значення  $f_c$  рівне нулю для випадку без опромінення, та лежить в межах від 0.05 до 0.1, будучи під опроміненням, коли температурний інтервал обмежено до 350 – 500 К. Наявність с-наночастинок має значний вплив на релаксацію хромофор, про що свідчать значення  $t_{\text{rot}}$  на рис. 3.8. Різниця між випадками без та з опроміненням стає незначною при 500 К, у ізотропному стані, але під впливом опромінення  $t_{\text{rot}}$  спадає до фактору 2.5 при 350 К. При цьому хромофори є значно мобільніші і можна очікувати, що міждоменні зв'язки будуть розблоковуватись.

Цей висновок підтверджується, якщо перейти від хромофор до ФНЧ, де спостерігається підвищення як поступального так і обертального коефіцієнтів дифузії (див. два нижні графіки рис. 3.8). Особливо, це стає помітним на інтервалі температур 460 – 500 К, де обидві межі позначено вертикальними пунктирними лініями. Варто зазначити, що мобільність ФНЧ у цьому температурному інтервалі має життєво важливе значення для самоорганізації у SmA морфологію. Тому, самоорганізація повинна відбуватись у більш короткому інтервалі часу. Пришвидшення самоорганізації вивчається напрямку – виконуючи ті ж охолоджуючі моделювання, що і у попередньому розділі, рис. 3.5. На рис. 3.9 наведено результати для того ж набору характеристик –  $A$ ,  $S_N$ ,  $S_S$ ,  $C_N$  та  $C_S$ , але при опроміненні. Подібна поведінка спостерігається для більшості характеристик в порівнянні з випадком, де немає опромінення, але за інших інтенсивностей охолодження. Груба оцінка коефіцієнта масштабування швидкості охолодження коливається від 5 (у порівнянні з найгіршими сценаріями самоорганізації: 4.5 К/нс на рис. 3.5 і 25 К/нс на рис. 3.9) до 2 (для найкращих сценаріїв самоорганізації: 0.37 К/нс на рис. 3.5 і 0.75 К/нс на рис. 3.9). Тому, опромінення скорочує час самоорганізації, всередньому, у 3 – 4 рази в порівнянні з випадком його відсутності. Зосередимось на результатах охолоджуючих моделювань, здійснених під впливом опромінення на широкому інтервалі температур,  $T = 320 - 520$  К. Динаміка самоорганізації контролюється еволюцією максимального розміру кластера  $C_S$ . Як показано на рис. 3.10 (зверху), криві  $C_S$  частково накладаються на інтервалі температур 320 – 460 К, даючи оцінку в 10 нс для тривалості самоорганізації. Із збільшенням

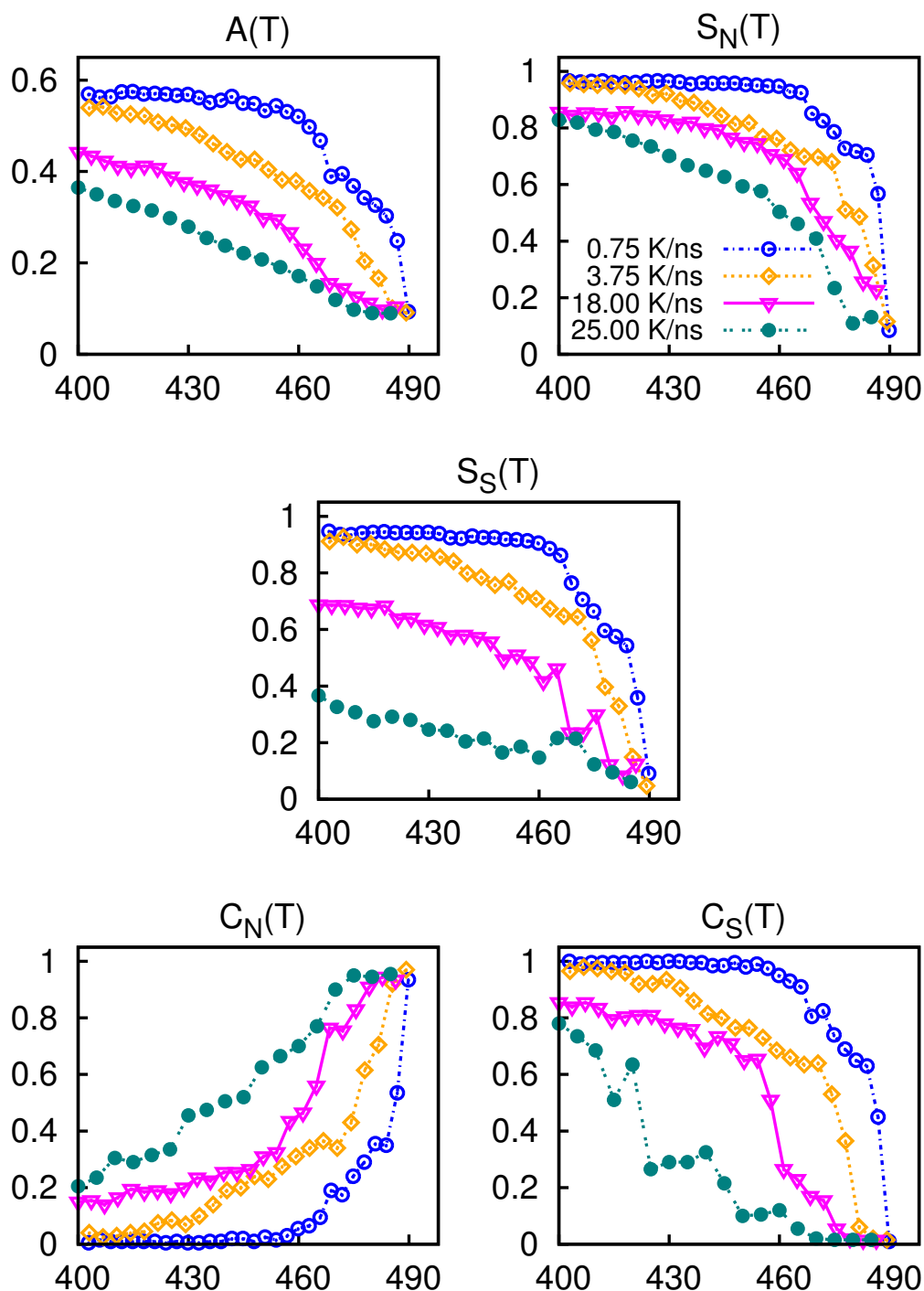


Рис. 3.9. Те ж, що і на рис. 3.5, але для випадку опромінення. Інтенсивності охолодження наведені для  $S_N(T)$ .

температури до 485 К і вище, цей час поступово зростає, і, що більш важливо,  $C_S$  не досягає 1, а отже, монодомenna морфологія не формується. Щоб пояснити таку поведінку, потрібно поглянути на графік праворуч на тому ж рисунку, збудований для частки  $f_c$  с-наночастинок. Криві, отримані для  $f_c$  на інтерва-



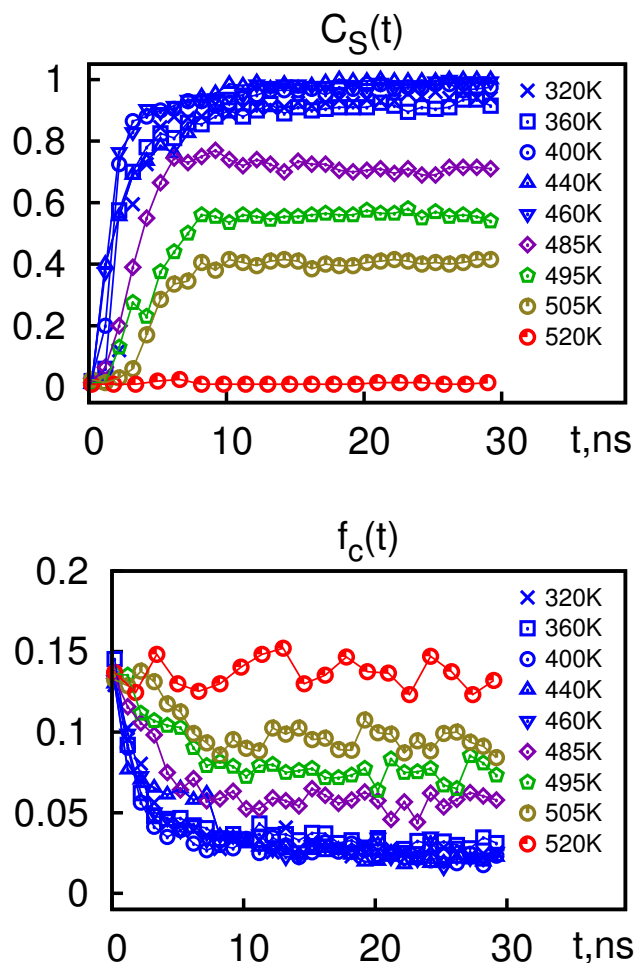


Рис. 3.10. Еволюція нормованого розміру максимального кластера  $C_S$  (зверху) і частки  $f_c$   $s$ -наночастинок (знизу) в ході охолоджуючих моделювань за різних температур під впливом опромінення

лі 320 – 520 К майже перекриваються знову і показують зниження  $f_c$  з 0.15 до 0.03. Така сильно корельована поведінка  $C_S$  та  $f_c$  на цьому температурному інтервалі є наслідком вибіркової кутової фотоізомеризації  $t$ -наночастинок, рис. (3.1). Зокрема, на ранньому етапі самоорганізації, кутовий розподіл  $t$ -наночастинок є ізотропним, що призводить до високої ймовірності їх фотоізомеризації, тому  $f_c$  є високим. Подальша реорієнтація  $t$ -наночастинок вздовж осі  $Z$  (перпендикулярно до осі поляризації світла) зменшує ймовірність їх фотоізомеризації, отже  $f_c$  спадає. Це призводить до слабкої фотоізомеризації та розчеплення сформованих і орієнтованих смектичних доменів (де локальний директор є колінеарним до осі  $Z$ ). З іншого боку, домени, що не є орієнтовані таким чином, та випадково орієнто-

вані міждоменні зв'язки фотоізомеризуються з високою ймовірністю, що веде до їх розчеплення. За вищих температур,  $T > 470$  К, рідка кристалічність системи слабне через термальні флуктуації, а розведення с-частинок впливає на порядок всередині смектичних доменів, заважаючи формуванню монодоменної смектичної морфології. З графіку  $f_c$  на рис. 3.10 видно, що існує граничне значення близько 0.05, і, якщо  $f_c$  його перевищує, то самоорганізація не відбувається. Результати

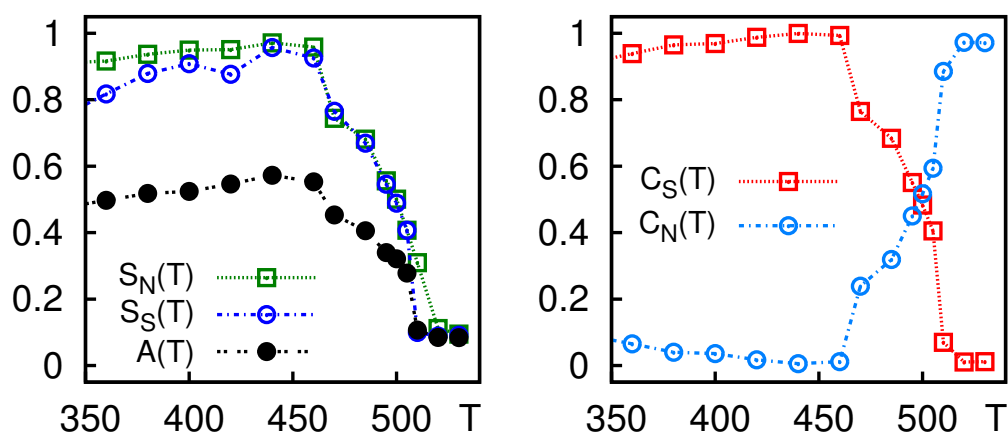


Рис. 3.11. Те ж саме, що і на рис. 3.5, але для стаціонарних станів охолоджуючих запусків моделювань за різних температур під опроміненням.

для набору характеристик  $A$ ,  $S_N$ ,  $S_S$ ,  $C_N$  та  $C_S$ , отримані у відповідних стаціонарних станах охолоджуючих моделювань під впливом опромінення, зображено на рис. 3.11. Їх слід порівнювати з відповідними характеристиками на рис. 3.4. Видно, що ці криві схожі за формою, але ті, що є на рис. 3.11 дещо зміщуються при низьких температурах. Отже, комп'ютерні симуляції свідчать про можливість самоорганізації системи у монодоменну SmA морфологію шляхом швидкого охолодження системи у широкому спектрі температур під впливом опромінення, що не було можливим у випадку відсутності опромінення. Встановлено, що часова шкала самоорганізації є незалежною і становить близько 10 нс.

Наостанок, надамо деякі міркування щодо порівняння часової шкали симуляцій та експериментів. Раніше, ми оцінили коефіцієнт дифузії для симульованої системи як на один порядок магнітуди вище, ніж у подібних експериментальних системах. Це пояснюється м'якістю парних потенціалів взаємодії в нашій огрубле-

ній моделі ФНЧ. Однак, більш важливою є різниця розмірів моделі та реальних систем. Зокрема, лінійні розміри системи у симуляціях є порядку 20 нм. Зазвичай, час, необхідний для реорганізації модельованої системи, становить близько 50 – 100 нс для випадку без опромінення, та 10 нс із застосуванням опромінення (див. вище). Їх можна порівняти із типовими тривалостями у 98 с [142] та 150 с [143], що необхідні для переорієнтації нематичного директора на  $90^\circ$  у РК-функціоналізованих дендримерах для системи із схожими об'ємними властивостями. Тому, часова шкала симуляцій є на  $10^9$  порядку меншою у порівнянні з експериментами.

### 3.5. Моделювання агрегації ФНЧ у порі з декорованими стінками під впливом опромінення

Як уже вказувалось вище, дипольний момент *trans*-ізомеру є, відносно, невеликим 1D порівняно із дипольним моментом *cis*-ізомера – 5D. Така різниця дипольних моментів знайшла низку застосувань [46, 84, 116]. Зокрема, наночастинки золота, декоровані азобензенами, формуватимуть колоїдну дисперсію при опроміненні видимим світлом у гідрофобному розчиннику (наприклад, циклогексан). В той же час, при опроміненні ультрафіолетовим світлом, хромофори фотоізомеризуються в полярну *cis*- форму, що призводить до їх миттєвої агрегації [116]. Подібний ефект спостерігається й у іншому гідрофобному розчиннику – толуені [84].

У полярному розчиннику ефект протилежний — при опроміненні видимим світлом наночастинки агрегують, а при опроміненні ультрафіолетовим — виникає колоїдна дисперсія. Такі результати отримано для випадку суміші хлороформ-етанолу в пропорції 1 : 3. В цьому контексті існує низка експериментальних досліджень, спрямованих на отримання фотоконтрольованих нанопровідників, які базуються або на спеціальному типі хромофор, що формують перколяційну мережу між двома стінками – електродами [78], або на композитних матеріалах, що є сумішшю хромофор та вуглецевих нанотрубок [144]. Тому, особливості агре-

гації декорованих наночастинок і можливість формування ними перколяційного кластеру мають важливі технічні застосування.

Метою досліджень у цьому розділі, є вивчення динаміки агрегації ФНЧ, які утримуються у нанопорі із модифікованими стінками. Модифікація стінок спричиняє притягання до них *trans*-ізомерів наночастинок і, як результат, адсорбцію наночастинок на стінках. Агрегація і деагрегація наночастинок в об'ємі пори контролюється вибором потенціалів парної взаємодії. Зокрема, у зв'язку з відмінністю (а) між ізомерами *trans-trans* взаємодія описується притягальним потенціалом, в той час як для *cis-cis* та *trans-cis* — відштовхувальними. Відмінність (б) між ізомерами полягає у використанні різних потенціалів взаємодії між ними та частинками полярного розчинника (взаємодія *trans*-розчинник є відштовхувальною, тоді як *cis*-розчинник – притягальною). Аналітичні форми для обох типів потенціалів взаємодії подано вище у розділі 2.

Комп'ютерна симуляція виконана у *NVT* ансамблі при температурі  $T = 400\text{K}$  із періодичними граничними умовами вздовж осей  $X$  та  $Y$  з непроникними еластичними стінками вздовж осі  $Z$ . Розміри симуляційного боксу складають  $L_x = L_y = 10$  нм та  $L_z = 20$  нм. Обидві стінки декоровані шаром нерухомих мезогенів (нехромофорного типу, що не взаємодіють з опроміненням), розташованих на відстані 0.77 нм один від одного та орієнтованими вздовж осі  $Z$ . Потенціал взаємодії між *trans*-ізомерами та мезогенами стінок є притягальним, що призводитиме до адсорбції *trans*-ізомерів на стінках.

Тут, ми розглядаємо наночастинки, декоровані  $N_{\text{ch}} = 12$  ланцюжками, а кількість наночастинок у порі змінюється від  $N_{\text{mol}} = 10$  до 52, відображаючи зміну густини розчину. Пора заповнена розчинником так, що сумарна густина наночастинок та розчинника становить  $1.5$  г/см<sup>3</sup>. Ця густина відповідає випадку об'ємного впорядкування декорованих наночастинок, досліджених у розділі 3 та підрозділі 4.3. З метою моделювання структурних змін наночастинок у порі ми накладаємо імпульсне опромінення, яке моделює повторювальні цикли УФ-ВИД опромінення для вивчення оборотності морфологічних змін під час кожного циклу та покращення статистики середніх спостережуваних значень в межах кожної

морфології циклу. Ми виконали 10 таких циклів, кожен з яких складається із УФ фази, тривалістю 10 нс, і ВИД фази тієї ж тривалості. Кожен тип опромінення моделюється набором ймовірностей переходу  $p_t$ ,  $p_c$  (3.1). Зокрема, для УФ фази ми вибираємо  $p_t = 1$ ,  $p_c = 0$ , що призводить до швидкої фотоізомеризації усіх *trans*-ізомерів у їх *cis*-форму. Для випадку ВИД опромінення вибрано  $p_t = 0$ ,  $p_c = 1$ , що призводить до зворотнього переходу.

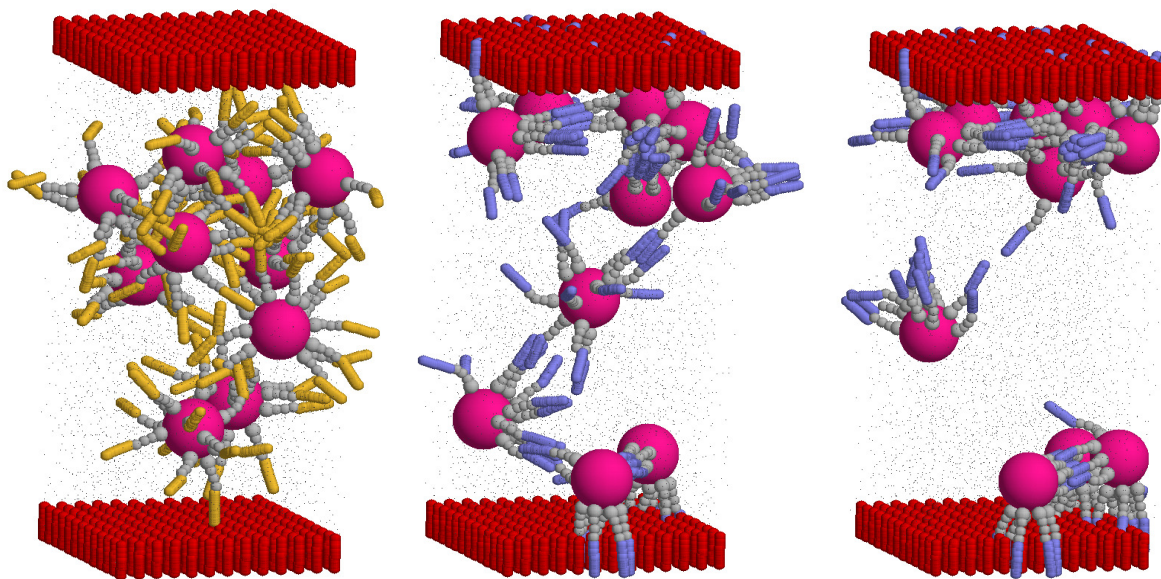


Рис. 3.12. Випадок, де усі хромофори перебувають у *cis*-формі (ліворуч) та *trans*-формі (посередині та праворуч) при  $N_{\text{mol}} = 10$ . Для останнього випадку подано як випадок формування перколяційної мережі (посередині), так і її відсутність (праворуч).

Отримані результати проілюстровано на рис. 3.12 при  $N_{\text{mol}} = 10$ . Для випадку, де усі хромофори перебувають у *cis*-формі (ліворуч на цьому ж рисунку), наночастинки не адсорбують на стінках. Це пояснюється тим, що взаємодія *cis*-ізомерів із мезогенами стінки є відштовхувальною, в той час як їх взаємодія із розчинником є притягальною. Тому, *cis*-ізомерам (і, відповідно, наночастинкам) енергетично вигідніше перебувати в об'ємі. Агрегації наночастинок в об'ємі не спостерігається. Останнє, є наслідком відштовхування між *cis*-ізомерами та їх притяганням до частинок розчинника. У випадку, де усі хромофори перебувають у *trans*-формі (посередині та праворуч на цьому ж рисунку), спостерігається протилежний ефект: по-перше, в результаті притягання *trans*-ізомерів до мезогенів

стінок, наночастинки адсорбують на обох стінках; по-друге, завдяки притягальній взаємодії між *trans*-ізомерами та їх відштовхуванню від розчинника, в об'ємі формуються *trans-trans* зв'язки. Це призводить (як показано посередині на рис. 3.12) або не призводить (праворуч на цьому ж рисунку) до формування перколяційного кластера наночастинок, що з'єднує стінки між собою.

З метою аналізу рівня агрегації в системі та утворення перколяції між двома стінками ми використовуємо означення кластера наночастинок та зведені характеристики, сформульовані вище (3.8).

В граничному випадку формування перколяційної мережі маємо:  $C_N \rightarrow 0$ ,  $C_{av} = C_S = C_Z = 1$ , тоді як для випадку повністю відокремлених наночастинок:  $C_N = 1$ ,  $C_{av}, C_S, C_Z \rightarrow 0$ , де вказані границі для достатньо великих  $N_{mol}$  та  $L_z$ .

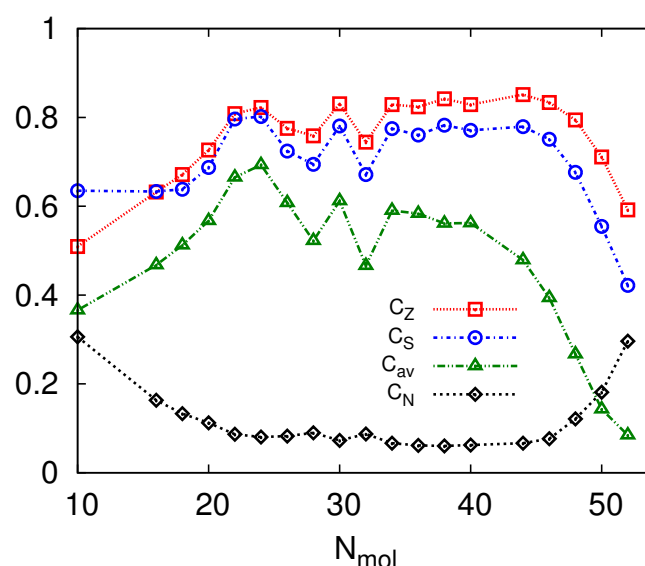


Рис. 3.13. Зведена кількість кластерів  $C_N$ , середній розмір кластера  $C_{av}$ , нормований розмір максимального кластера  $C_S$  та нормована протяжність максимального кластера в напрямку осі  $Z$  –  $C_Z$ , усереднені по ВИД фазах пульсуючого опромінення для випадку різної густини наночастинок у порі, заданої  $N_{mol}$ .

Оскільки нас цікавить формування перколяційної мережі, ми усереднюємо ці властивості за усіма ВИД фазами пульсуючого опромінення, коли усі хромофори перебувають у *trans*-стані. Звернемо увагу на симетрію цих кривих: значення для всіх характеристик при  $N_{mol} = 10 - 20$  є близькими до їх відповідних значень

при  $N_{\text{mol}} = 40 - 50$ . Це вказує на те, що формування перколяційного кластера ускладнене як для малих так і для великих значень густини наночастинок. Випадок середньої густини наночастинок  $N_{\text{mol}} = 20 - 40$  є оптимальним для формування кластера (т.зв. гігантської компоненти).

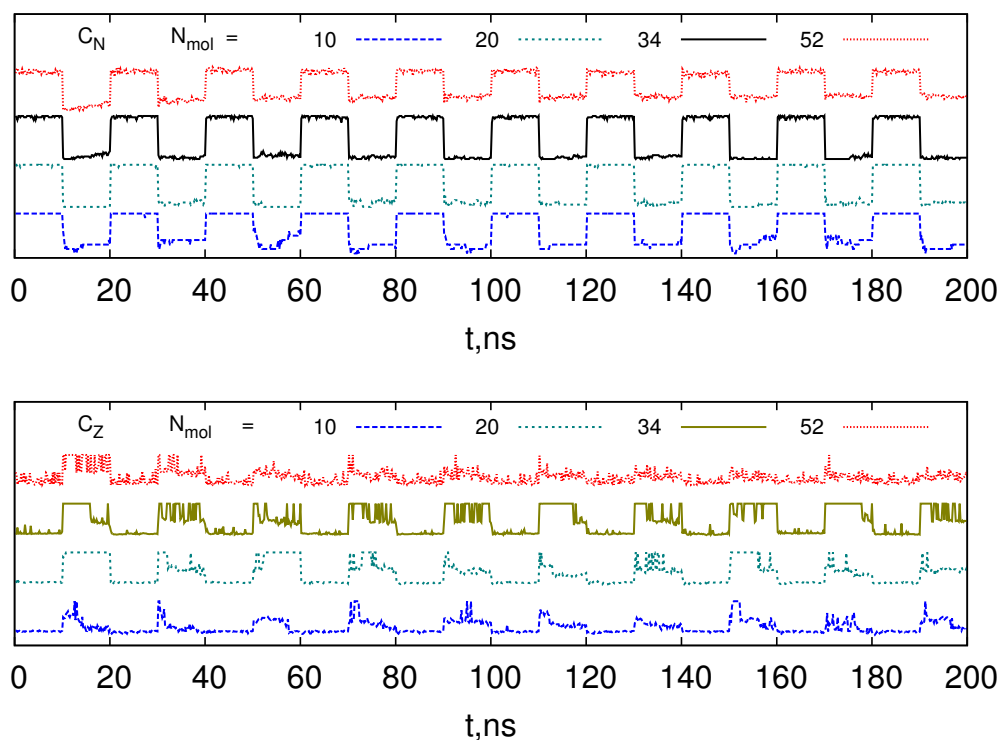


Рис. 3.14. Часова еволюція кількості кластерів  $C_N$  (зверху) та нормованої протяжності максимального кластера  $C_Z$  (знизу) для низки вибраних значень  $N_{\text{mol}}$ . Часові інтервали 0 – 10 нс, 20 – 30 нс, і.т.д відповідають УФ фазі пульсуючого опромінення, а 10 – 20 нс, 30 – 40 нс, і.т.д – ВИД фазі.

З метою глибшого вивчення процесу формування мережі, ми проаналізували часову еволюцію кластерних характеристик, зображених на рис. 3.14. Нормована кількість кластерів  $C_N$  (зверху на цьому рисунку) падає від 1 до  $C_N \approx 0$  кожного разу, слідуючи зміні стану системи від від УФ до ВИД фази. “Якість” відгуку системи видно із форми кривої для  $C_N$ , яка в ідеальному випадку мала б бути квадратною і опускатися до значень близьких до нуля у ВИД фазі. Дійсно, це спостерігається для  $N_{\text{mol}} = 34$ , та, певним чином, для  $N_{\text{mol}} = 20$ , позаяк для  $N_{\text{mol}} = 10$  і  $52$  значення  $C_N \approx 0$  не досягається, вказуючи на високий рівень кластеризації. Динаміку формування та руйнування перколяційного кластера мо-

жна побачити на часовій еволюції  $C_Z$ , яка подана знизу на рис. 3.14, Як бачимо, ця величина досягає 1 (перколяція між стінками) у ВИД фазі найчастіше при  $N_{\text{mol}} = 34$ . Це, також, добре видно із форми розподілу ймовірності  $p(C_Z)$  для  $C_Z$ , поданої на рис. 3.15, яка виявляє наявність піку  $C_Z \rightarrow 1$  саме при  $N_{\text{mol}} = 34$ .

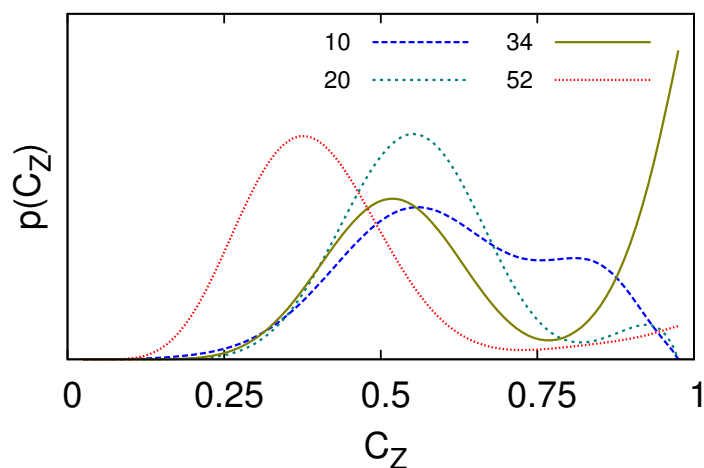


Рис. 3.15. Гістограма розподілу ймовірності  $p(C_Z)$  для вибраних значень  $N_{\text{mol}}$

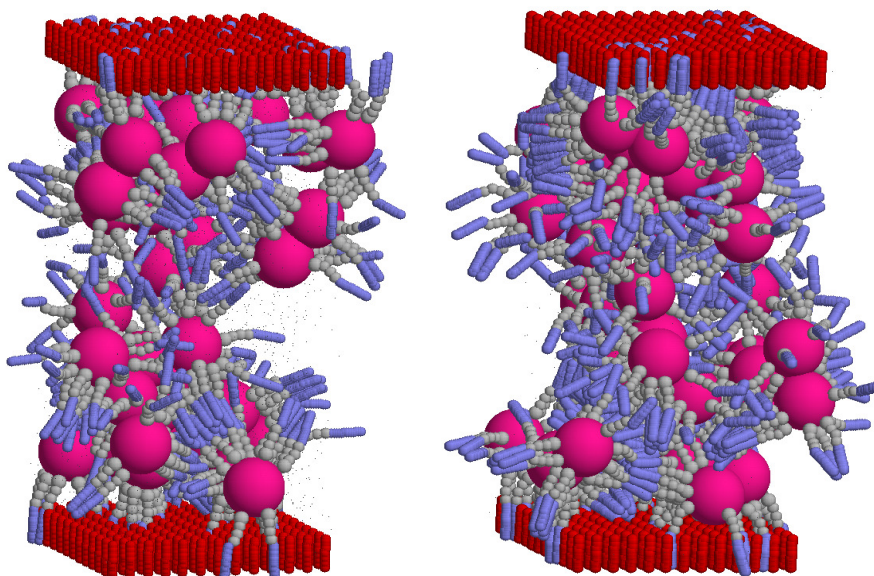


Рис. 3.16. Ілюстрація просторового розподілу наночастинок для ВИД фази при  $N_{\text{mol}} = 34$  (ліворуч) та  $N_{\text{mol}} = 48$  (праворуч).

Виходячи із виконаних досліджень, можна описати наступний сценарій формування перколяційної мережі у розчині декорованих наночастинок, поміщених



у пору. Для малої густини наночастинок  $N_{\text{mol}} < 20$  формування перколяційного кластера утруднене через його конкуренцію із адсорбцією наночастинок на стінках. Справді, оскільки мезогени на стінках розташовані регулярно та є нерухомими, їх взаємодія з *trans*-ізомерами є сильнішою, ніж між *trans*-ізомерами, що належать до різних наночастинок. В результаті сильної адсорбції кількість доступних наночастинок для формування перколяційного кластера в об'ємі є обмеженою. При збільшенні густини наночастинок ( $N_{\text{mol}} = 20 - 40$ ) ймовірність формування перколяційного шляху зростає. Залишається питання: чому при подальшому збільшенні густини наночастинок  $N_{\text{mol}} = 20 - 40$  формування перколяційної мережі знову утруднене? На нашу думку, формування мережі тепер конкурує із ефектом мікрофазового розшарування наночастинок та їх самоорганізацією в об'ємі впорядковані морфології. Це спостерігається для граничного випадку концентрованого розчину, розглянутого у розділі 3.4. Домени об'ємних морфологій можна побачити на рис. 3.16 для випадку  $N_{\text{mol}} = 48$ , в той час як при  $N_{\text{mol}} = 34$  їх немає. В результаті самоорганізації ФНЧ у ці домени, кількість вільних гілок у кожній ФНЧ суттєво зменшується, впливаючи на можливість формування перколяційного шляху, рис. 3.14, де  $C_Z$  досягає значення 1, найчастіше, при зміні фази від УФ до ВИД. Спочатку, система ще пам'ятає стан колоїдної дисперсії, у якому ланцюжки ФНЧ розташовані хаотично в просторі, і вони швидко формують мережу. З часом, в результаті еволюції системи протягом ВИД фази, посилюється ефект самоорганізації у кластери об'ємних морфологій, і формування мережі конкурує з ним, що видно із осцелюючої поведінки  $C_Z$ . Вона є результатом динамічного формування та розчеплення міжмолекулярних зв'язків.

### 3.6. Висновки

Аби дослідити фотоізомеризацію ФНЧ, декорованих молекулами азобензену, та можливість формування впорядкованих морфологій, побудовано відповідну мезоскопічну модель. При цьому, *trans*- та *cis*-ізомери являють собою сфероциліндри, а відмінність у їх взаємодії між собою та здатність формувати РК морфології

враховано у ефективних потенціалах взаємодії.

Моделювання фотоізомеризації здійснюється за допомогою методу молекулярної динаміки, де стохастична частина відповідає за фотоізомеризаційні переходи  $t \rightarrow c$  та  $c \rightarrow t$  між  $t$  та  $c$ -станами  $i$ -тої хромофори, що визначені як відповідні ймовірності  $p_i(t \rightarrow c)$  та  $p_i(c \rightarrow t)$  (3.1).

Для кількісної характеристики впорядкованих морфологій використовується низка властивостей, таких як ПВ (розділ 2.2), властивості форми та кластерні характеристики (розділ 3.2)

За відсутності опромінення, система із SmA різко переходить у ізотропну морфологію при  $T^* \approx 510$  К, рис. 3.4. Зворотній I-SmA перехід можливий лише при дуже низькій інтенсивності охолодження  $\approx 0.37$  К/нс, рис. 3.5, оскільки процеси формування доменів та їх реорганізація формують температурне вікно, що характеризується низькою рухливістю системи, а, отже, є повільним. Однак, його 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  $\hat{\mathbf{E}}$  є непостійним – їх колінеарності до напрямку поширення світла. З рис. 3.8 та рис. 3.9 видно, що опромінення скорочує час самоорганізації, всередньому, у 3 – 4 рази в порівнянні з випадком його відсутності.

Завдяки різниці дипольних моментів  $-1D$  для *trans*- та  $5D$  для *cis*-ізомерів, останні добре розчиняються у полярному розчиннику, а ефект фотоізомеризації дозволяє здійснити швидкий перехід  $t \rightarrow c$  і навпаки. В цьому контексті актуальним є дослідження фотоконтрольованих нанопровідників, де хромофори формують перколяційну мережу між двома стінками – електродами. Тому, було створено модель нанопори із модифікованими стінками та ФНЧ, модифікованих азобензеновими хромофорами усередині рис. 3.12. Шляхом накладання повторювальних циклів імпульсного УФ-ВИД опромінення, застосування зведених характеристик (рис. 3.13) та вивчення їх еволюції (рис. 3.14), досліджено формування перколяційного кластера. З рис. 3.15 та рис. 3.16 видно, що найвища ймовірність фор-

мування перколяційного кластера існує при  $N_{\text{mol}} = 20 - 40$ , в той час як для малої густини  $N_{\text{mol}} < 20$  вона є низькою через конкуренцію кластера із адсорбцією наночастинок на стінках, а  $N_{\text{mol}} > 40$  формування мережі конкурує з ефектом мікрофазового розшарування наночастинок та їх самоорганізацією в об'ємні впорядковані морфології.

## РОЗДІЛ 4

# МОДЕЛЮВАННЯ ПОВЕДІНКИ ПЛЯМИСТО-ДЕКОРОВАНИХ ФНЧ У ПОРІ

### 4.1. Гелі з плямисто-декорованих ФНЧ та моделі їх опису

Як відомо із експериментальних досліджень, зміна способу лігування ФНЧ може призводити до широкого спектру симетрій результуючих агрегатів. Так, внаслідок приєднання молекул цетилтриметиламоній броміду до поверхні ФНЧ, та ФНЧ-ФНЧ електростатичним взаємодіям, формуються лінійні агрегати [145]. Органічні зв'язучі групи, що містять в собі тіол та амін, сприяють самоорганізації цитрат-стабілізованих ФНЧ у тверду, ланцюгову та глобулярну структури [146]. Включення фоточутливих груп у ланцюжки, наприклад азобензену, дозволяє отримати фотоконтрольовану систему ФНЧ. [45, 48, 49, 147]

Як уже вказувалось у розділі 1, одним із технологічно важливих застосувань ФНЧ є гетерогенний каталіз [5, 17, 33], так при розмірі молекул  $< 5$  нм багато благородних металів є ефективними каталізаторами [34]. Ефективність каталізу залежить від доступної поверхні ФНЧ, дифузійності реагуючих складових та кінцевих продуктів реакції тощо [5, 17, 33]. Одним із способів покращити ефективність каталізу є формування гелю з ФНЧ [37–44]. Цього можна досягнути шляхом формування зв'язків між ФНЧ [45–49]. Сучасні технології синтезу дозволяють доволі прецизійно розмістити ліганди у конкретних точках на поверхні ФНЧ: на полюсах чи екваторі, для формування дископодібної структури [19, 50]. Змінюючи такі властивості гелю як розподіл пор та їх еластичність, можна отримати й інші види просторового розподілу ліганд, що позначиться на каталітичних

застосуваннях [44, 51].

Номенклатура моделей плямистих ФНЧ, які побудовано в роботі і які буде досліджено у цьому розділі, проілюстрована на рис. 1.5 і детально описана в розділі 1. Потенціали взаємодій між різними групами ФНЧ – ті самі, що у розділі 3.5. ФНЧ поміщено у розчинник, який є поганим розчинником для РК груп. Завдяки цьому і завдяки притягальному потенціалу між самими РК групами (1.3), між сусідніми ФНЧ формуються фізичні зв'язки, що забезпечує утворення гелю. Нас цікавить залежність динаміки гелеутворення і властивостей гелю від способу приєднання ліганд і концентрації молекул у розчині. Це дослідження, в деякій мірі, поєднує і узагальнює попередні стосовно об'ємних морфологій декорованих ФНЧ [6, 68, 69] та гелеутворення [8, 148] із вивченням т. зв. “волосатих” частинок в об'ємі зі стінками. [87, 88]

Конфігурація симуляції у порі, заповненої розчином із ФНЧ є такою. Розміри симуляційної комірки:  $L_x = 13.15$  нм,  $L_y = 11.39$  нм та  $L_z = 20$  нм вздовж відповідних просторових осей. Для формування пори нижня  $Z = 0$  та верхня  $Z = L_z$  стінки декоровано  $6 \times 6$  моношаром сферичних частинок такого ж типу як і серцевина ФНЧ. Ці частинки розміщені регулярно і формують практично щільну гексагональну решітку з інтервалом між ґратками у 2.19 нм. Внутрішню частину пори заповнено певною кількістю  $N_{\text{mol}}$  плямистих ФНЧ, розташованих випадковим чином, а решту простору займає розчинник. Загальна концентрація розчину та розчинника в доступному об'ємі пори зберігається постійною і становить близько  $0.53$  г/см<sup>3</sup>. Через м'яку природу обох попарних потенціалів, (1.2) та (1.3), накладання не продукують гігантських енергій та сил, як би це було у випадку атомної симуляції, наприклад із використання потенціалів взаємодії Ленарда-Джонса. Тому, ми можемо спростити підготовку системи, уникнувши двокрокової процедури генерування системи низької щільності спочатку і подальшого її стискування до потрібної густини.

Частинки, що прикріплені до стінок пори є нерухомі і взаємодіють з іншими частинками за допомогою відштовхувального потенціалу  $V^{\text{SRP}}$  (1.2). Усі симуляції здійснюються у  $NVT$  ансамблі при температурі  $T = 480$  К. Такий ви-

бір температури базується на попередніх симуляціях щодо самоорганізації подібних огрублених моделей. [8, 68, 69, 149] Зокрема, рідка кристалічність зникає при 500 – 510 K, а проміжок 480 – 490K створює найкращі умови для РК агрегації [8] або спонтанної самоорганізації.[149]. Також, цей проміжок температур є достатнім для забезпечення необхідної мобільності ФНЧ і, в той же час, не перешкоджає їх рідкокристалічності, що є основним механізмом гелеутворення ФНЧ. Контроль температури здійснюється масштабуванням швидкостей. Через м'яку природу всіх потенціалів взаємодії часовий крок моделювання вибирається рівним 20 фс, набагато довшим, ніж при типовому моделюванні молекулярної динаміки на основі атома.

## 4.2. Моделювання динаміки гелеутворення і властивості гелевої мережі при фіксованій концентрації ФНЧ

Щоб дослідити гелеутворення у розчині ФНЧ при різних способах просторового декорування та щільності ліганд, ми виконуємо п'ять гелеутворюючих симуляцій тривалістю 10 нс для кожного з випадків. Кожному такому запуску передують розміщуюча симуляція такої ж тривалості. Тут, використовується притягальна форма (1.3) для взаємодій типу РК-розчинник, в той час як відштовхувальна форма (1.2) – для РК-РК взаємодій. В результаті, будь-які попередньо сформовані зв'язки між ФНЧ руйнуються і система переходить у колоїдний дисперсний стан. Гелеутворююча симуляція ініціюється зміною потенціалів взаємодії. Зокрема, взаємодія типу РК-розчинник стає відштовхувальною за допомогою (1.2) з максимальною енергією  $U = 140 \cdot 10^{-20}$  Дж, в той час як РК-РК взаємодія стає притягальною (1.3). Обидві взаємодії впливають на притягання між РК наночастинками і розчинності ліганд та сприяють формуванню зв'язків типу ліганда-ліганда між сусідніми ФНЧ. Ці зв'язки складають загальну структуру гелю, що зображено на рис. 4.1 для усіх типів декорування. Попередній аналіз цих рисунків вказує на переважання лінійних ланцюгів для шаблону ROD, на більш розгалу-

жену структуру для випадків моделей TRI і QTR, а також на тенденцію DSC ФНЧ до формування двовимірних плоских структур. Системи, що формуються моделями AXI та HDG, є сильно розгалужені.

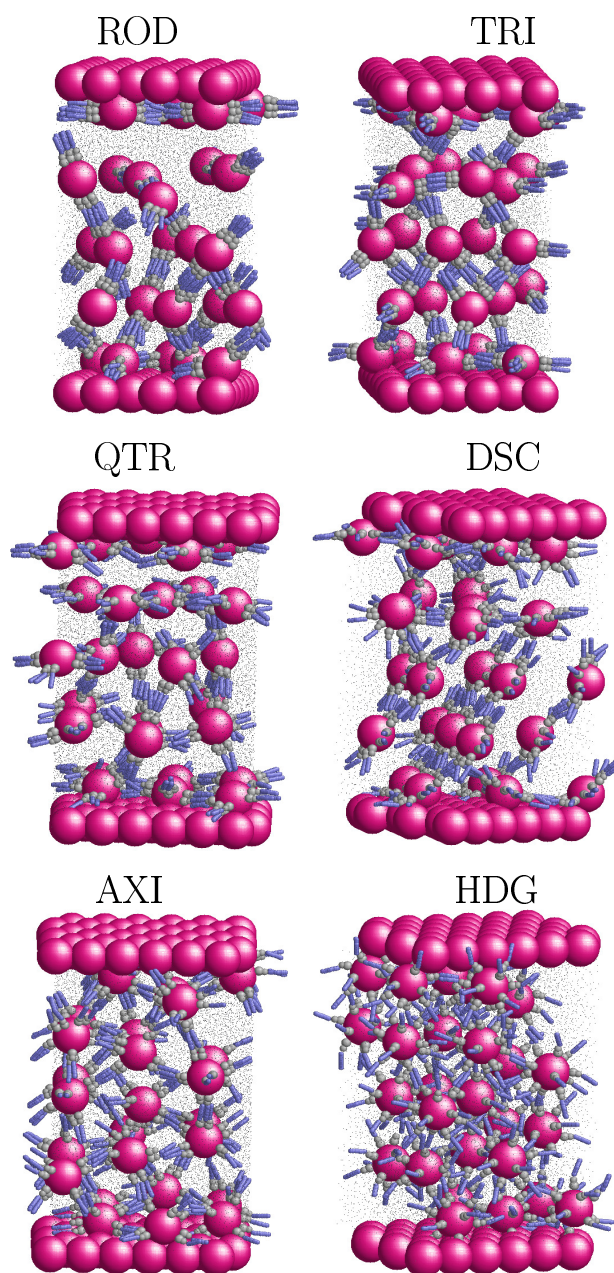


Рис. 4.1. Ілюстрація типової структури ФНЧ гелю для кожного типу просторового розташування ліганд.

Для кількісної оцінки відмінностей гелевих структур, отриманих при використанні різних ФНЧ, ми трактуємо його як мережу, де ФНЧ виступають у ролі вершин, а їх зв'язки через ліганди – як зв'язки у мережі. Зокрема, вважаємо, що  $i$ -та і  $j$ -та ФНЧ формують зв'язок, якщо існують такі РК групи  $l$  для  $i$ -тої ФНЧ

та  $m$  РК групи для  $j$ -тої ФНЧ, що:

$$|(\hat{\mathbf{e}}_l \cdot \hat{\mathbf{e}}_m)| > 0.966, \quad \text{та} \quad r_{lm} < 1.25D, \quad (4.1)$$

наприклад, складові  $l$  та  $m$  є майже колінеарні і розташовані щільно одна біля одної.

Далі, для ідентифікації смектичного кластера використовується алгоритм, описаний у розділі 3.2, де в ролі частинок виступають ФНЧ, а в ролі кластерів – їх підмережі.

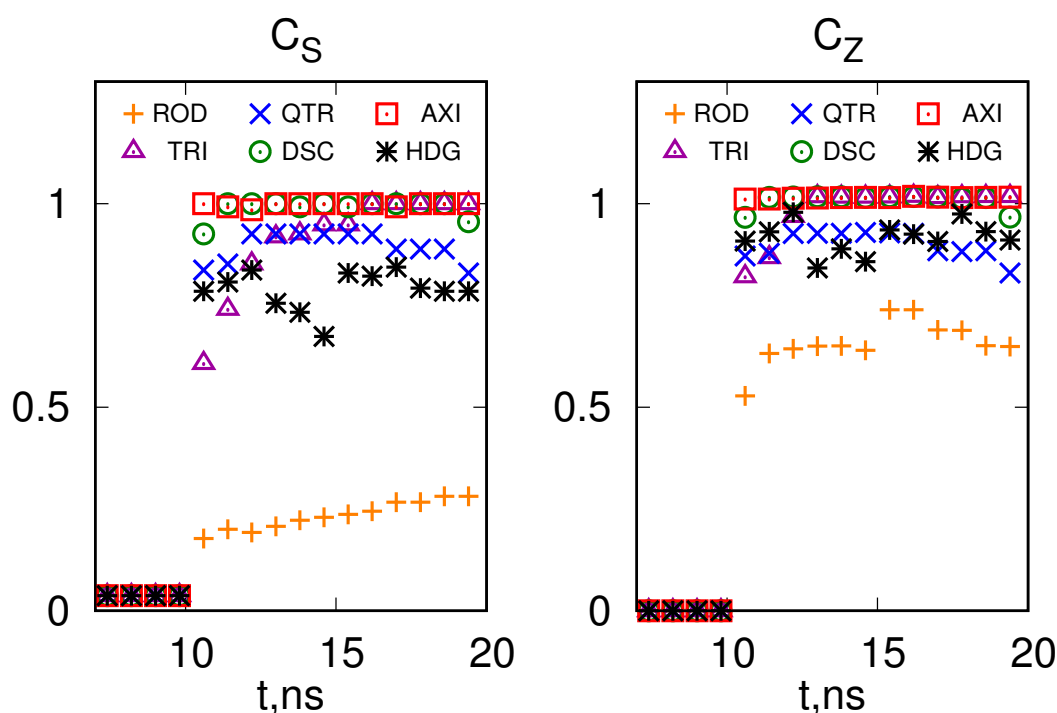


Рис. 4.2. Часова еволюція нормованого розміру максимального кластера  $C_S$  та нормованої протяжності максимального кластера –  $C_Z$ , усереднених за п'ятьма симуляціями. Гелеутворення починається через  $t = 10$  нс після урівноважувального запуску. Результати для розчину із  $N_{\text{mol}} = 27$  ФНЧ зображено для шести типів просторового розміщення ліганд на поверхні ФНЧ, пронумерованих відповідно до рис.4.1.

Після ідентифікації підмереж нас цікавлять найбільші підмережі, т.зв. “гігантські компоненти”, для яких ми обчислюємо нормований розмір максимального кластера  $C_S$ , визначений у 3.8, та нормовану протяжність максимального



кластера в напрямку осі  $Z - C_Z$ :

$$C_Z = \frac{\text{span in } Z|_{\max}}{L_z - 2\sigma \cos(\pi/6)}, \quad (4.2)$$

Для випадку суцільної мережі маємо  $C_S = 1$ , тоді як для дисперсного стану ФНЧ  $C_S = 1/N_{\text{mol}}$ . Формула нормованої протяжності максимального кластера  $C_Z$ , визначена як  $Z$ -компонента нормованої відстані між двома ФНЧ, перша з яких – найближча до стінки  $Z = 0$ , а друга – до стінки  $Z = L_z$ , відрізняється від аналогічної у 3.8 нормуючим множником  $L_z - 2\sigma \cos(\pi/6)$ , що є максимально можливою протяжністю із врахуванням недоступного об'єму поблизу стінки через присутність там шару нерухомих частинок діаметром  $\sigma$ . Умовою перколяції стінка-стінка є  $C_Z \approx 1$ .

Розглянемо часову еволюцію  $C_S$  та  $C_Z$  за фіксованої концентрації ФНЧ при  $N_{\text{mol}} = 27$ . Обидві властивості є усереднені за п'ятьма гелеутворюючими симуляціями. Графіки, зображені на рис. 4.2, відрізняються за просторовим розподілом ліганд. Перш за все, ROD розподіл ФНЧ не здатний формувати ні суцільну мережу ні перколяційний кластер, а  $C_S$  та  $V_{\text{max}}$  є значно менші за 1. Це пояснюється одновимірною симетрією такого способу декорування, що сприяє формуванню лінійних ланцюгів ФНЧ, а не розгалужених структур, рис. 4.1 (а). HDG ФНЧ демонструють кращий результат, однак однорідна мережа всеодно не формується навіть при пікових значеннях  $C_S = 0.8$ . Цей результат пояснюється жорсткою однорідною “їжакоподібною” архітектурою цього способу декорування, що обмежує свободу орієнтації ліганд, а отже, зменшує ймовірність формування зв'язків, рис. 4.1 (f). Цей випадок справджується при заданій щільності ліганд і вибраній силі взаємодії  $k'_a$  між патчами (1.1). Очікується, що при збільшенні щільності та зменшенні сили взаємодії HDG спосіб декорування може стати більш привабливим варіантом для гелеутворення, але це є поза межами даної роботи. Можна послатися на інші дослідження, присвячені ролі мобільності ліганд [87]. QTR спосіб декорування також показує незавершене гелеутворення при  $C_S$  та  $C_Z$  близько 0.8 – 0.9. Інші три типи просторового розміщення ліганд демонструють завершене гелеутворення та перколяцію всередині пори, де AXI тип найшвидше здатний сформувати гель, а

TRI – найповільніше.

Нормований розмір максимального кластера  $C_S$ , нормована протяжність максимального кластера  $C_Z$  та характеристики їх внутрішньої зв'язності дають змогу оцінити властивості мережі. Зокрема, ранг вершини  $k(i)$  означає кількість її зв'язків з іншими вершинами. Локальний коефіцієнт кластеризації  $c(i)$  визначено як співвідношення між числом зв'язків, утворених між з'єднаними сусідами  $i$ -тої вершини ФНЧ та загальним числом пар, утворених ними. Оцінюючи це, ми використовуємо масив  $\text{lnk}(i, j)$ , таким чином, ігноруючи можливі множинні зв'язки між ФНЧ, отже:

$$k(i) = \sum_{j=1}^{\text{Nn}(i)} \text{Lnk}(i, j) = \text{Nn}(i), \quad (4.3)$$

$$c(i) = \sum_{j=1}^{\text{Nn}(i)-1} \sum_{l=j+1}^{\text{Nn}(i)} \frac{\text{Lnk}(j, l)}{\text{Nn}(i)[\text{Nn}(i) - 1]/2}. \quad (4.4)$$

Ці характеристики усереднені по усіх ФНЧ і визначені як:

$$K = \frac{1}{N_{\text{mol}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{mol}}} k(i), \quad C = \frac{1}{N_{\text{mol}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{mol}}} c(i) \quad (4.5)$$

Еволюцію середнього рангу  $K$  та локального коефіцієнта кластеризації  $C$  подано на рис. 4.3. DSC та AXI ФНЧ демонструють найвищі значення  $K \approx 4$ , вказуючи на утворення сильно розгалужених структур. Для випадку QTR ФНЧ це значення є меншим,  $K \approx 3$  і падає до  $K \approx 2$  для TRI та HDG, вказуючи на перевагу лінійних фрагментів та слабкого розгалуження у цих двох гелях. Це добре корелює з їх здатністю формувати однорідну перколяційну мережу, рис. 4.2. DSC та QTR ФНЧ продукують найбільш локально кластеризовану мережу, де  $C$  наближається до 0.3. Значення  $C$  для випадків AXI та TRI ФНЧ є значно меншими і становлять близько 0.15 та 0.09 відповідно.

Обидві характеристики,  $K$  та  $C$ , впливають на механічну надійність мережі, що є важливою властивістю при практичному застосуванні гелю для каталізу. Також, її можна визначити шляхом оцінки еластичних властивостей мережі ФНЧ

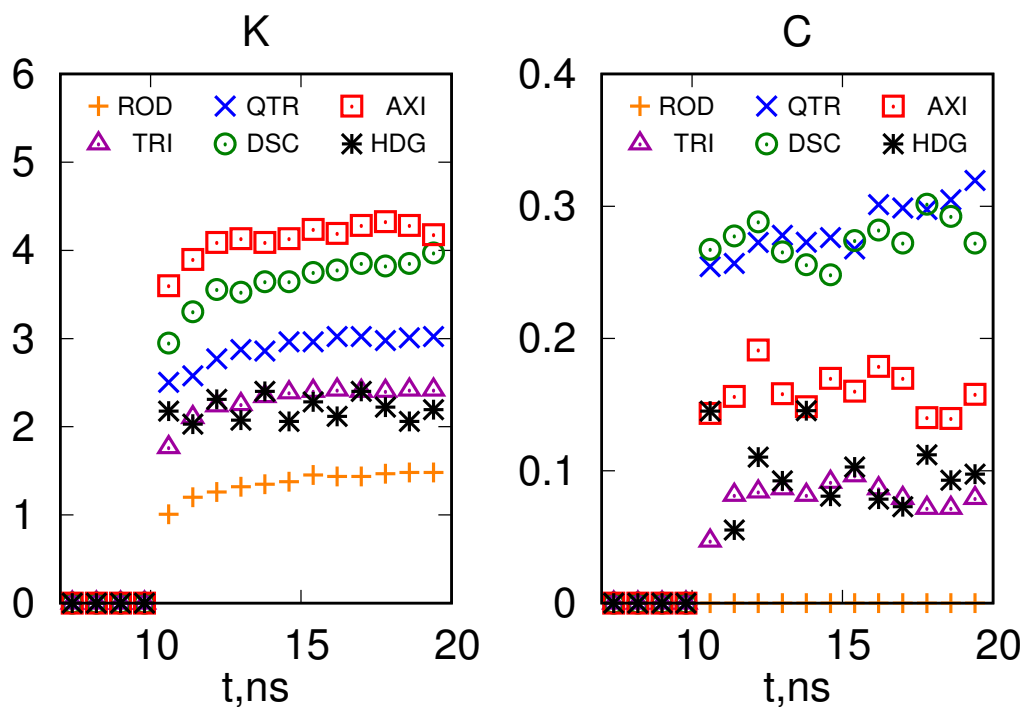


Рис. 4.3. Те ж, що і на рис. 4.2, але для часової еволюції середнього рангу  $K$  та локального коефіцієнта кластеризації  $C$ .

у напрямку, перпендикулярному до стінок. З цією метою, ми припускаємо, що мережа прикріплена до стінок за допомогою адсорбованих ФНЧ, в той час як кожен зв'язок між  $i$ -тою and  $j$ -тою ФНЧ (де хоча б одна із них не є адсорбованою) дає вклад  $e_{ij} = 1$  у сумарну пружну константу Гука. Ефективна пружна константа  $E$  в напрямку нормалі до поверхонь обчислюється для мережі лігандів між ФНЧ, дотичних до частинок поверхні. Константи пружності для паралельного і послідовного з'єднання ті ж, що і для провідності електричних резисторів, тому застосовуються правила Кірхгофа. Такі обчислення ефективно виконуються за допомогою алгоритму видалення вузлів [150]:

1. Обираємо вершину  $i$ , що не є точкою прищеплення;
2. Обчислюємо суму констант пружності усіх зв'язків частинки  $i$  з її сусідами
$$E_i = \sum_{k=1}^{Nn(i)} e_{ik};$$
3. Щоб видалити вершину  $i$  з мережі, до константи пружності кожної пари  $\{k, l\}$  її сусідів додаємо  $\Delta e_{kl} = e_{ik}e_{il}/E_i$ , рис. 4.4 (а);

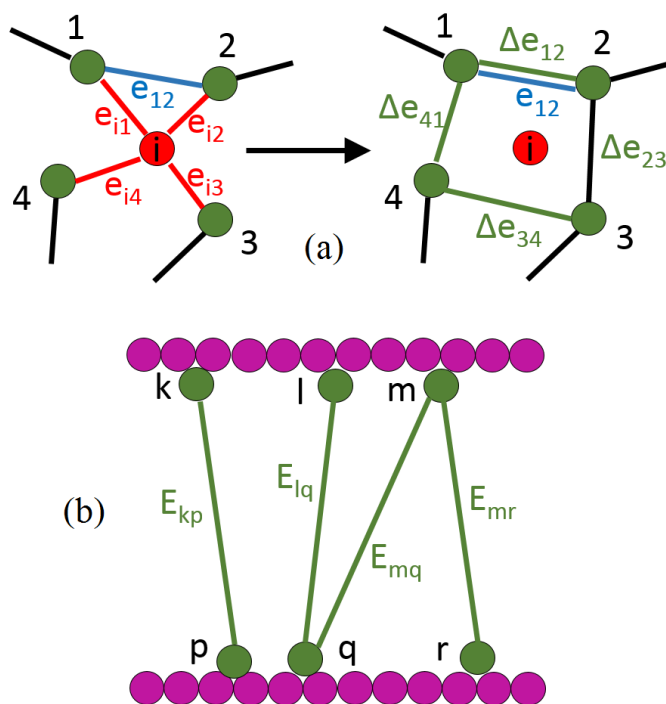


Рис. 4.4. Ілюстрація алгоритму виключення вершин для оцінки ефективної пружної константи мережі по відношенню до обох стінок.

4. Видаляємо вершину  $i$  з мережі;
5. Повторюємо кроки 1-4 доки не залишаться лише точки прищеплення;
6. Обчислюємо загальну пружну константу типу стінка-стінка як  $E = \sum_{p,q} E_{pq}$  для усіх пар точки прищеплення  $\{p, q\}$ , що належать до протилежних стінок, рис. 4.4 (b).

Еволюцію мережевої пружної константи  $E$  зображено на рис. 4.5 для випадку  $N_{\text{mol}} = 27$  ФНЧ при різних варіантах декорування. Можна побачити, що для випадків AXI та TRI продукується мережа з найвищими значеннями  $E \approx 0.3 - 0.35$ , а у випадку інших варіантів декорування значення  $E$  є, принаймні, вдвічі меншими.

Базуючись на проведеному вище аналізі гелевої мережі із  $N_{\text{mol}} = 27$ , можна зробити наступні висновки. Із шести типів просторового розміщення ліганд лише три, AXI, DSC і TRI, формують єдину мережу та перколяційну структуру всередині пори. У випадку QTR типу результати близькі, однак перколяційна

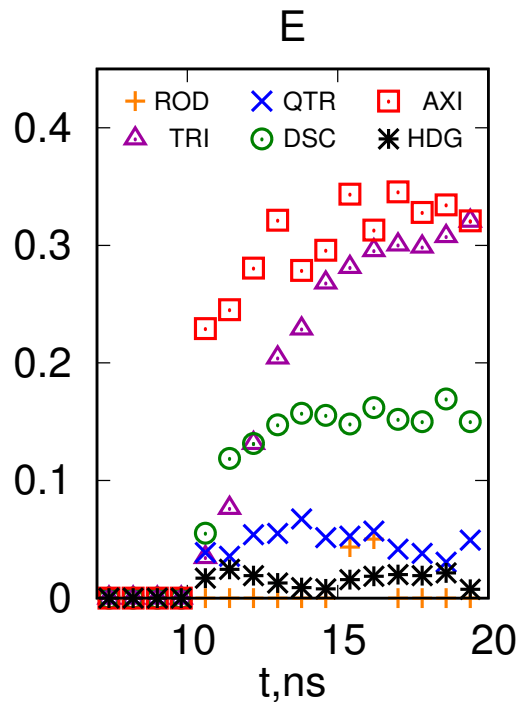


Рис. 4.5. Те ж, що і на рис. 4.2, але для часової еволюції ефективної пружної константи  $E$  мережі, що розміщена між стінками

мережа не формується. ROD та HDG типи не здатні сформувати єдину мережу. AXI ФНЧ формують сильнорозгалужений і слабокластеризований гель, DSC – майже таку ж сильнорозгалужену, але висококластеризовану мережу. Обидвоє за час близько 1 нс. Для TRI типу мережа формується відносно повільно, близько 5 нс, і є як слабкорозгалуженою так і слабокластеризованою. Значення ефективної пружної константи для мережі по відношенню до стінок є найвищим у випадках AXI та TRI, що характеризуються низькими значеннями локального коефіцієнту кластеризації. Це пояснюється тим, що більшість зв'язків йде на сполучення ФНЧ між собою, а решти вільних зв'язків є недостатньо для формування глобальної зв'язності мережі, аби досягнути високих значень константи пружності. Перейдемо до більш детального аналізу такої поведінки на широкому інтервалі концентрації ФНЧ.

### 4.3. Моделювання властивостей гелевої мережі в широкому інтервалі концентрацій ФНЧ

Розглянемо властивості ФНЧ, пов'язані з їх потенційним застосуванням в якості каталізатора. Ефективність такого гетерогенного каталізу залежить від низки факторів. Першим фактором є загальна площа поверхні ФНЧ, яка доступна для реагентів. Вважатимемо, що хемосорбентний реагент займає площу близько  $\pi r_r^2$  на сфері радіуса  $r_{GNP} + r_s$ , де  $r_{GNP}$  – радіус ФНЧ,  $r_r$  – ефективний стеричний радіус найближчих до поверхні ФНЧ групи атомів реагента. Радіус ФНЧ становить  $r_{GNP} = 0.107$  нм, в той час як значення  $r$ , що дорівнює радіусу молекули розчинника,  $r_r = 0.23$  нм, можна використати в якості першого наближення. В рамках цих припущень, кожна ФНЧ може вмістити близько 104-ох молекул реагента, враховуючи площу, яку займають прикріплені ліганди. В такому випадку, сумарна кількість молекул реагента, котру може вмістити гель (максимальна каталітична спроможність), становить  $N_c = 104N_{mol}$ .

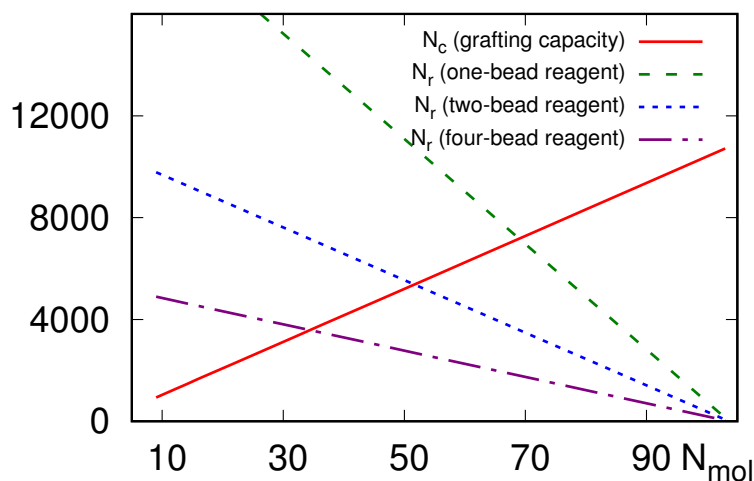


Рис. 4.6. Оцінка ефективності каталізу, базуючись на каталітичній спроможності  $N_c$  сумарної поверхні ФНЧ і числа  $N_r$  наявних молекул реагента при заданій концентрації ФНЧ  $N_{mol}$ .

Другий фактор – це наявність потрібної кількості реагуючих молекул. Оскільки, густина розчину є сталою, то зростання  $N_{mol}$  призводить до зменшення числа реагуючих молекул  $N_r$ , точне значення залежить від виключеного об'єму

кожного реагенту. Воно може варіюватися в широкому інтервалі [40, 48, 151]. Для оцінки  $N_r$  ми вважаємо, що увесь простір гелю займає лише реагент і виключений об'єм кожної молекули реагенту еквівалентний  $n$  молекулам розчинника. У цьому випадку  $N_r = (V - N_{\text{mol}}V_{\text{mol}})/(nv_s)$ , де  $V_{\text{mol}}$  – це приблизний виключений об'єм однієї ФНЧ, а  $v_s$  – об'єм, котрий займає одна молекула розчинника. Залежності  $N_c$  та  $N_r$  від  $N_{\text{mol}}$  для  $n = 1, 2, 4$  зображено на рис. 4.6. Очевидно, що каталіз відбувається на перетині областей поза кривою  $N_c$  та відповідної кривої  $N_r$ . Верхня частина цієї області має форму трикутника, вказуючи на те, що каталіз є максимально ефективним на інтервалі  $30 < N_{\text{mol}} < 70$ .

Третій фактор, що впливає на ефективність каталізу, пов'язаний з дифузією реагентів: спочатку на поверхні найближчих ФНЧ, щоб там хемосорбувати, а потім відразу після того, як реакція відбулася. Цей ефект сильно залежить від пористості гелю, а також від молекулярної топології реагентів і вимагає спеціально розроблених симуляцій, які виходять за рамки поточного дослідження. Очікується, що із збільшенням  $N_{\text{mol}}$  дифузійність реагентів сповільниться, оскільки пори стануть звужатися і ускладниться їх взаємозв'язана структура. В подальшому, це призведе до зниження ефективності застосування мережі в якості каталізатора при вищих значеннях  $N_{\text{mol}}$ .

Базуючись на цих обчисленнях, зосередимо увагу на інтервалі  $N_{\text{mol}} < 70$ . Для кожного вибраного значення  $N_{\text{mol}}$  та кожного з чотирьох типів просторового розподілу ліганд: TRI, QTR, DSC та AXI, виконано п'ять гелеутворюючих симуляцій. Властивості, котрі на цікавлять,  $C_S$ ,  $C_Z$ ,  $K$ ,  $C$  та  $E$ , усереднено по останніх 3 не усіх п'яти запусків. Залежності  $C_S$  і  $C_Z$  від  $N_{\text{mol}}$  зображено на рис. 4.7. Вони свідчать про те, що AXI тип декорування є найбільш надійним з точки зору формування суцільної мережі і перколяційної структури типу стінка-стінка на інтервалі  $N_{\text{mol}}$ .

Як і очікувалось, гелеутворення сильно впливає на дифузію ФНЧ. Коефіцієнт дифузії  $D$  обчислюється для серцевин кожної ФНЧ із лінійної ділянки залежності середньоквадратичного відхилення від часу згідно із співвідношенням

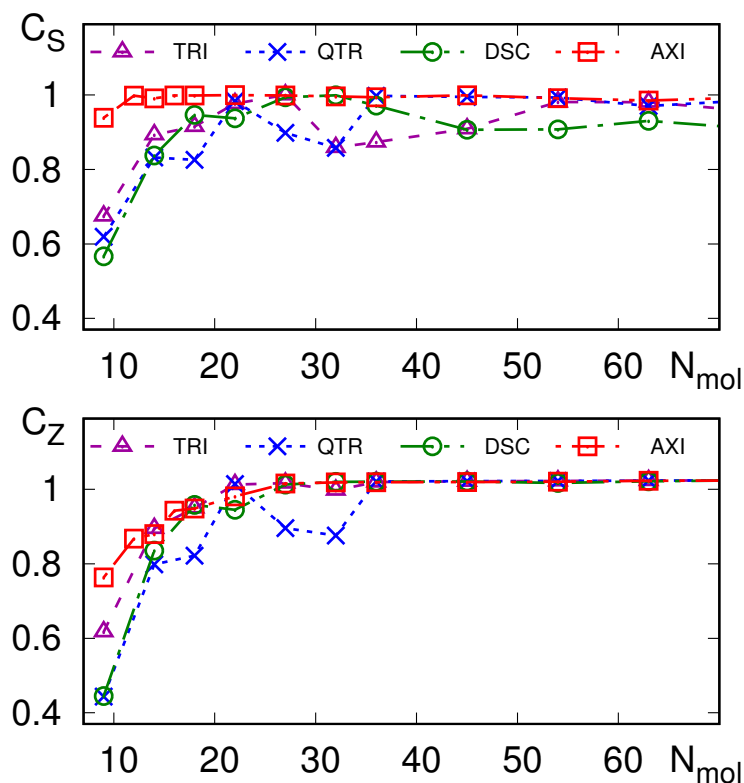


Рис. 4.7. Нормований розмір максимального кластера  $C_S$  та нормована протяжність максимального кластера в напрямку осі  $Z$  –  $C_Z$  по відношенню до числа  $N_{\text{mol}}$  ФНЧ

Ейнштейна,

$$\langle \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0) \rangle_{\text{GNP,runs}}^2 = 6Dt, \quad t \in [t_{\min}, t_{\max}], \quad (4.6)$$

де усереднення здійснюється по усіх ФНЧ протягом п'яти гелеутворюючих симуляцій для кожної комбінації  $N_{\text{mol}}$  та способу декорування. Ми виявили, що форма середнього квадратичного зміщення є високо-лінійна на інтервалі між  $t_{\min} = 4$  нс та  $t_{\max} = 10$  нс. Значення коефіцієнта дифузії, зображені на рис. 4.8 (а), вказують на стрімке падіння  $D$  при  $N_{\text{mol}} < 18$  та  $D \approx 0$  при  $N_{\text{mol}} > 20$ . Тут, слід відзначити наявність двох факторів – один пов'язаний з загальним зменшенням дифузійності розчину при збільшенні  $N_{\text{mol}}$  навіть у дисперсному стані, інший – чистий ефект гелеутворення. Щоб їх розділити, ми порівняли значення  $D$  у дисперсному та гелеподібному станах для випадку AXI типу. Дисперсний стан імітується калібрувальними симуляціями, де ФНЧ роз'єднані завдяки відповідним налаштуванням потенціалів взаємодії. Співвідношення між ними зображено на рис. 4.8 (b), звідки



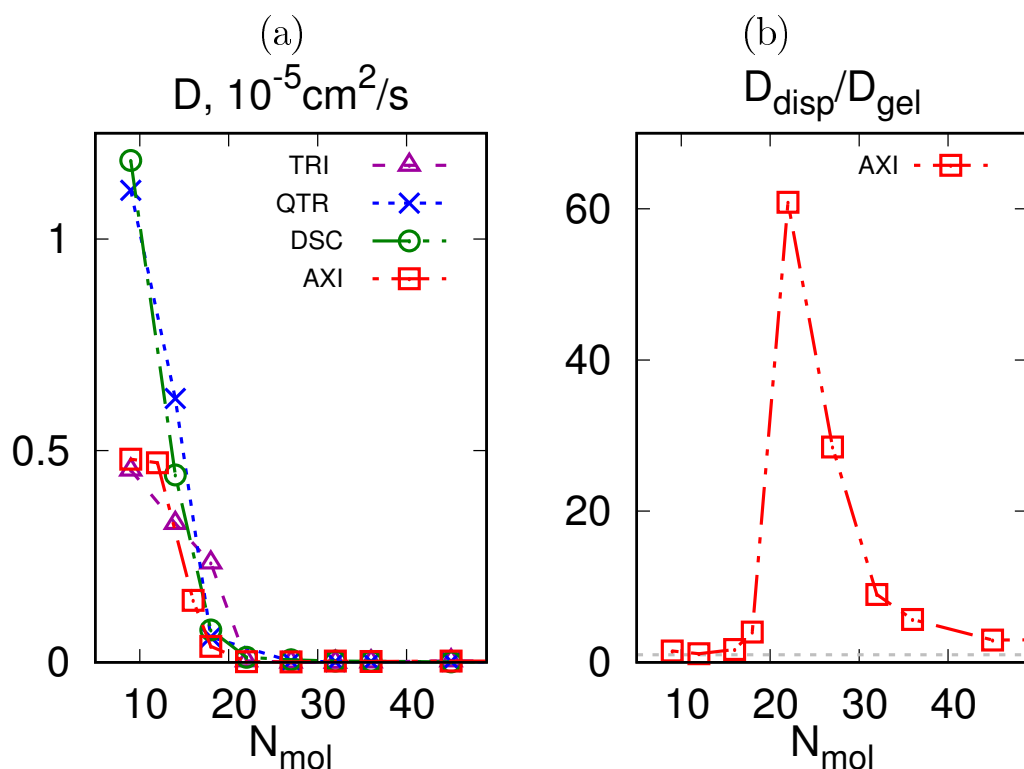


Рис. 4.8. (а) Зміна коефіцієнта дифузії  $D$  наночастинок у гелевому стані із збільшенням числа ФНЧ  $N_{\text{mol}}$  для кожного з чотирьох типів просторового розподілу ліганд TRI, QTR, DSC та AXI. (б) Те ж саме, лише для AXI способу (позначений як “gel”) у порівнянні з коефіцієнтом дифузії у дисперсному стані, отриманого під час калібрувальних симуляцій (позначений як “disp”)

видно, що гелеутворення є найінтенсивнішим при  $20 < N_{\text{mol}} < 30$ , а коефіцієнт дифузії зменшується у 60 разів в порівнянні із дисперсним станом.

Графіки залежностей середнього рангу  $K$  та локального коефіцієнта кластеризації  $C$  у порівнянні з  $N_{\text{mol}}$  зображено на рис. 4.9. Оцінивши дані графіки, можна зробити висновок, що AXI тип характеризується найвищими значеннями  $K \approx 4$  та найменшою залежністю цих характеристик від  $N_{\text{mol}}$ . Подібні значення  $K$  досягаються лише при DSC типі просторового розподілу ліганд на вузькому інтервалі  $25 < N_{\text{mol}} < 30$  та  $N_{\text{mol}} \approx 60$ . Локальний коефіцієнт кластеризації  $C$  набуває яскраво вираженої пікоподібної форми при  $9 < N_{\text{mol}} < 35$ , із найменшими значеннями при  $35 < N_{\text{mol}} < 50$ , та знову зростає при  $N_{\text{mol}} > 50$ .

Основна властивість, котра нас цікавить – це ефективна пружна константа

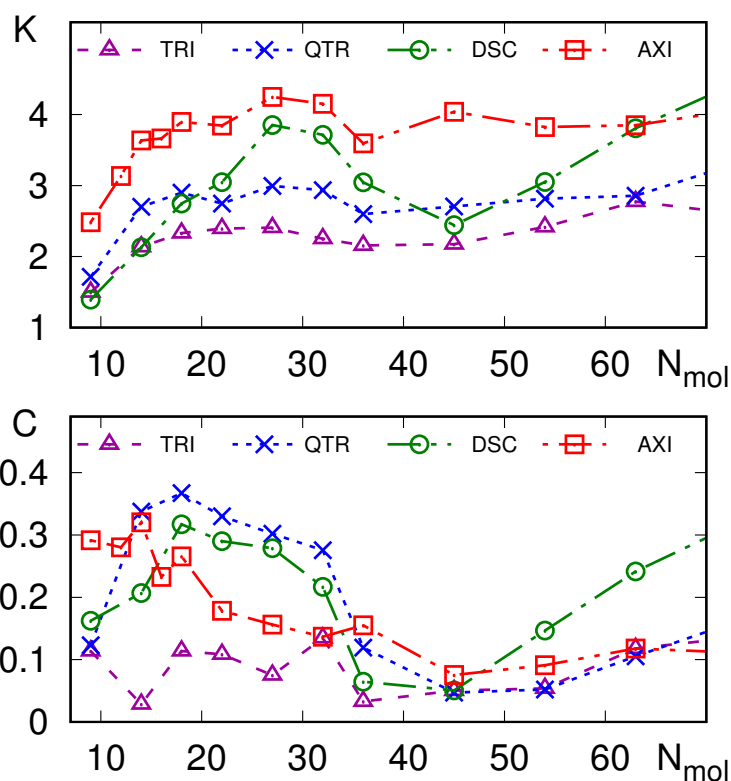


Рис. 4.9. Середній ранг  $K$  та локальний коефіцієнт кластеризації  $C$  найбільшої підмережі у порівнянні з  $N_{mol}$  ФНЧ для чотирьох типів просторового розподілу ліганд.

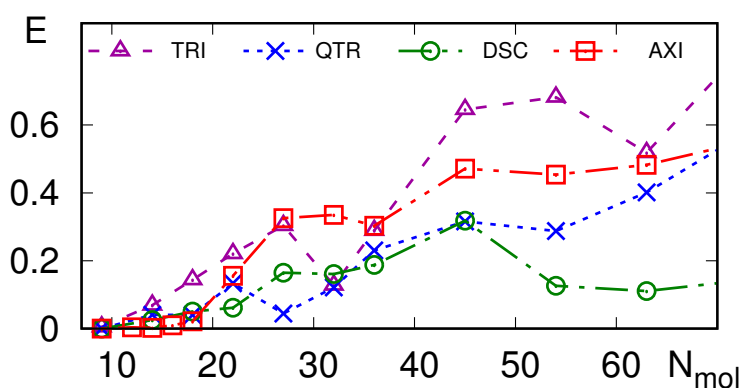


Рис. 4.10. Ефективна пружна константа гелевої мережі  $E$  в залежності  $N_{mol}$  ФНЧ для чотирьох типів просторового розподілу ліганд.

мережі  $E$ , що характеризує її механічну надійність. Значення  $E$  в залежності від  $N_{mol}$  ФНЧ для TRI, QTR, DSC та AXI типів зображено на рис. 4.10. Графік вказує на те, що AXI та TRI типи демонструють 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  $N_{\text{mol}} = 27$  зберігається в широкому інтервалі  $N_{\text{mol}}$  значень.

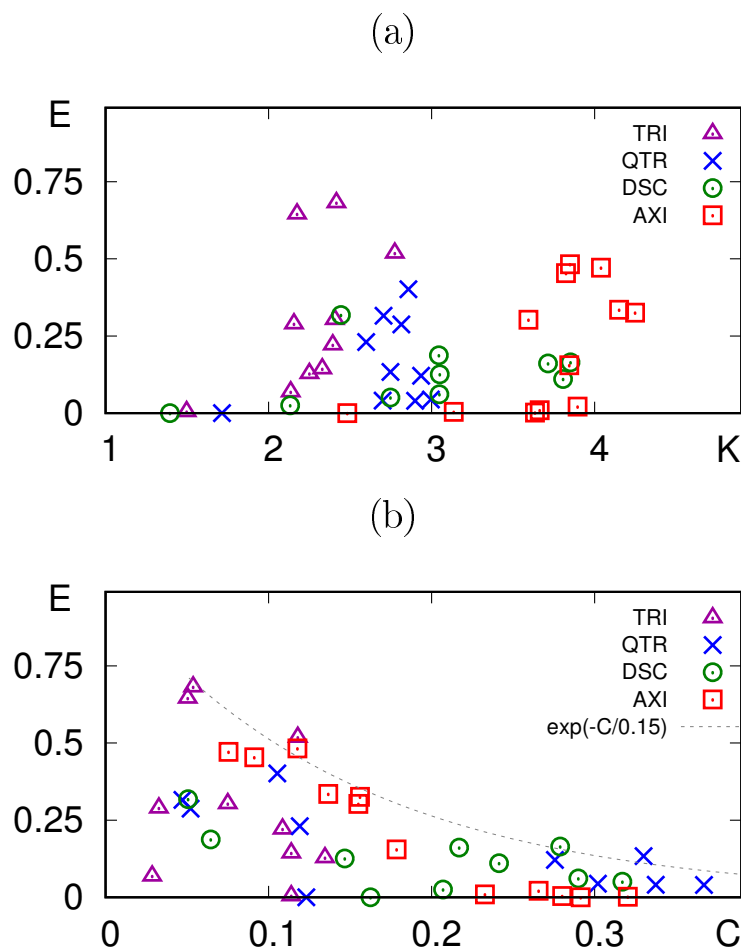


Рис. 4.11. (а) Точковий графік для ефективної пружної константи мережі  $E$  проти середнього рангу  $K$ . (б) Співвідношення  $E$  і локального конфіцієнта кластеризації  $C$ , де пунктирна лінія візуально оприділяє верхню межу отриманих значень для кожного типу декорування ФНЧ.

Для більш детального вивчення кореляції між ефективною пружною константою  $E$  і середнім рангом  $K$  та  $E$  і локальним коефіцієнтом кластеризації  $C$ , побудовано точкові графіки цих пар, рис. 4.11 (а) та (б) відповідно. З графіка (а) видно, що точки, котрі належать до одного і того ж типу просторового розподілу ліганд, в основному, розподілені у вигляді згустків стовпців з однаковими

значеннями  $K$ . Максимальні значення  $E$  залежать від вибраного типу розподілу ліганд і досягаються на певному інтервалі  $K$ , наприклад  $K \approx 2.2$  для TRI типу, та  $K \approx 4$  у випадку AXI типу. Це означає, що немає прямої кореляції у значеннях  $E$ , а величина  $K$  не залежить від типу просторового розподілу ліганд. Рис. 4.11 (b) показує зовсім інший результат кореляції між значеннями  $E$  та  $C$ . Зокрема, наявні точки заповнюють окрему область в площині  $\{K, E\}$ , котра обмежена зверху експоненціальною кривою. Це означає, що ріст локального коефіцієнта кластеризації обмежує максимально можливе значення ефективної пружної константи мережі. Тому, мережі із меншим значенням  $C$  є більш привабливими для формування механічно надійного гелю із високими значеннями ефективної пружної константи  $E$ .

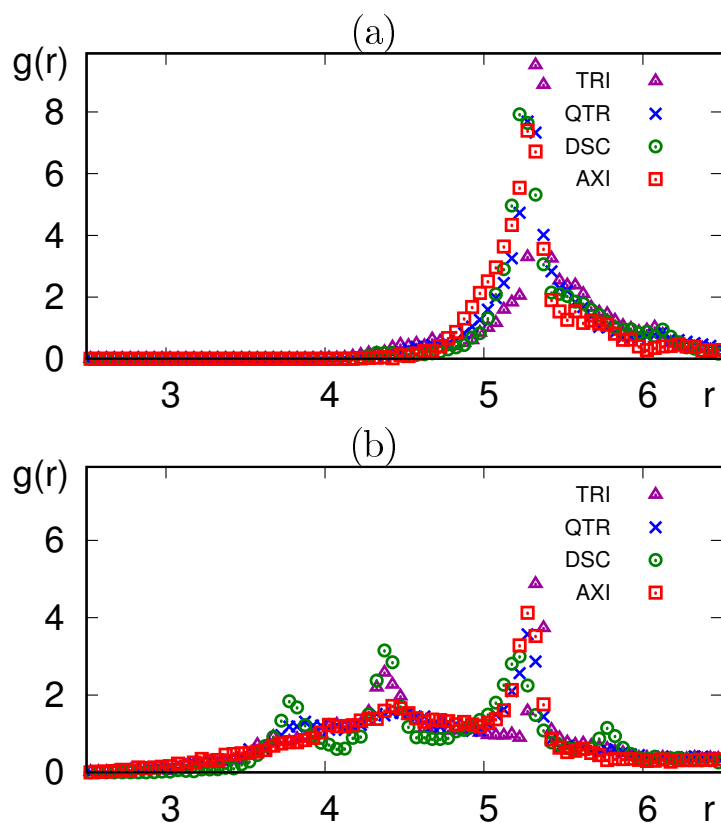


Рис. 4.12. (a) ФНЧ-ФНЧ радіальні функції розподілу для чотирьох типів просторового розподілу ліганд розчину із  $N_{\text{mol}} = 27$  ФНЧ. Гелевий стан позначений пунктирними кривими різного кольору в залежності від типу декорування. Дані розподіленого стану зображені сірими пунктирними кривими. (b) Те ж саме для випадку  $N_{\text{mol}} = 45$  ФНЧ.

Радіальні функції розподілу (РФР) дають змогу проаналізувати структуру рідини, гелю чи твердих морфологій. Вони використовувались нами для аналізу впорядкованих морфологій, утворених шляхом самоорганізації ФНЧ [68]. Однак, виявлено, що ці характеристики є менш описовими у порівнянні з різницями у локальній структурі мереж. Зокрема, розглянемо ФНЧ-ФНЧ РФР  $g(r)$  для випадку  $N_{\text{mol}} = 27$ , зображеного на рис. 4.12 (а). Зазначимо, що рисунки 4.9 та 4.10 вказують на дуже різні значення зв'язності характеристик мережі  $K$ ,  $C$  and  $E$  для чотирьох способів просторового розміщення ліганд TRI, QTR, DSC та AXI. Однак, різниця у їх відповідних РФР  $g(r)$  у гелеподібному стані є незначною, рис. 4.12 (а). Усі РФР мають схожий за висотою пік на проміжку  $r = 5.2 - 5.4$  нм, що відповідає середній довжині зв'язку між лігандами. При  $r < 4.2$  спостерігається  $g(r) \approx 0$ , як наслідок сильного відштовхування між ФНЧ, в той час як  $r > 6$   $g(r) \rightarrow 1$  для усіх способів просторового розміщення ліганд. При збільшенні концентрації ФНЧ, наприклад для випадку  $N_{\text{mol}} = 45$ , інтервал ненульових значень РФР значно розширюється і починається при  $r > 3$  нм, рис. 4.12 (b). Варто зазначити, що для QTR та AXI типів не спостерігається жодних піків при  $r < 5$  нм, що означає відносно рівномірне стиснення ФНЧ через збільшення їх кількості у порівнянні з випадком  $N_{\text{mol}} = 27$ . Для випадків TRI та EQU спостерігаються два піки при  $r \approx 3.8$  і  $4.35$ , відповідно. Це свідчить про наявність специфічної енергії, яка сприяє взаємному розташуванню суміжних ФНЧ.

#### 4.4. Адсорбція наночастинок на полімерній щітці

В цьому розділі узагальнимо процес гелеутворення ФНЧ у порі, де нижня стінка декорована полімерними молекулами з РК групами, сукупність яких прийнято називати полімерними щітками, рис. 4.13. Кожна така молекула містить основний ланцюг із 36 сферичних частинок та 12 бічних ланцюжків, рівномірно розподілених на ньому. Кожен бічний ланцюжок складається із двох сферичних мономерів та мезогена (того ж типу як і у ФНЧ) розміром  $D = 0.815$ , приєднаного кінцевим чином. Розглядаємо лише випадок просторового розподілу ліганд

типу HDG (рис. 1.5), для якого гелеутворення ФНЧ найменш властиве (4.3). Нашою метою є вивчення конкуренції між гелеутворенням ФНЧ у вільному об'ємі та адсорбцією ФНЧ на щітці.

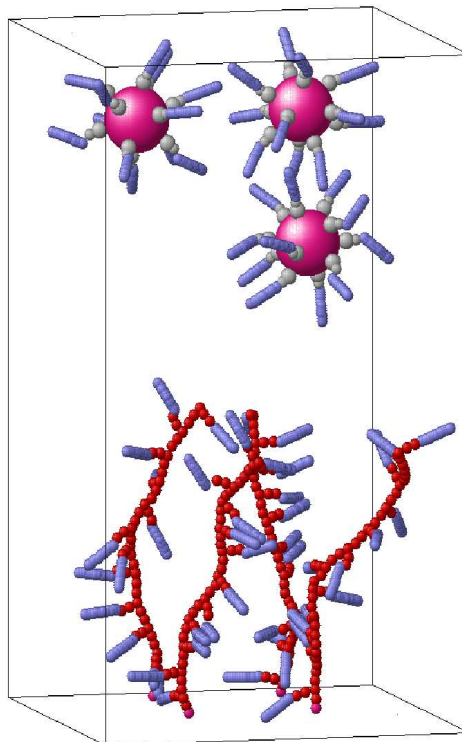


Рис. 4.13. Ілюстрація використаної моделі системи. Центри наночастинок зображено у вигляді великих рожевих сфер, їх ліганди сірим кольором, мезогени – синім, а мономери основних ланцюгів щітки – червоним.

Потенціальна енергія зв'язуючих взаємодій однієї молекули щітки описується аналогічно до випадку ФНЧ (1.1), і має такий вигляд:

$$V_B^{\text{bon}} = \sum_{i=1}^{m_b} k_b (l_i - l_0)^2 + \sum_{i=1}^{m_a} k_a (\theta_i - \theta_0)^2 + \sum_{i=1}^{m'_a} k''_a (\theta_i - \theta''_0)^2 + \sum_{i=1}^{m_z} k_z (\zeta_i - \zeta_0)^2. \quad (4.7)$$

Кожна ФНЧ містить  $n_b = 36$  зв'язків, а число зв'язків для кожної молекули щітки становить  $m_b = 71$ . Енергетична константа для зв'язків дорівнює  $k_b = 15$  безрозмірних одиниць і залишається незмінною по усіх зв'язках. Довжини зв'язків

становлять:  $l_0 = 3.25$  (між ядром ФНЧ та першою частинкою ліганда),  $l_0 = 0.784$  (між першою та другою частинками ліганда, а також між усіма сферичними частинками молекули щітки) і  $l_0 = 1.87$  (між центром мезогена та найближчою до нього сферичною частинкою як у випадку ФНЧ, так і у випадку молекули щітки). Загалом, використовуються три типи псевдо-валентних кутів. Кути першого типу визначають ступінь жорсткості лінійних фрагментів полімера (основний ланцюг щітки, її бічні ланцюжки та ліганди) і характеризуються кутом  $\theta_0 = \pi$  та силовою константою  $k_a = 0.286/\text{rad}^2$ . Кожна ФНЧ має  $n_a = 24$  таких кути, а ланцюг щітки:  $m_a = 58$ . Наступний тип псевдо-валентного кута має на меті забезпечити ікосаедральне впакування ліганд на поверхні ФНЧ. З цією метою, вводимо кут [i]-[ядро]-[k] для кожної пари  $(i, k)$  вершин, що формують кути ікосаедра, в загальному  $n'_a = 30$  кутів. В результаті, ікосаедральна структура зберігає свою форму, але може вільно ковзати поверхнею ФНЧ, виключаючи потребу вводити обертальні ступені вільності [10, 87, 88]. Ця взаємодія характеризується кутом  $\theta'_0 = \pi/3$  і силовою константою  $k'_a = 0.714/\text{rad}^2$ . Кути третього типу вводяться для того, аби бічні ланцюжки щітки були перпендикулярними до основного ланцюга в місці приєднання. Кожна молекула щітки містить  $m''_a$  кутів цього типу, визначених як  $\theta''_0 = \pi/2$  із значенням силової константи  $k''_a = k_a$ . Додаткові кінцеві кути  $\zeta_i$  забезпечують правильне приєднання мезогена до ліганда, [152]:  $\zeta_0 = \pi$  та  $k_z = k_a$ . Сукупність вищеописаних кутів також запобігає колапсу щітки за умов поганого розчинника, а отже сприяє їх здатності адсорбувати ФНЧ.

Використовується така модельна система: розмір симуляційного боксу становить  $L_x = L_y = 21.8$  та  $L_z = 54.5$  у безрозмірних одиницях. Періодичні граничні умови накладено вздовж осей  $X$  та  $Y$ , а м'які відштовхування діють на частинку при перетині нею стінок боксу ( $z = 0$  або  $z = L_z$ ). Значення  $L_z$  вибрано з умови, щоб максимальне видовження молекул щітки не перевищувало  $L_z/2$ . Симуляції проводяться за різної густини щітки, яка задається кількістю її молекул:  $N_B = 0, 1, 4, 9, 16, 25$  та  $36$ . Їх кінці пришпилено до нижньої площини симуляційного боксу. Число ФНЧ зафіксовано як  $N_{NP} = 20$ . Цю систему зображено на рис. 4.13 для випадку  $N_B = 4$ , але число ФНЧ було зменшено до 3 задля наочності. Решту

об'єму симуляційного боксу заповнено розчинником (не показаним на рисунку) у кількості, щоб загальна густина розчину досягла  $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ .

Симуляції здійснюються методом молекулярної динаміки у  $NVT$  ансамблі за безрозмірної температури  $k_B T/u_0 = 0.0095$ , так само як і у [10], що відповідає  $T = 480\text{K}$  [6, 68, 69, 149]. Контроль температури здійснюється шляхом масштабування швидкостей. Через м'яку природу усіх потенціалів взаємодії, часовий крок моделювання вибрано як 20fs.

Для кожного значення  $N_B$  виконуються п'ять "адсорбуючих" симуляцій, тривалістю 20 нс кожна. Впродовж цих симуляцій мезогени притягуються між собою і формують фізичні зв'язки. Завдяки тому, що вони присутні як на лігандах ФНЧ, так і на щітках, відбувається конкуренція між агрегацією ФНЧ у впорядковані морфології та їх адсорбцією на щітках. Очікується, що результат такої конкуренції залежатиме від кількості  $N_B$  молекул щітки в системі. На початку кожної симуляції виконується "оновлення системи" тривалістю 20 нс, під час якого ми "вимикаємо" притягання між мезогенами: використовуємо відштовхувальний потенціал взаємодії (1.2) замість притягального (1.3). Це дозволяє припинити агрегацію ФНЧ та їх адсорбцію на щітках і відновити рівномірний розподіл ФНЧ по симуляційному боксу. У режимі "адсорбуючої симуляції" властивості системи визначаються шляхом усереднення даних за останні 4 нс симуляції.

Проаналізуємо різні профілі густини ФНЧ вздовж осі  $Z$ .

$$n_{NP}(z) = \frac{N_{NP}(z)}{N_{NP}}, \quad (4.8)$$

Тут,  $N_{NP}(z)$  – число ФНЧ, зокрема їх ядер, що розподілені вздовж осі  $Z$ , починаючи із стінки  $z = 0$ . Для того, аби наглядніше та простіше порівняти значення  $n_{NP}(z)$  при різних  $N_B$ , їх подано у вигляді стеку гістограм, рис. 4.14. За відсутності щітки, при  $N_B = 0$ , спостерігається ефект скупчення ФНЧ біля кожної із стінок, оскільки в процесі руху від нижньої грані симуляційного боксу до його середини ( $20 < z < 35$ ) піки значень  $n_{NP}(z)$  спадають, а їх ширина збільшується. Профіль густини  $N_B = 4$  не показує жодних видимих змін, в той



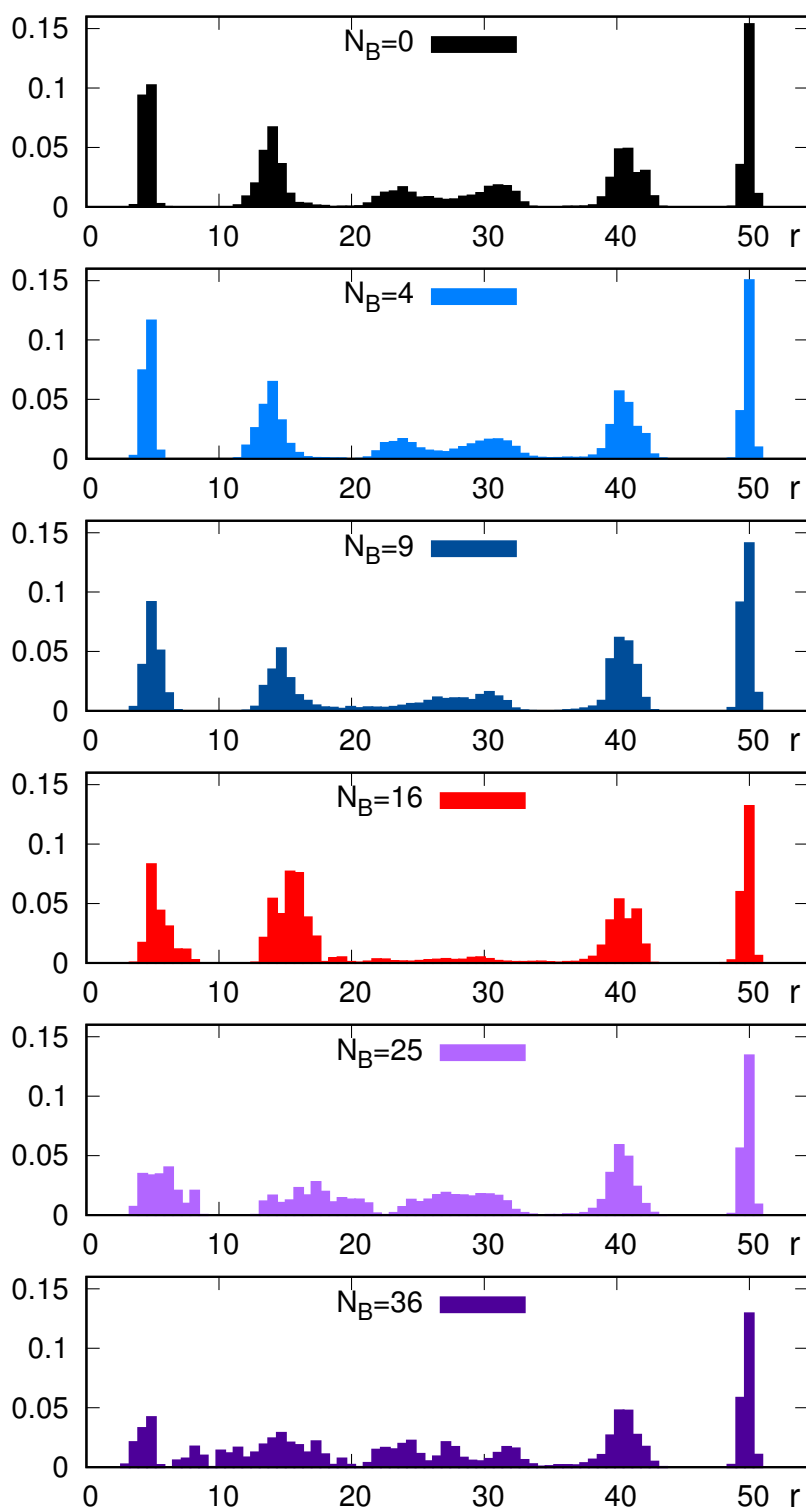


Рис. 4.14. Гістограми профілів густини  $n_{NP}(z)$  для ядер ФНЧ вздовж осі  $Z$  при різних значеннях  $N_B$  ціткоподібних молекул.

час як при  $N_B = 9$  спостерігається ледь помітна зміна посередині боксу. При  $N_B = 16$ , профіль густини у цій області має провал, 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  $N_B$ ,  $N_B = 25, 36$ , спостерігаються таких два ефекти: (i)  $n_{NP}(z)$  все рівномірніше розподіляється в районі щітки  $z < 20$ , і (ii) – деякі ФНЧ, навпаки, зміщуються від щітки до середини боксу. Це означає, що надто висока густина молекул щітки перешкоджає адсорбції ФНЧ і, буквально, виштовхує “зайві” ФНЧ назовні.

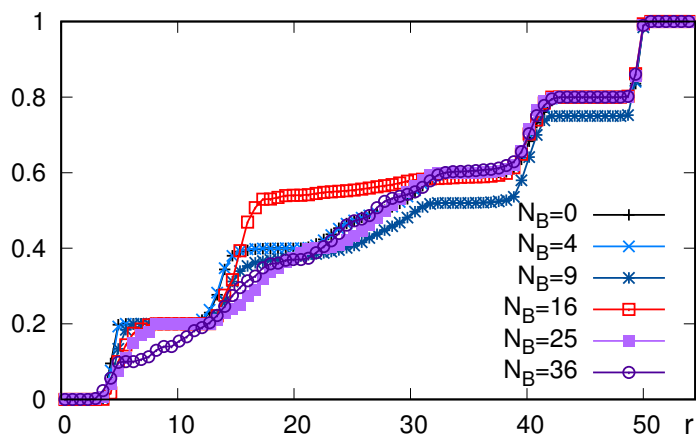


Рис. 4.15. Кумулятивний графік усіх  $c_{NP}(z)$  вздовж осі  $Z$  за різних профілів густини  $N_B$  молекул щітки.

Наявність оптимальної густини щітки  $N_B \approx 16$  для адсорбції ФНЧ підтверджено шляхом аналізу кумулятивної щільності ФНЧ,

$$c_{NP}(z) = \sum_{z_i < z} n_{NP}(z_i), \quad (4.9)$$

що характеризує частку ФНЧ, ядра яких знаходяться на відстані меншій, ніж  $z$  від нижньої стінки симуляційного боксу (цю властивість можна пов'язати з одновісним координаційним числом в теорії рідин). Графіки  $c_{NP}(z)$ , отримані для різних значень  $N_B$  зображено на рис. 4.15. При  $N_B = 0, 4, 9$  спостерігається ступінчата залежність від  $z$  із п'ятьма “плато”, кожне з яких виникає після включення наступного шару ФНЧ у інтервал  $0-z$ . При  $N_B = 16$ , друге та третє “плато” зливаються в одне, що свідчить про адсорбцію ФНЧ у щітки вже при  $z \approx 18$ . Із збільшенням  $N_B$  до 36, “ступінчатість”  $c_{NP}(z)$  зникає для усіх  $z < 30$  і з'являється знову лише у впорядкованій морфології, при  $z > 30$ .

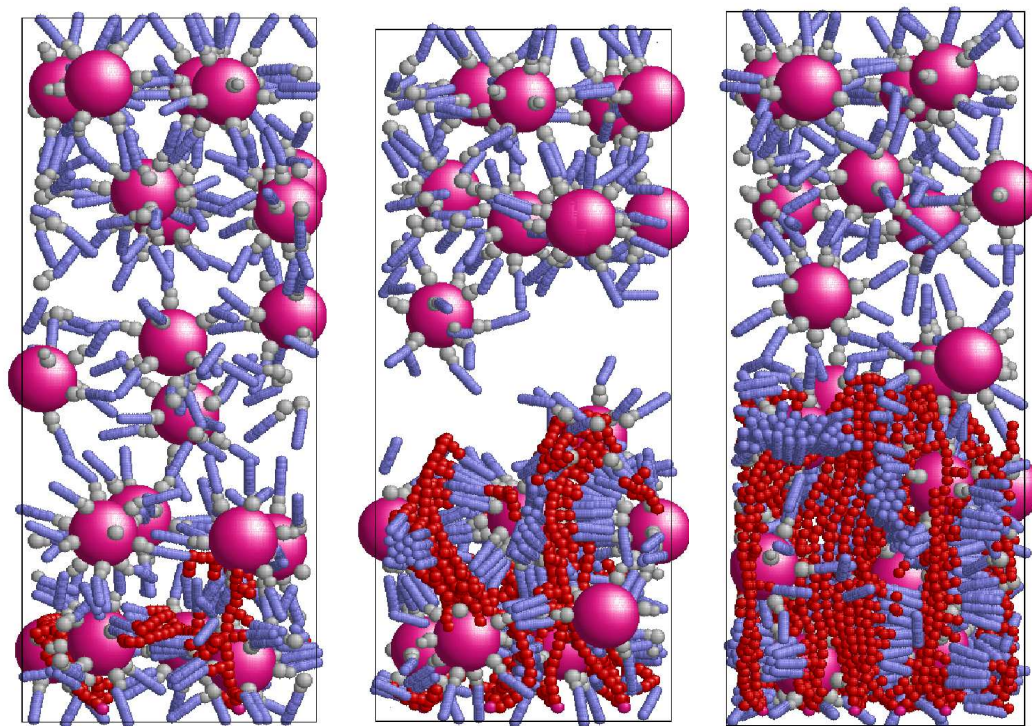


Рис. 4.16. Зображення системи при різній густині щітки  $N_B$ . Випадок  $N_B = 4$  зображено ліворуч,  $N_B = 16$  – посередині,  $N_B = 36$  – праворуч.

Зміни, що були спричинені впорядкуванням ФНЧ і зміни структури щітки із зростанням  $N_B$  від 4 до 16 і аж до 36, зображено на рис. 4.16. Варто зазначити, що поступове збільшення ефективної висоти щітки (приблизно,  $0.25L_z$ ,  $0.4L_z$  та  $0.5L_z$ , відповідно) і випрямлення вгору окремих її молекул, характерне для переходу до режиму щільної щітки. Ці два фактори разом із суттєвим збільшенням загального числа мезогенів на щітці відповідають за те, що інтенсивна адсорбція ФНЧ за нижчої щільності щітки, завершується при  $N_B \approx 16$ . При подальшому зрості  $N_B$  переважають два інших фактори, а саме: брак доступного об'єму для ФНЧ в межах щітки і самоорганізація молекул самої щітки у певну впорядковану ламеларну (шарувату) морфологію (рис. 4.16 праворуч). Ці фактори, швидше за все, відповідають за зменшення інтенсивності адсорбції ФНЧ.

Перейдемо до аналізу короткочасової динаміки ФНЧ в залежності від їх відстані  $z$  від нижньої стінки симуляційного боксу та числа  $N_B$  молекул щітки. Це здійснюється за допомогою оцінки середніх квадратичних зміщень (MSDs)

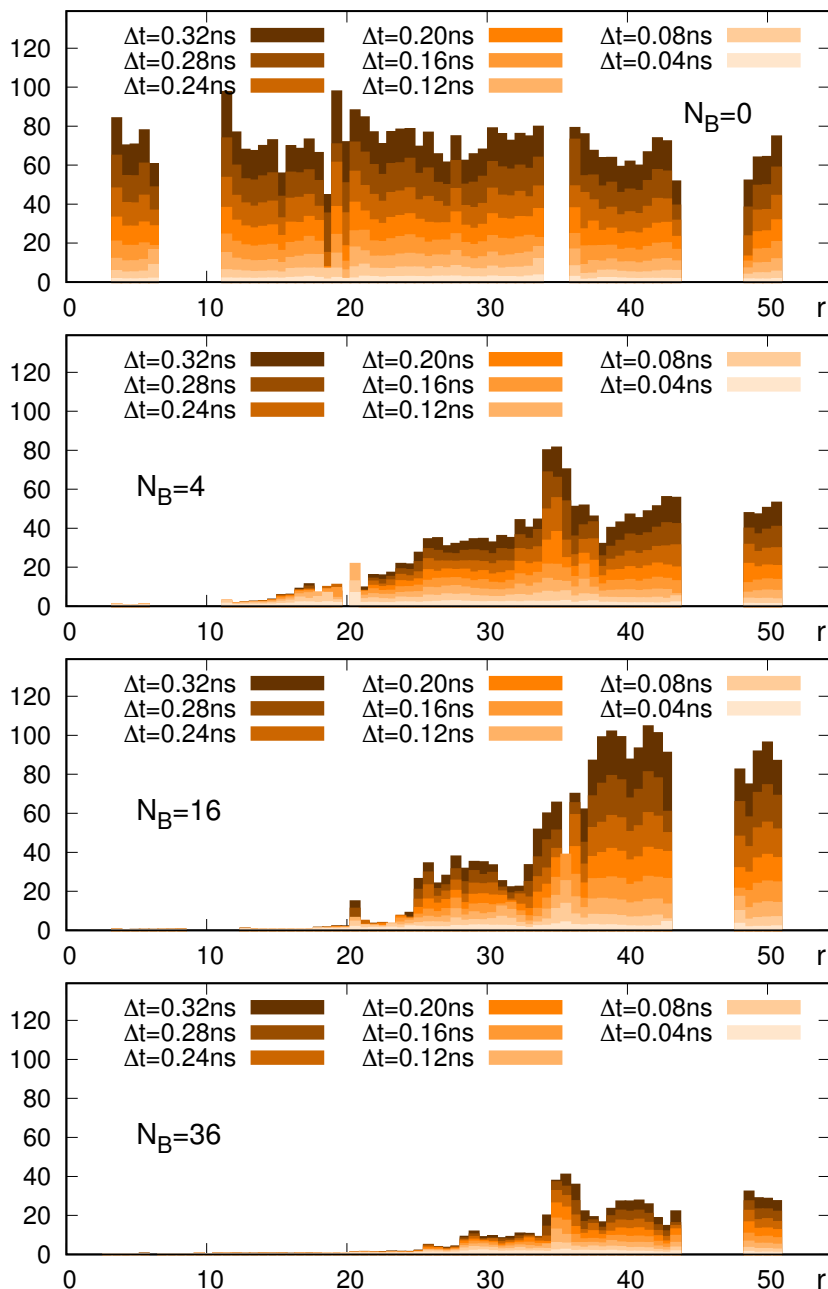


Рис. 4.17. Середні квадратичні зміщення  $MSD(\Delta t, z)$  ядер ФНЧ по рівномірних часових інтервалах  $\Delta t$  вздовж осі  $Z$ , де  $N_B$  – це кількість молекул щітки, зазначено на кожному графіку відповідно.

ядер ФНЧ на інтервалі  $\Delta t$  в межах кожного відрізка, що включає  $z$ .

$$MSD(\Delta t, z) = \langle [\mathbf{r}_i(t_2) - \mathbf{r}_i(t_1)]^2 \rangle_{|z_i(t_1)=z}, \quad t_2 - t_1 = \Delta t. \quad (4.10)$$

Тут, ми ідентифікуємо базовий інтервал гістограми для MSD згідно з положенням центральної частинки ФНЧ в початковий момент часу  $t_1$ . Усереднення

виконується по всіх центральних частинках усіх ФНЧ та по всіх наявних моментах часу  $t_1$  протягом виконання “адсорбуючих симуляцій”. Результат зображено на рис. 4.10 як сукупність накладених один на одний графіків для рівновіддалених часових інтервалів  $\Delta t$  при  $N_B = 0, 4, 16$  та  $36$ . Це дозволяє відслідковувати збільшення MSD разом із зростанням  $\Delta t$  для кожної відстані  $z$  від нижньої стінки симуляційного боксу.

Спочатку, розглянемо випадок за відсутності щітки,  $N_B = 0$ . Бачимо, що при одних і тих же значеннях  $\Delta t$  графік MSD є схожим до графіку розташування ФНЧ на рис. 4.14. Із збільшенням  $\Delta t$  значення MSD зростають приблизно лінійно для кожного інтервалу  $z$  аж до  $\Delta > 0.24$  нс, що свідчить про початок режиму дифузії. Перейдемо до випадку  $N_B = 4$ . Варто зазначити, що за такої густини щітки на рис. 4.14 не спостерігається жодних змін у розташуванні ФНЧ. Однак, цього достатньо, щоб іммобілізувати ФНЧ в області щітки  $z < 0.25Lz \approx 14$ . Подібний ефект спостерігається й для випадків  $N_B = 16$  та  $36$ , де адсорбовані ФНЧ знаходяться приблизно на висоті щітки,  $z < 0.4Lz \approx 22$  та  $z < 0.5Lz \approx 27$ , відповідно. При найбільшому значенні  $N_B = 36$ , динаміка ФНЧ суттєво сповільнюється також і у вільному об’ємі симуляційного боксу. Причиною цього є збільшення локальної густини ФНЧ в цій області внаслідок їх виштовхування туди молекулами щітки.

## 4.5. Висновки

Ми розглянули процес гелеутворення у розчині функціоналізованих наночастинок, декорованих лігандами, що містять рідкокристалічні групи. Розчин було поміщено у щілиноподібну пору, де стінки сформовано із шару нерухомих частинок. Метою даного дослідження було виявити вплив типу просторового розподілу лігандів ФНЧ на властивості гелю, зберігаючи щільність прищеплення лігандів однаковою в усіх випадках.

Нас цікавили такі властивості гелю як: нормований розмір максимального кластера  $C_S$ , нормована протяжність максимального кластера в напрямку осі  $Z$  –

$C_Z$ , середній ранг вершини  $K$ , локальний коефіцієнт кластеризації  $C$  та ефективна пружна константа  $E$  типу стінка-стінка. Усі ці характеристики досліджувались у зв'язку із потенційним застосуванням гелю в якості катализатора та виробництві нанопористих метаматеріалів

Із шести вибраних типів просторового розподілу ліганд ФНЧ, позачених як ROD, TRI, QTR, DSC, AXI та HDG, рис. 4.1, 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.

Механічна стабільність гелю, задана значенням  $E$ , є життєво важливою для його повторного використання в якості катализатора. Вона залежить від міжчастинкової зв'язності та від "міцності" кожного зв'язку між парами ліганд. Оскільки, кількість ліганд для кожного типу просторового розміщення є різною, то відбувається конкуренція між цими двома чинниками, що призводить до нетривіальної залежності  $E$  від концентрації розчину, що і було виявлено у даному дослідженні. Моделі TRI та AXI найкраще підходять для формування стабільних гелів, принаймні, в умовах аналізованої нами системи.

Існує багато можливих розширень цього дослідження. По-перше – це вивчення залежності процесу гелеутворення від жорсткості декорування на поверхні наночастинки, аби зімітувати більш гнучке приєднання ліганд. По-друге – це залежність гелеутворення і вільної поверхні наночастинок від щільності декорування, що може мати вплив на каталітичну активність системи. По-третє – це дослідження можливості фотоконтрольованого гелеутворення. І, нарешті – можна точніше підібрати(настроїти) ефективні огрублені потенціали між основними складовими моделі наночастинок для більшої відповідності деяким конкретним експериментальним системам.

Тоді, можна було б не тільки порівняти властивості гелів, утворених наночастинами, що декоровані у різний спосіб, але й отримати оцінки еластичності гелевої мережі у реальних фізичних одиницях.

Також, ми розглянули частковий випадок системи, де нижня стінка пори (симуляційного боксу) представляє собою функціональну поверхню, яка складається із полімерних молекул з РК групами – полімерних щіток, прикріплених у фіксованих точках нижньої площини, а їх довжина не перевищує половини висоти пори. Тут, ми обрали ФНЧ із *HDC* типом просторового розподілу ліганд, для якого гелеутворення є найменш властиве. Нашою метою було вивчення конкуренції між гелеутворенням ФНЧ у вільному об’ємі та їх адсорбцією на щітці, аби дослідити можливість контролювання утворення впорядкованих морфологій із специфічними оптичними і оптико-механічними властивостями.

Після проведення комп’ютерних симуляцій та аналізу профілів густини ФНЧ вздовж осі  $Z$  за різної кількості молекул щітки  $N_B$  було встановлено, що при  $N_B = 0$ ,  $N_B = 4$  та  $N_B = 9$  ФНЧ скупчуються біля кожної із стінок, оскільки по мірі руху частинок від нижньої грані пори до її середини, піки значень густини ФНЧ спадають, а їх ширина збільшується. Значення  $N_B = 16$  є найоптимальнішим, оскільки у цьому випадку спостерігається найбільш інтенсивна адсорбція ФНЧ на верхню частину щітки. Із збільшенням  $N_B$ ,  $N_B = 25, 36$ , значення профілів густини показують, що ФНЧ все рівномірніше розподіляються в районі щітки, однак деякі ФНЧ, навпаки, зміщуються від щітки до середини боксу. Це означає, що надто висока густина молекул щітки перешкоджає адсорбції ФНЧ і, буквально, виштовхує “зайві” ФНЧ назовні.

Наявність оптимальної густини щітки  $N_B \approx 16$  для адсорбції ФНЧ підтверджено шляхом аналізу кумулятивної щільності ФНЧ. У випадку поступового збільшення  $N_B$  та ефективної висоти щітки (приблизно,  $0.25L_z$ ,  $0.4L_z$  та  $0.5L_z$ , відповідно), адсорбція завершується при  $N_B \approx 16$  через брак доступного об’єму для ФНЧ в межах щітки і самоорганізацію молекул самої щітки у впорядковану ламеларну морфологію.

Аналіз короткочасової динаміки ФНЧ, що здійснюється за допомогою оцінки середніх квадратичних зміщень (MSDs) ядер ФНЧ на інтервалі  $\Delta t$  в межах кожного відрізка, що включає  $z$  (відстані до нижньої стінки симуляційного боксу) також підтвердив, що значення  $N_B \approx 16$  є найоптимальнішим для адсорбції ФНЧ.

При цьому, для  $N_B = 16$  та 36 адсорбовані ФНЧ знаходяться приблизно на висоті щітки, однак при  $N_B = 36$  динаміка ФНЧ суттєво сповільнюється також і у вільному об'ємі симуляційного боксу. Причиною цього є збільшення локальної густини ФНЧ в цій області внаслідок їх виштовхування туди молекулами щітки.



## ВИСНОВКИ

У дисертації вирішене актуальне наукове завдання математичного моделювання процесів самоорганізації наночастинок, декорованих рідкокристалічними та фоточутливими хімічними групами, у впорядковані 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 фоточутливі групи.
2. Адаптовано та розроблено методи комп'ютерного моделювання самоорганізації функціоналізованих наночастинок в об'ємні впорядковані морфології.
3. Вперше досліджена самоорганізація наночастинок, декорованих полімерними ланцюжками, у впорядковані 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 перехід відбувається лише за дуже низької швидкості охолодження  $\approx 0.37 \text{ K/нс}$ , 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 (A) – розведення РК морфології, сформованої *trans*-ізомерами шляхом вибору співвідношення  $p_t/p_c$ , та (B) – властивість переорієнтації *trans*-ізомерів перпендикулярно до вектора поляризації, а у випадку неполяризованого світла, де вектор  $\hat{\mathbf{E}}$  є непостійним – їх колінеарності до напрямку поширення світла. Як наслідок, опромінення скорочує час самоорганізації, всередньому, у 3 – 4 рази в порівнянні з випадком його відсутності.
7. З метою дослідження формування перколяційного шляху у нанопорі в контексті фотоконтрольованих нанопровідників, створено 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  $N_{\text{mol}} = 20 - 40$ , в той час як для малої густини  $N_{\text{mol}} < 20$  вона є низькою через конкуренцію кластера із адсорбцією наночастинок на стінках, а  $N_{\text{mol}} > 40$  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, позначених 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  $\Delta t$ , 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 ефективної адсорбції ФНЧ на щітці.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Katz E., Shipway A. N., Willner I.* Chemically functionalized metal nanoparticles. synthesis, properties and applications // *Nanoscale Materials* / Ed. by Luis M. Liz-Marzán, Prashant V. Kamat. *Nanoscale Materials*, 2003. P. 5–78. Access mode: <https://amzn.to/2wFef17>.
2. *Nanoparticle Technology Handbook* / Ed. by M. Yokoyama, K. Hosokawa, M. Nogi, T. Naito. Amsterdam : Elsevier, 2008.
3. *Functional Nanoparticles for Bioanalysis, Nanomedicine, and Bioelectronic Devices Volume 1* / Ed. by Maria Hepel, Chuan-Jian Zhong. American Chemical Society, 2012. jan. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2012-1112>.
4. Gold nanoparticles and gold(III) complexes as general and selective hydrosilylation catalysts / Avelino Corma, Camino González-Arellano, Marta Iglesias, Félix Sánchez // *Angewandte Chemie International Edition*. 2007. oct. Vol. 46, no. 41. P. 7820–7822. Access mode: <https://doi.org/10.1002/anie.200702032>.
5. *Thompson D. T.* Using gold nanoparticles for catalysis // *Nano Today*. 2007. aug. Vol. 2, no. 4. P. 40–43. Access mode: [https://doi.org/10.1016/s1748-0132\(07\)70116-0](https://doi.org/10.1016/s1748-0132(07)70116-0).
6. *Slyusarchuk A., Ilnytskyi J.* Novel morphologies for laterally decorated nanoparticles: molecular dynamics simulation // *Condensed Matter Physics*. 2014. dec. Vol. 17, no. 4. P. 44001. Access mode: <http://dx.doi.org/10.5488/CMP.17.44001>.
7. *Slyusarchuk A., Ilnytskyi J.* Self-assembling of macromolecules with lateral attachment of mesogens // *Zbirnyk KPI* / National University Lviv Polytechnic.

- Lviv : National University Lviv Polytechnic, 2015. 21-23 May. P. 48–51. Access mode: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/17045>.
8. Photo-controllable percolation of decorated nanoparticles in a nanopore: molecular dynamics simulation study / J. Ilnytskyi, , A. Slyusarchuk et al. // *Mathematical Modeling and Computing*. 2016. jul. Vol. 3, no. 1. P. 33–42. Access mode: <https://doi.org/10.23939/mmc2016.01.033>.
  9. *Ilnytskyi J. M., Slyusarchuk A., Saphiannikova M.* Photocontrollable self-assembly of azobenzene-decorated nanoparticles in bulk: Computer simulation study // *Macromolecules*. 2016. nov. Vol. 49, no. 23. P. 9272–9282. Access mode: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01871>.
  10. *Ilnytskyi J. M., Slyusarchuk A., Sokolowski S.* Gelation of patchy ligand shell nanoparticles decorated by liquid-crystalline ligands: computer simulation study // *Soft Matter*. 2018. Vol. 14, no. 19. P. 3799–3810. Access mode: <https://doi.org/10.1039/c8sm00356d>.
  11. Adsorption of decorated nanoparticles on a liquid crystalline polymer brush: molecular dynamics study / A. Y. Slyusarchuk, , D. L. Yaremchuk et al. // *Mathematical Modeling and Computing*. 2020. Vol. 7, no. 2. P. 207–218. Access mode: <https://doi.org/10.23939/mmc2020.02.207>.
  12. *Lu Y., Liu J.* Catalyst-functionalized nanomaterials // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*. 2008. nov. Vol. 1, no. 1. P. 35–46. Access mode: <https://doi.org/10.1002/wnan.21>.
  13. *Pawar A. B., Kretzschmar I.* Fabrication, assembly, and application of patchy particles // *Macromolecular Rapid Communications*. 2010. jan. P. NA–NA. Access mode: <https://doi.org/10.1002/marc.200900614>.
  14. A versatile model for soft patchy particles with various patch arrangements / Zhan-Wei Li, You-Liang Zhu, Zhong-Yuan Lu, Zhao-Yan Sun // *Soft Matter*. 2016. Vol. 12, no. 3. P. 741–749. Access mode: <https://doi.org/10.1039/c5sm02125a>.
  15. *Toshima N.* Metal nanoparticles for catalysis // *ChemInform*. 2004. aug. Vol. 35, no. 34. P. 79–96. Access mode: <https://doi.org/10.1002/chin>.

200434272.

16. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review / Vincenzo Amendola, Roberto Pilot, Marco Frasconi et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2017. apr. Vol. 29, no. 20. P. 203002. Access mode: <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa60f3>.
17. *Alshammari A., Kalevaru V. N. Supported gold nanoparticles as promising catalysts* // Catalytic Application of Nano-Gold Catalysts. InTech, 2016. aug. Access mode: <https://doi.org/10.5772/64394>.
18. Surface patterning of nanoparticles with polymer patches / Rachelle M. Choueiri, Elizabeth Galati, Héloïse Thérien-Aubin et al. // *Nature*. 2016. aug. Vol. 538, no. 7623. P. 79–83. Access mode: <https://doi.org/10.1038/nature19089>.
19. *Kumar S., Pal S. K., Lakshminarayanan V. Discotic-decorated gold nanoparticles* // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2005. jun. Vol. 434, no. 1. P. 251/[579]–258/[586]. Access mode: <https://doi.org/10.1080/15421400590956261>.
20. *Sergeyev S., Pisula W., Geerts Y. H. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors* // *Chemical Society Reviews*. 2007. Vol. 36, no. 12. P. 1902. Access mode: <https://doi.org/10.1039/b417320c>.
21. *Kumar S. Discotic liquid crystal-nanoparticle hybrid systems* // *NPG Asia Materials*. 2014. jan. Vol. 6, no. 1. P. e82–e82. Access mode: <https://doi.org/10.1038/am.2013.75>.
22. Synthesis of highly functionalized c60 fullerene derivatives and their applications in material and life sciences / Weibo Yan, Stefan M. Seifermann, Philippe Pierrat, Stefan Bräse // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2015. Vol. 13, no. 1. P. 25–54. Access mode: <https://doi.org/10.1039/c4ob01663g>.
23. Stable structures of exohedrally decorated c 60 -fullerenes / Deb Sankar De, José A. Flores-Livas, Santanu Saha et al. // *Carbon*. 2018. apr. Vol. 129. P. 847–853. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11>.

086.

24. Bulky group functionalized porphyrin and its zn (II) complex with high emission in aggregation / Gaobin Zhang, Qiyu Chen, Yuyang Zhang et al. // *Inorganic Chemistry Communications*. 2014. aug. Vol. 46. P. 85–88. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.05.009>.
25. Layek R. K., Nandi A. K. A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene // *Polymer*. 2013. aug. Vol. 54, no. 19. P. 5087–5103. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.06.027>.
26. Chemical functionalization of graphene and its applications / Tapas Kuila, Saswata Bose, Ananta Kumar Mishra et al. // *Progress in Materials Science*. 2012. sep. Vol. 57, no. 7. P. 1061–1105. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.03.002>.
27. Hybrid hairy janus particles decorated with metallic nanoparticles for catalytic applications / Alina Kirillova, Christian Schliebe, Georgi Stoychev et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. sep. Vol. 7, no. 38. P. 21218–21225. Access mode: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05224>.
28. Rodríguez-Fernández D., Liz-Marzán L. M. Metallic janus and patchy particles // *Particle & Particle Systems Characterization*. 2012. nov. Vol. 30, no. 1. P. 46–60. Access mode: <https://doi.org/10.1002/ppsc.201200057>.
29. Synthesis and applications of noble metal nanoparticles: A review / Vikram Pareek, Arpit Bhargava, Rinki Gupta et al. // *Advanced Science, Engineering and Medicine*. 2017. Jul. Vol. 9, no. 7. P. 527–544. Access mode: <https://doi.org/10.1166/ asem.2017.2027>.
30. Photoreductive synthesis of monodispersed au nanoparticles with citric acid as reductant and surface stabilizing reagent / Yasuhiro Shiraishi, Haruki Tanaka, Hirokatsu Sakamoto et al. // *RSC Advances*. 2017. Vol. 7, no. 11. P. 6187–6192. Access mode: <https://doi.org/10.1039/c6ra27771c>.
31. Dumur F., Dumas E., Mayer C. R. Functionalization of gold nanoparticles by inorganic entities // *Nanomaterials*. 2020. Mar. Vol. 10, no. 3. P. 548. Access mode: <https://doi.org/10.3390/nano10030548>.

32. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid–liquid system / Mathias Brust, Merryl Walker, Donald Bethell et al. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994. Vol. 0, no. 7. P. 801–802. Access mode: <https://doi.org/10.1039/c39940000801>.
33. Catalytic activity of au nanoparticles / Britt Hvolbæk, Ton V.W. Janssens, Bjerne S. Clausen et al. // *Nano Today*. 2007. aug. Vol. 2, no. 4. P. 14–18. Access mode: [https://doi.org/10.1016/s1748-0132\(07\)70113-5](https://doi.org/10.1016/s1748-0132(07)70113-5).
34. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °c / Masatake Haruta, Tetsuhiko Kobayashi, Hiroshi Sano, Nobumasa Yamada // *Chemistry Letters*. 1987. feb. Vol. 16, no. 2. P. 405–408. Access mode: <https://doi.org/10.1246/cl.1987.405>.
35. *Fujita T.* Hierarchical nanoporous metals as a path toward the ultimate three-dimensional functionality // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2017. oct. Vol. 18, no. 1. P. 724–740. Access mode: <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1377047>.
36. Chemically controlled interfacial nanoparticle assembly into nanoporous gold films for electrochemical applications / Mikkel U.-B. Christiansen, Nedjeljko Seselj, Christian Engelbrekt et al. // *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. Vol. 6, no. 2. P. 556–564. Access mode: <https://doi.org/10.1039/c7ta08562a>.
37. Synthesis and catalytic activity of metal nanoclusters inside functional resins: an endeavour lasting 15 years / B. Corain, M. Zecca, P. Canton, P. Centomo // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2010. feb. Vol. 368, no. 1915. P. 1495–1507. Access mode: <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0278>.
38. Gold nanoparticle embedded hydrogel matrices as catalysts: Better dispersibility of nanoparticles in the gel matrix upon addition of n-bromosuccinimide leading to increased catalytic efficiency / Vilas Ramtenki, V.D. Anumon, Manohar V. Badiger, B.L.V. Prasad // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2012. nov. Vol. 414. P. 296–301. Access mode:



<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.08.026>.

39. Che Y., Zinchenko A., Murata S. Control of a catalytic activity of gold nanoparticles embedded in DNA hydrogel by swelling/shrinking the hydrogel's matrix // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015. may. Vol. 445. P. 364–370. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.010>.
40. In situ synthesized gold nanoparticles in hydrogels for catalytic reduction of nitroaromatic compounds / Xiao-Qiong Wu, Xing-Wen Wu, Qing Huang et al. // *Applied Surface Science*. 2015. mar. Vol. 331. P. 210–218. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.077>.
41. Gold aerogels: Three-dimensional assembly of nanoparticles and their use as electrocatalytic interfaces / Dan Wen, Wei Liu, Danny Haubold et al. // *ACS Nano*. 2016. jan. Vol. 10, no. 2. P. 2559–2567. Access mode: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07505>.
42. Self-assembled core–satellite gold nanoparticle networks for ultrasensitive detection of chiral molecules by recognition tunneling current / Yuanchao Zhang, Jingquan Liu, Da Li et al. // *ACS Nano*. 2016. apr. Vol. 10, no. 5. P. 5096–5103. Access mode: <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b00216>.
43. A novel functionalized porous polythiophene polymer network for au catalyst deposition / Feng Wei, Cuifen Lu, Feiyi Wang et al. // *Materials Letters*. 2018. feb. Vol. 212. P. 251–255. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.10.103>.
44. Pia G., Carta M., Delogu F. Nanoporous au foams: Variation of effective young's modulus with ligament size // *Scripta Materialia*. 2018. feb. Vol. 144. P. 22–26. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.09.038>.
45. Klajn R., Bishop K. J. M., Grzybowski B. A. Light-controlled self-assembly of reversible and irreversible nanoparticle suprastructures // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2007. jun. Vol. 104, no. 25. P. 10305–10309. Access mode: <https://doi.org/10.1073/pnas.0611371104>.
46. Control of dispersion-coagulation behavior of au nanoparticles capped with

- azobenzene-derivatized alkanethiol in a mixed chloroform-ethanol solvent / Takeshi Kawai, Satoru Nakamura, Akihiro Sumi, Takeshi Kondo // *Thin Solid Films*. 2008. oct. Vol. 516, no. 24. P. 8926–8931. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2007.11.099>.
47. *Pranami G.* Understanding nanoparticle aggregation : Ph.D. thesis / Gaurav Pranami ; Graduate College. Iowa State University, 2009. 10859. Access mode: <http://lib.dr.iastate.edu/etd/10859>.
48. Photoswitchable catalysis mediated by dynamic aggregation of nanoparticles / Yanhu Wei, Shuangbing Han, Jiwon Kim et al. // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. aug. Vol. 132, no. 32. P. 11018–11020. Access mode: <https://doi.org/10.1021/ja104260n>.
49. Light-tunable plasmonic nanoarchitectures using gold nanoparticle–azobenzene-containing cationic surfactant complexes / Liudmila Lysyakova, Nino Lomadze, Dieter Neher et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. feb. Vol. 119, no. 7. P. 3762–3770. Access mode: <https://doi.org/10.1021/jp511232g>.
50. *Dias C. S., Araújo N. A. M., da Gama M. M. T.* Non-equilibrium adsorption of 2anb patchy colloids on substrates // *Soft Matter*. 2013. Vol. 9, no. 23. P. 5616. Access mode: <https://doi.org/10.1039/c3sm50386k>.
51. *Kazem N., Majidi C., Maloney C. E.* Gelation and mechanical response of patchy rods // *Soft Matter*. 2015. Vol. 11, no. 40. P. 7877–7887. Access mode: <https://doi.org/10.1039/c5sm01845e>.
52. *Yeh Y.-C., Creran B., Rotello V. M.* Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4, no. 6. P. 1871–1880. Access mode: <https://doi.org/10.1039/c1nr11188d>.
53. Review on gold nanoparticles and their applications / Minakshi Das, Kyu Hwan Shim, Seong Soo A. An, Dong Kee Yi // *Toxicology and Environmental Health Sciences*. 2011. dec. Vol. 3, no. 4. P. 193–205. Access mode: <https://doi.org/10.1007/s13530-011-0109-y>.
54. Electro-optical effect of gold nanoparticle dispersed in nematic liquid crys-

- tals / Che-Ju Hsu, Li-Jyuan Lin, Mao-Kun Huang, Chi-Yen Huang // *Crystals*. 2017. Sep. Vol. 7, no. 10. P. 287. Access mode: <https://doi.org/10.3390/cryst7100287>.
55. Functionalized gold nanoparticles: Synthesis, structure and colloid stability / Jingfang Zhou, John Ralston, Rossen Sedev, David A. Beattie // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. mar. Vol. 331, no. 2. P. 251–262. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.002>.
56. 3d ordered gold strings by coating nanoparticles with mesogens / Xiangbing Zeng, Feng Liu, Alan G. Fowler et al. // *Advanced Materials*. 2009. May. Vol. 21, no. 17. P. 1746–1750. Access mode: <https://doi.org/10.1002/adma.200803403>.
57. Control of anisotropic self-assembly of gold nanoparticles coated with mesogens / Xiaobin Mang, Xiangbing Zeng, Baijia Tang et al. // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22, no. 22. P. 11101. Access mode: <https://doi.org/10.1039/c2jm16794h>.
58. Thermotropic biaxial nematic phase in liquid crystalline organo-siloxane tetrapodes / K. Merkel, A. Kocot, J.K. Vij et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 93, no. 23. P. 237801.
59. Pyroelectric and dielectric properties of side-chain liquid crystal polymers / G.H. Mehl, I. Nordmann, D. Lacey et al. // *Polym. Eng. Sci.* 1996. Vol. 36. P. 1032–1037.
60. Self-assembly and shape morphology of liquid crystalline gold metamaterials / Michael Draper, Isabel M. Saez, Stephen J. Cowling et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2011. mar. Vol. 21, no. 7. P. 1260–1278. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201001606>.
61. Cseh L., Mehl G. H. The design and investigation of room temperature thermotropic nematic gold nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. oct. Vol. 128, no. 41. P. 13376–13377. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/ja066099c>.
62. Cseh L., Mehl G. H. Structure–property relationships in nematic gold nanopar-

- ticles // *J. Mater. Chem.* 2007. Vol. 17, no. 4. P. 311–315. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/b614046g>.
63. Carrier mobility behavior of triphenylene mesogen with a hydrogen bonding amide group / Yasuo Miyake, Ping Hu, Ke-Qing Zhao et al. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2010. Jul. Vol. 525, no. 1. P. 97–103. Access mode: <https://doi.org/10.1080/15421401003796074>.
64. Gowda A., Kumar S. Recent advances in discotic liquid crystal-assisted nanoparticles // *Materials*. 2018. Mar. Vol. 11, no. 3. P. 382. Access mode: <https://doi.org/10.3390/ma11030382>.
65. Zhao Z., Liu Y., Yan H. Organizing DNA origami tiles into larger structures using preformed scaffold frames // *Nano Letters*. 2011. Jul. Vol. 11, no. 7. P. 2997–3002. Access mode: <https://doi.org/10.1021/nl201603a>.
66. Bisoyi H. K., Kumar S. Liquid-crystal nanoscience: an emerging avenue of soft self-assembly // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40, no. 1. P. 306–319. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/b901793n>.
67. Saez I. M., Goodby J. W. Supermolecular liquid crystals // *Journal of Materials Chemistry*. 2005. Vol. 15, no. 1. P. 26. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/b413416h>.
68. Ilnytskyi J., Lintuvuori J., Wilson M. R. Simulation of bulk phases formed by polyphilic liquid crystal dendrimers // *Condensed Matter Physics*. 2010. Vol. 13, no. 3. P. 33001. Access mode: <http://dx.doi.org/10.5488/CMP.13.33001>.
69. Ilnytskyi J. Relation between the grafting density of liquid crystal macromolecule and the symmetry of self-assembled bulk phase: coarse-grained molecular dynamics study // *Condensed Matter Physics*. 2013. Vol. 16, no. 4. P. 43004. Access mode: <http://dx.doi.org/10.5488/CMP.16.43004>.
70. Klajn R., Stoddart J. F., Grzybowski B. A. Nanoparticles functionalised with reversible molecular and supramolecular switches // *Chemical Society Reviews*. 2010. Vol. 39, no. 6. P. 2203. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/b920377j>.

71. *Handbook of Liquid Crystals Set* / Ed. by D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray et al. Wiley-Blackwell, 1998. feb. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527619276>.
72. Liquid-crystalline phases made of gold nanoparticles / Michał Wójcik, Wiktor Lewandowski, Joanna Matraszek et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2009. jun. Vol. 48, no. 28. P. 5167–5169. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200901206>.
73. *Lewandowski W., Wójcik M., Górecka E.* Metal nanoparticles with liquid-crystalline ligands: Controlling nanoparticle superlattice structure and properties // *ChemPhysChem*. 2014. apr. Vol. 15, no. 7. P. 1283–1295. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201301194>.
74. *Bisby R. H., Mead C., Morgan C. G.* Active uptake of drugs into photosensitive liposomes and rapid release on uv photolysis // *Photochemistry and Photobiology*. 2000. jul. Vol. 72, no. 1. P. 57–61. Access mode: [http://dx.doi.org/10.1562/0031-8655\(2000\)0720057AUODIP2.0.CO2](http://dx.doi.org/10.1562/0031-8655(2000)0720057AUODIP2.0.CO2).
75. *Liu X., Jiang M.* Optical switching of self-assembly: Micellization and micelle–hollow-sphere transition of hydrogen-bonded polymers // *Angewandte Chemie International Edition*. 2006. jun. Vol. 45, no. 23. P. 3846–3850. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200504364>.
76. Optically switchable organic field-effect transistors based on photoresponsive gold nanoparticles blended with poly(3-hexylthiophene) / C. Raimondo, N. Crivillers, F. Reinders et al. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2012. jul. Vol. 109, no. 31. P. 12375–12380. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1203848109>.
77. Optically switchable molecular device using microsphere based junctions / V. Faramarzi, C. Raimondo, F. Reinders et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 99, no. 23. P. 233104. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3665940>.
78. Photoswitching of conductance of diarylethene-au nanoparticle network / Masumi Ikeda, Naoki Tanifuji, Hidehiro Yamaguchi et al. // *Chemical Communi-*

- cations*. 2007. no. 13. P. 1355. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/b617246f>.
79. Surface relief structures on azo polymer films / Nirmal K. Viswanathan, Dong Yu Kim, Shaoping Bian et al. // *J. Mater. Chem.* 1999. Vol. 9, no. 9. P. 1941–1955.
80. Influence of liquid crystallinity and aggregation on photo-orientation / Michael Rutloh, Joachim Stumpe, L. Stachanov et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2000. nov. Vol. 352, no. 1. P. 149–157.
81. *Oliveira O. N., Kumar L. L., Tripathy S. K.* Surface-relief gratings on azobenzene-containing films // *Photoreactive Organic Thin Films* / Ed. by Z. Sekkat, W. Knoll. Academic Press, California, 2002. P. 429–483.
82. *Ikeda T.* Photomodulation of liquid crystal orientations for photonic applications // *Journal of Materials Chemistry*. 2003. Vol. 13, no. 9. P. 2037. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/b306216n>.
83. *Shin K., Shin E. J.* Photoresponsive azobenzene-modified gold nanoparticle // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2008. jun. Vol. 29, no. 6. P. 1259–1262. Access mode: <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2008.29.6.1259>.
84. Optimized photoisomerization on gold nanoparticles capped by unsymmetrical azobenzene disulfides / Abhijit Manna, Peng-Lei Chen, Haruhisa Akiyama et al. // *Chemistry of Materials*. 2003. jan. Vol. 15, no. 1. P. 20–28. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/cm0207696>.
85. Surface potential of photochromic poly(l-lysine) monolayers / Arti Ahluwalia, Roberto Piolanti, Danilo De Rossi, Adriano Fissi // *Langmuir*. 1997. Oct. Vol. 13, no. 22. P. 5909–5913. Access mode: <https://doi.org/10.1021/la970157d>.
86. Light-responsive reversible solvation and precipitation of gold nanoparticles / Corinna Raimondo, Federica Reinders, Umut Soydaner et al. // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46, no. 7. P. 1147–1149. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/b915491d>.
87. *Baran L., Sokołowski S.* A comparison of molecular dynamics results for two

- models of nanoparticles with fixed and mobile ligands in two-dimensions // *Applied Surface Science*. 2017. feb. Vol. 396. P. 1343–1351. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.159>.
88. *Baran L., Sokolowski S.* Effective interactions between a pair of particles modified with tethered chains // *The Journal of Chemical Physics*. 2017. jul. Vol. 147, no. 4. P. 044903. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.4994919>.
89. *Wilson M. R.* Molecular dynamics simulations of flexible liquid crystal molecules using a gay-berne/lennard-jones model // *The Journal of Chemical Physics*. 1997. nov. Vol. 107, no. 20. P. 8654–8663. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.475017>.
90. *Hughes Z. E., Wilson M. R., Stimson L. M.* Coarse-grained simulation studies of a liquid crystal dendrimer: towards computational predictions of nanoscale structure through microphase separation // *Soft Matter*. 2005. Vol. 1, no. 6. P. 436. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/B511082C>.
91. *Kihara T.* **Convex molecules in gaseous and crystalline states** // Advances in Chemical Physics. Wiley-Blackwell, 1963. jan. P. 147–188. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1002/9780470143513.ch3>.
92. *Lintuvuori J. S., Wilson M. R.* A new anisotropic soft-core model for the simulation of liquid crystal mesophases // *The Journal of Chemical Physics*. 2008. Vol. 128, no. 4. P. 044906. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2825292>.
93. *Allen M., Tildesley D.* Computer simulation of liquids. Oxford : Oxford University Press, 1986.
94. *Rapaport D.* The art of molecular dynamics simulation. Cambridge : Cambridge University Press), 1995.
95. *Frenkel D., Smit B.* Understanding molecular simulation, from algorithms to applications. 2nd edition. New York : Academic, 2002.
96. *Fincham D.* More on rotational motion of linear molecules // *CCP5 Quart.* 1984. Vol. 12. P. 47–48.
97. *Domínguez H., Velasco E., Alexandre J.* Stress anisotropy in liquid crystals //

- Mol. Phys.* 2002. Vol. 100, no. 16. P. 2739–2744.
98. Parrinello M., Rahman A. Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study // *Phys. Rev. Lett.* 1980. Vol. 45, no. 14. P. 1196–.
99. Hoover W. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions // *Phys. Rev. A.* 1985. Vol. 31, no. 3. P. 1695–1697.
100. Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81, no. 1. P. 511–519.
101. Leimkuhler B., Skeel R. Symplectic integrators in constrained hamiltonian systems // *J. Comp. Phys.* 1994. Vol. 112, no. 1. P. 117–125.
102. Explicit reversible integrators for extended systems dynamics / G. Martyna, M.E. Tuckerman, D.J. Tobias, M.L. Klein // *Mol. Phys.* 1996. Vol. 87, no. 5. P. 1117–1157.
103. Jang S., Voth G. Simple reversible molecular dynamics algorithms for nosé-hoover chain dynamics // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107, no. 22. P. 9514–9526.
104. Ilnytskyi J., Wilson M. R. A domain decomposition molecular dynamics program for the simulation of flexible molecules with an arbitrary topology of lennard-jones and/or gay-berne sites // *Computer Physics Communications*. 2001. Feb. Vol. 134, no. 1. P. 23–32. Access mode: [https://doi.org/10.1016/s0010-4655\(00\)00187-9](https://doi.org/10.1016/s0010-4655(00)00187-9).
105. Ilnytskyi J. M., Wilson M. R. A domain decomposition molecular dynamics program for the simulation of flexible molecules of spherically-symmetrical and nonspherical sites. II. extension to NVT and NPT ensembles // *Computer Physics Communications*. 2002. Oct. Vol. 148, no. 1. P. 43–58. Access mode: [https://doi.org/10.1016/s0010-4655\(02\)00467-8](https://doi.org/10.1016/s0010-4655(02)00467-8).
106. Auerbach S., Friedman A. Long-time behaviour of numerically computed orbits: Small and intermediate timestep analysis of one-dimensional systems // *J. Comp. Phys.* 1991. Vol. 93, no. 1. P. 189–223.
107. Saez I. M., Goodby J. W. Segregated liquid crystalline dendritic supermolecules — multipedes based on pentaerythritol scaffolds // *J. Mater. Chem.* 2003.



- Vol. 13, no. 11. P. 2727–2739. Access mode: <https://doi.org/10.1039/b303654e>.
108. Behl M., Lendlein A. Shape-memory polymers // *Materials Today*. 2007. apr. Vol. 10, no. 4. P. 20–28. Access mode: [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(07\)70047-0](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(07)70047-0).
109. Ikeda T., Ichi Mamiya J., Yu Y. Photomechanics of liquid-crystalline elastomers and other polymers // *Angewandte Chemie International Edition*. 2007. jan. Vol. 46, no. 4. P. 506–528. Access mode: <https://doi.org/10.1002/anie.200602372>.
110. Ilnytskyi J. M., Neher D. Structure and internal dynamics of a side chain liquid crystalline polymer in various phases by molecular dynamics simulations: A step towards coarse graining // *The Journal of Chemical Physics*. 2007. Vol. 126, no. 17. P. 174905. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2712438>.
111. de Gennes P., Prost J. The physics of liquid crystals. 2nd edition. Oxford : Clarendon, 1993.
112. Vieillard-Baron J. The equation of state of a system of hard spherocylinders // *Mol. Phys.* 1974. Vol. 28, no. 3. P. 809–818.
113. Eppenga R., Frenkel D. Monte carlo study of the isotropic and nematic phases of infinitely thin hard platelets // *Mol. Phys.* 1984. Vol. 58, no. 6. P. 1303–1334.
114. Fabbri U., Zannoni C. A monte carlo investigation of the lebwohl-lasher lattice model in the vicinity of its orientational phase transition // *Molecular Physics*. 1986. jul. Vol. 58, no. 4. P. 763–788. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1080/00268978600101561>.
115. Fabbri U., Zannoni C. A monte carlo investigation of the lebwohl-lasher lattice model in the vicinity of its orientational phase transition // *Mol. Phys.* 1986. Vol. 58, no. 4. P. 763–788.
116. Photoreactivity in self-assembled monolayers formed from asymmetric disulfides having para-substituted azobenzenes / Haruhisa Akiyama,

- Kaoru Tamada, Ju'ichi Nagasawa et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003. jan. Vol. 107, no. 1. P. 130–135. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/jp026103g>.
117. Phototunable liquid-crystalline phases made of nanoparticles / Anna Zep, Michał Wójcik, Wiktor Lewandowski et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2014. oct. Vol. 53, no. 50. P. 13725–13728. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201407497>.
118. Photochemically induced isothermal phase transition in polymer liquid crystals with mesogenic phenyl benzoate side chains. 2. photochemically induced isothermal phase transition behaviors / Tomiki Ikeda, Shin Horiuchi, Durga B. Karanjit et al. // *Macromolecules*. 1990. jan. Vol. 23, no. 1. P. 42–48. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/ma00203a009>.
119. Photo-mechanical effects in azobenzene-containing soft materials / Christopher J. Barrett, Jun-ichi Mamiya, Kevin G. Yager, Tomiki Ikeda // *Soft Matter*. 2007. Vol. 3, no. 10. P. 1249. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/B705619B>.
120. *Todorov T., Nikolova L., Tomova N.* Polarization holography 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence // *Appl. Opt.* 1984. Vol. 23, no. 23. P. 4309. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1364/A0.23.004309>.
121. *Saphiannikova M., Neher D.* Thermodynamic theory of light-induced material transport in amorphous azobenzene polymer films // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. oct. Vol. 109, no. 41. P. 19428–19436. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/jp053249h>.
122. *Toshchevnikov V. P., Saphiannikova M., Heinrich G.* Theory of light-induced deformation of azobenzene elastomers: Influence of network structure // *The Journal of Chemical Physics*. 2012. Vol. 137, no. 2. P. 024903. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4731663>.
123. *Ilnytskyi J., Saphiannikova M., Neher D.* Photo-induced deformations in azobenzene-containing side-chain polymers: molecular dynamics study // *Con-*

- densed Matter Physics*. 2006. Vol. 9, no. 1. P. 87. Access mode: <http://dx.doi.org/10.5488/CMP.9.1.87>.
124. *Ilnytskyi J. M., Neher D., Saphiannikova M.* Opposite photo-induced deformations in azobenzene-containing polymers with different molecular architecture: Molecular dynamics study // *The Journal of Chemical Physics*. 2011. Vol. 135, no. 4. P. 044901. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3614499>.
125. *Ilnytskyi J. M., Saphiannikova M.* Reorientation dynamics of chromophores in photosensitive polymers by means of coarse-grained modeling // *ChemPhysChem*. 2015. sep. Vol. 16, no. 15. P. 3180–3189. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201500500>.
126. *Steuer H., Hess S., Schoen M.* Pressure, alignment and phase behavior of a simple model liquid crystal. a monte carlo simulation study // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2003. oct. Vol. 328, no. 3-4. P. 322–334. Access mode: [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4371\(03\)00547-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4371(03)00547-8).
127. *Maier W., Saupe A.* Eine einfache molekulare theorie des nematischen kristallinflüssigen zustandes // *Zeitschrift für Naturforschung A*. 1958. jan. Vol. 13, no. 7. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1515/zna-1958-0716>.
128. Spectroscopy with Polarized Light: Solute Alignment by Photoselection, Liquid Crystal, Polymers, and Membranes Corrected Software Edition / Ed. by Josef Michl, Erik W. Thulstrup. VCH Publishers, 1995. ISBN: ISBN: 978-0-471-18624-3. Access mode: <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471186244.html>.
129. *Dumont M., Osman A. E.* On spontaneous and photoinduced orientational mobility of dye molecules in polymers // *Chemical Physics*. 1999. jul. Vol. 245, no. 1-3. P. 437–462. Access mode: [http://dx.doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00096-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00096-8).
130. *Šolc K., Stockmayer W. H.* Shape of a random-flight chain // *The Journal of Chemical Physics*. 1971. Vol. 55, no. 1. P. 335. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1671181>.

[//dx.doi.org/10.1063/1.1675527](http://dx.doi.org/10.1063/1.1675527).

131. *Hoshen J., Kopelman R.* Percolation and cluster distribution. i. cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm // *Phys. Rev. B*. 1976. oct. Vol. 14, no. 8. P. 3438–3445. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.14.3438>.
132. Carbosilane liquid crystalline dendrimers: from molecular architecture to supramolecular nanostructures / Sergey A. Ponomarenko, Natalia I. Boiko, Valery P. Shibaev et al. // *Macromolecules*. 2000. jul. Vol. 33, no. 15. P. 5549–5558. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/ma0001032>.
133. *Soft Matter Physics: An Introduction* / Ed. by Maurice Kleman, Oleg D. Lavrentovich. Springer New York, 2004. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1007/b97416>.
134. *Allen M., Tildesley D.* Computer simulation of liquids. Oxford : Oxford University Press, 1986.
135. Abnormal viscoelastic behavior of side-chain liquid-crystal polymers / J. L. Gallani, L. Hilliou, P. Martinoty, P. Keller // *Phys. Rev. Lett.* 1994. mar. Vol. 72, no. 13. P. 2109–2112. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.2109>.
136. *Doi M., Edwards S.* The Theory of Polymer Dynamics. Oxford : Clarendon Press, 1994.
137. *van der Spoel D., van Maaren P. J., Berendsen H. J. C.* A systematic study of water models for molecular simulation: Derivation of water models optimized for use with a reaction field // *The Journal of Chemical Physics*. 1998. Vol. 108, no. 24. P. 10220. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1063/1.476482>.
138. Theory of the relaxation spectra of polymer networks with included hard rodlike particles manifested in NMR / Yu. Ya. Gotlib, I. A. Torchinskii, V. P. Toshchevnikov, V. A. Shevelev // *Appl. Magn. Reson.* 2006. jun. Vol. 30, no. 3-4. P. 657–671. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1007/BF03166225>.
139. Formation of stable ag-nanoparticle aggregates induced by dithiol cross-

- linking / Päivi Ahonen, Timo Laaksonen, Antti Nykänen et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006. jul. Vol. 110, no. 26. P. 12954–12958. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/jp0604692>.
140. Petrova T., Toshchevikov V., Saphiannikova M. Light-induced deformation of polymer networks containing azobenzene chromophores and liquid crystalline mesogens // *Soft Matter*. 2015. Vol. 11, no. 17. P. 3412–3423. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/C5SM00019J>.
141. Mechau N., Saphiannikova M., Neher D. Dielectric and mechanical properties of azobenzene polymer layers under visible and ultraviolet irradiation // *Macromolecules*. 2005. may. Vol. 38, no. 9. P. 3894–3902.
142. End-on and side-on nematic liquid crystal dendrimers / Laura Pastor, Joaquín Barberá, Mark McKenna et al. // *Macromolecules*. 2004. dec. Vol. 37, no. 25. P. 9386–9394. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/ma048450p>.
143. Poly(propyleneimine) liquid crystal codendrimers bearing laterally and terminally attached promesogenic groups / Rafael Martín-Rapún, Mercedes Marcos, Ana Omenat et al. // *Chemistry of Materials*. 2004. nov. Vol. 16, no. 24. P. 4969–4979. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/cm0491911>.
144. Light-controlled conductance switching in azobenzene-containing MWCNT–polymer nanocomposites / Sri Wahyuni Basuki, Viktor Schneider, Thomas Strunskus et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. jun. Vol. 7, no. 21. P. 11257–11262. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.5b01319>.
145. Controlling the aggregation behavior of gold nanoparticles / Yong Yang, Shigemasa Matsubara, Masayuki Nogami, Jianlin Shi // *Materials Science and Engineering: B*. 2007. jun. Vol. 140, no. 3. P. 172–176. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.03.021>.
146. Gold nanoparticles aggregation: Drastic effect of cooperative functionalities in a single molecular conjugate / Volodymyr Chegel, Oleksandre Rachkov, Andrii Lopatynskyi et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012. jan.

- Vol. 116, no. 4. P. 2683–2690. Access mode: <https://doi.org/10.1021/jp209251y>.
147. Preparation and photocoagulation in chloroform of au nanoparticles capped with azobenzene-derivatized alkanesulfides / Takeshi Kawai, Akihiro Sumi, Clara Morita, Takeshi Kondo // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008. may. Vol. 321, no. 1-3. P. 308–312. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.01.029>.
148. *Ilnytskyi J. M. Photo-controllable networks in macromolecular solutions and blends* // Order, Disorder and Criticality. WORLD SCIENTIFIC, 2017. dec. P. 227–269. Access mode: [https://doi.org/10.1142/9789813232105\\_0005](https://doi.org/10.1142/9789813232105_0005).
149. *Ilnytskyi J. M., Slyusarchuk A., Saphiannikova M. Photocontrollable self-assembly of azobenzene-decorated nanoparticles in bulk: Computer simulation study* // *Macromolecules*. 2016. nov. Vol. 49, no. 23. P. 9272–9282. Access mode: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01871>.
150. *Fogelholm R. The conductivity of large percolation network samples* // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1980. aug. Vol. 13, no. 23. P. L571–L574. Access mode: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/23/001>.
151. First examples of gold nanoparticles catalyzed silane alcoholysis and silylative pinacol coupling of carbonyl compounds / Patrizio Raffa, Claudio Evangelisti, Giovanni Vitulli, Piero Salvadori // *Tetrahedron Letters*. 2008. may. Vol. 49, no. 20. P. 3221–3224. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.03.092>.
152. *Wilson M. R., Ilnytskyi J. M., Stimson L. M. Computer simulations of a liquid crystalline dendrimer in liquid crystalline solvents* // *The Journal of Chemical Physics*. 2003. Vol. 119, no. 6. P. 3509. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1588292>.

## ДОДАТОК А

Лістинг програмного коду для чисельних розрахунків параметрів впорядкування

Фрагмент коду програми на Fortran-90 для розрахунку  $g_z(r)$

```

!core atoms RDF in Z cylinders
write (*,fmt='(a)') " RDF in Z cylinders..."
rdfcut = minval(box(3,:))/2.0_dp
rdfcut2 = rdfcut**2
rdfn = int(rdfcut/rdfst)
allocate (rdf(rdfn),ardf(rdfn),stat=ios)
if (ios/=0) call err (" Error: Failed to allocate rdf arrays")
ardf(:) = 0.0_dp
do ifile = 1, nfiles
  rdf(:) = 0.0_dp
  do icr = 1, ncr-1
    do jcr = icr+1, ncr
      dr(:) = cr_r(:,icr,ifile) - cr_r(:,jcr,ifile)
      dr(:) = dr(:) - box(:,ifile)*nint(dr(:)/box(:,ifile))
      if (sqrt(dr(1)*dr(1)+dr(2)*dr(2)) <= xythres) then
        dr2 = dr(3)*dr(3)
        if (dr2 > rdfcut2) cycle
        i = int(sqrt(dr2)/rdfst) + 1
        if (i<=rdfn) rdf(i) = rdf(i) + 1.0_dp
      endif
    enddo
  enddo
  vol = box(1,ifile)*box(2,ifile)*box(3,ifile)
  rdfmult = vol/(2.0_dp*pi*(xythres**2)*rdfst*(ncr*(ncr-1)/2.0_dp))
  do i = 1, rdfn
    rdf(i) = rdf(i)*rdfmult
  enddo
  ardf(:) = ardf(:) + rdf(:)
enddo
ardf(:) = ardf(:)/nfiles
open (u2,file="_rdf_Z.txt",status="unknown",iostat=ios)
do i = 1, rdfn
  write(u2,fmt='(f7.3,g14.6,a)') (i-1)*rdfst+rdfst/2.0_dp, ardf(i)," 0"
enddo
close(u2)
deallocate (rdf,ardf)

```

Фрагмент коду програми на Fortran-90 для розрахунку  $g_{xy}(r)$

```

!core atoms RDF in XY plane
write (*,fmt='(a)') " RDF in XY plane... "
rdfcut = minval(box(1:2,:))/2.0_dp
rdfcut2 = rdfcut**2
rdfn = int(rdfcut/rdfst)
allocate (rdf(rdfn),ardf(rdfn),stat=ios)
if (ios/=0) call err (" Error: Failed to allocate rdf arrays")
ardf(:) = 0.0_dp
do ifile = 1, nfiles
  np = 0
  rdf(:) = 0.0_dp
  do icr = 1, ncr-1
    do jcr = icr+1, ncr
      dr(:) = cr_r(:,icr,ifile) - cr_r(:,jcr,ifile)
      dr(:) = dr(:) - box(:,ifile)*nint(dr(:)/box(:,ifile))
      if (abs(dr(3)) <= zthres) then
        np = np + 1
        dr2 = dr(1)*dr(1)+dr(2)*dr(2)
        if (dr2 > rdfcut2) cycle
        i = int(sqrt(dr2)/rdfst) + 1
        if (i<=rdfn) rdf(i) = rdf(i) + 1.0_dp
      endif
    enddo
  enddo
  area = box(1,ifile)*box(2,ifile)
  rdfmult = area/(pi*rdfst**2*np)
  do i = 1, rdfn
    rdf(i) = rdf(i)*rdfmult/real(i**2-(i-1)**2,dp)
  enddo
  ardf(:) = ardf(:) + rdf(:)
enddo
ardf(:) = ardf(:)/nfiles
open (u2,file="_rdf_XY.txt",status="unknown",iostat=ios)
do i = 1, rdfn
  write(u2,fmt='(f7.3,g14.6,a)') (i-1)*rdfst+rdfst/2.0_dp, ardf(i)," 0"
enddo
close(u2)
deallocate (rdf,ardf)

```



Фрагмент коду програми на Fortran-90 для розрахунку  $S_H$  в площині XY

```

write (*,fmt='(a)') " Bond angles hexagonal order in XY ..."
drzmax = 2.0_dp      !max displacement in Z, zi-dolz < zj < zi+dolz
drxmin = 47.0_dp    !drxy min
drymax = 53.0_dp    !drxy max
baxy = 0.0_dp
!through-loop over files and mols to sum-up contributions
do ifile = 1, nfiles
  do imol = 1, nmol
    iat = (imol-1)*mo_ntot+1
    cnt = 0 !counts found neighbours
    baxy_real = 0.0_dp
    baxy_imag = 0.0_dp
    do jmol = 1, nmol
      if (jmol==imol) cycle
        jat = (jmol-1)*mo_ntot+1
        drv(:) = at_r(:,jat,ifile)-at_r(:,iat,ifile)
        drv(:) = drv(:) - box(:,ifile)*nint(drv(:)/box(:,ifile))
        drxy = sqrt(sum(drv(1:2)**2))
        drz = abs(drv(3))
        if (drxy>drxmin.and.drxy<drymax.and.drz<drzmax) then
          cnt = cnt + 1
          theta = acos(drv(1)/sqrt(sum(drv(:)**2)))
          baxy_real = baxy_real + cos(6.0_dp*theta)
          baxy_imag = baxy_imag + sin(6.0_dp*theta)
        endif
      enddo
    if (cnt>0) then
      baxy_real = baxy_real/real(cnt,dp)
      baxy_imag = baxy_imag/real(cnt,dp)
      baxy = baxy + sqrt(baxy_real**2+baxy_imag**2)
    endif
  enddo
enddo

```

Фрагмент коду програми на Fortran-90 для розрахунку  $S_C$  по осі  $Z$

```

write (*,fmt='(a)') " Intracolumnar order in Z ..."
drxmax = 10.0_dp  !max displacement in XY
baz = 0.0_dp
!through-loop over files and mols to sum-up contributions
do ifile = 1, nfiles
  do imol = 1, nmol
    iat = (imol-1)*mo_ntot+1
    cnt = 0  !counts found necklace neighbours
    do jmol = 1, nmol
      if (jmol==imol) cycle
      jat = (jmol-1)*mo_ntot+1
      drv(:) = at_r(:,jat,ifile)-at_r(:,iat,ifile)
      drxy = sqrt(sum(drv(1:2)**2))
      if (drxy<drxmax) then
        cnt = cnt + 1
      endif
    enddo
    baz = baz + real(cnt,dp)
  enddo
enddo
!get average necklace size per one molecule
baz = baz/real(nmol*nfiles,dp)

```

Фрагмент коду програми на Fortran-90 для розрахунку  $S_N$  по осі  $Z$

```

write (*,fmt='(a)') " Nematic order along Z ..."
do ifile = 1, nfiles
  do iat = 1, nat
    if (atype(iat)==2) then
      z = at_r(3,iat,ifile)
      loc = at_e(3,iat,ifile)**2
      !contribution to the ordz profile
      i = int(z/dz,si) + 1
      cntv(i) = cntv(i) + 1
      ordzv(i) = ordzv(i) + loc
    endif
  enddo
enddo
ordzv(:) = (3.0_dp*ordzv(:)/real(cntv(:),dp)-1.0_dp)/2.0_dp
deallocate (cntv)

```

## ДОДАТОК Б

Акти впровадження результатів дисертаційної роботи

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор

Інституту фізики НАН України

чл.-кор. НАН України



2020 р.

АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи  
на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Слюсарчука А.Ю

Ми, хто підписалися нижче, представники Інституту фізики НАН України, Директор Інституту фізики НАН України чл.-кор. НАН України М.В.Боднар; завідувач відділу фізики кристалів, доктор фізико-математичних наук, В.Г. Назаренко; вчений секретар, кандидат фізико-математичних наук, В.С. Манжара склали цей акт про те, що у практичних розробках Інституту активно використовуються результати дисертаційної роботи А.Ю. Слюсарчука.

Практичне значення отриманих результатів визначається широкими перспективами використання теоретичних розрахунків, запропонованих автором, для створення гнучких електронних компонент та сенсорних структур. Зокрема, математичні моделі процесу самоорганізації функціоналізованих наночастинок, які дають можливість встановити залежність симетрії впорядкованих морфологій від деталей молекулярної архітектури наночастинок, є ваговою складовою науково-прикладного проекту по створенню та дослідженню самоорганізації нековалентно зв'язаних молекул і напівпровідникових властивостей високо упорядкованих органічних плівок як перспективних платформ для різноманітних сучасних використань. В результаті використання новітніх розрахунків, вдалося визначити як контролювати агрегацію та самоорганізацію хромічних молекул в розчинах, одношарових та багатшарових плівках, як адаптувати макроскопічні напівпровідникові властивості для застосування в сенсорах вологості.

Розроблено гнучкі сенсори вологості з часом реагування електричного струму на підвищену вологість менше 100 мс; часом відновлення порядку 10 с, коливаннями змін струму, що перевищують три порядки в межах 40% -90% зміни вологості. Особливістю запропонованого підходу є те, що чутливий елемент може бути надрукований на гнучкій підкладці. Такі сенсорні пристрої пропонують численні технологічні переваги, такі як простота виробництва чи інтеграції, а також відповідне зниження витрат.

Вказані практичні розробки підтримано Національним фондом досліджень України в рамках проекту 2020.01/0144 «Гнучкі друковані сенсори вологості на основі ліотропних хромонічних рідких кристалів».

Директор  
Інституту фізики НАН України  
чл.-кор. НАН України



М.В.Боднар

Зав. відділу фізики кристалів  
Інституту фізики НАН України  
Доктор фіз.-мат. наук



В.Г. Назаренко

Зав. відділу газової електроніки  
Інституту фізики НАН України  
Канд. фіз.-мат.наук



А. М. Добровольський



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор з науково-педагогічної роботи  
Національного університету  
«Львівська політехніка»

Давидчак О. Р.

2» жовтня 2020 р.

про впровадження результатів кандидатської дисертаційної роботи здобувача наукового ступеня, випускника аспірантури 2016 року Слюсарчука Арсена Юрійовича на тему «Математичне моделювання процесів самоорганізації в неупорядкованих системах наночастинок» у навчальний процес на кафедрі прикладної математики Національного університету «Львівська політехніка».

Даним актом засвідчується, що наукові та практичні результати дисертаційної роботи здобувача Слюсарчука А.Ю. на тему «Математичне моделювання процесів самоорганізації в неупорядкованих системах наночастинок» впроваджено у навчальний процес кафедри прикладної математики Національного університету «Львівська політехніка», а саме:

- Отримання алгоритму чисельного розв'язку рівнянь руху системи частинок із поступальними та обертовими ступенями вільності, аналіз просторових кластерних структур макромолекулярних частинок та вивчення формування ними наногелю використано у лекційному Курсі "Комп'ютерне моделювання наносистем" для студентів другого (магістерського) рівня вищої освіти (спеціальність 113 – «Прикладна математика», освітньо-наукова програма «Прикладна математика») у таких темах:

- тема №3: Молекулярна динаміка несферичних частинок;

- тема №5: Застосування методів комп'ютерного моделювання до розробки нових функціональних матеріалів;

Розроблені Слюсарчуком А.Ю. математичні моделі процесів самоорганізації функціоналізованих наночастинок дають студентам можливість оволодіти фаховими компетентностями щодо чисельних методів розв'язку рівнянь руху частинок складних макромолекулярних систем та дослідження особливостей їх просторової структури, зокрема у впорядкованих морфологіях та наногелях.

Лектор курсу

Ільницький Я.М.

Завідувач кафедри прикладної математики

Костробій П.П.

Директор  
Інституту прикладної математики  
та фундаментальних наук

Гошко Л.В.

**PD DR. RER. NAT. HABIL. MARINA GRENZER**

Leiterin der Arbeitsgruppe "Materialtheorie und Modellierung"  
Institut Theorie der Polymere  
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.



Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.  
Hohe Straße 6 | D-01069 Dresden

PhD Qualification Board  
Lviv Polytechnic National University

Tel.: 0351 4658 597  
Fax: 0351 4658 752  
Mail: grenzer@ipfdd.de  
Datum: 09.10.2020

Dear members of PhD Qualification Board,

It is a pleasure for me to share my opinion about the scientific results comprising the doctoral thesis of Mr. Arsen Slyusarchuk on mathematical modelling of self-assembly in the systems of functionalized particles. The results of the thesis have been disseminated in a scientific community via five papers published in high-ranking journals. Two papers, in *Macromolecules* and *Mathematical modeling and computing*, were written in a close collaboration with me. This joint research was devoted to development of an appropriate coarse-grained modeling for nanoparticles decorated by azobenzene-containing chromophores. Such modeling allowed to study photo-controllable self-assembly and percolation of decorated particles and provided essential technical prerequisites for a number of follower studies, both at the Lviv Polytechnic National University and Leibniz-Institut für Polymerforschung (IPF).

In particular, Mr. Arsen Slyusarchuk worked out pairwise interaction potentials between mesogenic trans- and non-mesogenic cis-isomers of azobenzene chromophores. These potentials were utilized in our recent research on modeling photo-induced stress in azobenzene polymers. The shape and orientation of decorated particles were studied by mapping them on equivalent ellipsoids with the help of the gyration tensors, whereby the main eigenvector points along the long axis of particle. This very idea not only helped to study the global orientational order in a system of decorated nanoparticles but also was successfully applied to investigate the structural properties of columnar clusters built from azobenzene stars in our research group.

So far a number of ideas and their technical implementations, elaborated in the doctoral thesis of Mr. Arsen Slyusarchuk, showed themselves as practically very useful at the IPF for a variety of light-controllable systems based on azobenzene chromophores. Therefore, I gladly recommend the doctoral thesis of of Mr. Arsen Slyusarchuk as a qualification study to obtain the PhD degree.

Dresden, 09th October 2020

PD Dr. Marina Grenzer (Saphiannikova)

## Доктор природничих наук Маріна Гренцер

---

Керівниця Робочої групи «Теорія матеріалу та моделювання»

Інститут Теорії Полімерів

Інститут Полімерних досліджень Лейбніца, Дрезден

Інститут Полімерних  
досліджень Лейбніца Дрезден,

Інститут Полімерних досліджень Лейбніца  
Дрезден,

Тел. 0351 4658 597

Гоге Штрассе 6 | D-01069 Дрезден

Факс: 0351 4657 752

Емблема

Електронна пошта:  
[grenzer@ipfdd.de](mailto:grenzer@ipfdd.de)

Дата: 09.10.2020

Кваліфікаційній раді кандидатів наук,

Національного Університету «Львівська Політехніка»

Дорогі члени Кваліфікаційної ради кандидатів наук,

З приємністю ділюся своєю думкою щодо наукових результатів кандидатської дисертації Арсена Слюсарчука стосовно математичного моделювання самоорганізації в системах функціоналізованих частинок. Результати роботи були поширені серед наукового співтовариства за допомогою п'яти статей, опублікованих у журналах з високим рейтингом. Дві роботи в журналах *Macromolecules* та *Mathematical modeling and computing*, у тісній співпраці зі мною. Спільне дослідження присвячено розвитку належного огрубленого моделювання наночастинок, декорованих азобензеновими хромофорами. Таке моделювання дозволило вивчити фотоконтрольовану самоорганізацію та перколяцію декорованих частинок та представило важливі технічні передумови для багатьох майбутніх досліджень, як для Національного університету «Львівська політехніка», так і для Інституту Полімерних досліджень Лейбніца.

Зокрема, Арсен Слюсарчук розробив потенціали парної взаємодії між мезогенними *trans*- та немезогенними *cis*-ізомерами азобензенових хромофорів. Ці потенціали було використано в нашому нещодавньому дослідженні моделювання фотоіндукованих змін в азобензенових полімерах. Вивчення форми та орієнтації декорованих частинок відбувалося шляхом їх представлення у вигляді еквівалентних еліпсоїдів за допомогою тензорів гірації, де основний власний вектор вказував на довгу вісь частинки. Сама ідея допомогла не лише вивчити загальний порядок в системі декорованих наночастинок, але й була успішно застосована нашою дослідницькою групою для дослідження структурних властивостей стовпчастих кластерів, утворених з азобензенів у формі зірок.



Таким чином, кількість ідей, розроблених у докторській дисертації Арсена Слюсарчука, та їх технічне впровадження, виявились практично корисними для ІПФ завдяки різноманітним світлорегульованим системам на основі азобензенових хромофорів. Тому, я радо рекомендую кандидатську дисертацію Арсена Слюсарчука як кваліфікаційне дослідження для здобуття вченого ступеня кандидата наук.

Дрезден, 09 жовтня 2020 року

/ПІДПИС/

Професор Д-р Маріна Гренцер (Сафяннікова)

March 15, 2021  
in the City of Lviv in Lviv Region  
Translation Agency 'Inter'  
23 Doroshenko Str., Lviv, Ukraine  
Phone: (067) 807 32 33  
Director of Agency 'Inter' Ovod V.V.

Khrystyna Zagreichuk *K. Zagreichuk*  
Translator, Agency 'Inter'

Переклад з англійської мови на українську виконала перекладач Загрейчук Христина *K. Zagreichuk*

Місто Львів, 15.03.2021 р.

Центр мовних перекладів «ІНТЕР»  
Директор агенції: Віра Овод  
м. Львів, вул. Дорошенка, 23  
Тел.: +38 (067) 807 32 33  
E-mail: [office.lviv@intertranslate.com.ua](mailto:office.lviv@intertranslate.com.ua)



LANGUAGE TRANSLATION CENTER	
ЦЕНТР МОВНИХ ПЕРЕКЛАДІВ	<i>inter</i>
Translation is certified to be true to the original Переклад відповідає оригіналу	
tel/тєл: +38 067 807 32 33	
e-mail: <a href="mailto:office.lviv@intertranslate.com.ua">office.lviv@intertranslate.com.ua</a>	
Signature/Підпис	<i>V. Ovod</i> Ovod V.V. / Овод В.В.
Date/Дата	<i>15.03.21</i>

... ..  
... ..  
... ..  
... ..

... ..

... ..

... ..

... ..



... ..  
... ..  
... ..  
... ..

... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..





Universität Potsdam · Karl-Liebknecht-Str.24-25  
14476 Potsdam-Golm

Institut für Physik und Astronomie  
Experimentalphysik  
Karl-Liebknecht-Str.24-25, Haus 28  
14476 Potsdam-Golm  
Prof. Dr. Svetlana Santer  
Tel. (0)331-977-5762  
FAX (0)331-977-5615  
santer@uni-potsdam.de

Sekretariat : Elke Derlig  
Tel.: (0)331/977-1751

Datum: 02.10.2020

### **Examiner's statement concerning M. Sc. Arsen Slyusarchuk Ph.D. thesis:**

Dear doctoral program committee,

In the following I would like to give my pre-examination statement concerning the qualifications of the following dissertation manuscript: "Mathematical modelling of self-assembly in the systems of functionalized nanoparticles".

In this thesis Arsen describe mathematically self-assembly of gold nanoparticles, the surface of which is treated with functional small groups such as liquid crystalline and photosensitive chromophores. He describes ordered morphologies of such particles and how it depends on the properties and isomerization state of the coating. Out of the results obtained within the thesis, Arsen compiled 5 papers published in high ranking international materials chemistry and physics journals such as Condensed Matter Physics, Mathematical modeling and computing, Soft Matter and Macromolecules, underlining the excellence of the results of this thesis.

I consider his results very important in understanding of inter-particle interactions and how one can trigger them in order to produce functional devices. In my group we are working experimentally on similar systems, namely we use photo-sensitive azobenzene containing surfactants in order to dynamically change the ensemble of colloidal particles by light and thus

alter their self-assembly on demand. Therefore, the results obtained within the thesis are very interesting for us and inspire our way of thinking about this process.

Potsdam, 02.10.2020



Prof. Dr. Svetlana Santer

Університет Потсдама Вул. Карл-Лібнехт Штрассе 24-25,  
14476, Потсдам-Гольм

Інститут фізики та астрономії  
Експериментальна фізика  
Вул. Карл-Лібнехт Штрассе 24-25, буд. 28  
14476, Потсдам-Гольм,  
Професор д-р Світлана Сантер,  
Тел. (0)331-977-5762  
Факс (0)331-977-5615

Секретаріат Елке Дерліг,  
телефон (0)331/977-1751  
Дата: 02.10.2020

**Експертна оцінка щодо Кандидатської дисертації Арсена Слюсарчука:**

Шановний комітет освітньої програми аспірантури,

Нижче я хотіла б надати свою експертну оцінку щодо кваліфікації наступного рукопису дисертації: «Математичне моделювання самоорганізації в системах функціоналізованих наночастинок».

У цій дисертації Арсен математично описує самоорганізацію наночастинок золота, поверхня яких оброблена функціональними невеликими групами, такими як рідкі кристалічні та світлочутливі хромофори. Він описує впорядковані морфології таких частинок та їх залежність від властивостей та стану ізомеризації покриття. На основі результатів, отриманих в рамках дисертаційної роботи, Арсен написав 5 робіт, опублікованих у міжнародних журналах з хімії та фізики з високим рейтингом: *Condensed Matter Physics, Mathematical modeling and computing, Soft Matter and Macromolecules*, що підкреслює досконалість результатів цієї роботи.

Вважаю його результати важливими для розуміння взаємодії між частинками та їх впливу на створення функціональних пристроїв. У моїй групі ми експериментально працюємо над подібними системами, а саме ми використовуємо фоточутливі азобензенові групи, що містить ПАР, для динамічної зміни ансамблю колоїдних частинок під дією світла, та відповідно зміни їх самоорганізації за потреби. Тому результати, отримані в рамках дисертації, є для нас дуже цікавими та надихають на обдумування цього процесу.

Потсдам, 02.10.2020

ЛПДПИС/

Професор Д-р Світлана Сантер

March 15, 2021  
in the City of Lviv in Lviv Region  
Translation Agency 'Inter'  
23 Doroshenko Str., Lviv, Ukraine  
Phone: (067) 807 32 33  
Director of Agency 'Inter' Ovod V.V.

Khrystyna Zagreichuk *Х. Загрейчук*  
Translator, Agency 'Inter'

Переклад з англійської мови на українську виконала перекладач Загрейчук Христина *Х. Загрейчук*

Місто Львів, 15.03.2021 р.

Центр мовних перекладів «ІНТЕР»  
Директор агенції: Віра Овод  
м. Львів, вул. Дорошенка, 23  
Тел.: +38 (067) 807 32 33  
E-mail: [office.lviv@intertranslate.com.ua](mailto:office.lviv@intertranslate.com.ua)



Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text below the top section.

Faint, illegible text below the middle section.

Faint, illegible text on the left side of the page.

Faint, illegible text on the right side of the page.

Faint, illegible text in the lower middle section.

Faint, illegible text in the lower middle section.



Language Translation Center  
CENTR MOVNIX PEREKLADIV  
Translation is certified to be true to the original.  
Послуживши гарантією автентичності перекладу.  
- tel: +380 987 507 22 23  
e-mail: office\_lv@intertranslate.com.ua  
0405 VV 1000 0 0  
0405 VV 1000 0 0





UMCS

DEPARTMENT FOR THEORETICAL CHEMISTRY  
GROUP FOR THE MODELLING OF PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES  
FACULTY OF CHEMISTRY

Prof. dr. hab. Stefan Sokolowski  
<http://zmpfch.umcs.lublin.pl>  
[stefan.sokolowski@gmail.com](mailto:stefan.sokolowski@gmail.com),  
[s.sokolowski@poczta.umcs.lublin.pl](mailto:s.sokolowski@poczta.umcs.lublin.pl)  
<https://orcid.org/0000-0003-0580-5214>

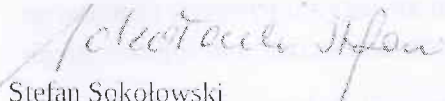
October 4, 2020

**To the PhD Panel Board of the  
Lviv Polytechnic National University  
Letter on implementation of scientific results covered in A.Slyusarchuk's PhD thesis**

I am delighted to be called upon writing an opinion about scientific achievements and their implementations covered by Ph.D. thesis of A. Slyusarchuk entitled "Mathematical modelling of self-assembly in the systems of functionalized nanoparticles". I have known A. Slyusarchuk for over three years, since our common research, carried out together with J. Ilnytskyi. I have also read his other scientific publications and his dissertation. I find the results of his Ph.D. thesis very interesting and stimulating. In fact, the dissertation of A. Slyusarchuk, "Mathematical modelling of self-assembly in the systems of fictionalized nanoparticles" contains a number of new and important results. In particular, a range of coarse-grained models for nanoparticles functionalized by liquid crystalline ligands has been developed. Computer simulation of these models allowed prediction of a new hexagonal columnar phase with uniaxial optical symmetry. The studies of the case of azobenzene-containing ligands resulted in finding the effect of the illumination-accelerated self-assembly of decorated nanoparticles, as well as the formation of the percolation cluster in the pore with its walls modified via liquid crystalline groups. Another important result concerns the adsorption of functionalized nanoparticles on the wall modified by a polymer brush. It has revealed the existence of an interval for the nanoparticles concentration when the nanoparticles adsorb most readily on the brush.

The ideas presented by A. Slyusarchuk in his doctoral dissertation have stimulated a number of our investigations that have been related to adsorption of hairy particles on patterned surfaces and their self-assembly, performed by L. Baran, M. Borówko, W. Rżysko, T. Staszewski, and myself. Models and methods of simulations introduced by A. Slyusarchuk have allowed us to better understand the self-assembly processes and the role played by peculiarities of both nanoparticles and wall surface modification. In particular, A. Slyusarchuk, J. Ilnytskyi, and I carried out research concerning the gelation process in a solution of functionalized nanoparticles, decorated with the liquid crystalline ligands with various spatial patterns. The obtained results were published in the Soft Matter journal of RSC in 2018. I should also emphasize that our results, as well as other results of the dissertation and publications of A. Slyusarchuk have much practical interest in solving several problems of catalysis and in manufacturing smart responsive materials, e.g., functional gels and membranes. This proves high interconnection, exchange, and mutual implementation of the results between the research activity of A. Slyusarchuk covered in his Ph.D. thesis and that in my Department.

Please don't hesitate to contact me should you have any questions or would like to discuss I would be more than happy to expand further on my endorsement.

  
Stefan Sokolowski



ЕМБЛЕМА

UMCS

ДЕПАРТАМЕНТ ТЕОРЕТИЧНОЇ ХІМІЇ  
ГРУПА З МОДЕЛЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ  
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ

---

Професор, доктор наук Стефан Соколовски

<http://zmpfch.umcs.lublin.pl>

[stefan.sokolowski@gmail.com](mailto:stefan.sokolowski@gmail.com),

[s.sokolowski@poczta.umcs.lublin.pl](mailto:s.sokolowski@poczta.umcs.lublin.pl)

<https://orcid.org/0000-0003-058Q-5214>

4 жовтня 2020 року

**Кваліфікаційній раді**

**Національного університету «Львівська політехніка»**

**Лист щодо реалізації наукових результатів описаних  
в кандидатській дисертації А. Слюсарчука.**

Я радий, що мені запропонували написати думку про наукові досягнення кандидатської дисертації А. Слюсарчука на тему «Математичне моделювання самоорганізації в системах функціоналізованих частинок» та їх реалізацію. Я знайомий з А. Слюсарчуком понад три роки, з часу нашого спільного дослідження проведеного разом з Я. Ільницьким. Я також читав його інші наукові публікації та дисертацію. Результати його кандидатської роботи видались мені дуже цікавими та вражаючими. Фактично, дисертація А. Слюсарчука на тему «Математичне моделювання самоорганізації в системах функціоналізованих частинок» містить багато нових та важливих результатів. Зокрема, розроблено ряд огрублених моделей для функціоналізованих наночастинок, декорованих лігандами, що містять рідкокристалічні групи. Комп'ютерна стимуляція цих моделей дозволила передбачити нову гексагональну стовпцеву фазу з оптично-одновісною симетрією. В результаті дослідження лігандів, що містять азобензени, виявлено пришвидшення самоорганізації декорованих наночастинок шляхом опромінення світлом, а також формування перколяційного кластера в порі зі стінками, модифікованими рідкокристалічними групами. Інші важливі результати стосуються адсорбції функціоналізованих наночастинок на стінці, модифікованій полімерною щіткою. Це, дозволило виявити існування інтервалу концентрації наночастинок, при якому їх адсорбція на щітці є найбільш інтенсивною.

Ідеї, викладені А. Слюсарчуком у кандидатській дисертації, стимулювали низку наших досліджень, пов'язаних з адсорбцією ворсистих частинок на поверхнях з впорядкованою морфологією та їх самоорганізацією, проведених Л. Бараном, М. Боровко, В. Риско, Т. Сташевський та мною. Моделі та методи стимуляції представлені А. Слюсарчуком дозволили нам краще розуміти процеси самоорганізації та роль особливостей наночастинок та зміни поверхні стінок. Зокрема, мною та А. Слюсарчуком та Я. Ільницьким проведено дослідження процесу гелеутворення в розчинах функціоналізованих наночастинок, декорованих лігандами,

що містять рідкокристалічні групи з різноманітними просторовими структурами. Отримані результати опубліковано в журналі Soft Matter journal of RSC у 2018 році. Слід наголосити, що наші результати, а також результати дисертації та публікацій А. Слюсарчука мають практичний інтерес у вирішенні кількох проблем каталізу та у виробництві смарт-чутливого матеріалу, наприклад, функціональних гелів та мембран. Це доводить високий взаємозв'язок, обмін та взаємну реалізацію результатів між науково-дослідницькою діяльністю А. Слюсарчука, висвітленою в кандидатській дисертації та діяльністю в моєму Департаменті.

Будь ласка, не соромтеся зв'язуватися зі мною, якщо у вас є запитання або ви хочете щось обговорити, я із задоволенням забезпечу подальшу підтримку.

/ПІДПИС/

Стефан Соколовскі

March 15, 2021  
in the City of Lviv in Lviv Region  
Translation Agency 'Inter'  
23 Doroshenko Str., Lviv, Ukraine  
Phone: (067) 807 32 33  
Director of Agency 'Inter' Ovod V.V.

Khrystyna Zagreichuk *Х. Загрейчук*  
Translator, Agency 'Inter'

Переклад з англійської мови на українську виконала перекладач Загрейчук Христина *Х. Загрейчук*

Місто Львів, 15.03.2021 р.

Центр мовних перекладів «ІНТЕР»  
Директор агенції: Віра Овод  
м. Львів, вул. Дорошенка, 23  
Тел.: +38 (067) 807 32 33  
E-mail: [office.lviv@intertranslate.com.ua](mailto:office.lviv@intertranslate.com.ua)



... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..  
... ..



INTER LANGUAGE TRANSLATION CENTER  
CENTR MOVNIKH PEREKLADIV  
Translation is certified to be true to the original  
Переклад адекватно оригіналу  
Tel: +38 067 807 93 22  
E-mail: office@intertranslate.com.ua  
Office: 02000, V. V. Quid B  
Date: 15.07.11



## ДОДАТОК В

Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації

1. *Ilnytskyi J. M., Slyusarchuk A., Saphiannikova M.* Photocontrollable self-assembly of azobenzene-decorated nanoparticles in bulk: Computer simulation study // *Macromolecules*. 2016. Nov. Vol. 49, no. 23. P. 9272–9282. Access mode: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01871>.
2. *Ilnytskyi J. M., Slyusarchuk A., Sokolowski S.* Gelation of patchy ligand shell nanoparticles decorated by liquid-crystalline ligands: computer simulation study // *Soft Matter*. 2018. Apr. Vol. 14, no. 19. P. 3799–3810. Access mode: <https://doi.org/10.1039/c8sm00356d>.
3. *Slyusarchuk A., Ilnytskyi J.* Novel morphologies for laterally decorated meta-particles: molecular dynamics simulation // *Condensed Matter Physics*. 2014. Dec. Vol. 17, no. 4. P. 44001. Access mode: <http://dx.doi.org/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. Oct. Vol. 3, no. 1. P. 33–42. <http://ena.lp.edu.ua:8080/handle/ntb/35916>.
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, no. 2. P. 207–218. <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, 21-23 травня 2015. сс. 48–51. <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/17045>.
7. *Slyusarschuk A., Pnytskyi 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-тво. Тараса Сороки, 2017. Бер. Ст. 98–99.

**Апробація матеріалів 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, 23-24 листопада 2015р., м.Фрайбург, Німеччина; 5-th Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications”, July 3–6, 2019, Lviv, Ukraine.