

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

---

*На правах рукописи*

**МАРКИНА**

**Анастасия Алексеевна**

**САМООРГАНИЗАЦИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В  
(СО)ПОЛИМЕРНЫХ И ЛИПИДНЫХ СИСТЕМАХ:  
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва-2017

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета  
Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

**Научный руководитель:**

Доктор физико-математических наук, доцент

Иванов Виктор Александрович

**Официальные оппоненты:**

Доктор физико-математических наук,  
главный научный сотрудник, Институт  
высокомолекулярных соединений РАН

Даринский Анатолий Анатольевич

Доктор физико-математических наук,  
заведующий лабораторией модификации полимеров,  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева  
РАН

Кудрявцев Ярослав Викторович

Доктор физико-математических наук,  
главный научный сотрудник, Институт биологии  
Карельского научного центра РАН

Рабинович Александр Львович

Защита состоится 7 декабря 2017 г в 15 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.01.01 Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 2, Физический факультет МГУ, СФА.

С диссертацией можно ознакомиться в Отделе диссертаций Научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»:

[https://istina.msu.ru/dissertation\\_councils/councils/31666116/](https://istina.msu.ru/dissertation_councils/councils/31666116/).

Автореферат диссертации разослан 7 ноября 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.01.01,  
кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т. В.

## ВВЕДЕНИЕ

*«Хорошая теория сложных систем должна представлять собой лишь хорошую «карикатуру» на эти системы, утрирующую те свойства их, которые являются наиболее типическими, и умышленно игнорирующую все остальные – несущественные — свойства».*

*Я.И. Френкель*

**Актуальность работы.** Диссертационная работа посвящена исследованию связи макроскопической структуры и свойств полимерных материалов с их строением на молекулярном уровне, а также созданию обобщенных методик, позволяющих предсказывать макроскопические свойства полимерных материалов на основе их химической структуры с помощью методов компьютерного моделирования. В работе проведено исследование ключевых факторов, влияющих на процессы самоорганизации в (со)полимерных и липидных структурах, с помощью мезоскопического компьютерного моделирования и разработанных крупнозернистых (КЗ) моделей, способных адекватно описывать поведение системы на больших пространственных и временных масштабах, учитывая при этом особенности химического строения ее компонент. Понимание на молекулярном уровне универсальных закономерностей обратимого упорядочения молекулярных систем открывает широкие возможности для управления их эксплуатационными характеристиками. Виртуальный дизайн с помощью методов компьютерного моделирования позволяет снизить стоимость и время проектирования новых полимерных материалов.

Исследовать свойства молекулярных систем в компьютерном эксперименте можно с помощью микроскопических, мезоскопических (крупнозернистых) и макроскопических подходов, работающих на разных пространственных и временных масштабах. Для построения вычислительных моделей используют либо координаты и скорости атомов, молекул и модельных частиц (в микроскопических подходах), либо коллективные переменные, такие как функции распределения плотностей и положения фрагментов системы, применяемые при решении систем уравнений в частных производных (в макроскопических подходах).

К микроскопическим методам относятся методы квантовой химии и полноатомного моделирования. В квантовой химии используются различные методы приближенного решения уравнения Шредингера для атомных и молекулярных систем. Так как степень сложности расчетов сильно зависит от числа атомов и избранного метода решения уравнения Шредингера, для построения моделей вещества используют не более  $\sim 10 - 1000$  атомов. В атомистическом моделировании используются методы молекулярной динамики и Монте-

Карло в сочетании с достаточно реалистичными валентно-силовыми полями для описания взаимодействия между атомами системы. Основная проблема заключается в том, что требуется строить очень большие системы из десятка, а то и сотни миллионов атомов. При этом необходимо использовать большое число шагов интегрирования разностной схемы в случае решения уравнений Ньютона или случайных блужданий в случае метода Монте-Карло. Это необходимо, чтобы выйти на реальные размеры исследуемых структур и характерные времена происходящих процессов.

На сегодняшний день важной и интересной задачей является предсказание физико-химических свойств вещества, возможно, ранее неизвестного, а также определение внешних условий, при которых это вещество имеет нужные свойства. Для решения такой задачи необходимо не только перебрать огромное число химических структур (макро)молекул, но и просканировать большое число различных моделей и наборов входных параметров для каждой из этих моделей, что довольно ресурсоемкая задача в рамках микроскопических подходов. Использование макроскопических подходов значительно ускоряет вычислительный процесс, однако предсказательная сила расчетов может значительно снижаться.

Сохранить баланс между учетом особенностей химического строения вещества и временем компьютерного эксперимента позволяют мезоскопические подходы. Данная диссертационная работа посвящена именно мезоскопическому моделированию. При таком подходе для предсказания макроскопических свойств используются крупнозернистые модели, в которых отдельные частицы представляют собой не атомы, а целые группы атомов, например, одно или несколько мономерных звеньев полимерной цепи, ее статистический фрагмент, характерную часть молекулы или даже группу молекул. При этом потенциалы взаимодействия между такими «грубыми» частицами («крупными зернами») должны каким-то образом учитывать химическое строение реальной (макро)молекулы и атомистические валентно-силовые поля. Сделать это можно с помощью, так называемого, многомасштабного моделирования. В этом случае потенциал взаимодействия между «крупными зернами» аппроксимируется или табулируется на основе результатов расчета малых фрагментов исследуемой системы (или хорошо известной реперной системы) на «предыдущем» (более детальном) уровне, например, атомистическом или квантово-механическом.

**Цель работы** заключается в исследовании ключевых факторов, влияющих на процессы самоорганизации в (со)полимерных и липидных структурах, построении крупнозернистых моделей для мезоскопического компьютерного моделирования, способных адекватно описывать морфологию и динамику системы на больших пространственных и временных

масштабах, сохраняя при этом информацию о химическом строении молекул.

**Задачи.** В диссертационной работе решались следующие основные задачи:

1. Исследование методами компьютерного моделирования морфологии и равновесных характеристик расплава блок-сополимеров с различной степенью полидисперсности.
2. Исследование механизмов кристаллизации и роли жесткости на начальных этапах роста кристаллических доменов в расплаве гетероциклических полимеров с применением многомасштабных (гибридных) схем моделирования.
3. Исследование морфологии супрамолекулярных агрегатов в органических и водных растворах лецитина и солей желчных кислот с применением многомасштабных (гибридных) схем моделирования.

**Методы исследования.** Основным инструментом для исследования структурных и динамических свойств на больших временных и пространственных масштабах является компьютерное моделирование методом диссипативной динамики частиц, атомистическая молекулярная динамика используется для параметризации разработанных крупнозернистых моделей.

**Научная новизна:**

- 1) Впервые показано, что для случайных диблок-сополимеров размер домена микроструктуры не зависит от параметра несовместимости Флори-Хаггинса в результате различной укладки коротких и длинных блоков внутри домена.
- 2) Впервые разработана крупнозернистая модель гетероциклических полимеров, позволяющая улавливать влияние особенностей химического строения на процесс кристаллизации.
- 3) Установлено, что жесткость полиимидов играет ключевую роль на первых этапах кристаллизации полимеров этого класса, при выравнивании и ориентации цепочек. Уменьшение жесткости цепи или включение гибких сегментов (структурных дефектов) в полиимидную цепь снижает ориентационный порядок в системе, что ведет к подавлению кристаллизации образца.

- 4) Впервые разработана крупнозернистая модель водного и органического раствора лецитина и соли желчной кислоты, учитывающая наличие низкомолекулярной соли и позволяющая проводить компьютерное моделирование на пространственных и временных масштабах сравнимых с достижимыми в лабораторных условиях.
- 5) Впервые методами компьютерного моделирования установлено, что при увеличении концентрации соли желчной кислоты в органическом растворе лецитина наблюдается формирование червеобразных мицелл, которое происходит за счет изменения эффективной геометрии супрамолекулярных агрегатов.
- 6) Впервые методами компьютерного моделирования показано, что при добавлении низкомолекулярной соли в водный раствор лецитина и соли желчной кислоты наблюдается формирование червеобразных мицелл, которое происходит за счет экранирования электростатических взаимодействий между полярными группами и водой.

Вышеперечисленные пункты являются положениями, выносимыми на защиту.

**Практическая значимость работы.** Разработанные крупнозернистые модели позволяют изучать процессы самоорганизации в расплавах (со)полимеров, такие как микрофазное расслоение и кристаллизация, а также поведение липидных систем, в частности, описать структуру формируемых мицелл на пространственных и временных масштабах, сравнимых с достижимыми в лабораторных условиях. Разработанная схема многомасштабного моделирования, включающая создание и верификацию огрубленных моделей на основе атомистических моделей, может быть расширена для различного класса соединений для предсказания их макроскопических свойств с помощью мезоскопического моделирования при сохранении необходимых деталей химического строения (макро)молекул.

**Личный вклад автора** заключается в сборе и анализе литературных данных, построении компьютерных моделей, разработке нового и модификации имеющегося программного обеспечения, проведении соответствующих компьютерных расчетов, обработке результатов компьютерного эксперимента, сопоставлении результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными.

**Апробация работы.** Основные результаты работы изложены в 6 оригинальных статьях, в том числе в 5 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, а также в 1 статье тематического сборника по суперкомпьютерному моделированию, и в 10 тезисах к докладам на российских и международных конференциях. Список публикаций приведен в конце диссертации.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы (180 наименований), списка сокращений. Полный объем диссертации составляет 106 страниц. Диссертационная работа включает 38 рисунков и 3 таблицы.

**Диссертационная работа организована следующим образом:**

**Введение** содержит обоснование актуальности темы и методов исследования, постановку целей и задач работы, формулировку научной новизны, практической значимости работы и выносимых на защиту положений, описание апробации полученных результатов и общей структуры диссертации.

В **Главе I** описан подход к построению гибридных (или многомасштабных) схем компьютерного моделирования, приведен обзор используемых в настоящей диссертационной работе методов компьютерного моделирования: молекулярной динамики (*molecular dynamics*, МД) и диссипативной динамики частиц (*dissipative particle dynamics*, ДДЧ), а также дана общая схема построения крупнозернистых (КЗ) моделей и параметризации валентно-силового поля (ВСП). Использование преобразований из атомистического представления системы в КЗ представление и обратно позволяет эффективно достигать равновесного состояния системы на мезоуровне (с помощью моделирования методом ДДЧ) и проводить уравнивание локальных степеней свободы (с использованием атомистической МД). Переход от полноатомного представления к моделям с эффективными (КЗ) частицами значительно ускоряет процесс расчета, но требует аккуратности при проведении параметризации КЗ ВСП, чтобы предсказательная сила расчетов не снижалась.

**Раздел I.5** содержит пример построения гибридных схем компьютерного моделирования, в качестве тестовых расчетов рассмотрено поведение нанокompозитов на основе полимеров и алюмосиликатных нанотрубок. С помощью разработанных КЗ моделей и параметризованного ВСП предсказано пространственное распределение наполнителя на ранних стадиях

формирования композиционного материала. Разработанная в Разделе I.5 гибридная схема моделирования изложена в работе [A2]. На основе качественного сравнения результатов моделирования с экспериментальными данными, можно заключить, что разработанные алгоритмы многомасштабного компьютерного моделирования совместно с современными суперкомпьютерными технологиями способны описывать основные особенности поведения сложных полимерных систем на достаточно больших пространственных и временных масштабах.

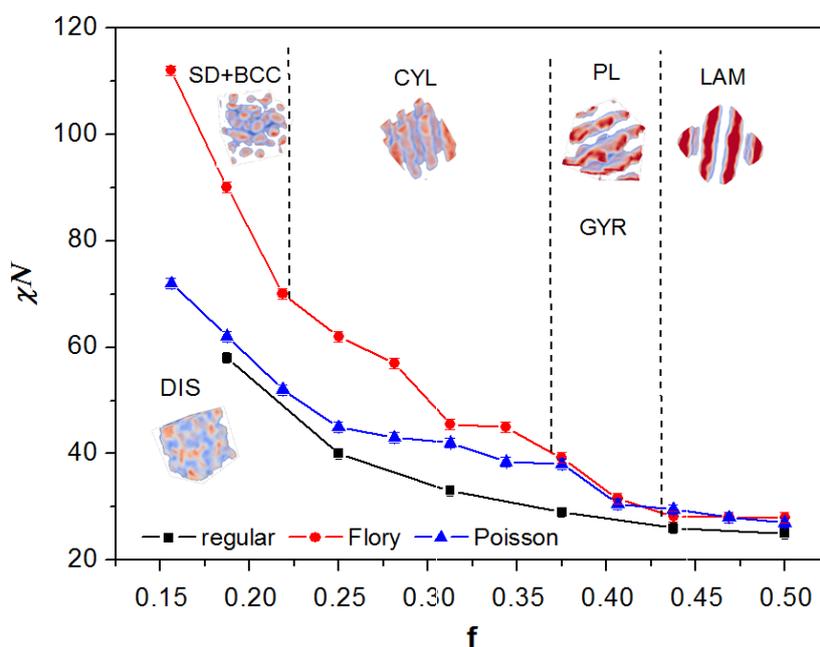
В **Главах II-V** построены схемы многомасштабного компьютерного моделирования для решения двух задач: 1) изучение микроструктур формируемых в расплавах сополимеров (**Глава II** и **Глава III**); 2) изучение морфологии молекулярных агрегатов лецитина и солей желчных кислот (СЖК) в воде и в органических растворителях (**Глава IV** и **Глава V**). В этих главах показана методика аппроксимации потенциалов взаимодействия между сферическими частицами крупнозернистой (мезоскопической) модели с помощью атомистических ВСП.

В **Главе II** представлено исследование фазового поведения расплава случайных диблок-сополимеров с распределением длин блоков по нормальному (по Пуассону) и экспоненциальному (по Флори) законам. В главе приведена рассчитанная в рамках компьютерного моделирования фазовая диаграмма, а также исследование зависимости размера доменов от параметра Флори-Хаггинса. Результаты, изложенные в Главе II, опубликованы в работе [A1].

В **Разделе II.1** приведена общая характеристика и особенности поведения расплава блок-сополимеров, описаны основные результаты теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию сходных систем. В **Разделе II.2** дано описание модели системы и параметров ВСП, использованных для проведения компьютерного эксперимента методом ДДЧ. В **Разделе II.3** описаны основные результаты компьютерного моделирования расплава случайных АВ диблок-сополимеров с распределением длин блоков по Флори и Пуассону, а также проведено сравнение с регулярными диблок-сополимерами, для которых распределение по длинам блоков описывается дельта-функцией.

В **Подразделе II.3.1** показано, что для всех исследованных систем, монодисперсных диблок-сополимеров и случайных с распределением по Флори и Пуассону, наблюдалось формирование упорядоченных микроструктур при увеличении параметра несовместимости Флори-Хаггинса. На Рисунке 1 показаны полученные в ходе компьютерного моделирования фазовые диаграммы, типы микроструктур определялись с помощью визуального анализа и по положению сателлитных пиков на графике статического структурного фактора. Нижние

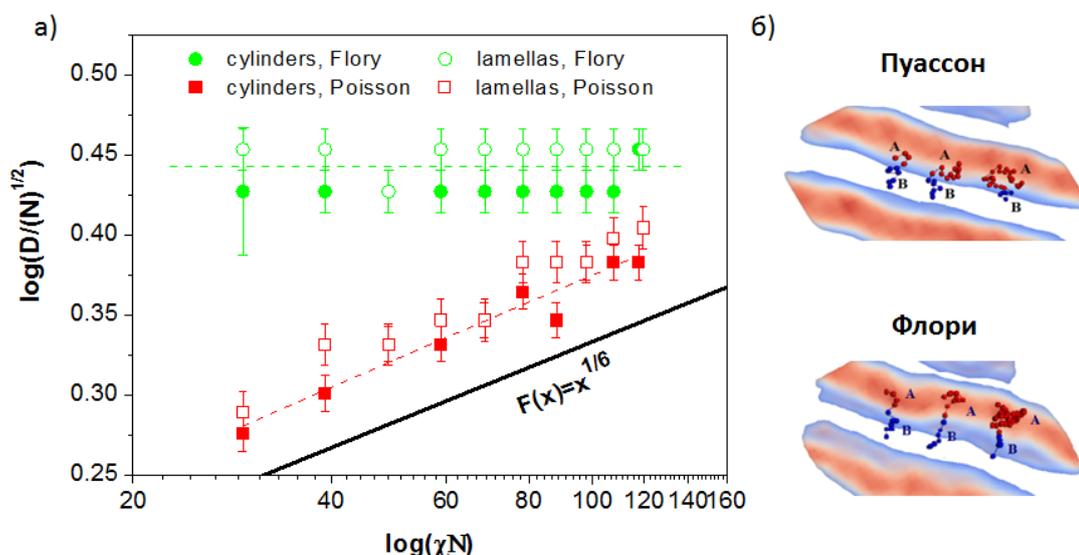
кривые на фазовых диаграммах соответствуют переходу «порядок-беспорядок» (спинодальному распаду). С ростом полидисперсности в системе положение точки перехода «порядок-беспорядок» повышается, при симметричном составе переход происходит одновременно, это может быть обусловлено наличием большого количества коротких блоков, создающих сильный тепловой шум, приводящий к повышению энтропии системы. В случае регулярных диблок-сополимеров и с распределением длин блоков по Пуассону наблюдается формирование сферических доменов, гексагонально упакованных цилиндров, перфорированных ламелей, ламелей, а также 3d-биконтинуальных структур, отсутствующих в случае распределения по Флори. Установлено, что сильные флуктуации в составе при высокой полидисперсности «вымывают» сложные фазы и затрудняют переход «порядок-беспорядок» для сильно несимметричного состава.



**Рисунок 1.** Фазовые диаграммы для монодисперсных диблок-сополимеров (*regular*) и случайных с распределением длин блоков по Флори и Пуассону. Точки соответствуют значениям, в которых при увеличении несовместимости впервые наблюдался соответствующий тип микроструктур: *SD+BCC* – сферические домены и сферические домены с объемно центрированной кубической решеткой, *CYL* – гексагонально упакованные цилиндры, *PL* – перфорированные ламели, *GYR* – 3d-биконтинуальные структуры, *LAM* – ламели (*DIS* – неупорядоченная фаза).

В Подразделе II.3.2 проведено исследование характерных размеров доменных структур для случайных диблок-сополимеров с распределением длин блоков по Флори и Пуассону. Характерные периоды  $D$  получаемых микроструктур можно определить по положению первого пика на графике статического структурного фактора. Полученные зависимости

характерного размера цилиндрических и ламеллярных доменов  $D$  от параметра несовместимости изображены на Рисунке 2 а.



**Рисунок 2.** а) Зависимость характерных размеров цилиндрических и ламеллярных структур от несовместимости  $\chi N$  для диблок-сополимеров с распределением по Флори (*Flory*) и по Пуассону (*Poisson*). б) Типичные конформации цепей внутри ламеллярных доменов.

Показано, что ламели или цилиндрические домены, формируемые случайными сополимерами, заметно шире образованных регулярными. Размер домена случайного диблок-сополимера типа Флори эффективно не зависит от параметра несовместимости, в отличие от монодисперсных или диблок-сополимеров с распределением по Пуассону, для которых наблюдается рост размера домена, согласующийся с теоретической зависимостью [1]:

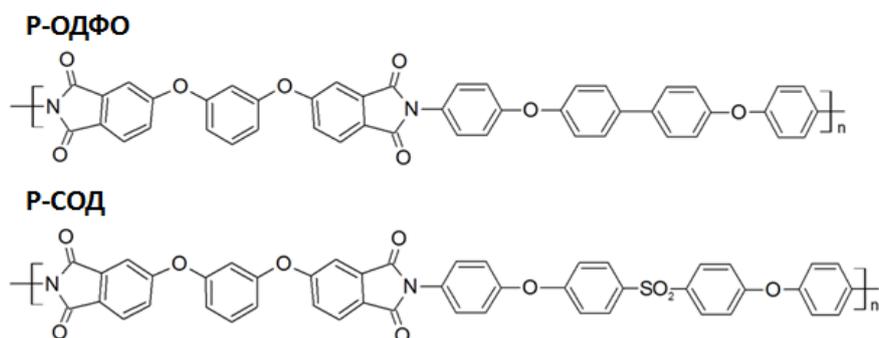
$$\frac{D}{N^{1/2}} \sim (\chi N)^{1/6}. \quad (1)$$

На Рисунке 2 б показаны типичные конформации цепей внутри ламеллярных доменов диблок-сополимеров обоих типов. Для диблок-сополимеров типа Пуассона конформации коротких и длинных цепей близки к гауссовым. В диблок-сополимерах типа Флори происходит перераспределение коротких и длинных блоков внутри домена при увеличении параметра несовместимости Флори-Хаггинса в системе. Короткие блоки вытягиваются и располагаются преимущественной в области межфазной границы, длинные блоки занимают центральные области домена, формируя «грибообразные» конформации, это обеспечивает стабильный размер микроструктур в широком диапазоне  $\chi N$ . Такие конформационные особенности поведения цепей в расплаве случайных сополимеров и низкая стоимость их производства по сравнению с узкодисперсными полимерами, полученными при «живой» полимеризации, открывает широкие перспективы технологических применений.

**Глава III** посвящена изучению с помощью мезоскопического компьютерного моделирования методом ДДЧ особенностей формирования кристаллических ламелей в расплавах гетероциклических полимеров в зависимости от жесткости и наличия структурных дефектов в полимерной цепи. В главе приведена разработанная КЗ модель, в основу которой положены полиимиды, представители гетероциклических полимеров, частично кристаллический Р-ОДФО (1,3-бис(3',4-дикарбоксифенокси)бензол 4,4'-бис(4''-аминофенокси)дифенил) и аморфный Р-СОД (1,3-бис(3',4-дикарбоксифенокси)бензол 4,4'-бис(4''-аминофенокси)дифенилсульфон). Результаты, изложенные в Главе III, опубликованы в работе [A5].

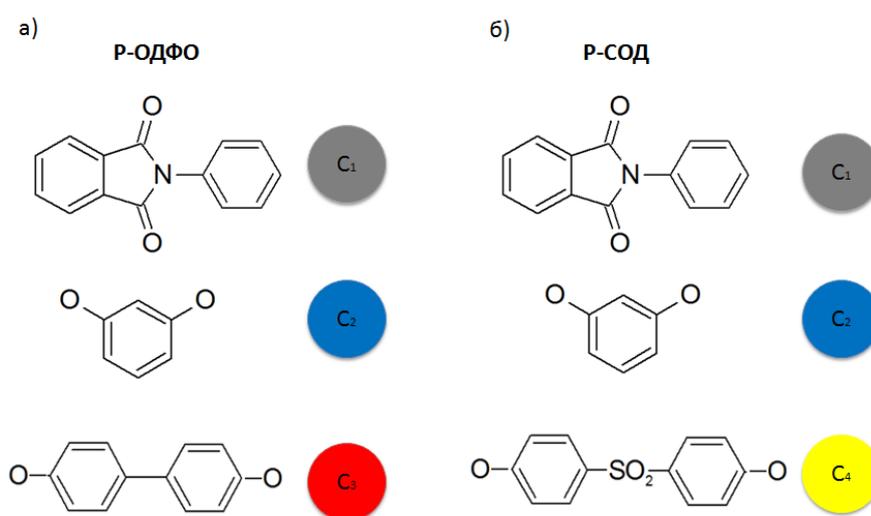
В **Разделе III.1** приведена общая характеристика и особенности процесса кристаллизации полимеров, дано описание основных результатов теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию кристаллизации различных полимеров.

В **Разделе III.2** приведена разработанная КЗ модель для двух полиимидов аморфного Р-СОД и частично кристаллического Р-ОДФО. Единственное различие в химической структуре этих полимеров заключается в присутствии дифенилсульфоновых фрагментов в мономерном звене полиимида Р-СОД (см. Рисунок 3), это приводит к уменьшению персистентной длины и увеличению гибкости цепи. Существенным отличием структурного поведения Р-ОДФО и Р-СОД является способность к кристаллизации, согласно экспериментальным исследованиям, Р-ОДФО хорошо кристаллизуется в широком диапазоне молярных масс, в то время как образование кристаллической структуры не наблюдалось экспериментально для олиго- и полиимидов Р-СОД при любых условиях [2-3].



**Рисунок 3.** Химическое строение частично кристаллического полиимида Р-ОДФО (1,3-бис(3',4-дикарбоксифенокси)бензол 4,4'-бис(4''-аминофенокси)дифенил) и аморфного Р-СОД (1,3-бис(3',4-дикарбоксифенокси)бензол 4,4'-бис(4''-аминофенокси)дифенилсульфон).

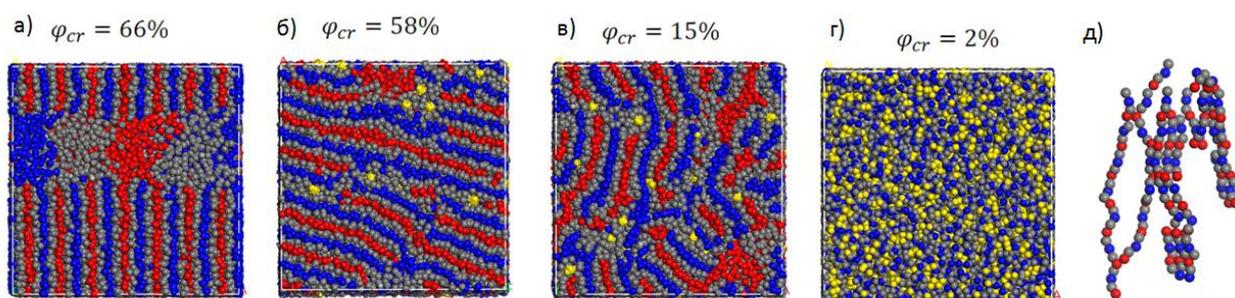
В рамках предложенной КЗ модели (см. Рисунок 4) полиимиды Р-СОД и Р-ОДФО имеют одинаковые потенциалы объемных взаимодействий, но разные параметры потенциала угловой жесткости на связи, образованные с частицами  $C_3$  и  $C_4$ . Предложенная КЗ модель способна улавливать основные факторы, определяющие процесс кристаллизации: 1) микрофазное разделение (несовместимость структурных элементов); 2) жесткость цепи; 3) «ожестчение» цепи при ориентационном упорядочении; 4) несоизмеримость локальной структуры молекул (группа  $-SO_2-$  в полиимиде Р-СОД может препятствовать параллельной укладке фенольных групп строго друг над другом). В заключительной части раздела дано описание параметров ВСП, использованных при компьютерном моделировании методом ДДЧ.



**Рисунок 4.** Крупнозернистая модель, молекулярные фрагменты и соответствующие им условные обозначения подсистем для полиимидов а) Р-ОДФО, б) Р-СОД.

В *Разделе III.3* описаны основные результаты компьютерного моделирования, посвященного исследованию влияния жесткости на процесс образования кристаллических доменов. При фиксированном потенциале внутрицепных объемных взаимодействий ВСП проварьирован состав полимерной цепи (рассмотрен ряд сополимеров из жестких и гибких блоков), что может, например, соответствовать введению дефектов в основную цепь, приводящих к разрушению кристаллического порядка. Исследованы предельные случаи гибкого полимера Р-СОД и жесткого Р-ОДФО, а также случайных сополимеров на их основе (введение гибких блоков типа  $C_4$  в основную цепь полиимида Р-ОДФО). В заключительной части (в *Подразделе III.3.6*) для фиксированного состава полимерной цепи (полиимид Р-ОДФО) проварьирован параметр потенциала угловой жесткости ( $K_a \in [0; 5]$ , где  $K_a = 0$  соответствует гибкой цепи, а  $K_a = 5$  – жесткому полиимиду Р-ОДФО).

В *Подразделе III.3.1* описана процедура выделения кристаллических кластеров, на основе которой рассчитывалась степень кристалличности  $\varphi_{cr}$ , как объемная доля кристаллических областей в образце. Как показано на Рисунке 5 а-г, введение гибких блоков в полимерную цепь (при варьировании состава полимерной цепи) приводит к разупорядочению в системе. Визуальный анализ мгновенных снимков системы и соответствующие значения степени кристалличности  $\varphi_{cr}$  образцов позволяют сделать вывод, что в системе наблюдается переход из частично кристаллического состояния в аморфное. На Рисунке 5 показана структура, формирующаяся в расплаве полиимида Р-ОДФО, где псевдоаморфный домен, расположенный в середине ячейки моделирования, также является упорядоченной структурой, но ориентированной в другой плоскости. В расплаве Р-ОДФО ( $\varphi_{cr} = 66\%$ ) цепи преимущественно вытянуты и упакованы в ламеллярные структуры (наблюдается микрофазное расслоение) (см. Рисунок 5 д), что соответствует начальным стадиям кристаллизации.



**Рисунок 5.** Мгновенные снимки системы и степень кристалличности  $\varphi_{cr}$  четырех различных расплавов полиимидов: а) полиимид Р-ОДФО, б) полиимид Р-ОДФО с одним дефектом в цепи, в) полиимид Р-ОДФО с двумя дефектами в цепи, г) Р-СОД. д) Характерные конформации цепей в случае расплава Р-ОДФО.

В *Подразделе III.3.2* приведены расчеты радиальной функции распределения для полиимидов Р-ОДФО и Р-СОД. Визуальный анализ мгновенных снимков системы (см. Рисунок 5) в совокупности с радиальной функцией распределения позволяет сделать вывод о формировании неупорядоченной (аморфной) структуры в расплаве Р-СОД, в то время как для Р-ОДФО наблюдается некоторая закономерность в расположении мономерных звеньев.

Для описания типа упорядоченности во взаимном расположении частиц в *Подразделе III.3.3* используется метод вращательных инвариантов  $q$ ,  $W$  [4-5]. Локальные ориентационные параметры (*bond order parameter*), определенные в рамках этого подхода, позволяют определять симметрию ориентации связей (связь представляет собой вектор, соединяющий две соседние частицы):

$$q_l \equiv \left[ \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\bar{q}_{lm}|^2 \right]^{1/2}, \quad q_{lm}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{lm}^{(j)}(\theta(r), \varphi(r)), \quad (2)$$

$$W_l = \frac{\sum_{m_1+m_2+m_3=0}^{m_1, m_2, m_3} \begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \times \bar{q}_{lm_1} \bar{q}_{lm_2} \bar{q}_{lm_3}}{(\sum_m |\bar{q}_{lm}|^2)^{3/2}}, \quad (3)$$

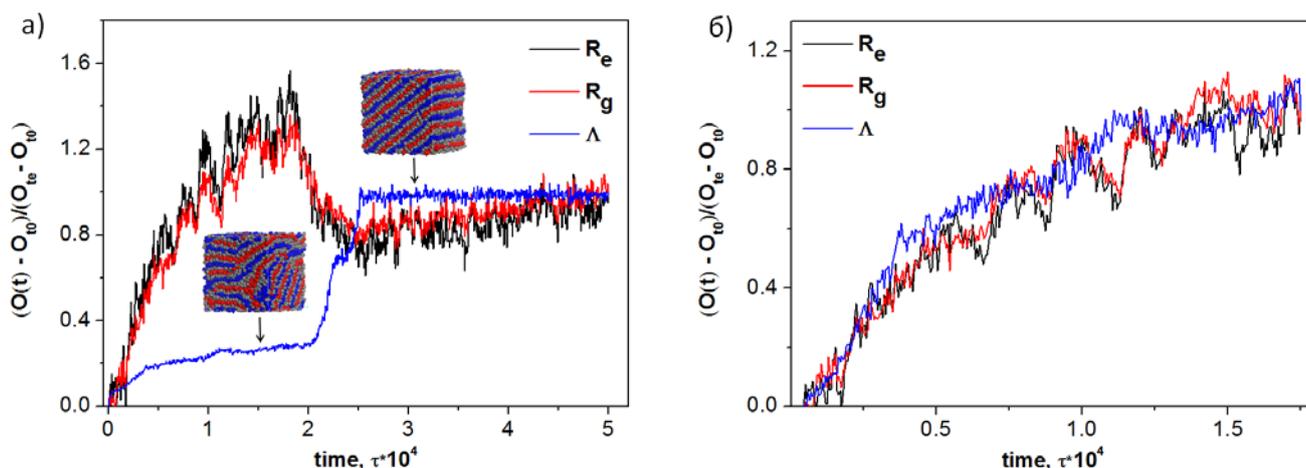
где  $N_b(i)$  – число ближайших соседей частицы  $i$ ,  $Y_{lm}^{(j)}(\theta(r), \varphi(r))$  – сферические гармоники векторов связей частиц  $j$  (с их соседями  $i$ ),  $\theta(r)$ ,  $\varphi(r)$  – угловые координаты частиц  $j$ ,  $r$  – вектор связи, соединяющий частицу  $i$  и  $j$ ,  $\begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$  – вignerовские  $3j$ -символы. Как правило, для определения типа кристаллической структуры используются инварианты четвертого и шестого ранга:  $q_4$  и  $q_6$ ,  $W_4$  и  $W_6$ , в литературе можно найти их значения для идеальных кристаллических решеток, рассчитанные теоретически и в компьютерном эксперименте [4-5]. Для простой жидкости все ориентационные параметры порядка должны быть равны нулю. Сопоставляя данные компьютерного моделирования и значения параметров порядка для идеальных кристаллических решеток можно заключить, что система Р-ОДФО близка к кристаллической структуре с кубической объемно-центрированной решеткой, однако не исключено наличие аморфных фаз или доменов с другими типами симметрии, например, с простой кубической. Для системы Р-СОД все ориентационные параметры порядка близки к нулю, что свидетельствует об отсутствии упорядочения во взаимном расположении частиц (как в случае простой жидкости). Выводы *Подразделов III.3.1 – III.3.3* подтверждаются расчетами размеров и ориентации отдельных цепей, сделанными в *Подразделе III.3.4*.

В *Подразделе III.3.5* рассмотрены механизмы формирования кристаллических доменов на начальных стадиях, показано, что сначала происходит выравнивание цепей за счет ориентационного упорядочения и микрофазного расслоения, а затем – локальная вытяжка цепей. Для описания микрофазного расслоения в системе используется параметр порядка  $\Lambda$ , определенный как, усредненное по объему системы  $V$ , отношение локальной плотности  $\rho_\alpha(\mathbf{r}, t)$  компонента  $\alpha$  к плотности системы  $\rho$ ,  $f_\alpha$  – объемная доля компонента  $\alpha$  [6]:

$$\Lambda(t) = \frac{1}{V} \sum_\alpha \int (\rho_\alpha^2(\mathbf{r}, t) / \rho^2 - f_\alpha) dV. \quad (4)$$

На Рисунке 6 а показана временная эволюция наблюдаемых  $O(t)$ : расстояния между концами цепи  $Re$ , радиуса инерции цепи  $Rg$ , параметра порядка  $\Lambda$ . Наблюдаются две стадии микрофазного разделения: сначала происходит формирование малых ламеллярных доменов

( $t < 2 \cdot 10^4 \tau$ ), а далее – упорядочение отдельных доменов и формирование ламеллярной структуры во всей системе ( $t > 2 \cdot 10^4 \tau$ ). На Рисунке 6 б представлены данные только для первой стадии (нормировка выполнена на значения наблюдаемых в момент времени  $t_e = 1.75 \cdot 10^4 \tau$ ). На начальном этапе параметр  $\Lambda$  растет немного быстрее, чем размер цепи. К концу первого этапа происходит микрофазное расслоение в системе, формируются ламеллярные домены, вытяжка цепей максимальна (максимум на черной и красной кривой на Рисунке 6 а). На втором этапе домены начинают сливаться, формируя единую ламеллярную структуру, в результате чего некоторые цепи могут сгибаться, уменьшая средние значения  $R_e$  и  $R_g$ .



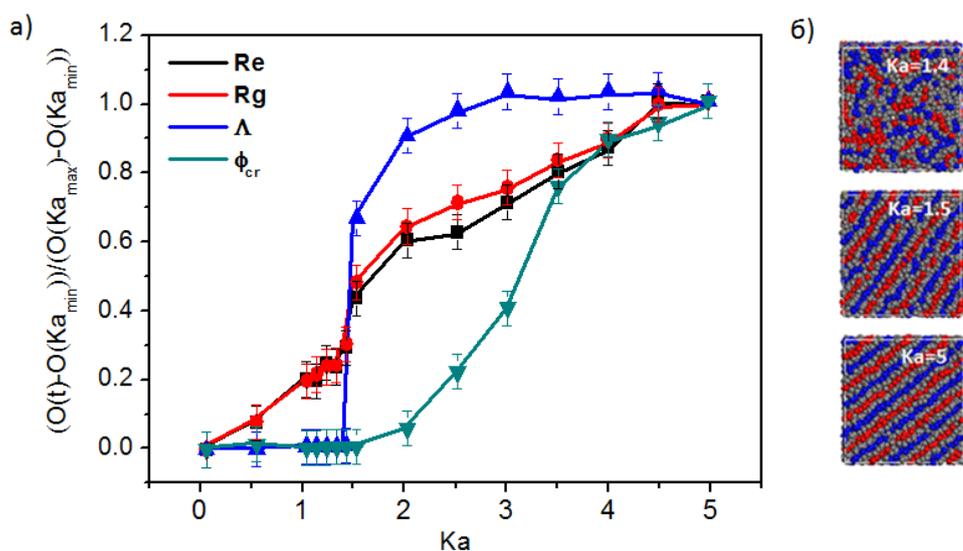
**Рисунок 6.** Временная эволюция наблюдаемых  $O(t)$ : расстояния между концами цепи  $R_e$  (черная кривая), радиуса инерции цепи  $R_g$  (красная кривая), параметра порядка  $\Lambda$  (синяя кривая). а) Процесс уравнивания системы (от расплава до формирования упорядоченной структуры), время моделирования  $5 \cdot 10^4 \tau$  ( $10^6$  шагов моделирования), б) начальный этап процесса уравнивания, время моделирования  $1.75 \cdot 10^4 \tau$  ( $10^6$  шагов моделирования). Время  $t_0$  соответствует началу процесса упорядочения, а  $t_e$  – достижению равновесной структуры,  $t_e = 5 \cdot 10^4 \tau$  (а),  $t_e = 1.75 \cdot 10^4 \tau$  (б).  $O_{t_0}$  – значение наблюдаемой в начальный момент времени  $t_0$ ,  $O_{t_e}$  – значение наблюдаемых в конечный момент времени  $t_e$ .

В Подразделе III.3.6 показано, что гибкость полимерных цепей играет ключевую роль на первых этапах кристаллизации при выравнивании и ориентации цепочек, уменьшение жесткости цепи снижает ориентационный порядок в системе, что приводит к подавлению кристаллизации образца.

Разработанная КЗ модель для кристаллизующего полиимида Р-ОДФО может быть расширена для различных гетероциклических полимеров (сходного химического строения, но

различной жесткости) изменением параметра потенциала угловой жесткости  $K_a$ . Для исследования влияния жесткости цепи на тип формирующейся структуры параметр  $K_a$  проварьирован в интервале  $[0; 5]$ , где  $K_a = 0$  соответствует гибкой цепи, а  $K_a = 5k_B T / (\sigma \cdot rad)$  – случаю полиимида Р-ОДФО. То есть в данной модели жесткость полиимида Р-ОДФО плавно меняется от своего первоначального значения ( $K_a = 5k_B T / (\sigma \cdot rad)$ ) до нуля.

На Рисунке 7 а показаны нормированные зависимости расстояния между концами цепи  $R_e$ , радиуса инерции цепи  $R_g$ , параметра порядка  $\Lambda$  и степени кристалличности  $\phi_{cr}$  от параметра жесткости  $K_a$ . В окрестности  $K_a = 1.4k_B T / (\sigma \cdot rad)$  в системе происходит микрофазное расслоение, параметр порядка  $\Lambda$  увеличивается скачком. Мгновенные снимки системы при  $K_a = 1.4k_B T / (\sigma \cdot rad)$  (до микрофазного расслоения в системе),  $K_a = 1.5k_B T / (\sigma \cdot rad)$  (сразу после микрофазного расслоения в системе) и  $K_a = 5$  (вдали от точки перехода) приведены на Рисунке 7 б. В области  $K_a = 5k_B T / (\sigma \cdot rad)$  можно наблюдать систему с четко сформированной ламелярной структурой. В области микрофазного расслоения ( $K_a = 1.5k_B T / (\sigma \cdot rad)$ ) цепи имеют клубковые конформации, образования кристаллических доменов не происходит ( $\phi_{cr} \sim 0$ ) и степень кристалличности растет значительно медленнее, чем  $R_e$ ,  $R_g$  и  $\Lambda$ , достигая максимального значения только в области больших значений  $K_a$ . Таким образом, для образования кристаллических доменов недостаточно только микрофазного расслоения в системе, требуется наличие достаточно жестких, вытянутых цепей.



**Рисунок 7.** а) Зависимости расстояния между концами цепи  $R_e$  (черная кривая), радиуса инерции цепи  $R_g$  (красная кривая), параметра порядка  $\Lambda$  (синяя кривая), степени кристалличности  $\phi_{cr}$  (зеленая кривая) от коэффициента жесткости на величину угла  $K_a$ . б) Мгновенные снимки системы при  $K_a = 1.4k_B T / (\sigma \cdot rad)$  (до микрофазного расслоения в

системе),  $K_a = 1.5k_B T / (\sigma \cdot rad)$  (сразу после микрофазного расслоения в системе),  $K_a = 5k_B T / (\sigma \cdot rad)$  (вдали от точки перехода).

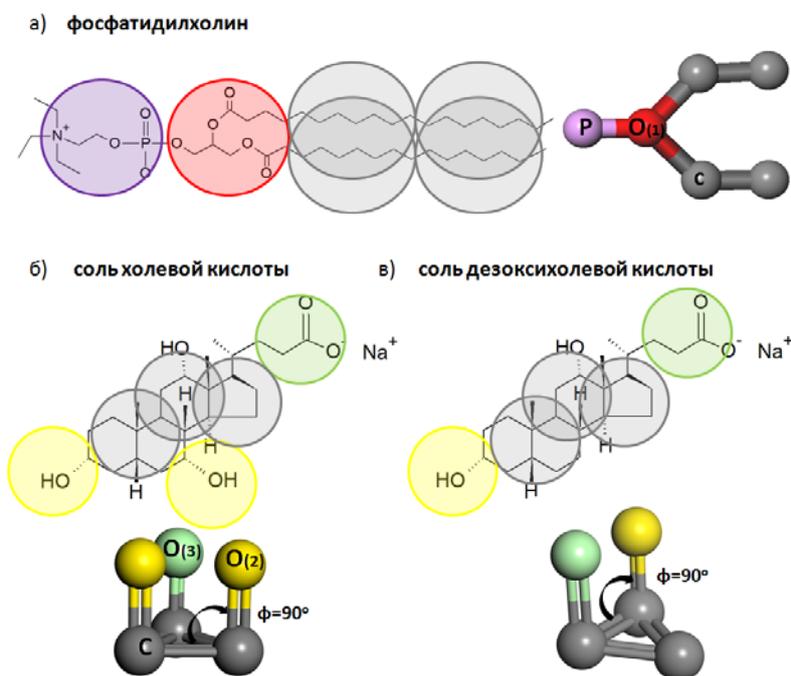
**Глава IV** посвящена изучению особенностей формирования супрамолекулярных агрегатов в органических растворах лецитина и СЖК при изменении состава раствора, представлена разработанная схема огрубления лецитина и соли желчной кислоты (СЖК). Результаты, изложенные в Главе IV, опубликованы в работе [А3].

В **Разделе IV.1** сделан краткий обзор основных особенностей процесса формирования супрамолекулярных агрегатов в системах на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ), для удобства восприятия материала сделан общий обзор литературы для Главы IV и V. Также освещены теоретические и экспериментальные работы по исследованию самоорганизации в органических растворах ПАВ.

Для моделирования смеси лецитина и СЖК в **Разделе IV.2** в рамках метода ДДЧ была разработана КЗ модель, отображающая атомистическую модель системы на огрубленную. Согласно предложенной КЗ модели лецитина (см. Рисунок 8. а), обе заряженные группы, холиновая и фосфатная, объединены в одну частицу типа Р, представляющую собой диполь с плечом  $\sim 4.9 \text{ \AA}$  (для сохранения баланса между размерами гидрофильной и гидрофобной частями лецитина в целом). В выбранной схеме разбиения одна КЗ частица имеет размер около  $\sigma \sim 7 \text{ \AA}$ , таким образом, энергия электростатического взаимодействия превышает энергию теплового движения только на малых расстояниях, когда две частицы уже могут связываться из-за сил межмолекулярного взаимодействия. Это позволило не учитывать в явном виде водородные связи в разработанной КЗ модели, основанной только на гидрофобных взаимодействиях и геометрии молекул.

При создании КЗ модели СЖК была учтена важная особенность ее строения – плоская геометрия (кольцевая структура с присоединенными гидроксильными группами) с гидрофобной и гидрофильной поверхностями (янусоподобное строение). Для учета пространственной геометрии СЖК была предложена модель «табуретки», в которой две или три гидрофильные частицы присоединены к гидрофобному остову и зафиксированы потенциалом на валентный угол с равновесным значением  $\Phi = 90^\circ$  (см. Рисунок 8. б, в). Для натриевой соли холевой кислоты предложена модель «табуретки» с тремя «ногами» (см. Рисунок 8 б), а для натриевой соли дезоксихолевой кислоты – с двумя (см. Рисунок 8 в). Хотя в предложенной КЗ модели и не сохраняется баланс между размерами всех молекулярных фрагментов (например, реальный размер частиц типа С значительно больше размера частиц

типа O(1)), однако, соотношение между линейными размерами молекул лецитина и СЖК сохранено.

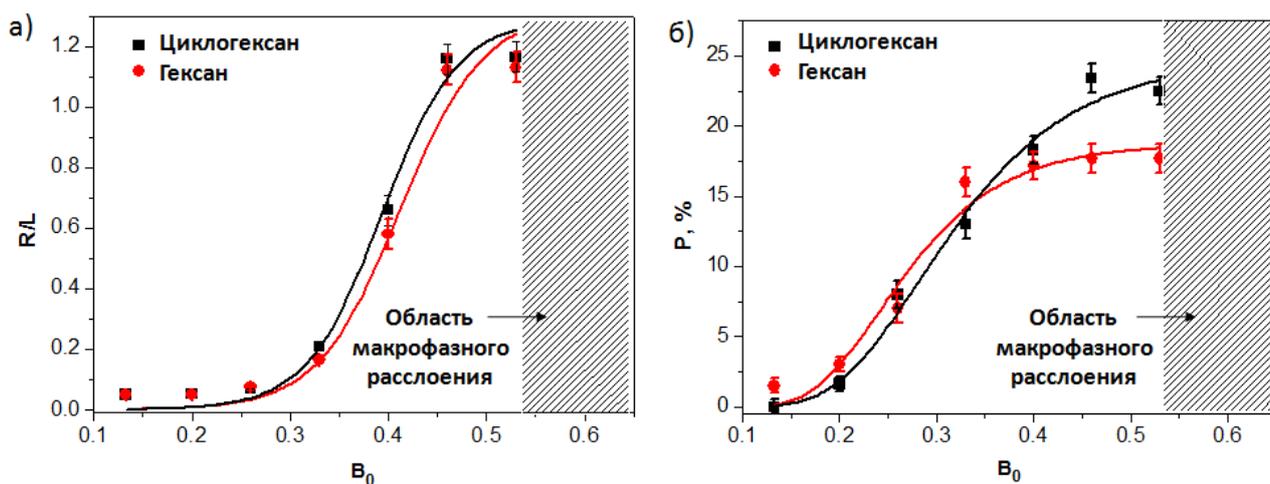


**Рисунок 8.** Крупнозернистая модель а) фосфатидилхолина и двух типов СЖК: б) натриевой соли холевой кислоты, в) натриевой соли дезоксихолевой кислоты. Цветом выделены частицы КЗ модели и соответствующие им условные обозначения подсистем. Гидрофильные части СЖК отмечены желтым, тип O(2), и зеленым цветом, тип O(3), лецитина – фиолетовым цветом, тип P, и красным цветом, тип O(1), гидрофобные части окрашены в серый цвет, тип C. Равновесный валентный угол для СЖК отмечен как  $\Phi = 90^\circ$ .

В *Разделе IV.3* описаны основные результаты компьютерного моделирования формирования молекулярных агрегатов в органическом растворе лецитина и СЖК. В *Подразделе IV.3.1* исследованы механизмы роста удлиненных мицелл в органическом растворе лецитина при введении СЖК. Установлено, что молекулы СЖК при встраивании в инвертированные мицеллы лецитина увеличивают объем ядра, сформированного гидрофильными группами лецитина, более существенно, чем площадь поверхности, сформированную гидрофобными частицами, поскольку объем поверхностного слоя мицеллы лецитина больше объема ее ядра. В результате, объем ядра мицеллы растет быстрее, чем объем поверхностного слоя, и возникает потребность в увеличении эффективной площади поверхности мицелл, приводящая к слиянию мицелл и образованию сильно вытянутых структур, напоминающих изогнутые «сплюснутые» цилиндры, имеющие эллиптическое поперечное сечение.

В Подразделе IV.3.2 описана процедура кластерного анализа для определения количества молекулярных агрегатов в системе. Показано, что при низких значениях молярного отношения СЖК к лецитину  $B_0 = 0.26$  в системе преобладают малые кластеры, в случае  $B_0 = 0.5$  – заметная объемная доля приходится на кластеры с большим числом частиц. Это связано с тем, что все большее количество малых мицелл сливаются, образуя более длинные структуры.

В Подразделе IV.3.3 показано, что процентное содержание больших кластеров и их средняя длина растут при увеличении молярного отношения СЖК к лецитину  $B_0$  (см. Рисунок 9). Средняя длина мицелл лецитина и СЖК в гексане и циклогексане практически одинакова, однако, процентное содержание длинных мицелл в циклогексане больше. Это связано с тем, что параметр растворимости для циклогексана выше, чем для гексана, согласно теории растворимости Гильдебранда, в этом случае сродство гидрофобных частиц типа С к циклогексану ниже, чем к гексану, что повышает вероятность объединения нескольких мицелл в один кластер для уменьшения эффективной площади поверхности (числа контактов групп на поверхности с растворителем). При критическом значении концентрации желчной соли  $B_0 \sim 0.53$  наблюдается макрофазное разделение в системе, то есть молекулы лецитина и СЖК образуют одну мицеллу (заштрихованная область на Рисунке 9). Это может соответствовать разрушению сетки зацеплений, сопровождающейся значительным снижением вязкости и выпадением осадка. Такое поведение находится в качественном и количественном (значения  $B_0$ ) согласии с экспериментальными данными [7].



**Рисунок 9.** а) Приведенная средняя длина кластера  $R/L$  ( $R$  – средняя длина кластера,  $L$  – размер ячейки моделирования) в зависимости от молярного отношения СЖК к лецитину  $B_0$ . б) Количество больших кластеров (число частиц типа  $O(1)$ , для которых проводилась процедура кластерного анализа, более 200) в зависимости от молярного отношения СЖК к лецитину  $B_0$ . Черные кривые соответствуют циклогексану, красные – гексану.

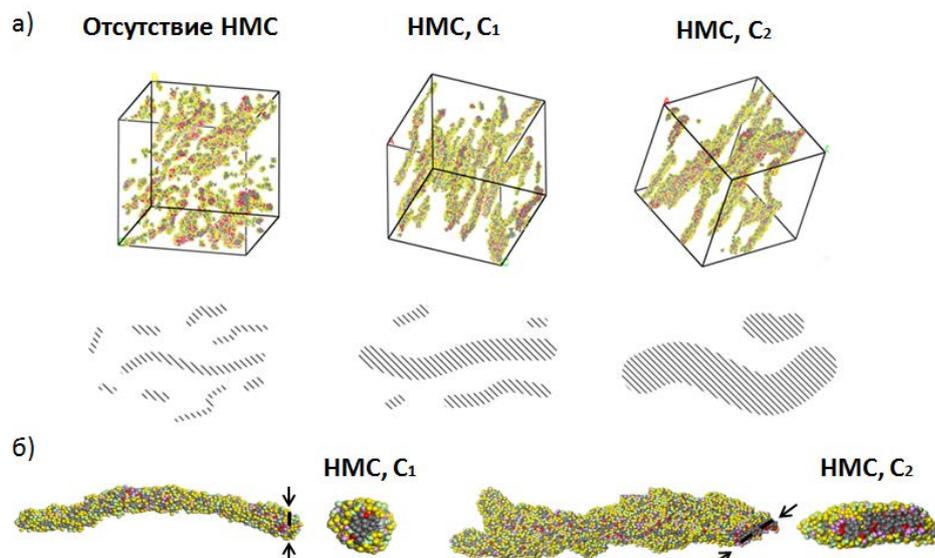
**Глава V** посвящена изучению влияния низкомолекулярной (неорганической) соли (НМС) на структуру мицелл в водном растворе лецитина и СЖК методом компьютерного моделирования с использованием ДДЧ. В главе разработан алгоритм учета НМС и показано ее влияние на морфологию молекулярных агрегатов в растворе. Результаты, изложенные в Главе V, опубликованы в работе [A4].

В **Разделе V.1** сделан обзор основных теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию самоорганизации в водных растворах биологических ПАВ. В **Разделе IV.2** разработанная в Главе IV КЗ модель для органических растворов лецитина и СЖК расширена для случая водного раствора, а также предложен механизм учета НМС в системе. Наличие ионов НМС приводит к уменьшению количества водородных связей между лецитином и водой и снижению растворимости полярных групп СЖК и лецитина (их сродства к воде). Такое снижение растворимости полярных групп, например, в случае СЖК, может быть обусловлено следующими причинами [8]: 1) увеличение концентрации ионов в растворе делает диссоциацию СЖК менее энтропийно выгодной (недиссоциированные СЖК и желчные кислоты плохо растворяются в воде); 2) экранирование свободными ионами электростатического отталкивания между заряженными группами делает возможным более плотную упаковку полярных частей молекул; 3) разрушение водородных связей между ПАВ и водой.

Введение НМС в раствор может быть учтено неявно через эмпирический параметр  $C$  (далее концентрация НМС), описывающий уменьшение растворимости полярных групп  $\delta_p$  лецитина и СЖК при неизменном параметре растворимости воды  $\delta_w$ . Новые значения параметров растворимости Гильдебранда (после добавления НМС) для полярных групп P, O(1), O(2), O(3) вычисляются как  $(1 - C)\delta_p$ . Применимость предложенного алгоритма учета НМС показана с помощью качественного сравнения результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными.

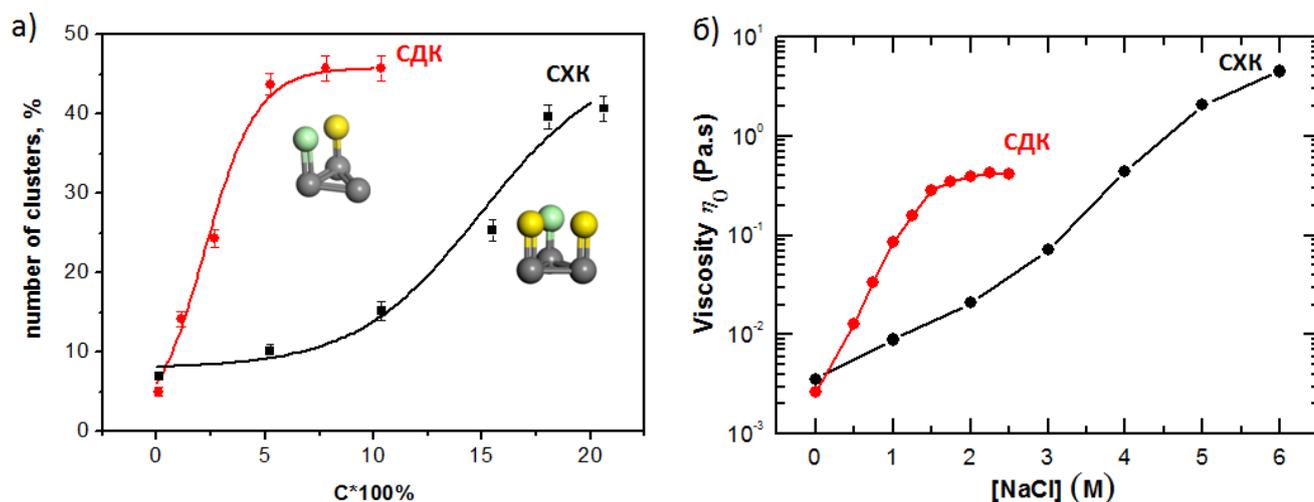
В **Разделе V.3** показано, что увеличение концентрации НМС в водных растворах лецитина и СЖК индуцирует рост длинных цилиндрических мицелл, способных образовывать зацепления. В **Подразделах V.3.1 – V.3.2** установлено, что в системе без НМС наблюдается большое количество малых мицелл или тонкие мицеллы средней длины, увеличение концентрации НМС приводит к уменьшению количества мицелл и увеличению их продольных и поперечных размеров за счет агрегации (см. Рисунок 10). Объединение малых мицелл происходит из-за уменьшения растворимости полярных групп в воде, вследствие их экранирования ионами НМС. Из-за уменьшения совместимости между водой и гидрофильными группами мицеллы стремятся уменьшить количество контактов между своей

поверхностью и растворителем, поэтому происходит формирование одной длинной цилиндрической мицеллы вместо нескольких малых эллипсоидальных.



**Рисунок 10.** а) Структуры, формирующиеся в водном растворе лецитина и СЖК, при различных концентрациях НМС (НМС отсутствует, концентрации  $C_1 < C_2$ ), внизу схематически изображены формирующиеся в каждом случае мицеллы. б) Типичная морфология цилиндрических мицелл и их поперечный срез в случае концентраций  $C_1$  и  $C_2$ .

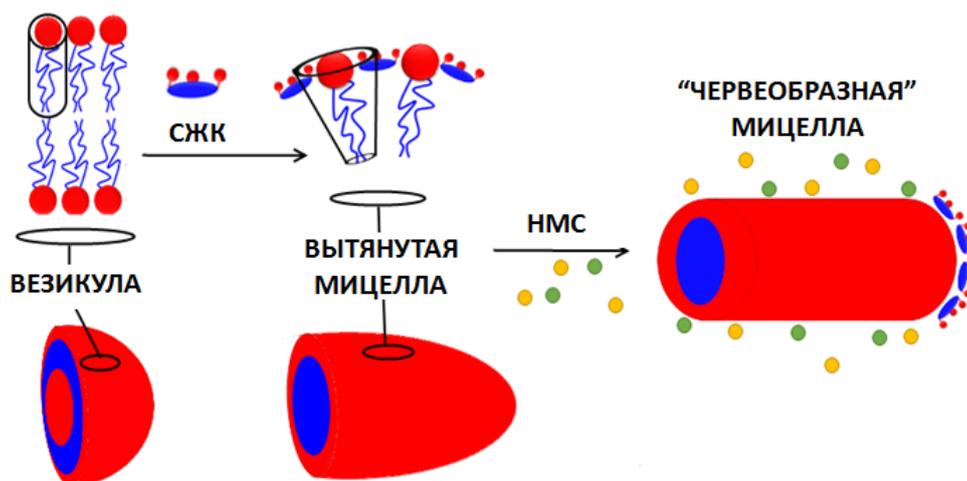
В Подразделе V.3.3 показано, что при увеличении концентрации НМС число мицелл в растворе уменьшается, в то время как их эффективная длина растет. Сравнение приведенных на Рисунке 11 результатов компьютерного моделирования и экспериментальных данных, позволяет оценить значения параметра  $C$ , введенного для описания концентрации НМС в растворе:  $C_1 = 0.15$  соответствует  $\sim 4.5M$ , а  $C_2 = 0.2$  как  $\sim 6M$  (в случае хлорида натрия NaCl). Доля больших кластеров (с числом частиц более 300) в водном растворе лецитина и двух типов СЖК (см. Рисунок 11 а) сравнивается с экспериментальными данными по вискозиметрии для аналогичной системы [9] (см. Рисунок 11 б). Увеличение параметра  $C$  приводит к увеличению количества мицелл и их размеров, в следствие, агрегации малых мицелл. При добавлении избыточного количества НМС  $C > C^*$  в системе происходит макрофазное разделение, формируется одна большая мицелла (в реальном эксперименте это соответствует разделению на две жидкие фазы). На Рисунке 11 концы кривых для СХК и СДК соответствуют концентрациям соли, выше которых в образцах проходит макрофазное разделение.



**Рисунок 11.** а) Доля больших кластеров (число частиц более 300) в водном растворе лецитина и СЖК. б) Экспериментально полученная вязкость  $\eta_0$  смесей лецитина и СЖК в зависимости от концентрации NaCl. Концентрация лецитина равна 100 мМ, молярное соотношение СЖК к лецитину  $B_0$  для SC и SDC составляло 0.9 и 1.2 соответственно [9]. СЖК – натриевая соль холевой кислоты (черная кривая), СДК – натриевой соли дезоксихолевой кислоты (красная кривая).

В Подразделе V.3.4 показан механизм роста удлиненных мицелл в водных растворах лецитина и СЖК (см. Рисунок 12). Установлено, что формирование эллипсоидальных структур в водном растворе лецитина и СЖК обусловлено изменением эффективной геометрии молекул лецитина (с цилиндрической на усеченный конус) в мицелле при встраивании молекул СЖК. Формирование вытянутых мицелл в водном растворе лецитина и СЖК наблюдается только для определенного интервала значений молярного отношения СЖК к лецитину  $B_0$  (соотношением между числом молекул лецитина и СЖК), что согласуется с экспериментальными работами [9-10].

Добавление в раствор НМС приводит к снижению растворимости полярных групп лецитина и СЖК в воде, при этом формирование одной большой мицеллы вместо нескольких малых мицелл становится энергетически более выгодным за счет уменьшения числа контактов полярных групп с водой. Уменьшение эффективной поверхности мицелл приводит к образованию сильно вытянутых структур, напоминающих изогнутые сплюснутые цилиндры (имеющие эллиптическое поперечное сечение).



**Рисунок 12.** Механизм роста «червеобразных» мицелл в водном растворе лецитина и СЖК при добавлении НМС.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе продемонстрирована возможность исследовать микроскопические механизмы физических явлений в (со)полимерных и липидных системах, а также предсказывать их макроскопические свойства с помощью мезоскопического моделирования при сохранении необходимых деталей химического строения (макро)молекул. С помощью разработанной схемы многомасштабного моделирования проведено исследование морфологии и равновесных характеристик расплава блок-сополимеров с различной степенью полидисперсности, механизмов кристаллизации в расплаве гетероциклических полимеров, а также морфологии супрамолекулярных агрегатов в органических и водных растворах лецитина и солей желчных кислот. Для успешного решения описанного круга задач необходимо использовать современные суперкомпьютерные установки в совокупности с предложенными алгоритмами многомасштабного компьютерного моделирования.

### **Основные выводы и результаты, полученные в диссертационной работе:**

- 1) Показано, что для случайных диблок-сополимеров размер домена микроструктуры не зависит от параметра несовместимости Флори-Хаггинса, в результате различной укладки коротких и длинных блоков внутри домена.
- 2) Разработана крупнозернистая модель гетероциклических полимеров, позволяющая улавливать влияние особенностей химического строения на процесс кристаллизации.
- 3) Установлено, что гибкость полиимидов играет ключевую роль на первых этапах кристаллизации этого класса полимеров, при выравнивании и ориентации цепочек. Уменьшение жесткости цепи или включение гибких сегментов (структурных дефектов) в полиимидную цепь снижает ориентационный порядок в системе, что ведет к подавлению кристаллизации образца.
- 4) Разработана крупнозернистая модель водного и органического раствора лецитина и соли желчной кислоты, учитывающая наличие низкомолекулярной соли и позволяющая проводить компьютерное моделирование на пространственных и временных масштабах сравнимых с достижимыми в лабораторных условиях.
- 5) Установлено, что при увеличении концентрации соли желчной кислоты в органическом растворе лецитина наблюдается формирование червеобразных мицелл, которое происходит за счет изменения эффективной геометрии молекулярных агрегатов.
- 6) Показано, что при добавлении низкомолекулярной соли в водный раствор лецитина и соли желчной кислоты наблюдается формирование червеобразных мицелл, которое происходит за счет экранирования электростатических взаимодействий между полярными группами и водой.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

[A1] Markina A., Chertovich A. Stable domain size and conformational segregation of short and long blocks during microphase separation in random block copolymers. // *Chemical Physics Letters*. — 2015. — Vol. 624. — P. 74–77.

[A2] Komarov P., Markina A., Ivanov V. Influence of surface modification of halloysite nanotubes on their dispersion in epoxy matrix: mesoscopic DPD simulation. // *Chemical Physics Letters*. — 2016. — Vol. 653. — P. 24–29.

[A3] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Khokhlov A., Tung S.-H. Self-assembly of micelles in organic solutions of lecithin and bile salt: mesoscale computer simulation. // *Chemical Physics Letters*. — 2016. — Vol. 664. — P. 16–22.

[A4] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Khokhlov A., Tung S.-H. Self-assembly of lecithin and bile salt in the presence of inorganic salt in water: mesoscale computer simulation. // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2017. — Vol. 121. — P. 7878–7888.

[A5] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Larin S., Kenny J., Lyulin S. Effect of polymer chain stiffness on initial stages of crystallization of polyetherimides: coarse-grained computer simulation. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. — 2017. — Vol. 55. — P. 1254–1265.

[A6] Иванов В.А., Комаров П.В., Маркина А.А., Гусаров Д.М. Можно ли предсказать макроскопические свойства полимерных систем и материалов из химической структуры (макро)молекул с помощью компьютерного моделирования? // *Суперкомпьютерные технологии в науке, образовании и промышленности*. — 7. — Издательство Московского университета Москва, 2016.

[A7] Gavrilov A., Markina A., Khalatur P., Chertovich A. Phase behavior of random diblock and multiblock copolymer melts by dissipative particle dynamics simulation, 11th European Symposium on Polymer Blends, San Sebastian, Spain, 2012.

[A8] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Khokhlov A., Tung S.-H. Computer simulation of lecithin-bile salt mixture in aqueous solution. // 4-th International Workshop «Theory and Computer Simulation of Polymers: New Developments», Halle (Saale), Germany, 2015.

[A9] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Khokhlov A., Tung S.-H. Computer simulation of lecithin-bile salt aqueous solution in the presence of inorganic salt. // *Polymer Congress EPF 2015*, Dresden, Germany, 2015.

[A10] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Khokhlov A., Tung S.-H. Computer modeling of structure formation in aqueous solutions of lecithin and bile salts. // Conference of 1st Russian Conference on Supercomputing Days 2015, RuSCDays 2015, Moscow, Russia, 2015.

[A11] Маркина А. Компьютерное моделирование структурообразования в растворах лецитина и желчной кислоты. // Ежегодная конференция-конкурс научно-исследовательских работ молодых ученых и специалистов 2015, ИНЭОС РАН, Москва, Россия, 2015.

[A12] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Khokhlov A., Tung S.-H. Self-organization processes in lecithin-bile salt mixtures: computer simulation. // 80th Prague Meeting on Macromolecules «Self-assembly in the World of Polymers» Prague, Check Republic, 2016.

[A13] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Larin S., Kenny J., Lyulin S. Coarse-grained computer simulation in polyimide melts. // 80th Prague Meeting on Macromolecules «Self-assembly in the World of Polymers» Prague, Check Republic, 2016.

[A14] Маркина А., Иванов В., Комаров П. Структурообразование в растворах лецитина и соли желчной кислоты: компьютерное моделирование. // тезисы докладов, 1-я Всероссийская конференция с элементами научной школы Компьютерное моделирование гетероциклических полимеров в рамках кластера конференций по органической химии ОргХим-2016, Санкт-Петербург, Россия, 2016.

[A15] Маркина А., Иванов В., Комаров П. Многомасштабное моделирование кристаллизации в расплавах. // тезисы докладов, 1-я Всероссийская конференция с элементами научной школы Компьютерное моделирование гетероциклических полимеров в рамках кластера конференций по органической химии ОргХим-2016, Санкт-Петербург, Россия, 2016.

[A16] Маркина А. Могут ли простые крупнозернистые модели использоваться для описания самоорганизации супрамолекулярных структур? // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, Россия, 2017.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Семёнов А.Н. К теории микрофазного расслоения в расплавах блок-сополимеров. // ЖЭТФ. — 1985. — Т. 88. — С.1242.
- [2] Светличный В.М., Кудрявцев В.В. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композиционных материалов (Обзор). // Высокомолекулярные соединения Б. — 2003. — Т. 45. — С. 984.
- [3] Yudin V.E., Feldman A.Y., Svetlichnui V.M., Shumakov A.N., Marom G. Crystallization of R-BAPB type polyimide modified by carbon nano-particles. // Composites Science and Technology — 2007. — Vol. 67. — P. 789.
- [4] Steinhardt P., Nelson D., Ronchetti M. Icosahedral Bond Orientational Order in Supercooled Liquids. // Physical Review Letters— 1981. — Vol. 47. — P. 1297.
- [5] Anwar M, Berryman J, Schilling T. Crystal nucleation mechanism in melts of short polymer chains under quiescent conditions and under shear flow. // Journal of Chemical Physics. — 2014. — Vol. 141. — P. 124910.
- [6] Komarov P.V., Veselov I.N., Khalatur P.G. Self-organization of amphiphilic block copolymers in the presence of water: A mesoscale simulation. // Chemical Physics Letters. — 2014. — Vol. 605/606. — P. 22.
- [7] Tung S.H., Huang Y.E., Raghavan S.R. A new reverse wormlike micellar system: mixtures of bile salt and lecithin in organic liquids. // Journal of the American Chemical Society. — 2006. — Vol. 128. — P. 5751.
- [8] Pattanayak S., Chowdhuri S.A. // Molecular Dynamics Simulations Study on the Behavior of Liquid N-methylacetamide in Presence of NaCl: Structure, Dynamics and H-bond Properties. // Journal of Molecular Liquids — 2012. — Vol. 172. — P.102.
- [9] Cheng C.-Y., Oh H., Wang T.-Y., Raghavan S.R., Tung S.-H. Mixtures of Lecithin and Bile Salt Can Form Highly Viscous Wormlike Micellar Solutions in Water. // Langmuir. — 2014. — Vol. 30. — P. 10221.
- [10] Madenci D., Salonen A., Schurtenberger P., Pedersen J.S., Egelhaaf S.U. Simple model for the growth behaviour of mixed lecithin-bile salt micelles. // Physical Chemistry Chemical Physics — 2011. — Vol. 13. — P. 3171.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

<b>КЗ</b>	Крупнозернистый
<b>ВСП</b>	валентно-силовое поле
<b>ДДЧ</b>	диссипативная динамика частиц
<b>МД</b>	молекулярная динамика
<b>Р-ОДФО (<i>R-BAPB</i>)</b>	1,3-бис(3',4-дикарбоксифенокси)бензол 4,4'-бис(4''-аминофенокси)дифенил
<b>Р-СОД (<i>R-BAPS</i>)</b>	1,3-бис(3',4-дикарбоксифенокси)бензол 4,4'-бис(4''-аминофенокси)дифенилсульфон
<b>ПАВ</b>	поверхностно-активное вещество
<b>СЖК</b>	соль желчной кислоты
<b>НМС</b>	низкомолекулярная соль