

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

ІЛЬНИЦЬКИЙ Ярослав Миколайович

УДК 538.9; 539.2; 541.66; 544.25

**ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ПОЛІМЕРАХ
ТА РІДКИХ КРИСТАЛАХ:
КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ
НА РІЗНИХ ПРОСТОРОВО-ЧАСОВИХ
МАСШТАБАХ**

01.04.24 – фізика колоїдних систем

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Львів – 2010

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України, м. Львів.

- Науковий консультант: – член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Головко Мирослав Федорович,
завідувач відділу теорії розчинів
Інституту фізики конденсованих систем НАН
України (м. Львів).
- Офіційні опоненти: – доктор фізико-математичних наук, професор
Калюжний Юрій Володимирович,
провідний науковий співробітник відділу теорії
розчинів Інституту фізики конденсованих систем
НАН України (м. Львів),
- доктор фізико-математичних наук
Назаренко Василь Геннадійович,
провідний науковий співробітник відділу
молекулярної фотоелектроніки
Інституту фізики НАН України (м. Київ),
- доктор фізико-математичних наук, професор
Решетняк Віктор Юрієвич,
професор кафедри теоретичної фізики
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка (м. Київ).

Захист відбудеться 3 березня 2010 р. року о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою:

79011 Львів, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою:

79026 Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат розіслано 1 лютого 2010 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01,
кандидат фіз.-мат. наук



Т.Є. Крохмальський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Рідкі кристали (РК) та полімерні РК знайшли широке застосування як функціональні матеріали, зокрема в технологіях оптичного запису та відображення інформації, як дифракційні елементи, як механічно стійкі матеріали в автомобілебудуванні, в медичній діагностиці та ін. [Collings, P.J, Hird, M., *Introduction to liquid crystals*, Taylor and Francis, London, 2001]. На сьогодні систематизовано достатньо інформації, пов'язаної з їх просторовою самоорганізацією у різноманітні фази, структурою фаз та фазовими перетвореннями між ними, ефектами реакції на зовнішні поля різної природи [Kato, T., editor, *Liquid crystalline functional assemblies and their supramolecular structures*, Springer, 2008; Saez, I.M., Goodby, J.W., *J. Mater. Chem.*, 15, 26 (2005); Ikeda, T. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 506 (2007)]. Завдання, які постають сьогодні, це – ефективне впровадження існуючих матеріалів в технологію та розробка нових функціональних матеріалів із необхідними властивостями.

В основі більшості застосувань лежать мікроскопічні (часто квантові) ефекти, які проявляються на атомарному та суб-атомарному рівні і погано піддаються безпосередньому експериментальному дослідженню. Натомість експериментально досліджуються, як правило, вже макроскопічні наслідки цих ефектів, які проявляються через статистичні закономірності поведінки систем багатьох частинок. З цієї ж причини – наявності багатьох частинок та складності потенціалу взаємодії між ними – теоретичний опис таких явищ також суттєво ускладнений (особливо це стосується полімерних РК) [Chung, T.S., editor, *Thermotropic liquid crystalline polymers*, Technomic, Lancaster, PA, 2008; Singh, S., *Physics Reports*, 324, 107 (2000); Warner, M., Terentjev, E.M., *Liquid crystal elastomers*, Clarendon Press, Oxford, 2003].

Комп'ютерне моделювання РК та полімерів бурхливо розвивається протягом останніх десятиріч і є потужним самоузгодженим методом дослідження, який також слугує містком між теоретичними та експериментальними дослідженнями [Frenkel, D., Smit, B., *Understanding molecular simulation*, Academic, New York, 2002]. З одного боку, цей підхід тісно пов'язаний із теоретичними дослідженнями через наявність в обох підходах моделювання молекулярних взаємодій та використання методів статистичної фізики, а з іншого – із експериментом, завдяки можливості обчислення макроскопічних спостережуваних величин. Комп'ютерна симуляція зазвичай дозволяє використовувати значно реалістичніші потенціали, ніж теоретичні дослідження, але деталізація теж обмежена наявними обчислювальними ресурсами. З метою вирішення цієї проблеми в кожному конкретному випадку застосовується відповідна техніка моделювання залежно від просторово-часових та енергетичних масштабів конкретного явища [Leach, A., *Molecular modeling: principles and applications*, Pearson, Harlow, 2001]. Результатом же успішного комп'ютерного моделюва-

ння стає пояснення ефектів, які спостерігаються експериментально, на атомарному та суб-атомарному рівні, що відкриває можливість перспективного прогнозування властивостей нових матеріалів та явищ.

Найскладнішими та найактуальнішими завданнями комп'ютерного моделювання (в тому числі і РК систем) є розробка реалістичних моделей молекулярних взаємодій та побудова відповідних алгоритмів, які спричиняють ефективний рух модельної системи в фазовому просторі. І одна, і друга проблема є важливими для досягнення основної мети – з'ясування фізичної суті явища, яке моделюється. З точки зору побудови моделей останнім часом набуває поширення техніка т. зв. мультимасштабного моделювання [Hou, T.Y. et al, editors, *Multi-scale phenomena in complex fluids: modeling, analysis and numerical simulations*, World Scientific, Singapore, 2009], в основі якої лежить використання даних, отриманих із детальніших симуляцій (напр., на квантово-механічному рівні) для побудови параметричних моделей на менш детальному рівні (напр., класичних моделей молекулярної механіки). Цей ланцюжок може бути поширений і на мезоскопічний рівень. Як нові алгоритми набувають поширення спеціальні техніки в методі Монте Карло, мезоскопічні підходи (дисипативна динаміка), паралелізація обчислень та ін.

У зв'язку з динамікою розвитку комп'ютерного моделювання РК та полімерів виникає першочергова потреба у створенні реалістичних моделей та розробці ефективних алгоритмів дослідження їх статистичної поведінки. Ці важливі елементи наукового дослідження вказаних об'єктів на сьогодні залишаються недостатньо опрацьованими і їх подальшому розвитку присвячена ця дисертація. В роботі розроблено цілу низку методів та моделей і за їх допомогою описано низку експериментально спостережуваних явищ на різних рівнях деталізації опису.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАНУ в рамках тем: “Дослідження фазових переходів в об'ємних та просторово-обмежених системах та опис на мікроскопічному рівні їх термодинамічних характеристик” (1999-2001, номер державної реєстрації 0199U000668); “Розробка сучасних теоретичних методів та їх застосування до вивчення властивостей конденсованих систем” (2002-2006, номер державної реєстрації 0102U001794); “Особливості критичної поведінки конденсованих систем під впливом зовнішнього поля, структурного безладу, фрустрацій та анізотропії” (2005-2007, номер державної реєстрації 0105U002081); “Аналітичні та чисельні дослідження скейлінгових властивостей та фазових переходів в багаточастинкових системах” (2008-2012, номер державної реєстрації 0108U001152).

Мета і завдання дослідження. *Мета* цієї роботи: розробка моделей та технік комп'ютерних симуляцій, придатних для опису РК та полімерних систем та їх застосування для встановлення мікроскопічних та мезоскопічних властивостей цих матеріалів в рівноважному стані та при дії зовнішніх полів. Для досягнення цієї мети у роботі виконано низку *завдань*, серед яких:

1. Розробка та розвиток універсальних програмних засобів для комп'ютерної симуляції РК і полімерних систем на напів-атомарному та мезоскопічному масштабах, їх адаптація до дослідження реальних матеріалів із врахуванням конкретної хімічної архітектури.
2. Узагальнення ґраткової моделі нематичного фазового переходу в РК, аналіз характеру цього переходу залежно від анізотропії взаємодії, дослідження впливу безладу на протікання фазових переходів першого і другого роду в ґраткових моделях.
3. Встановлення меж придатності жорстких анізотричних молекулярних моделей для опису статичних і динамічних властивостей РК систем на прикладі вивчення обертової в'язкості низькомолекулярного РК та процесу кристалізації РК барвника в наноканалах.
4. Побудова моделей РК дендримерів та вивчення їх конформаційних змін залежно від фази низькомолекулярного РК розчинника та способу приєднання РК груп.
5. Побудова моделей для опису процесів просторової самоорганізації в РК ґребенеподібних полімерах на напів-атомарному рівні та вивчення їх властивостей в різних фазах.
6. Розробка класично-механічної моделі фотоізомеризації азобензенив та встановлення мікроскопічних механізмів явища фотоіндукованої деформації в азобензиновмісних полімерах із різною молекулярною топологією.
7. Узагальнення методу дисипативної динаміки на випадок анізотропно-ізобаричного ансамблю та дослідження за його допомогою законів впливу розгалужень молекулярної архітектури на фазову поведінку та конформаційні особливості кополімерів на мезоскопічному рівні.

Об'єктом дослідження є РК і полімерні системи та особливості їх фазової поведінки. *Предмет дослідження*: мікроскопічна внутрішня структура та динаміка впорядкованих і неупорядкованих фаз РК і полімерів, а також їх зміни під час фазових перетворень, в тому числі під впливом полів різної природи. *Методи дослідження*: комп'ютерні симуляції із застосуванням стохастичних (метод Монте Карло), детерміністичних (метод молекулярної динаміки) та змішаних мезоскопічних (метод дисипативної динаміки) підходів.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Створено універсальну паралельну програму для комп'ютерних симуляцій РК полімерів із довільною розгалуженою молекулярною архітектурою. Вперше запроваджено алгоритм просторового розбиття (ефективний для короткосяжних потенціалів) для полімерів із сферично-симетричними та анізотричними мономерами. Розвинуто рівняння руху в розширеному анізотропно-ізобаричному ансамблі та записано паралельні інтегратори цих рівнянь на випадок присутності трансляційних і орієнтаційних ступенів вільності.

2. Запропоновано узагальнену ґраткову модель нематика, яка дозволяє опосередковане включення до розгляду ступеня анізотропії міжмолекулярних взаємодій. Показано, що зріст анізотропії призводить до сильнішого нематичного переходу із можливістю кількісного порівняння із експериментальними даними для різних мезогенів.

3. З метою опису області співіснування нематичної та ізотропної фази та оцінки параметрів переходу вперше запропоновано метод аналізу гістограм розподілу енергії та параметра впорядкування за допомогою аналітичних неґаусових форм.

4. Вперше досліджено вплив слабкого замороженого безладу (який моделює пористе середовище) на нематичний фазовий перехід в узагальненій ґратковій моделі нематика, показано суттєве послаблення цього переходу, яке в багатьох аспектах узгоджується із експериментальними даними.

5. Вперше шляхом аналізу кореляцій напрямку директора виконано дослідження обертової в'язкості низькомолекулярного нематика, який описується моделлю Гей-Берне.

6. Вперше побудовано напів-атомарні моделі РК дендримерів та досліджено вплив фази розчинника на конформацію дендритної макромолекули. В нематичній фазі отримано суттєву конформаційну анізотропію. Знайдено суттєву залежність конформації дендримера від способу приєднання кінцевих мезогенних груп.

7. Вперше створено модель для вивчення процесу просторової самоорганізації низькомолекулярного барвника у порожнині нанокapsули й показано, що лише при ефективному врахуванні взаємодії між ароматичними фрагментами барвника і полімерної мережі в порожнині капсули формується полікристалічна фаза, існування якої підтверджено на експериментах із розсіяння X-променів.

8. Вперше виконано детальний аналіз структури та внутрішньої динаміки ізотропної, полідоменної та смектичної фаз у розплавах гребенеподібних РК полімерів на рівні аналізу метрики та впакування основних і бічних ланцюжків та мезогенних груп. Показано, що різні фази характеризуються тою ж метрикою ланцюжків, але суттєво відрізняються способом їх впакування. У смектичній фазі отримано одновимірне замороження динаміки усіх підсистем

вздовж нематичного директора.

9. Вперше побудовано моделі азобензиновмісних полімерів з різною молекулярною архітектурою та запропоновано спрощений класично-механічний механізм опису фотоізомеризації азобензинових груп. На основі виконаних симуляцій вперше встановлено мікроскопічну природу різного знаку деформацій для випадку РК та аморфного азобензинового полімера.

10. Вперше здійснено узагальнення методу дисипативної динаміки на випадок анізотропно-ізобаричного ансамблю, записано рівняння руху та отримано інтегратори цих рівнянь. Встановлено, що використання такого ансамблю прискорює (а у випадку гіроїдної фази – уможлиблює) формування певних морфологій у розплавах лінійних кополімерів. Вперше систематично вивчено вплив розгалужень молекулярної архітектури кополімерів на їх фазову діаграму та виконано конформаційний аналіз зсуву фазових границь.

Практичне значення одержаних результатів.

Отримані в дисертації результати мають важливе практичне значення. По-перше, розроблено методологію і схему побудови напів-атомістичних моделей РК полімерів та написано програмний код для симуляції розплавів та розчинів таких полімерів методом молекулярної динаміки. Для параметризації ефективних атомарних потенціалів в такому підході або залучаються існуючі силові поля (пакети MM3, AMBER, CHARMM та ін., як це зроблено в дисертації), або виконуються спеціальні квантово-хімічні розрахунки (т. зв. *ab initio* симуляції) окремо взятих полімерних молекул чи їх фрагментів (цей спосіб планується на майбутнє). Таким чином, ефективні потенціали конкретних полімерів та олігомерів можуть бути вибрані з високим ступенем відповідності речовина-модель.

По-друге, виконані дослідження вже мають безпосереднє практичне застосування. Так, зміна конформацій РК дендримерів в розчиннику залежно від способу приєднання мезогенів та фази розчинника відкриває шлях до передбачення об'ємних фаз дендритних молекул. З'ясування ролі молекулярної архітектури при фотоіндукованих деформаціях азобензиновмісних полімерів не лише пояснює зміни в структурі плівки на мікроскопічному рівні при опроміненні, але і є першим кроком до передбачення типу деформації залежно від структури молекули. Мезоскопічні симуляції кополімерів, виконані в роботі, передбачають ефекти зміни рівноважної морфології чи її метрики (зокрема, товщину ламеларної фази) при модифікації молекулярної топології і можуть бути використані при хімічному синтезі полімерних емульсій та плівок із заданими властивостями.

Особистий внесок здобувача. Список основних робіт, в яких опубліковано результати дисертації [1–26], а також вибраних тез та матеріалів конференцій [1*-4*] подано в кінці автореферату. Роботи [1–3, 26] виконані без співавторів. В решті основних робіт внесок здобувача розкрито нижче. В ро-

боті [4] здобувачем отримано формули (10)-(17), в роботі [5] здобувач запропонував узагальнену граткову модель РК та за допомогою методу Монте Карло дослідив особливості орієнтаційного переходу в ній, виконав порівняння із експериментальними даними. В роботах [6, 7] здобувач створив програмний код паралельної програми GBMOLDD та узагальнив рівняння руху на випадок *NVT* та *NPT* ансамблів. Результати здобувача стосовно орієнтаційного переходу в граткових моделях увійшли в розділ 2 роботи [8]. В роботах [9, 10] здобувач створив програмний код, моделі, на паритетних початках виконав симуляції, отримав наближену фазову діаграму моделі м'яких сфероциліндрів, дослідив структурні характеристики отриманих фаз. В роботі [11] автор створив програмний код та на паритетних початках сформував моделі для опису полімерної матриці та барвника, дослідив структуру осащеної фази; експериментальна частина належить співавторам. В роботах [12, 13] здобувач взяв участь у побудові моделей РК дендримерів, дослідив їх конформаційні зміни залежно від фази розчинника та від способу під'єднання мезогенів. В роботах [14–18] здобувачем розроблено програмні засоби, він взяв участь в аналізі впливу різних видів слабого замороженого безладу на фазові переходи другого роду. В роботі [19] здобувач побудував напів-атомістичні моделі гребенеподібних РК полімерів, узагальнив алгоритми програми GBMOLDD на випадок анізотропно-ізобаричного ансамблю, дослідив особливості структури та динаміки фаз. В роботі [20] здобувач побудував модель для опису фотоіндукованих деформацій в азобензиновмісних полімерах РК типу та встановив їх мікроскопічний механізм. В роботі [21] здобувачем здійснено дослідження законів скейлінгу мезоскопічного полімера в доброму розчиннику та показано, що його метрика масштабується із показником $\nu \sim 0.59$, який співпадає із показником для блукання без самоперетинів. В роботі [22] здобувач запропонував узагальнені потенціали для мезоскопічних м'яких сфероциліндрів та створив програмний код для їх обчислення. В роботах [23] здобувач побудував модель явища фотоіндукованих деформацій в азобензиновмісних полімерах аморфного типу та встановив мікроскопічний механізм деформацій в таких системах. Дисертант брав участь у постановці задачі, запропонував інтерпретацію механізму транспорту полімерних молекул під дією світла в роботі [24]; експериментальна частина належить співавторам. В роботі [25] здобувач узагальнив метод дисипативної динаміки на випадок анізотропно-ізобаричного ансамблю, встановив існування гіроїдної фази, дослідив структурні властивості фаз, виконав дослідження впливу розгалужень молекулярної архітектури кополімерів на їх фазову діаграму.

Апробація результатів дисертації.

Результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на таких конференціях: Seminar on Statistical Theory of Condensed Matter (Lviv, 1997); Middle European Cooperation in Statistical Physics (MECO): MECO-22 (Szklarska Poreba, Poland, 1997), MECO-28 (Saarbrucken, Germany, 2003), MECO-33 (Puchberg/Wels, Austria, 2008); INTAS-Ukraine Workshop on Condensed Matter Physics (Lviv, Ukraine, 1998); International School in Liquid Crystals (ISLC, Erice, Sicily, Italy): ISLC#1 Advances in the Computer Simulations of Liquid Crystals (1998), ISLC#4, New Computer Simulations of Defects in Liquid Crystals Including Their Relation to Experiment and Theory (2000), ISLC#9 Computational Models for Liquid Crystals and Complex Systems (2002), ISLC#10 Computational Methods for Polymers and Liquid Crystalline Polymers (2003); Annual Conference of the British Liquid Crystal Society (Durham, UK, 1999); British Liquid Crystal Society Conference: Nematic Order and structure of Liquid Crystals (Southampton, UK, 1999); CECAM Workshop: Advanced integration methods for Molecular-Dynamics simulation (Lyon, France, 2000); Annual CCP5 Meeting: Simulation of Materials, Techniques and Applications (Cardiff, UK, 2003); Різдваїні дискусії, Львівський національний університет ім. І.Франка (Львів, 2004); Atelier Nancy: Statistical Physics of non-equilibrium and disordered systems (Nancy, France, 2004); Deutsche Physikalische Gesellschaft: Spring Meeting (Dresden, Germany, 2006); Йорданські читання, Інститут фізики конденсованих систем НАНУ (Львів, 2007); Конференція фізичної комісії НТШ (Львів, 2007); 7-th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-7) (Lviv, 2008); 10th Granada Seminar on Computational and Statistical Physics: Modeling and Simulation of New Materials (Granada, Spain, 2008); Planer-Smoluchowski Soft Matter Workshop on Liquid Crystals and Colloidal Dispersions (Lviv, 2009); Statistical Physics: Modern Trends and Applications (Lviv, 2009).

Результати доповідались і обговорювались на семінарах та колоквіумах в Інституті фізики конденсованих систем НАНУ, Інституті фізики НАНУ, університетах Дарему, Шеффільду та Басу (Великобританія), в університетах Потсдаму та Карлсруе (Німеччина), в Інституті полімерних досліджень ім. Ляйбніца (Дрезден, Німеччина), в Університеті Нансі IV (Франція).

Публікації. Результати, викладені в дисертації, опубліковано в 26 статтях у реферованих журналах [1–26], зазначених у переліках ВАК України, список яких подано в кінці автореферату. Там же подано список вибраних тез та матеріалів конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних джерел, обсяг основної частини – 274 стор., повний обсяг – 320 стор.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** висвітлено актуальність теми дослідження, сформульовано мету роботи, відзначено її наукову новизну і практичне значення.

У **першому** розділі спочатку зроблено огляд основних типів РК матеріалів їх характерних властивостей (*підрозділ 1.1*), а далі детально оглянуто сучасний стан їх комп'ютерного моделювання.

В *підрозділі 1.2* увага концентрується на ґраткових моделях, в яких “спіни” репрезентують анізотропію певної області РК, найпоширеніша – модель Лебволя-Лашера [*Lebwohl, P.A., Lasher, G., Phys. Rev. A, 6, 426 (1972)*]:

$$H_{LL} = -\epsilon \sum_{\langle ij \rangle} P_2(\cos \theta_{ij}), \quad (1)$$

де θ_{ij} – кут між орієнтаціями i -го та j -го спіна, ϵ – енергетичний параметр, а $P_2(x) = \frac{1}{2}(3\cos^2(x) - 1)$ – другий поліном Лежандра. Такі моделі досліджуються з 1970-х років і відтворюють основні риси нематичного переходу – його рід, приблизні значення параметра впорядкування та прихованої теплоти переходу. Акцентується як на чисельних узагальненнях та модифікаціях, які розширюють застосовність цих моделей, так і на високому ступені їх абстрактизації, що не дозволяє прямого врахування молекулярних деталей.

В *підрозділі 1.3* розглядаються мезоскопічні моделі, які оперують на рівні м'яких частинок (це – фрагменти полімерного ланцюга, характерні функціональні групи, кластери молекул розчинника тощо). Такий розгляд дозволяє суттєво укрупнити часову деталізацію моделювання та швидко досягнути рівноважного стану. Такі моделі успішно застосовуються для моделювання ліотропних РК, гомо- та кополімерів, а їх узагальнення на випадок каламітних РК дуже актуальне, але перебуває поки що у початковій фазі.

Підрозділ 1.4 присвячений потенціалам атомарного та напів-атомарного типу. Спочатку розглядаються моделі жорстких анізотричних тіл правильної форми. Підсумовано дослідження фазової поведінки твердих еліпсоїдів та сфероциліндрів, м'яких сфероциліндрів та частинок, що описуються потенціалом Гей-Берне. Такі моделі добре описують видовжені колоїди, але суттєво спрощують властивості реальних мезогенів (через ігнорування ефектів гнучкості). Незважаючи на успіхи в відтворенні найпростіших РК фаз, ступінь придатності цих моделей для опису особливостей структури та динамічних властивостей РК вивчено ще недостатньо.

Далі розглянуто гібридні напів-атомістичні моделі, які комбінують жорстку видовжену РК групу із гнучким полімерним фрагментом і спроможні моделювати як РК олігомери, так і РК макромолекули. Такий спосіб моделювання використовує концепцію силових полів – класично-механічне спрощення квантово-хімічних внутрімолекулярних взаємодій із відповідною параметризацією потенціалів. Цей рівень деталізації концентрується на найсуттєвіших

рисах РК полімерів, а саме – на можливості РК підсистеми формувати впорядковані фази та на гнучкості ланцюжків полімерної підсистеми. Такий підхід суттєво розвивається в цій дисертаційній роботі.

Нарешті, описано цілком атомарні підходи, які на сьогодні ще не набули значного поширення для РК. На це є низка причин, на які вказано в попередніх дослідженнях інших авторів. Це, зокрема, значний зріст часів, необхідних для просторової самоорганізації впорядкованих фаз та суттєві вимоги до мінімального розміру системи, що в сумі призводить до надзвичайно високих витрат комп'ютерного часу. Проте, за симуляціями такого типу – майбутнє, оскільки точне прогнозування властивостей та впорядкування мезогенів вимагає детального хімічного опису їх взаємодій.

В *підрозділі 1.5* розглянуто основні ідеї та принципи відносно нової концепції – мультимасштабного моделювання. Вона полягає як в комбінативному використанні підходів, застосованих на різних масштабах, так і в методах отримання ефективних потенціалів із атомарних (чи молекулярних) взаємодій шляхом відповідної параметризації. Перевагою такого підходу є гнучкий опис ступенів вільності кожної системи відповідно до їх відносної суттєвості для конкретної фізичної проблеми.

Другий розділ присвячений розробці та деталізації особливостей застосування низки методів, спрямованих на комп'ютерне моделювання РК та полімерних систем на різних просторово-часових масштабах. Розділ містить як оглядовий, так і оригінальний матеріал.

Підрозділ 2.1 має вступний характер. В *підрозділі 2.2* розглядається метод Монте Карло та особливості його застосування для опису фазових переходів в ґраткових моделях РК, що продемонстровано на прикладі орієнтаційного переходу в моделі Лебволя-Лашера [1]. Зокрема, описано алгоритм Метрополіса та запропонований в роботах здобувача [1, 2] метод гістограмного аналізу співіснуючих в околі переходу фаз. Подано також пояснення техніки скінченно-розмірного скейлінгу [Fisher, M.E., Phys. Rev., 176, 257 (1968); Ferrenberg, A.M., Landau, D.P., Phys. Rev. B, 44, 5081 (1991)] та перезважування гістограм [Ferrenberg, A.M., Swendsen, R.H., Phys. Rev. Lett., 61, 2635 (1988)]. Ці методи “тонкого аналізу” дозволяють з високою достовірністю встановити рід переходу та виконати кількісний аналіз асимптотичної поведінки системи.

Підрозділ 2.3 присвячений детальному опису розробленої дисертантом паралельній програмі GBMOLDD [6, 7], орієнтованій на виконання молекулярної динаміки напів-атомістичних моделей РК полімерів. В програмі використано алгоритм просторового розбиття системи на домени (domain decomposition), в кожному з яких обчислення потенціалів і сил виконується окремим процесором. Ефективна паралелізація досягається при відносній короткодії потенціалів взаємодії порівняно із розмірами доменів (що мінімізує передачу даних про прилегли частинки між сусідніми процесорами). Так, для достатньо вели-

кої комірки швидкодія E із зростом кількості процесорів N_p масштабується як $E \sim N_p^{-1}$. Програма має універсальний характер і спроможна досліджувати розплави та розчини макромолекулярних РК із довільною архітектурою [6, 7]. Дисертант запропонував суттєві алгоритмічні рішення, пов'язані із особливостями просторового розбиття макромолекулярних систем та паралельним інтегруванням рівнянь руху із поступальними та обертовими ступенями вільності у випадках канонічного (NVT), ізобаричного (NPT) та анізотропного ізобаричного ($NP_{xx}P_{yy}P_{zz}T$) ансамблів. РК групи можуть описуватись як м'які сфероциліндри або як частинки, що взаємодіють через потенціал Гей-Берне. Створена програма використовується в подальших розділах роботи.

В *підрозділі 2.4* розглядається мезоскопічний метод дисипативної динаміки [Hoogerbrugge, P.J., Koelman, J.M.V.A, *Europhys. Lett.*, 19, 155 (1992)], який є суттєвою модифікацією методу Броунівської динаміки. Розглядаються консервативна, дисипативна та випадкова сили, що приводять до динаміки Ланжевена. В методі дисипативної динаміки усі ці три сили мають попарний вигляд, метою чого є відтворення гідродинамічної границі, а частинками є фрагменти полімерів, кластери молекул розчинника тощо. Доступні часові масштаби симуляцій зростають порівняно із молекулярною динамікою на декілька порядків. В роботі використано схему виконання дисипативної динаміки, викладену в [Groot, R.D., Warren, P., *J. Chem. Phys.*, 107, 4423 (1997)]. В дисертації узагальнено цей підхід на випадок ізобаричних NPT та $NP_{xx}P_{yy}P_{zz}T$ ансамблів із застосуванням баростатів. Це дає можливість уникнути проблем неспівмірності між метрикою рівноважної фази та формою комірки у випадку анізотропних фаз.

У **третьому** розділі здійснено моделювання властивостей РК за допомогою узагальненої ґраткової моделі (УГМ) та з'ясовано вплив слабого замороженого безладу на фазові переходи першого і другого роду в таких моделях.

В *підрозділі 3.1* запропоновано узагальнення моделі Лебволя-Лашера (1), вмотивоване тим, що орієнтаційний перехід у ній має фіксовані значення прихованої теплоти $\Delta H \sim 0.07\epsilon$ та параметру впорядкування $S_{NI} \sim 0.3$, а експериментальні дані демонструють їх розкид залежно від молекулярних деталей. На противагу попереднім способам узагальнення із розглядом вищих поліномів Лежандра $P_4 - P_8$ [Romano, S., *Liq. Cryst.*, 16, 1015 (1994); Chiccoli, C. et al., *Int. J. Mod. Phys. B*, 11, 1937 (1997)] чи їх комбінацій ($P_2 + aP_4$ [Fuller, G.I. et al., *Chem. Phys.*, 92, 105 (1985)]), дисертант запропонував узагальнення в дусі мультимасштабних підходів – шляхом опосередкованого врахування анізотропії молекулярної взаємодії. Використано інтеграл перекриття анізометричних гаусіанів Берне-Печукаса, в результаті чого отримано потенціал УГМ: [1, 2]:

$$U(\theta_{ij}) = -\frac{\epsilon}{2} \left[\frac{6a}{(a-1)^2} \left([1 - \chi^2 \cos^2 \theta_{ij}]^{-1/2} - 1 \right) - 1 \right]. \quad (2)$$

де $a > 1$ – параметр видовження, $\chi = (a^2 - 1)/(a^2 + 1)$, θ_{ij} – кут між i та j

стінами. При малій анізотропії χ отримуємо розклад за поліномами Лежандра:

$$U(\theta_{ij}) \approx -\epsilon \left[P_2(c_{ij}) + \frac{18}{35}\chi^2 P_4(c_{ij}) + \frac{10}{77}\chi^4 P_6(c_{ij}) + \frac{14}{429}\chi^6 P_8(c_{ij}) + \dots \right] \quad (3)$$

де $c_{ij} = \cos \theta_{ij}$. При безмежно малій анізотропії $\chi \rightarrow 0$ відтворюється форма Лебволя-Лашера (1), форма потенціалу при інших характерних параметрах видовження: $a = 3$ та $a = 5$ зображена на рис. 1). Для цих випадків потенціал УГМ теж можна подати як такі розклади:

$$U(\theta_{ij})|_{a=3} \approx -\epsilon [0.852P_2(c_{ij}) + 0.219P_4(c_{ij}) + 0.063P_6(c_{ij})] \quad (4)$$

$$U(\theta_{ij})|_{a=5} \approx -\epsilon [0.685P_2(c_{ij}) + 0.312P_4(c_{ij}) + 0.143P_6(c_{ij}) + 0.082P_8(c_{ij})] \quad (5)$$

На відміну від попередніх узагальнень моделі Лебволя-Лашера, розклади (4, 5) містять цілком визначені коефіцієнти, залежні лише від параметру a .

Монте Карло симуляції УГМ (2) виконано на 3D простій кубичній гратці з лінійним розміром $L = 20$ і періодичними граничними умовами (ПГУ). Обчислено безрозмірну внутрішню енергію $U^* = U/\epsilon$, теплоємність $C_v^* = \frac{N}{T^*} (\langle U^{*2} \rangle - \langle U^* \rangle^2)$ та сприйнятливості $\chi^* = \frac{N}{T^*} (\langle S^2 \rangle - \langle S \rangle^2)$ (S – параметр орієнтаційного впорядкування), тут $T^* = k_B T/\epsilon$. Для розмежування вкладів від фаз, які співіснують, розвинуто гістограмну техніку та апроксимацію розподілів негаусовими формами [1] (див. нижче, рис. 4). Посилення переходу із зростом a видно із збільшення розриву для ΔU^* та для параметра впорядкування в точці переходу S_{NI} (рис. 2) [1, 2]:

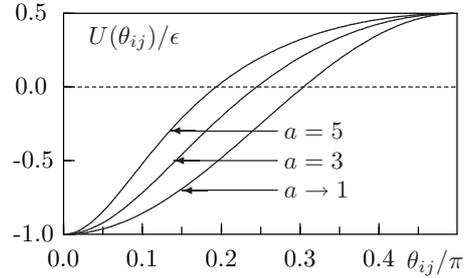


Рис. 1. Потенціал УГМ при $a = 3$ та $a = 5$ та Лебволя-Лашера ($a \rightarrow 1$) залежно від кута між спінами θ_{ij} .

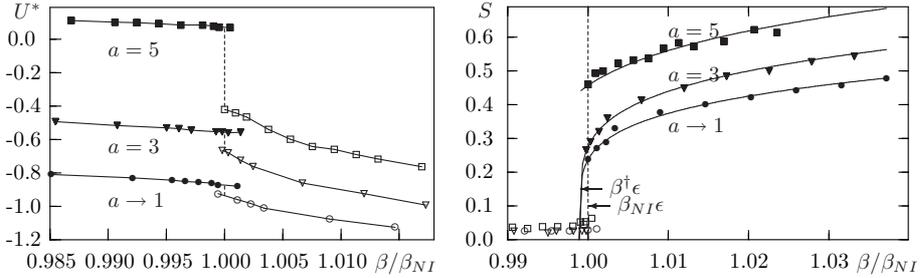


Рис. 2. Температурна залежність U^* (зліва) та S (справа) в околі переходу для УГМ при $a = 3$ and $a = 5$ та для моделі Лебволя-Лашера ($a \rightarrow 1$), β – обернена температура.

$$a = 3 : T_{\text{NI}} = 1.060\epsilon/k_B = 0.678\epsilon_0, \quad \Delta U = 0.111\epsilon, \quad S_{\text{NI}} = 0.285, \quad (6)$$

$$a = 5 : T_{\text{NI}} = 0.942\epsilon/k_B = 0.802\epsilon_0, \quad \Delta U = 0.474\epsilon, \quad S_{\text{NI}} = 0.460, \quad (7)$$

де ϵ_0 – енергетичний параметр, який не залежить від a . Отримані результати порівняно із експериментальними даними для S_{NI} отримані на 13 нематиках [Haller, I., *Progr. Sol. St. Chem.*, 10, 103 (1975)]. Останні подано на рис. 3 як хрестики, які розкидані між S_{NI} отриманими для УГМ при $a = 3$ та $a = 5$. Для МВВА (кружечки) $a \sim 3$ і експериментальні дані $S_{\text{NI}} = 0.283, 0.332$ близькі до $S_{\text{NI}} = 0.285$ (УГМ, $a = 3$). Для РАА ($a \sim 4$, ромбики), експериментальні дані $S_{\text{NI}} = 0.38, 0.39$ – посередині між S_{NI} для УГМ при $a = 3$ і $a = 5$. Експериментальні дані для ентальпії та температури переходу 8СВ: $\Delta H = 612$ Дж/моль, $T_{\text{NI}} = 40.8^\circ\text{C}$ [Thoen, J. et al., *Phys. Rev. A*, 26, 2886 (1982)]. Співставивши із (6), (7) знаходимо $\Delta H = 272.83$ Дж/моль для УГМ при $a = 3$ та $\Delta H = 1311.1$ Дж/моль при $a = 5$, отже експериментальне значення – посередині останніх. При наближенні до переходу параметр впорядкування зростає за таким законом: $S = S_0(\frac{\beta\epsilon}{\beta\epsilon_c} - 1)^{\beta^*}$. Для УГМ в роботі отримано таке значення $\beta^* = 0.2$, яке добре корелює з експериментальними даними $\beta^* \in [0.17, 0.225]$ [Haller, I., *Progr. Sol. St. Chem.*, 10, 103 (1975)].

В підрозділі 3.2 дисертант виклав результати досліджень із впливу слабого замороженого безладу на фазові переходи першого і другого роду. Загальні закономірності розглянуто на прикладі структурно-невпорядкованої 3D моделі ґвинга:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} c_i c_j S_i S_j, \quad (8)$$

де $c_i, c_j = \{0, 1\}$ – числа заповнення вузлів, спіни: $S_i = \pm 1$ (розглядались ви-

падки як випадкового так і скорельованого просторового розподілу c_i). Симуляції ґраток розмірами $L = 10 - 96$ із ПГУ виконувались методом Монте Карло. $N_p = pN$ вузлів містять спіни, де $N = L^3$, p – концентрація спінів. Для випадкового безладу розглянуто концентрацію $p = 0.85$, де поправки до скейлінгу мінімальні [Ballesteros, H.G., *Phys. Rev. B*, 58, 2740 (1998)], результати усереднювались за $N_{\text{dis}} = 10^2 - 10^4$ реалізаціями безладу [14–16]. Обчислено намагніченість $\mathcal{M} = 1/N_p \sum_{i=1}^N c_i S_i$, кумулянти Біндера $U_2 = 1 - \frac{\langle \mathcal{M}^2 \rangle}{3\langle |\mathcal{M}| \rangle^2}$ і $U_4 = 1 - \frac{\langle \mathcal{M}^4 \rangle}{3\langle \mathcal{M}^2 \rangle^2}$, а також величини $\ln\langle |\mathcal{M}| \rangle$ і $\ln\langle \mathcal{M}^2 \rangle$. Максимуми температурних похідних усіх перерахованих величин мають одну і ту ж скінченно-розмірну поведінку [Ferrenberg, A.M., Landau, D.P., *Phys. Rev. B*, 44, 5081 (1991)]:

$$\left. \frac{d}{dK} \{U_2, U_4, \ln\langle |\mathcal{M}| \rangle, \ln\langle \mathcal{M}^2 \rangle\} \right|_{\text{max}} \sim L^{1/\nu}, \quad (9)$$

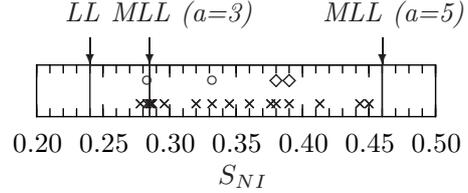


Рис. 3. Порівняння S_{NI} для УГМ (MLL) та моделі Лебволя-Лашера (LL) із експериментальними даними.

де $K = J/k_B T$, а ν – критичний показник кореляційної довжини. Для останнього отримано: $\nu = 0.664 \pm 0.004$, 0.661 ± 0.001 та 0.660 ± 0.001 із аналізу похідних відповідно U_4 , $\ln\langle|\mathcal{M}|\rangle$ та $\ln\langle\mathcal{M}^2\rangle$. Середнє значення $\nu = 0.662 \pm 0.002$ узгоджується із даними інших симуляцій: $\nu = 0.6644(15)$ (модель Ізинга з розведеними вузлами при $p = 0.9$, $L = 64 - 128$ [Ballesteros, H.G., *Phys. Rev. B*, 58, 2740 (1998)]) та $\nu = 0.660(10)$ (та ж модель при розведенні зв'язків із концентрацією $p_{bonds} = 0.7$ [Berche, B. et al., *Eur. Phys. J. B*, 38, 463 (2004)]).

При наявності скорельованого безладу парна кореляційна функція між домішками спадає як $h(r) \sim 1/r^a$ при великих r , в дисертації розглянуто випадок $a = 2$, що в $3D$ відповідає лініям із домішок [18]. Симуляції виконано для $L = 6 - 96$, асимптотики (9) для ν доповнено їх аналогами для показників β і γ :

$$\langle|\mathcal{M}|\rangle_{T=T_c} \sim L^{-\beta/\nu}, \quad \langle\chi\rangle_{T=T_c} \sim L^{\gamma/\nu}, \quad (10)$$

але під час чисельного аналізу використано форми із першою поправкою до скейлінгу: $A \sim L^\phi(1 + \Gamma_A L^{-\omega})$. Отримані числові значення подано в таблиці 1. Точність апроксимації при ($L = 6 - 96$, $\omega = 0$) обмежена (через суттєвість

Табл. 1. Значення критичних показників, отриманих із асимптотик (9)-(10).

Показники	розміри ґраток L , показник ω		
	$L = 6 - 96, \omega = 0$	$L = 26 - 96, \omega = 0$	$L = 6 - 96, \omega = 0.8$
ν	0.796	0.951	0.993
γ/ν	1.845	1.825	1.748
β/ν	0.535	0.560	0.586
$2\beta/\nu + \gamma/\nu$	2.916	2.945	2.916

кросоверу), вища точність досягається при ($L = 26 - 96$, $\omega = 0$) та ($L = 6 - 96$, $\omega = 0.8$). Незалежна оцінка для показника $\omega \sim 0.8$ повторює теоретичну оцінку. Обраховано також комбінацію $2\beta/\nu + \gamma/\nu$, точне значення якої, згідно з формулою гіперскейлінгу, дорівнює 3, нами отримані близькі значення (табл. 1). Отримані результати [18] ближчі до даних робіт [Weinrib, A., Halperin, B.I., *Phys. Rev. B*, 27, 413 (1983); Ballesteros, H.G., Parisi, G., *Phys. Rev. B*, 60, 12912 (1999)], на противагу до результатів [Prudnikov, V.V. et al., *Condens. Matter Phys.*, 4, 213 (2005)], стосовно цих розбіжностей триває дискусія. Виконані в дисертації дослідження виявили низку “тонких ефектів” – вплив ширини розподілу за p при моделюванні ліній домішок та вплив типу усереднення кумулянтів Біндера [18].

Досліджено вплив нескорельованого безладу (який моделює присутність пористого середовища) на орієнтаційний перехід в УГМ (2) при $a = 3$. Розглядаються ґратки $L = 16, 18, 20, 24$ і застосовується скінченно-розмірний скейлінг. Температура переходу знайдена із екстремумів C_v^* , χ^* та кумулянта Бін-

дєра $V_4 = 1 - \frac{\langle U^{*4} \rangle}{3\langle U^{*2} \rangle^2}$. Екстраполяція на випадок безмежної системи (позначено ∞), для випадків чистої (*pure*) та розведеної (*dil*, 5% вузлових домішок) систем приводить до результатів:

$$T_{NI}^{*pure}(\infty) = 1.0540 \pm 0.0002, \quad T_{NI}^{*dil}(\infty) = 1.0035 \pm 0.0002 \quad (11)$$

Для теплоємності і сприйнятливості як чистої, так і розведеної систем знайдено масштабну поведінку максимальних значень $C_V^*, \chi_{\max}^* \sim L^d$ ($d = 3$), характерну для переходу першого роду. Запропоновано метод аналізу гістограм розподілу енергії в області співіснування фаз та його апроксимація подвійним негаусовим розподілом: [3]:

$$P_{T_{eq}^*}(U^*) \approx A_N \exp\left(-\frac{u_N^2}{\alpha_N} - \frac{u_N^3}{\beta_N} - \frac{u_N^4}{\gamma_N}\right) + A_I \exp\left(-\frac{u_I^2}{\alpha_I} - \frac{u_I^3}{\beta_I} - \frac{u_I^4}{\gamma_I}\right) \quad (12)$$

де $u_N = U^* - U_{nem}^*$ і $u_I = U^* - U_{iso}^*$ – відхилення від середніх U_{nem}^* і U_{iso}^* в кожній із фаз (див. рис. 4), аналогічно – для параметра впорядкування S . Кінцеві оцінки зроблено після усереднення за усіма розмірами ґраток:

$$\Delta H_{NI}^{*pure} = U_{iso}^{*pure} - U_{nem}^{*pure} = (0.179 \pm 0.005)\epsilon, \quad S_{NI}^{*pure} = 0.333 \pm 0.005 \quad (13)$$

$$\Delta H_{NI}^{*dil} = U_{iso}^{*dil} - U_{nem}^{*dil} = (0.063 \pm 0.005)\epsilon, \quad S_{NI}^{*dil} = 0.220 \pm 0.005 \quad (14)$$

Розведення суттєво змінює форму розподілів енергії та параметра впорядку-

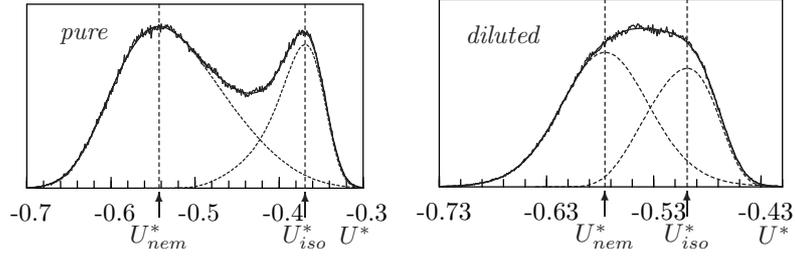


Рис. 4. Гістограма розподілу енергії УГМ із лінійним розміром $L = 24$ та її апроксимація не-гаусовим розподілом (12), зліва – чиста, справа – розведена модель.

вання при наявності співіснування фаз: навіть для найбільшої ґратки $L = 24$ подвійного максимуму для розподілу енергії не спостерігається (див. рис. 4, справа).

У підсумку – 5% вузлове розведення не змінює рід переходу, але значно ослаблює його, призводячи до таких кількісних змін:

$$\frac{T_{NI}^{*dil}(\infty)}{T_{NI}^{*pure}(\infty)} = 0.952 \pm 0.0004, \quad \frac{C_{V \max}^{*dil}(\infty)}{C_{V \max}^{*pure}(\infty)} = 0.35 \pm 0.01, \quad \frac{\chi_{\max}^{*dil}(\infty)}{\chi_{\max}^{*pure}(\infty)} = 0.45 \pm 0.01, \quad (15)$$

$$\frac{\Delta H_{NI}^{*dil}(\infty)}{\Delta H_{NI}^{*pure}(\infty)} = 0.35 \pm 0.02, \quad \frac{S_{NI}^{*dil}(\infty)}{S_{NI}^{*pure}(\infty)} = 0.66 \pm 0.02.$$

Отримані результати порівняно із експериментальними даними [Wu, L. et al., *Phys. Rev. E* 51, 2157 (1995)] для 8СВ в аерогелі із густиною $\rho = 0.08$ г/см³. Експериментальна інтегральна ентальпія: $\delta H = \Delta H + \delta W$, де ΔH – прихована теплота, δW – вклад від передперехідної ділянки. Для чистої моделі $\delta H_{pure} = \Delta H_{pure} + \delta W = (2.1 + 5.58)$ Дж/г, причому δW практично незалежна від густини аерогелю, і для чистого 8СВ: $\delta H_{pure} = \Delta H_{pure} + \delta W = (2.1 + 5.58)$ Дж/г. Використавши $\Delta H_{dil}/\Delta H_{pur} = 0.35$ (15), отримуємо оцінку: $\delta H_{dil} = \Delta H_{dil} + \delta W = (0.735 + 5.58)$ Дж/г = 6.315 Дж/г, дуже близьку до експериментального значення $\delta H_{gel} = 6.28$ Дж/г. Для густин аерогелю $\rho_1 = 0.08$ г/см³ та $\rho_2 = 0.17$ г/см³ знаходимо: $\Delta C_{p\max}(\rho_2)/\Delta C_{p\max}(\rho_1) = 0.51$, це значення співмірне із отриманим нами відношенням 0.35 (15). Експериментальне пониження температури переходу (типів значення в гелі: $T_{NI}^{gel}/T_{NI}^{pure} = 0.9986$ [Wu, L. et al., *Phys. Rev. E* 51, 2157 (1995)] та в пористому склі: $T_{NI}^{glass}/T_{NI}^{pure} = 0.993$ [Iannacchione, G.S. et al., *Phys. Rev. E*, 56, 554 (1997)]) менш суттєве, ніж отримане нами (15). Це можна пов'язати із просторовим розподілом домішок, яке, як і у випадку моделі Ізинга, впливає на фазовий перехід першого роду. Ужелач та ін. [Uzelac, K., *Phys. Rev. Lett.*, 74, 422 (1995)] показали, що формування конфігурацій домішок із агрегації обмеженої дифузією призводить до меншого ефекту на зсув температури переходу. Пізніше такий алгоритм формування домішок для запропонованої нами УГМ було використано Вени та ін. [Venu, K., et al., *Europhys. Lett.*, 58, 646 (2002)] і отримано ефект пониження T_{NI} , співмірний із експериментальними даними.

У **четвертому** розділі виконано моделювання властивостей РК кристалів за допомогою жорстких анізотричних молекулярних моделей.

В *підрозділі 4.1* побудовано наближену фазову діаграму м'яких сфероциліндрів із видовженням $L/D = 4$ [9]. Відомо, що їх тверді аналоги формують нематичну та смектичну фази при $L/D > 3.7$, але вони незастосовні в класичній схемі молекулярної динаміки. Тому в дисертації використано потенціал м'якого відштовхування Вікса-Чандлера-Андерсона [Weeks, J.D. et al., *J. Chem. Phys.*, 54, 5237 (1971)], який узагальнено на несферичну форму молекул [Kihara, T., *Adv. Chem. Phys.* 5, 147 (1963)].

Потенціал пари взаємодіючих частинок має такий вигляд:

$$U_{ij} = 4\epsilon_0[(\sigma_0/d_{ij})^{12} - (\sigma_0/d_{ij})^6], \quad d_{ij} < d_{cut}; \quad U_{ij} = 0, \quad d_{ij} \geq d_{cut} \quad (16)$$

де d_{ij} – мінімальна відстань між серцевинами, а d_{cut} – радіус обрізання. В роботі використано такі безрозмірні змінні: часовий крок $\Delta t^* = (\epsilon/(m\sigma_0^2))^{1/2} = [0.0003 - 0.001]$, температура $T^* = kT/\epsilon_0$ густина $\rho^* = \rho\sigma_0^3$ та тиск $P^* = \nu_0 P/kT$, де ν_0 – об'єм сфероциліндра. Моделювання 675 частинок виконано за допомогою програми GBMOLDD. При кожній густині ρ^* симуляції розпочато із щільного впакування, далі система нагрівалась до ізотропної фази, потім охолоджувалась до необхідної температури. Температури симуляцій: $T^* = 0.345 - 13.9$, густини: $\rho^* = 0.13 - 0.16$, тиски (в *NPT* ансамблі):

$P^* = 1.5 - 12.5$.

В кожній фазовій точці (ρ^*, T^*) обчислено параметр впорядкування S та проаналізовано ступінь трансляційного порядку (із форми радіальної функції розподілу $g(r)$ та парних функцій розподілу $g_{\parallel}(r)$, $g_{\perp}(r)$, паралельно та перпендикулярно до директора), рис. 5. Із встановлених границь стійкості фаз

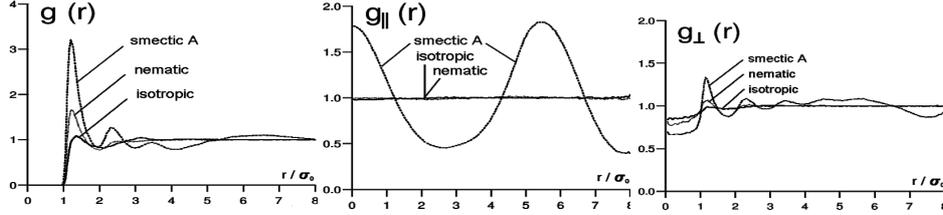


Рис. 5. Радіальна (зліва) та парна функція розподілу паралельно (по центру) та перпендикулярно (справа) до директора

побудовано наближену фазову діаграму (рис. 6 зліва), там же справа – візуалізовано отримані фази.

Відносна дешевизна обчислень із використанням цієї моделі робить її використання перспективним для моделювання складніших полімерних РК молекул.

У підрозділі 4.2 досліджено обертову в'язкість γ_1 (яка впливає на швидкість

переключення РК дисплеїв) для випадку моделі Гей-Берне [Gay, J.G., Berne, B.J., J. Chem. Phys., 74, 3316 (1981)] в нематичній фазі [10]. Потенціал Гей-берне – анізотропний із відштовхувальною та притягальною частинами:

$$U_{ij}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \mathbf{r}_{ij}) = \epsilon_{ij}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \left[(\rho_{ij}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \mathbf{r}_{ij}))^{12} - (\rho_{ij}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \mathbf{r}_{ij}))^6 \right], \quad (17)$$

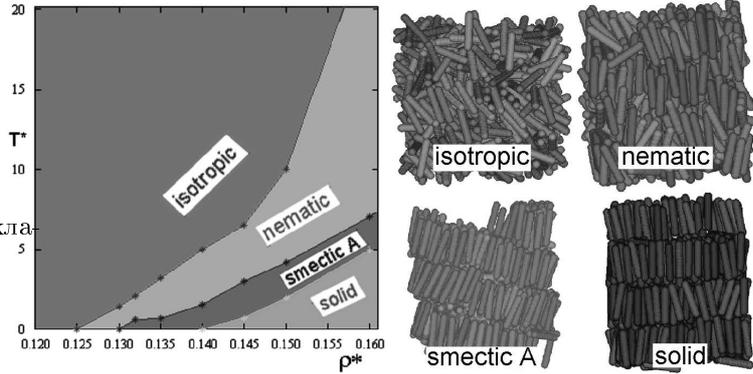


Рис. 6. Схематична фазова діаграма м'яких сфероциліндрів в координатах густини (вісь X) та температури (вісь Y), зліва та візуалізовані фази (справа).

де $\rho_{ij}(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \mathbf{r}_{ij}) = \sigma_0/[r_{ij} - \sigma(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{r}}_{ij}) + \sigma_0]$ – зсунута контактна відстань, залежна від орієнтацій $\hat{\mathbf{u}}_i$, $\hat{\mathbf{u}}_j$ довгих осей взаємодіючих частинок та радіус-вектора між їх центрами мас $\mathbf{r}_{ij} = r_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij}$. Ізоенергетичні поверхні (17) мають вигляд еліпсоїдів обертання, точна форма потенціалу залежить від набору параметрів: $\kappa = \sigma_{||}/\sigma_{\perp}$ (анізотрія), $\kappa' = \epsilon_{ee}/\epsilon_{ss}$ (анізотропія потенціальних ям при розташуванні кінець-до-кінця та бік-до-боку), μ , ν – характеристичні показники. Модифікації цього потенціалу, які досліджуються в цьому підрозділі, зображено на рис. 7. Досліджено, як коефіцієнт оберткової в'язкості γ_1

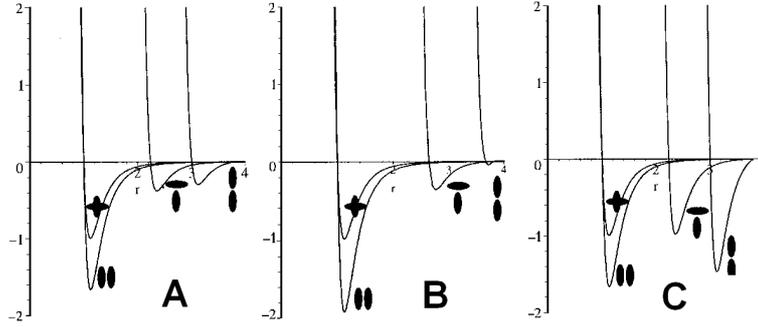


Рис. 7. Три варіанти потенціалу Гей-Берне, А, В, С, які використовуються в дослідженні, ілюструються глибини потенціальних ям для характерних взаємних розташувань частинок.

залежить від густини, температури та деталей потенціалу взаємодії. Для цього виконано симуляції молекулярної динаміки 980 Гей-Берне частинок в NVT ансамблі. Нематичну фазу утворено як шляхом розширення ідеально впакованої системи, так і охолодженням ізотропної фази. Система зрівноважувалась $5 \cdot 10^5$ часових кроків, $1.5 \cdot 10^6$ кроків в рівноважному стані використано для обчислення γ_1 як інтегралу від кореляційної функції кутової швидкості директора $\Omega_2(t)$:

$$\gamma_1^{-1} = \frac{V}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle \Omega_2(t) \Omega_2(0) \rangle dt, \quad (18)$$

Із симуляцій потенціалу А досліджено залежність γ_1 від рівня впорядкування та густини (рис. 8, зліва). Зріст γ_1 при підвищенні густини відтворює експериментальні тенденції, проте кількість досліджених нами густин недостатня для передбачення форми аналітичної залежності. Раніше в роботі [Sarman, S., Evans, D.J., *J. Chem. Phys.*, 99, 9021 (1993)] іншими методами було отримано $\gamma_1 = 5.37$ для потенціалу Гей-Берне лише із відштовхувальною частиною при $\rho^* = 0.3$, $T^* = 1.0$, $S_2 = 0.5$, що може бути порівняно із нашим значенням $\gamma_1 = 8.8$ при близьких $\rho^* = 0.32$, $T^* = 1.25$, $S_2 = 0.5$. Можна констатувати той же порядок γ_1 (врахуємо поправку на дещо вище ρ^* у нас), таким чином,

основний вплив в γ_1 мають стеричні, не притягальні сили. Здійснено порівняння із роботою [Smondryev, A.M. et al., *Phys. Rev. Lett.*, 75, 2340 (1995)], в якій використано подібну до потенціалу А форму при $\rho^* = 0.32$, стабілізовано систему зовнішнім полем, а γ_1 визначено із асимптотики кореляційної функції директора на великих часах. При двох найнижчих температурах, досліджених там, γ_1 добре узгоджуються із нашими результатами, в інших випадках порівняння неможливе через зсув фазової діаграми зовнішнім полем.

У випадку потенціалу В досліджено ефект зросту молекулярного видовження, від $\kappa = 3$ до $\kappa = 3.6$. Отримано пониження γ_1 , тенденцію зворотню до експерименту (зокрема на гомологічних рядах пСВ). Причину вбачаємо в тому, що видовження Гей-Берне частинок від $\kappa = 3$ до $\kappa = 3.6$ настільки сильно підсилює їх орієнтаційне впо-

рядкування, що нематична фаза переходить у суттєво нижчі густини, в результаті вплив останньої домінує. Цей ефект є наслідком однієї із нереалістичних рис потенціалу Гей-Берне – жорсткості частинок та відомого факту їх неефективного впакування (порівняно із, наприклад, пСВ).

У симуляціях з потенціалом С вивчено вплив поглиблення потенціальної ями для певних взаємних положеннях (див. рис. 7). Пряме порівняння між потенціалом С при $\rho^* = 0.34$ та із потенціалом А при $\rho^* = 0.345$ проілюстроване на рис. 8, справа. В першому випадку γ_1 розташована вище, таким чином поглиблення ям суттєво впливає на γ_1 : сильніше притягання між кінцівками знижує їх обертову свободу. Порівняння із в'язкістю реальних молекул РСН5 $\gamma_1 = 0.0832$ Па·с [Finkenzyler, U. et al., *Liq. Cryst.*, 5, 313 (1989)] виявляє, що отримане нами значення в фізичних одиницях $\gamma_1 = 0.0032$ Па·с занижене на півтора порядки величини, що імовірно пов'язано із неефективним впакуванням частинок у цій моделі, порівняно із реальними системами. Це підтверджує необхідність врахування гнучкості молекул при моделюванні динаміки переорієнтації РК систем.

Підрозділ 4.3 присвячений моделюванню осадження барвників у наноканулах [11]. Мікро- та наноканули формуються шляхом пошарової адсорбції протилежно заряджених поліелектролітів (наприклад, полі(стирен сульфана-ту) PSS та полі(аллиламін гідрохлориду) ПАН) на колоїдні частинки розміром

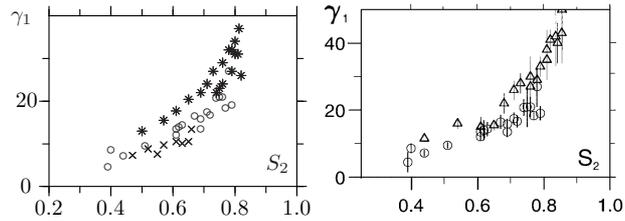


Рис. 8. Коефіцієнт обертової в'язкості γ_1 як функція параметру впорядкування. Зліва: модель А ($\rho^* = 0.32$ –хрестики, $\rho^* = 0.345$ –кола, $\rho^* = 0.361$ –зірки), справа: модель А (кола) та модель С (трикутники) при подібній густині $\rho^* \sim 0.34$.

$\sim 5\text{мкм}$ [Decher, G., *Science*, 277, 1232 (1997)]. В результаті подальшої декомпозиції утворюється порожниста капсула, заповнена всередині молекулами PSS. При осадженні кристалічного за нормальних умов барвника DR-1 всередині капсули формується полікристалічна фаза, що встановлено за допомогою розсіяння X-променів [11].

З метою встановлення мікроскопічної картини цього ефекту ми виконали моделювання, при якому молекули DR-1 (рис. 9) описані потенціалом Гей-Берне. Знайдено параметризацію потенціалу, яка відповідає метриці DR-1 та призводить до їх кристалізації в об'ємній фазі: $\sigma_0 = 4.721\text{Å}$, $\epsilon_0 = 3.6\text{кгÅ}^2/\text{с}^2$, $\kappa = 5$, $\kappa' = 4$, $m = 300\text{г/моль}$, $\nu = 1$, $\mu = 2$. Засобами молекулярної динаміки утворено монодоменну кристалічну фазу із 640 частинок (5 шарів із просторовим періодом $\sim 4\sigma_0$, час формування – 5нс, температура – кімнатна). Структура підтверджена розрахованими радіальними функціями розподілу [11].

Всередині капсули, судячи із молекулярної ваги та концентрації PSS [11], утворюється полімерна мережа, яка впливає на спосіб осадження DR-1. Спочатку ми вивчили виключно просторові обмеження, накладені такою мережею. Єдиним результатом, проте, стало фазове розшарування між полімером та барвником, а утворена кристалічна фаза мала ту ж структуру, що і в об'ємному випадку. Наступний ефект впливу мережі, це – ефективне врахування взаємодії між π -оболонками ароматичних груп барвника і PSS (рис. 9), що зроблено побудовою моделі із включенням груп, споріднених до барвника, в стереометричну структуру PSS (рис. 10, зліва). В результаті поміщення 640 молекул DR-1 в таку матрицю сформувався полікристалічний порошок, що підтверджено значеннями $S = 0.07$, формою радіальної функції розподілу та візуально (рис. 10, справа). Таким чином, в результаті моделювання отримано фазу, яка спостерігається експериментально на розсіянні X-променів [11].

У п'ятому розділі побудовано напів-атомістичні моделі та досліджено властивості низки РК полімерів із складною молекулярною архітектурою.

В *підрозділі 5.1* охарактеризовано властивості РК дендримерів (РКД) [12] – гіпер-розгалужених деревоподібних молекул із регулярною внутрішньою структурою та РК групами в кінцівках. Просторова самоорганізація РКД в у шаруваті, стовпцеві та кубічні фази різної симетрії вказує на важливий взаємозв'язок між формою РКД та типом утвореної об'ємної фази [Saez, I.M., Goodby, J.W., *J. Mater. Chem.*, 15, 26 (2005)].

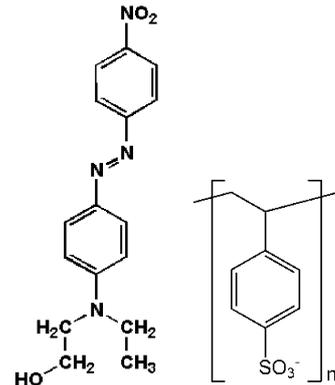


Рис. 9. Хімічні формули DR-1 (зліва) та PSS (справа).

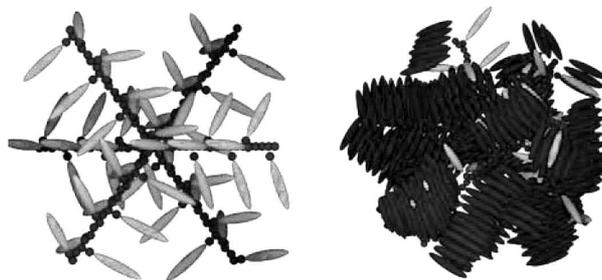


Рис. 10. Модель мережі PSS (зліва) та сформований полікристаліт DR-1 (справа).

Як перший крок дослідження такого взаємозв'язку ми побудували декілька гібридних моделей (жорсткі мезогенні групи та гнучкі полімерні ланцюжки) карбосиланових РКД третьої генерації [12,13], зображені на рис. 11 зліва. Кожна модель містить 781 Леннард-Джоунсових та 32 Гей-Берне частинок.

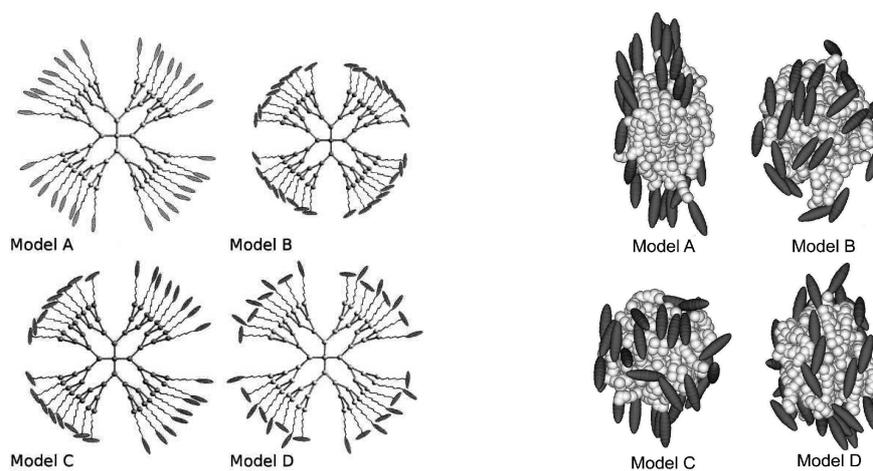


Рис. 11. Схематичне зображення чотирьох моделей РКД (зліва) та їх рівноважних конформацій в нематичному розчиннику (справа).

Близько 5000 незв'язаних Гей-Берне частинок використано як РК розчинник і зрівноважено в ізотропній, нематичній та смектичній фазах. В такий розчинник поміщено РКД і зрелаксовано засобами молекулярної динаміки. Модель А досліджувалась в усіх фазах розчинника, моделі В,С,Д – лише в нематичній фазі. Орієнтаційне впорядкування досліджувалось шляхом аналізу параметрів впорядкування S_{den} (мезогенів РКД), S_{sol} (мезогенів розчинника), $S_{d/s}$ (мезо-

генів РКД відносно директора розчинника) та S_{mix} – глобальний параметр впорядкування. Конформація складових частин РКД досліджувалась шляхом обчислення парних функцій розподілу $g_{\parallel}(r)$, $g_{\perp}(r)$ відповідно вздовж і впоперек директора розчинника.

В анізотропному розчиннику рівноважна конформація РКД досягається в результаті конкуренції між РК взаємодією мезогенів РКД і розчинника та еластичністю макромолекули, що прагне зберегти сферично-симетричну форму. Результат залежить від моделі, див. рис. 11 справа. В моделі А спостерігається витягнута форма, де мезогени зосереджені на полюсах, така форма РКД постулювалась раніше для шаруватих фаз [Ponomarenko, S.A. et al., *Macromol.* 33, 5549 (2000)]. По поміщенні моделі А в нематичний розчинник спочатку спостерігається короткочасне зменшення S_{solv} , пов'язане із заповненням пустот навколо РКД. За 0.5нс S_{solv} відновлює своє початкове значення $S_{\text{solv}} \sim 0.7$, а дендритна серцевина виступає в ролі локального дефекту, подібно до сферичного колоїда. S_{den} та $S_{\text{d/s}}$ практично співпадають, оскільки наявність директора розчинника відразу порушує симетрію спонтанного впорядкування мезогенів РКД. Орієнтаційна релаксація останніх займає приблизно 4нс (див. рис. 12, зліва). Із рис. 12 (справа) видно, що дендритна серцевина, (криві *a*

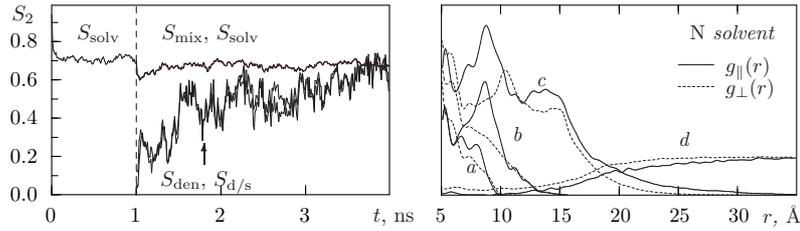


Рис. 12. Параметри впорядкування для моделі А в нематичному розчиннику (зліва) та парні функції розподілу $g_{\parallel}(r)$ і $g_{\perp}(r)$ моделі А в рівноважній конформації

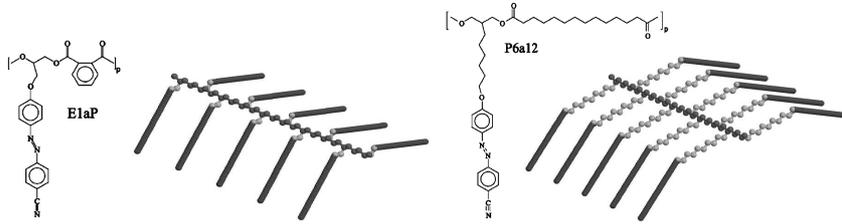
і *b*) деформується дуже мало. Серцевина плюс кінцеві ланцюжки (крива *c*) суттєво деформується в напрямку директора розчинника. Розчинник (крива *d*) майже не проникає в серцевину РКД.

В моделі В можна би було очікувати перегрупування ланцюжків у тисний екваторіальний пояс, але це не відбувається (рис. 11, справа), натомість, мезогени обгортають поверхню дендримера. В моделях В і С спостерігається змішування тенденцій, властивих моделям А і В: кінцево приєднані мезогени мігрують на полюси, а серединно приєднані обгортають його поверхню. Кількісно деформації серцевин (cor) та серцевин із кінцевими ланцюжками (dep) для моделей А-Д в нематичному розчиннику прослідковано на анізотропії тензора інерції (табл. 2). Підтверджено найсуттєвішу деформацію РКД моделі А і відносно малі деформації серцевини для всіх моделей.

Табл. 2. Головні моменти інерції для чотирьох моделей РКД в нематичному РК.

Модель	I_{xx}^{cor}	I_{yy}^{cor}	I_{zz}^{cor}	I_{xx}^{den}	I_{yy}^{den}	I_{zz}^{den}
A	0.10	0.13	0.14	1.7	2.3	2.6
B	0.09	0.15	0.16	2.0	2.1	2.3
C	0.11	0.13	0.16	1.9	2.0	2.4
D	0.08	0.14	0.16	1.8	2.2	2.4

В *підрозділі 5.2* досліджується структура та внутрішня динаміка розплавів гребенеподібних полімерів в різних фазах [20]. Побудовано гібридні моделі [20, 23], зображені на рис. 13, разом із їх прототипами *E1aP* і *P6a12* [Bublitz, D. et al., *Appl. Phys. B*, 70, 863 (2000)]. Дисертант не ставив завданням точно

Рис. 13. Сильнозв'язна модель із її прототипом *E1aP* (зліва) та слабозв'язна модель і *P6a12* (справа).

відтворити фазові діаграми, а радше здійснював пошук параметрів, при яких спостерігаються стійкі фази, з метою дослідження їх властивостей.

Для слабозв'язної моделі (бічний ланцюг із $l_{cc} = 10$ частинок) досліджено розплав із 64 молекул і знайдено лише ізотропну та смектичну А фази, що узгоджується із експериментальними діаграмами [Collings, P.J., Hird, M., *Introduction to liquid crystals*, Taylor and Francis, London, 2001], температура переходу $T_{SI} \approx 490K$. Монодоменна смектична фаза сформована охолодженням ізотропної фази до $T = 485K$ за присутності зовнішнього орієнтуючого поля. При його відсутності охолодження веде до формування полідоменної фази. Зауважимо, що нематична фаза, яка спостерігається при $l_{cc} = 4 - 6$ має таку ж, полідоменну структуру [Gallani, J.L. et al., *Phys. Rev. Lett.* 72, 2109 (1994)].

Структура фаз досліджувалась шляхом аналізу метрики та особливостей впакування мезогенів, основних та бічних ланцюгів. Виходячи із моментальних атомарних положень обчислено їх тензори гірації та півосі еквівалентних еліпсоїдів, які усереднено за молекулами розплаву та за часовою траєкторією. Середній тензор гірації $Q_{\alpha\alpha}$ характеризує просторовий розподіл маси, середні півосі еквівалентних еліпсоїдів $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ – метрику ланцюжків. Отримані

Табл. 3. Усереднені метричні параметри для основних (bb) та бічних (sc) ланцюжків, ізо.-ізотропна, пол.-полідоменна, см.-смектична фаза, ід.-випадок ідеального (гаусового) ланцюжка

фаза	bb-ізо.	bb-пол.	bb-см.	sc-ізо.	sc-пол.	sc-см.	ід.
$\langle R_g^2 \rangle$	62 ± 4	61 ± 3	66 ± 3	10.4 ± 0.1	10.7 ± 0.1	10.9 ± 0.1	
$\langle R_{1N}^2 \rangle$	410 ± 30	400 ± 30	460 ± 30	86 ± 2	90 ± 1	94 ± 1	
$\frac{\langle R_{1N}^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$	6.7 ± 0.3	6.6 ± 0.3	6.9 ± 0.3	8.3 ± 0.07	8.4 ± 0.04	8.6 ± 0.04	6
$\frac{\langle R_{1N}^4 \rangle}{\langle R_{1N}^2 \rangle^2}$	1.4 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.06 ± 0.01	1.05 ± 0.01	1.04 ± 0.01	1.67
$\langle \sigma_2^2 \rangle / \langle \sigma_3^2 \rangle$	3.5 ± 0.3	3.5 ± 0.3	3.7 ± 0.3	4.3 ± 0.1	4.3 ± 0.1	4.1 ± 0.1	2.5
$\langle \sigma_1^2 \rangle / \langle \sigma_3^2 \rangle$	18 ± 2	17 ± 2	20 ± 2	48 ± 2	53 ± 1	57 ± 2	11.8

Табл. 4. Компоненти усереднених тензорів гірації основних (bb) та бічних (sc) ланцюжків, ізо.-ізотропна, пол.-полідоменна, см.-смектична фаза

фаза	bb-ізо.	bb-пол.	bb-см.	sc-ізо.	sc-пол.	sc-см.
Q_{xx}	20 ± 2	19 ± 2	28 ± 2	3.5 ± 0.2	3.8 ± 0.2	2.3 ± 0.1
Q_{yy}	21 ± 2	21 ± 3	31 ± 3	3.4 ± 0.1	3.4 ± 0.2	2.3 ± 0.1
Q_{zz}	21 ± 2	21 ± 2	7 ± 1	3.5 ± 0.1	3.4 ± 0.2	6.2 ± 0.1

дані для цих характеристик, як і для радіуса гірації R_g та середньої довжини ланцюжка R_{1N} подані в таблиці 3. Із даних таблиці видно, що, по-перше, метрика обох типів ланцюжків не залежить від фази, по-друге, що просторова конформація основних ланцюгів (на відміну від бічних) не дуже відрізняється від ідеального ланцюжка.

Зроблено висновок, що не метрика полімерних ланцюжків, а особливості їх просторового впакування визначають особливості структури різних фаз. Це видно із табл. 4, де подано отримані дані для $Q_{\alpha\alpha}$ (в смектичній фазі вісь Z співпадає із директором). Із даних табл. 4 видно, що структура смектичної фази суттєво відмінна від випадку двох інших фаз: мезогени та бічні ланцюжки видовжені, а основні ланцюжки сплюснені вздовж директора (вісь Z). Таке “сендвіч”-впакування формується завдяки мікрофазовому розшаруванню між аліфатичною (полімер) та ароматичною (РК) компонентами, які моделюються відповідно Леннард-Джоунсовими та Гей-Берне потенціалами.

Компоненти $Q_{\alpha\alpha}$ пов’язані із радіусами гірації вздовж $R_{g\parallel} \sim Q_{zz}$ і впоперек $R_{g\perp} \sim Q_{xx}, Q_{yy}$ до директора, які вимірюються експериментально. Отримані в дисертації особливості структурних властивостей полімерів такого типу, як видно із даних табл. 4, прекрасно узгоджуються із експериментальними результатами. Зокрема, $R_{g\parallel,iso} \sim 2 - 3R_{g\parallel,sme}$ та $R_{g\perp,iso} \sim R_{g\perp,sme}$ [Colby, R.H. et al., *Liq. Cryst.* 13, 233 (1993)], $R_{g\parallel,sme} \sim 8 - 10\text{Å}$ [Dimitrova, A., *PhD thesis, University of Halle, Germany, 2000*].

Відмінність внутрішньої структури смектичної фази від інших фаз добре

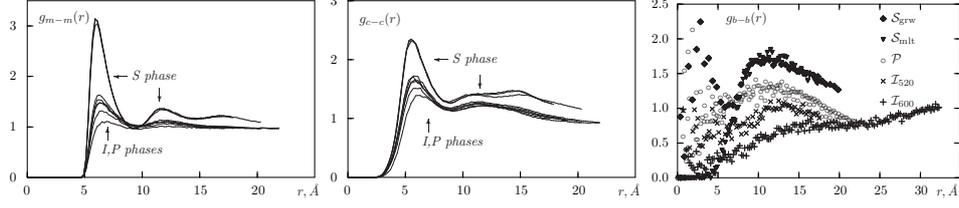


Рис. 14. Радіальні функції розподілу для мезогенів $g_{m-m}(r)$, бічних $g_{c-c}(r)$ та основних $g_{b-b}(r)$ ланцюжків, криві знизу доверху: ізотропні фази $T = 600K$, $T = 520K$, полідоменні фази, смектична фаза

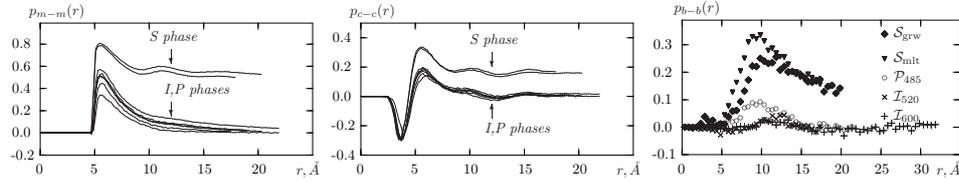


Рис. 15. Орієнтаційні парні кореляційні функції між мезогенами $p_{m-m}(r)$ та бічними $p_{c-c}(r)$ та основними $p_{b-b}(r)$ ланцюжками в різних фазах, криві знизу доверху: ізотропні фази $T = 600K$, $T = 520K$, полідоменні фази, смектична фаза

просліковується із поведінки радіальних функцій розподілу (рис. 14) та орієнтаційних парних кореляційних функцій (рис. 15), які характеризують ближній орієнтаційний порядок.

Виявлено також значну анізотропію коефіцієнта дифузії D в смектичній фазі, зокрема величина $D_{||}$ (вздовж директора) на один-три порядки менша за D_{\perp} (див. табл. 5), таким чином, динаміка вздовж директора в цій фазі суттєво заморожена. Зауважимо також, що D_{\perp} в смектичній та полідоменній фазі співмірні за величиною (при тій же температурі $485K$), отже полімерна підсистема в смектичній фазі в площинах, перпендикулярних до директора, така ж рухлива, як і в полідоменній фазі. Отримана в роботі динамічна поведінка які-

Табл. 5. Коефіцієнти дифузії D_m , D_b , D_c (в $\text{\AA}^2/\text{нс}$) відповідно мезогенів, основних та бічних ланцюжків в різних фазах при вказаних температурах. Для смектичної А фази подано паралельну та перпендикулярну компоненти відносно директора.

фаза	ізотр., 600K	ізотр., 520K	полідом., 495K	полідом., 485K	смект. А, 485K, \perp	смект. А, 485K, \parallel
D_m	194 ± 6	159 ± 7	48 ± 2	36 ± 2	27 ± 2	1.92 ± 0.02
D_c	194 ± 7	158 ± 7	47 ± 4	30 ± 2	27 ± 2	0.31 ± 0.09
D_b	195 ± 8	157 ± 8	46 ± 4	26 ± 3	25 ± 3	0.02 ± 0.01

сно співпадає із експериментальними даними [Colby, R.H. et al., *Liq. Cryst.* 13, 233 (1993)], кількісне порівняння утруднене через суттєво меншу молекулярну вагу модельної молекули та різницю температур близько 20С між смектичною та полідоменною (нематичною) фазами, дослідженими експериментально. Результат про співмірність сумарного коефіцієнта дифузії D в полідоменній та смектичній фазах (при 485K) корелює із гіпотезою про формування вже в полідоменній фазі “зшитої” мережі доменів (через асоціацію РК груп) [Gallani, G.L. et al., *Phys. Rev. Lett.* 72, 2109 (1994)]. В роботі також отримане значне сповільнення часів обертової релаксації молекул полімеру в смектичній фазі.

В підрозділі 5.3 здійснено моделювання явища фотоіндукованих деформацій в азобензиновмісних полімерах [19, 23, 24, 26]. Одним із найцікавіших ефектів цього типу є утворення періодичного поверхневого рельєфу, що формується під впливом опромінення полімерної плівки пучком з періодичною модуляцією інтенсивності або поляризації [Oliveira, O.N., Jr. et al, *Photoreactive organic thin films*, vol.94, 560 (2002)]. Зазначимо і споріднені експерименти із застосуванням однорідного лінійно поляризованого опромінення, зокрема – деформацію фрагменту на поверхні води [Bublitz, D. et al., *Appl. Phys. B*, 70, 863 (2000)] та утворення рельєфів при опроміненні через оптичну маску [Holme, N.C.R. et al, *Appl. Phys. Lett.* 74, 519 (1999)]. В обох випадках спостерігались ефекти протилежного знаку (відповідно стиск чи розтяг фрагменту та утворення горбів чи впадин в опромінених ділянках), залежно від особливостей хімічної архітектури полімера. З метою моделювання розглядається невеликий фрагмент об'єму, який зазнає опромінення, і досліджуються його анізотропні деформації, із застосуванням молекулярної динаміки в $NP_{xx}P_{yy}P_{zz}T$ ансамблі.

Моделювання відбувається в фотостаціонарному стані, який досягнуто завдяки циклічній фотоізомеризації між *trans*- і *cis* ізомерами. В цьому стані *trans*-ізомери переорієнтовуються переважно перпендикулярно до вектора поляризації і ми припускаємо, що цей ефект є основним ініціатором змін у полімерній матриці. З метою класично-механічного моделювання цього процесу введено додаткову енергію взаємодії з полем:

$$U_i^{\text{field}} = F \cdot P_2(\cos(\theta_i)), \quad (19)$$

де $F = f \cdot 10^{-20}$ Дж > 0 , f – безрозмірна амплітуда поля, θ_i – кут між довгою віссю i -го *trans*-азобензину і напрямом поля (яке співпадає із поляризацією опромінення). Утворення і присутність *cis*-ізомерів вважається менш суттєвими ефектами, які не враховано.

Моделювання виконано на напів-атомарному рівні, зокрема розглянуто дві характерні молекулярні топології, сильно- і слабозв'язну моделі, зображені на рис. 13 (їх прототипи – *E1aP* і *P6a12*, досліджені експериментально). Слабозв'язна модель (досліджена в підрозділі 5.2) розглядається в смектичній А фазі з планарним розташуванням азобензинових мезогенів, комірка розміром $\sim 100\text{\AA}$ містить 64 молекули, температура $T = 485\text{K}$ (на 5K нижча за

$T_{SI} \sim 490K$), вплив опромінення моделюється доданком (19), поле спрямовано вздовж нематичного директора азобензину. Це енергетично невигідно, і під дією поля починається їх поступова переорієнтація. В слабкому полі ($f = 0.2$) спостерігається лише ефект фотоіндукованого переходу від смектичної до ізотропної фази (рис. 16, ліворуч, S_z – параметр впорядкування вздовж поля, S_2 – звичайний нематичний параметр впорядкування). Синхронно з цим переходом відбувається стиск комірки вздовж поля, завдяки перепакуванню азобензину (див. рис. 16, центр). Змодельований ефект відтворює експерименти на азобен-

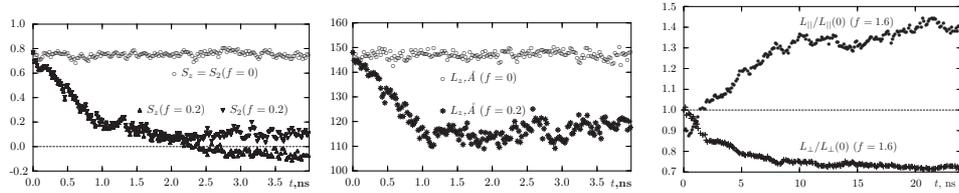


Рис. 16. Орієнтаційне впорядкування азобензинових мезогенів (зліва) та видовження комірки вздовж поля L_z у слабозв'язній моделі (центр) і сильнозв'язній моделі (справа), f – амплітуда поля.

зинових плітках у нематичній фазі, виконані в роботі [Yamamoto, T. et al., *J. Phys. Chem. B*, 103, 9873 (1999)], в яких виявлена просторова модуляція РК фази під впливом періодичної модуляції інтенсивності пучка. Ефект стиску комірки повторює тип деформації P6a12 вздовж вектора поляризації [Bublitz, D. et al., *Appl. Phys. B*, 70, 863 (2000)].

При більших f після смектично-ізотропного переходу спостерігаємо і зворотний ефект – перебудову смектичної фази, після якої азобензини розташовані переважно перпендикулярно до прикладеного поля [19]. Поява анізотропії внутрішніх напружень і, відповідно, стиск зразка вздовж поля, відбувається завдяки переходу від смектичної до ізотропної фази, тому присутність *cis*-ізомерів тільки сприяла б цьому переходу (завдяки ефекту розведення смектичної фази). Звідси зроблено висновок, що безпосереднє врахування *cis*-ізомерів у явному вигляді не змінить характер фотоіндукованої деформації в слабозв'язній моделі.

Впорядкованих фаз у сильнозв'язній моделі не знайдено, що узгоджується із експериментальними даними для таких полімерів. Стосовно фотоіндукованих деформацій в роботі зроблено припущення, що основні механізми явища при $T > T_g$ і $T < T_g$ є тими ж, але при зниженні температури до $T < T_g$ процеси лише сповільнюються на декілька порядків (T_g – температура переходу в скляний стан), тому розглянуто випадок $T = 485K > T_g$. Полімер перебуває в макроскопічно ізотропній фазі і зовнішнє поле (19) може бути прикладене в довільному напрямку. З метою підтвердження того, що деформації комірки

не пов'язані з флуктуаціями локального впорядкування, виконано три незалежні симуляції, при яких поле (19) було прикладене по черзі вздовж осей X , Y і Z , за цими трьома симуляціями виконано усереднення. Знайдено інтервал значень f , при яких спочатку відбувається швидкий стиск комірки вздовж поля (аналогічний до ефекту, який спостерігається в слабозв'язній моделі), а відтак починається значно повільніший і більший за амплітудою її розтяг у тому ж напрямку (рис. 16, справа). Аналіз змін властивостей полімера дав змогу встановити мікроскопічний механізм цих змін [23]. Встановлено, що метрика основних ланцюгів є незмінною (як і при фазових перетвореннях в підрозділі 5.2). Крім того, спостережено, що ефект переорієнтації основних ланцюгів відбувається упродовж 3 – 5нс, синхронно з переорієнтацією азобензину, а розтяг комірки має деяку інерцію і відбувається протягом близько 10 – 12нс. Тому основним механізмом вважаємо нагромадження внутрішніх анізотропних напружень, спричинених синхронним переорієнтуванням молекул як відносно жорстких утворень (через сильнозв'язний характер моделі). Включення до розгляду *cis*-ізомерів матиме ефект зменшення кількості обортових важелів кожної молекули і, очевидно, приведе до ефекту перенормування f , не вплинувши на суть знайденого механізму деформацій. Виконане моделювання повторює ефект видовження *E1aP* на поверхні води, спричинений його опроміненням [Bublitz, D. et al., Appl. Phys. B, 70, 863 (2000)] та оптично ініційоване формування траншей в світлих ділянках оптичної маски [Holme, N.C.R. et al, Appl. Phys. Lett. 74, 519 (1999)]. Загалом, моделювання, хоч і не враховує усі деталі цього явища, вказує на те, що принципові аспекти фотодеформацій в азобензиновмісних плівках можуть бути пояснені виключно ефектом переорієнтації *trans*-ізомерів.

У шостому розділі виконано моделювання властивостей полімерів на мезоскопічному рівні, із залученням методу дисипативної динаміки.

В підрозділі 6.1 детально досліджуються масштабні властивості мезоскопічного полімерного ланцюга в доброму розчиннику [21]. Попередні дослідження фізично-спорідненої моделі блукання без самоперетинів вказують на таку масштабну поведінку при великій кількості мономерів N : $R_{1N}, R_g \sim N^\nu$, де R_{1N} – середня відстань між першим і останнім мономером, R_g – середній радіус гірації, $\nu \approx 0.5882 \pm 0.0011$ – показник скейлінгу [Guida, R., Zinn-Justin, J., J. Phys. A, 31, 8103 (1998)]. До близького результату приводять і дослідження напів-атомарних моделей за допомогою молекулярної динаміки [Pierleoni, C., Ryckaert, J.-P., J. Chem. Phys. 96, 8539 (1992)]. Згідно із самоподібністю полімерного ланцюга, такий же закон повинен справджуватись і на мезоскопічному рівні опису, але з цього приводу висловлювались сумніви [Symeonidis, V. et al. Phys. Rev. Lett. 95, 076001 (2005)], оскільки через відсутність в дисипативній динаміці твердого відштовхування припускалось, що опис блукання без самоперетинів у цьому підході буде проблематичним.

Ми розглянули полімерний ланцюг із довжинами: $N = 5 - 80$, поміщений у розчинник таких типів: атермічний 1 ($a_{pp} = a_{ss} = a_{ps} = 25$), атермічний 2 ($a_{pp} = a_{ss} = a_{ps} = 33$), добрий ($a_{pp} = a_{ss} = 25, a_{ps} = 20$ та дуже добрий ($a_{pp} = a_{ss} = 25, a_{ps} = 10$). Тут a_{pp} – амплітуда сили відштовхування між частинками полімер-полімер, a_{ss} – розчинник-розчинник, a_{ps} – полімер-розчинник. Терміни “добрий” та “дуже добрий” – умовні і означають послаблення відштовхування між полімером та розчинником. Розчинник моделювався у вигляді незв’язних м’яких частинок. Усі симуляції виконано в NVT ансамблі починаючи із конформації полімера типу випадкового блукання. Мінімальний лінійний розмір комірки: $L \approx 5R_g$, з метою уникнення ефектів ПГУ. Кількість частинок розчинника N_s вибрано із умови на безрозмірну густину розчину: $\rho^* = (N + N_s)/V = 3$. Часовий крок $\Delta t = 0.04$, довжина симуляцій від $3 \cdot 10^6$ (для $N = 5$) до $15 \cdot 10^6$ (для $N = 80$) кроків. Крім R_{1N} та R_g , обчислювався гідродинамічний радіус R_h за формулою: $R_h^{-1} = \frac{1}{N^2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}$, де r_{ij} – відстань між центрами мас частинок. Використано також апроксимацію розподілу значень $p(R_g^2)$ аналітичною формулою Люль’єра [Lhuillier, D., *J. Phys. France*, 49, 705 (1988)], яка була запропонована для пояснення експериментальних даних (див. рис. 17) та пошуку масштабних властивостей отриманих значень \mathcal{R}_g^{\max} .

Масштабні властивості метричних величин шукались в такому загальному аналітичному вигляді, який включає поправки до скейлінгу:

$$\langle R^2 \rangle = A(N-1)^{2\nu} \left(1 + \frac{B}{(N-1)^\Delta} + \dots \right), \quad (20)$$

де $R = \{R_{1N}, R_g, R_h\}$, A, ν – основні амплітуда та показник, B, Δ – те ж для поправок до скейлінгу.

По-перше, встановлено важливість врахування поправок до скейлінгу. Про їх суттєвість для поведінки R_h було відомо раніше, ми ж показали, що і для R_{1N} та R_g їх внесок, хоч і значно менший, але необхідний для точної оцінки основного показника ν . По-друге, за винятком випадку “дуже доброго розчинника” $a_{pp} = a_{ss} = 25, a_{ps} = 10$ (слабкість взаємодії полімер-розчинник тут, очевидно, недостатня для забезпечення достатньої конформаційної динаміки полімера), результати для показника ν не залежать від типу розчинника. По-третє, для всіх характерних метричних величин R_{1N}, R_g, R_h отримані близькі (в межах точності дослідження) значення, в результаті чого отримана консе-

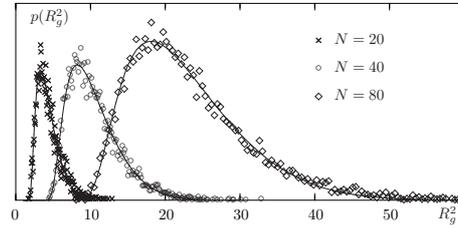


Рис. 17. Апроксимація розподілу значень $p(R_g^2)$, при атермічному розчиннику аналітичною формулою Люль’єра, показано декілька типових довжин полімерів.

рвативна оцінка для показника масштабування [21]:

$$\nu \approx 0.59 \pm 0.01, \quad (21)$$

яка із достатньою точністю співпадає із найкращою теоретичною оцінкою $\nu \approx 0.5882 \pm 0.0011$, отриманою для моделі блукань без самоперетинів [Guida, R., Zinn-Justin, J., *J. Phys. A*, 31, 8103 (1998)]. Таким чином, стверджуємо, що мезоскопічні моделі, які використовуються в дисипативній динаміці, коректно описують масштабні властивості полімерів як блукання без самоперетинів.

В *підрозділі 6.2* виконано мезоскопічне моделювання фазової поведінки лінійних та розгалужених кополімерів [25]. Останні являють значний технологічний інтерес через розмаїття фаз [Hadjichristidis, N. et al., *Block Copolymers*, Wiley-Interscience, 2002], більшість із яких повторюють фази в ліotropних РК (непорядкована Dis, кубічні BCC, FCC, гексагонально впаковані циліндри Hex, гіроїдна G, ламеларна Lam). Лінійні кополімери достатньо добре вивчені експериментально і теоретично, значно менше відомо про вплив розгалужень молекулярної архітектури на фазову поведінку молекул, є лише поодинокі дослідження [Xu, Y. et al., *Mol. Simul.*, 32, 375 (2006); Huang, C.I., Chen, C.M., *ChemPhysChem*, 8, 2588 (2007)].

Ми розглянули широкий спектр розгалужених зіркових та гребенеподібних молекулярних архітектур із однаковою кількістю частинок (рис. 19). Параметри потенціалу: $a_{AA} = a_{BB} = 25$, $a_{AB} = 32$, це відповідає режиму сильної сегрегації компонент із параметром Флорі-Гаггінса $\chi L \sim 82$. З метою вивчення впливу типу розгалужень на фазову поведінку спочатку було отримано фазову діаграму лінійних кополімерів із $L = 41$ частинок при різній композиції компонент $f = 0.1 - 0.5$ (див. 18). Зауважимо, що як і в попередніх дослідженнях на коротших ланцюжках $L = 10$ [Groot, R.D., Madden, T.J., *J. Chem. Phys.*, 108, 8713 (1998)], співпадіння із теоретичною фазовою діаграмою [Cochran, E.W. et al., *Macromolecules*, 39, 2449 (2006)] досягається при нижчому ефективному значенні $\chi_{\text{eff}} L \sim 44$, що пояснюється ефектами скінченної довжини кополімерів. Підкреслимо, що при $f = 0.341$, ми ідентифікували гіроїдну фазу G, а не перфоровану ламеларну фазу, як в [Groot, R.D., Madden, T.G., *J. Chem. Phys.*, 108, 8713 (1998)], що, імовірно, є наслідком використання зробленого нами узагальнення методу дисипативної динаміки на $NP_{xx}P_{yy}P_{zz}T$ ансамбль.

З метою вивчення ефектів мікрофазового розшарування ми ввели низку характеристик, пояснених на рис. 20 зліва. Їх еволюція із зростом композиції кополімера f зображена на рис. 20 справа. Можна підсумувати, що зріст

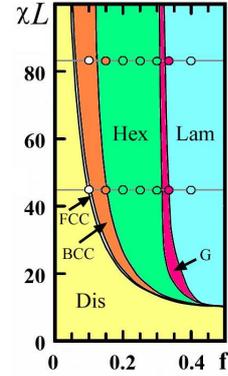


Рис. 18. Фази, отримані нами при $\chi L \sim 82$ (кольорові кола) і теоретична фазова діаграма.

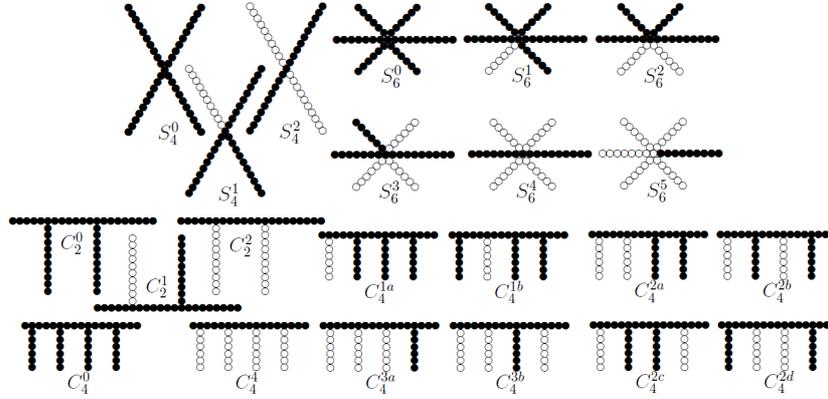


Рис. 19. Розгалужені зіркові S_n^m (вгорі) та гребенеподібні C_l^k (внизу) архітектури кополімерів сформовані із $L = 41$ частинок

внутрімолекулярного розшарування R_{AB} відіграє суттєву роль лише для переходів Dis-FCC та FCC-Нex, а переходи G-Нex та Нex-Lam відбуваються на фоні майже постійного значення R_{AB} і при незмінній метриці молекул і механізмом цих переходів є ефекти перепакування. Із скейлінгу R_g^A та R_g^B (рис. 20) видно, що обидва радіуси підпорядковані одному і тому ж закону (відносно своїх довжин підланцюгів) із показником скейлінгу однокомпонентного розплаву $\nu = 0.5$.

При дослідженні впливу розгалужень ми концентрувались на зсувах міжфазних границь та на конформаційних ефектах. Знайдено такі зміни фаз (відносно лінійних кополімерів із тією ж композицією f): S_4^1 : Нex \rightarrow FCC, S_6^4 : Lam \rightarrow G, S_6^5 : Нex \rightarrow FCC, C_4^{2a} : Нex \rightarrow Lam, C_4^{3a} : Lam \rightarrow Lab, C_4^4 : Lam \rightarrow Lab. Виконано детальний аналіз зсуву фази зіркового кополімеру S_4^1 порівняно із лінійним кополімером із тою ж композицією $f = 0.244$, в цьому випадку в'язі, накладені на хвости S_4^1 , достатні для зміни фази із Нex до FCC. Діаметри сфер (для FCC) та циліндрів (для Нex) із сорту В однакові, але сфери у випадку S_4^1 впаковані суттєво щільніше. Причина детально проаналізована в роботі і проілюстрована на рис. 21, де видно, що обмеження конформаційного простору хвостів сорту А в S_4^1 не дозволяють їм рівномірно заповнити простір між циліндричними утвореннями із сорту В, в результаті циліндри ламаються на сфери, які впаковуються щіль-

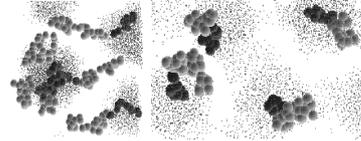


Рис. 21. Конформації лінійного кополімера в Нex фазі (зліва) та зіркового кополімера S_4^1 в FCC фазі (справа).

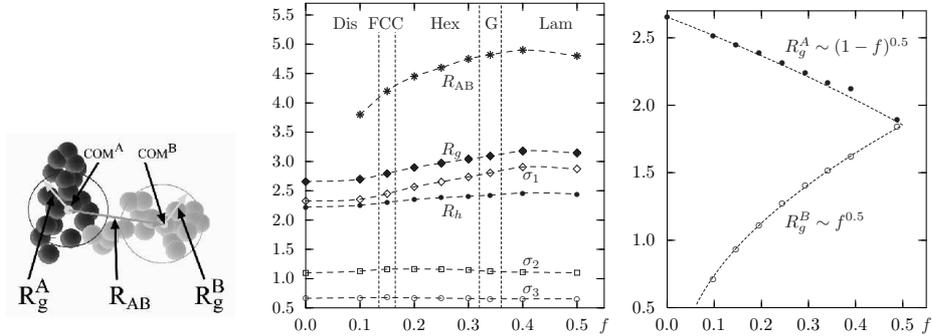


Рис. 20. Розбиття молекули на підланцюги А та В із означенням їх центрів мас, покомпонентних R_g та R_{1N} та внутрімолекулярного розшарування R_{AB} (зліва). Ефект посилення мікрофазного розшарування на властивості лінійних кополімерів (центр). Масштабні властивості покомпонентних R_g підрозплавів (справа)

ніше. Аналогічні ефекти лежать в основі зміни фази із Hex до FCC і в іншому випадку – S_6^5 . Таким чином, знайдено і проаналізовано випадки, коли в'язі, накладені на частинки всередині молекули, визначають молекулярну форму і, відповідно, тип сформованої рівноважної фази.

У випадку гребенеподібних кополімерів отримано ефект фізичного “зшивання” циліндричних утворень. Так, конформаційний аналіз виявляє різну форму розподілу значень R_g^B для різних архітектур, рис. 22. Ця відмінність

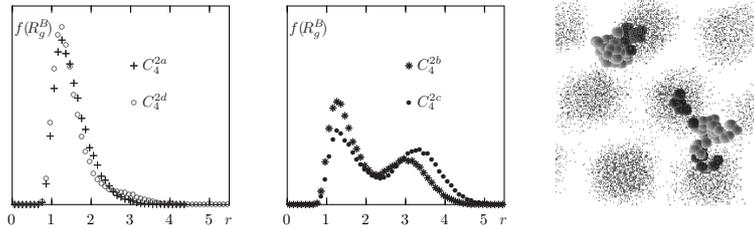


Рис. 22. Розподіл значень R_g^B (зліва і по центру) та ілюстрація бінарної та тернарної конформацій (справа).

пов'язана із тим, що в C_4^{2b} та C_4^{2c} ланцюжки В розділені як мінімум одним ланцюжком типу А, в результаті чого молекули можуть набувати тернарної структури ВАВ, див. рис. 22 справа, де видно, як така молекула може “зшивати” циліндри, сформовані з частинок типу В. Ця тенденція сильніша для C_4^{2c} , в якій ланцюжки типу В розділені більше. Ефект такого зшивання цікавий з погляду механічних властивостей таких фаз. Суттєвий вплив розгалуження

спостерігається у випадках C_4^{3a} , C_4^4 та C_4^{2a} , в перших двох отримано складні неупорядковані структури, які формуються замість ламеларних фаз. Ламеларна фаза не може сформуватись через в'язі, накладені на ланцюжки типу А, які не можуть реалізувати достатньо видовжені конформації, необхідні для утворення ламеларної фази. Незначне перегрупування бічних ланцюжків, як у C_4^{3b} , є достатнім для включення частини основного ланцюга в гру і формування ламеларної фази. Інший цікавий випадок – архітектура C_4^{2a} , для якої спостерігається зворотній зсув фази. Замість Нех фази, яка формується в лінійному кополімері при тому ж f , спостерігаємо утворення ламеларної фази. Цілком очевидно, що цей ефект виникає через високу симетричність компонент в молекулі C_4^{2a} , що сприяє формуванню ламеларної фази.

ВИСНОВКИ

1. У дисертації побудовано широкий спектр рідкокристалічних моделей (включаючи полімерні системи) на різних масштабах – гратковому, мезоскопічному та напів-атомістичному. З метою дослідження їх властивостей застосовано і розвинуто такі техніки симуляцій як – метод Монте Карло, молекулярна динаміка та дисипативна динаміка.
2. Створено багатофункціональну паралельну програму для молекулярної динаміки рідкокристалічних олігомерів та полімерів із довільною молекулярною архітектурою, яка реалізує метод доменного розбиття та NVT , NPT та $NP_{xx}P_{yy}P_{zz}T$ ансамблі і за допомогою якої виконано більшість досліджень симуляцій в даній роботі.
3. Запропоновано узагальнену граткову модель рідкого кристалу із змінною анізотропією потенціалу, яка ефективно враховує параметр молекулярного видовження. За допомогою методу Монте Карло показано, що при зрості останнього орієнтаційний перехід стає сильнішим переходом першого роду, причому встановлено кількісну відповідність між модельними та експериментальними парами (видовження, параметр впорядкування).
4. Вивчено вплив різних видів слабого замороженого безладу на фазові переходи першого і другого роду в граткових системах із використанням гістограмних технік та скінченно-розмірного скейлінгу. Встановлено суттєве послаблення фазового переходу в узагальненій моделі рідкого кристалу внаслідок слабого випадкового розведення та отримано узгодження ефектів розведення із поміщенням рідкого кристалу в аерогелі та пористі скла.
5. Побудовано наближену фазову діаграму моделі м'яких сфероциліндрів із видовженням $L/D = 4$ (клас потенціалів Кігари) за допомогою молекулярної динаміки. Отримано ізотропну, нематичну та смектичну А фази та досліджено їх структурні характеристики.

6. Вивчено залежність орієнтаційної в'язкості рідкокристалічних молекул, що описуються потенціалом Гей-Берне залежно від його параметрів, температури та густини. Отримано експериментально підтверджений ефект зросту в'язкості із зростом густини.
7. Виконано моделювання явища осадження азобензинового барвника в нанокapsулах та досліджено структуру отриманої фази. Показано, що лише завдяки ефективному врахуванню взаємодії між ароматичними групами порожнини капсули та барвника вдається відтворити полікристалічну структуру фази, ідентифікованої розсіянням X-променів.
8. Побудовано модель рідкокристалічних дендримерів та досліджено їх конформаційні зміни при поміщенні в рідкокристалічний розчинник. Встановлено суттєву конформаційну анізотропію макромолекули в нематичній та смектичній фазах розчинника. Показано, що у випадку кінцевого під'єднання мезогенів дендример набуває видовженої форми, а у випадку бокового під'єднання – сферичної, що має безпосереднє відношення до типу об'ємної фази при просторовій самоорганізації цих макромолекул.
9. Виконано детальне дослідження особливостей структури та внутрішньої динаміки ізотропної, полі- та монодоменної смектичної фаз розплавів гребінчастих рідкокристалічних полімерів із довгими сполучними ланцюжками. В смектичній фазі встановлено існування одновимірного затвердіння вздовж нематичного директора (сповільнення дифузії та зріст часів релаксації на один-два порядки), існування регулярного “сендвіч”-упакування та орієнтаційного порядку усіх компонент полімера в цій фазі.
10. Побудовано класично-механічні моделі для опису явища фотоіндукованих деформацій в азобензиновмісних полімерах, які відображають типові молекулярні архітектури. Фотоізомеризація розглянута на рівні ефекту переорієнтації транс-азобензинів перпендикулярно до вектора поляризації. Встановлено, що мікроскопічним механізмом деформацій у рідкокристалічному полімері є фотоіндукований перехід із впорядкованої в ізотропну фазу, а у аморфному - переорієнтація основних ланцюгів. Отримано різний знак деформації зразка у вказаних випадках, що пояснює наявні експериментальні дані.
11. Проведено детальне вивчення законів скейлінгу полімерного ланцюга в доброму розчиннику при моделюванні за допомогою методу дисипативної динаміки. Показано, що усі характерні метричні властивості полімера масштабуються із показником близьким до $\nu \sim 0.59$, що повторює найкращі теоретичні оцінки. Спростовано спірне твердження, що м'який характер взаємодій мезоскопічних частинок перешкоджає опису полімера як блукання без самоперетинів.
12. Узагальнено метод дисипативної динаміки на випадок анізотропно-ізобаричного ансамблю. Побудовано фазову діаграму довгих лінійних кополі-

мерів в режимі сильного розшарування, встановлено існування гіркої фази, досліджено структурні властивості та мікрофазове розшарування в кожній фазі. Виконано систематичне дослідження впливу розгалужень молекулярної архітектури кополімерів на їх фазову діаграму. Отримано ефекти як пониження, так і підвищення симетрії фази при модифікації молекулярного розгалуження, а також ефекти фізичного “зшивання” морфологій.

Результати дисертації опубліковані в роботах:

- [1] *Ilnytskyi, J.* A study of the nematic-isotropic phase transition in liquid crystals by Monte Carlo simulations of lattice models / J. Ilnytskyi // *Journal of Physical Studies*. — 1997. — Vol. 1, no. 2. — Pp. 232–240.
- [2] *Ilnytskyi, J.* Modified Lebwohl-Lasher model for investigation of nematic-isotropic phase transition in liquid crystals / J. Ilnytskyi // *Molecular Crystals and Liquid Crystals* — 1998. — Vol. 323. — Pp. 113–128.
- [3] *Ilnytskyi, J.* Nematic-isotropic transition in a weakly diluted lattice model: Monte Carlo study / J. Ilnytskyi // *Condensed Matter Physics*. — 1999. — Vol. 2, no. 2(18). — Pp. 189–196.
- [4] *Sokolowski, S.* Replica Ornstein-Zernike equations for polydisperse quenched-annealed fluids. Hard spheres in a polydisperse disordered hard sphere matrix / S. Sokolowski, A. Patrykiewicz, J. Ilnytskyi, O. Pizio // *Journal of Physical Chemistry B*. — 1999. — Vol. 103. — Pp. 868–871.
- [5] *Ilnytskyi, J.* Nematic-isotropic transition in a lattice model with quenched disordered impurities. A Monte Carlo study / J. Ilnytskyi, S. Sokolowski, O. Pizio // *Physical Review E*. — 1999. — Vol. 59, no. 4. — Pp. 4161–4168.
- [6] *Ilnytskyi, J.* A domain decomposition molecular dynamics program for the simulation of flexible molecules with an arbitrary topology of Lennard-Jones and/or Gay-Berne sites / J. Ilnytskyi, M. Wilson // *Computer Physics Communications*. — 2001. — Vol. 134. — Pp. 23–32.
- [7] *Ilnytskyi, J.* 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 / J. Ilnytskyi, M. Wilson // *Computer Physics Communications*. — 2002. — Vol. 148, no. 1. — Pp. 43–58.
- [8] *Ilnytskyi, J.* Molecular models in computer simulation of liquid crystals / J. Ilnytskyi, M. Wilson // *Journal of Molecular Liquids* — 2001. — Vol. 92, no. 1–2. — Pp. 21–28.
- [9] *Earl, D.* Computer simulations of soft repulsive spherocylinders / D. Earl, J. Ilnytskyi, M. Wilson // *Molecular Physics* — 2001. — Vol. 99, no. 20. — Pp. 1719–1726.

- [10] *Cuetos, A.* Rotational viscosities of Gay-Berne mesogens / A. Cuetos, J. Ilnytskyi, M. Wilson // *Molecular Physics* — 2002. — Vol. 100, no. 24. — Pp. 3839–3845.
- [11] *Saphiannikova, M.* Molecular-dynamics simulations and X-ray analysis of dye precipitates in the polyelectrolyte microcapsules / M. Saphiannikova, I. Radtchenko, G. Sukhorukov, D. Shchukin, A. Yakimansky, J. Ilnytskyi // *Journal of Chemical Physics* — 2003. — Vol. 118, no. 19. — Pp. 9007–9014.
- [12] *Wilson, M.* Computer simulations of a liquid crystalline dendrimer in liquid crystalline solvents / M. Wilson, J. Ilnytskyi, L. Stimson // *Journal of Chemical Physics* — 2003. — Vol. 119, no. 6. — Pp. 3509–3515.
- [13] *Wilson, M.* The influence of lateral and terminal substitution on the structure of a liquid crystal dendrimer in nematic solution: A computer simulation study / M. Wilson, L. Stimson, J.M.Ilnytskyi // *Liquid Crystals*. — 2006. — Vol. 33, no. 10. — Pp. 1167–1175.
- [14] *Ivaneyko, D.* Criticality of the random-site Ising model: Metropolis, Swendsen-Wang and Wolff Monte Carlo algorithms / D. Ivaneyko, J. Ilnytskyi, B. Berche, Y. Holovatch // *Condensed Matter Physics*. — 2005. — Vol. 8, no. 1. — Pp. 149–162.
- [15] *Ivaneyko, D.* Static and dynamic critical behaviour of 3D random-site Ising model: Different Monte Carlo algorithms / D. Ivaneyko, J. Ilnytskyi, B. Berche, Y. Holovatch // *Journal of Molecular Liquids* — 2006. — Vol. 127, no. 1-3. — Pp. 69–70.
- [16] *Ivaneyko, D.* Local and cluster critical dynamics of the 3D random-site Ising model / D. Ivaneyko, J. Ilnytskyi, B. Berche, Y. Holovatch // *Physica A*. — 2006. — Vol. 370, no. 2. — Pp. 163–178.
- [17] *Ivaneyko, D.* Impurity-impurity pair correlation function and paramagnetic-ferromagnetic phase transition in the random Ising model / D. Ivaneyko, B. Berche, Y. Holovatch, J. Ilnytskyi // *Problems in Atomic Science and Technology, Ser. Nuclear Physics*. — 2007. — Vol. 3, no. 2. — Pp. 372–375.
- [18] *Ivaneyko, D.* On the universality class of the 3D Ising model with long-range-correlated disorder / D. Ivaneyko, B. Berche, Y. Holovatch, J. Ilnytskyi // *Physica A*. — 2008. — Vol. 387. — Pp. 4497–4512.
- [19] *Ilnytskyi, J.* Photo-induced deformations in azobenzene-containing side-chain polymers: molecular dynamics study / J. Ilnytskyi, M. Saphiannikova, D. Neher // *Condensed Matter Physics*. — 2006. — Vol. 9, no. 1. — Pp. 87–94.
- [20] *Ilnytskyi, J.* The structure and internal dynamics of a side-chain liquid crystalline polymer in various phases by molecular dynamics simulations: a step towards coarse-graining / J. Ilnytskyi, D. Neher // *Journal of Chemical Physics* — 2007. — Vol. 126. — P. 174905.

- [21] *Ilnytskyi, J.* How does the scaling for the polymer chain in the dissipative particle dynamics hold? / J. Ilnytskyi, Y. Holovatch // *Condensed Matter Physics* — 2007. — Vol. 10. — Pp. 539–552.
- [22] *Hughes, Z.* An investigation of soft-core potentials for the simulation of mesogenic molecules and molecules composed of rigid and flexible segments / Z. Hughes, L. Stimson, H. Slim, J. Lintuvuori, J. Ilnytskyi, M. Wilson // *Computer Physics Communications*. — 2008. — Vol. 178, no. 10. — Pp. 724–731.
- [23] *Ilnytskyi, J.* Molecular dynamics simulations of various branched polymeric liquid crystals / J. Ilnytskyi, D. Neher, M. Saphiannikova, M. R. Wilson, L. Stimson // *Molecular Crystals and Liquid Crystals* — 2008. — Vol. 496. — Pp. 186–201.
- [24] *Stiller, B.* Polymers films with indandione derivatives as alternatives to azobenzene polymers for optical patterning / B. Stiller, M. Saphiannikova, K. Morawetz, J. Ilnytskyi, D. Neher, I. Muzikante, P. Pastors, V. Kampars // *Thin Solid Films*. — 2008. — Vol. 516, no. 24. — Pp. 8893–8898.
- [25] *Ilnytskyi, J.* Morphological changes in block copolymer melts due to a variation of intramolecular branching. Dissipative particles dynamics study / J. Ilnytskyi, T. Patsahan, M. Holovko, P. Krouskop, M. Makowski // *Macromolecules* — 2008. — Vol. 41, no. 24. — Pp. 9904–9913.
- [26] *Ільницький, Я.* Фотоіндуковані деформації в азобензинових полімерах: комп'ютерне моделювання / Я. Ільницький // *Фізичний збірник НТШ*. — 2008. — Т. 7. — С. 95–106.

Вибрані тези та матеріали конференцій:

- [1*] *Ilnytskyi, J.* A study of the nematic-isotropic transition in liquid crystals by Monte Carlo simulations of lattice models / J.M. Ilnytskyi // Abstracts of Workshop on Condensed Matter Physics / INTAS. — Lviv, Ukraine: 21-24 May 1998. — P. 93.
- [2*] *Wilson, M.* Parallel computer simulation techniques for the study of macromolecules / M.R. Wilson, J.M. Ilnytskyi // Proceedings of the NATO ARW on Computational Methods for Polymers and Liquid Crystalline Polymers / Erice, Italy: Kluwer, 16-22 July 2003. — Pp. 335-356.
- [3*] *Wilson, M.* Computer simulations of liquid crystal polymers and dendrimers / M.R. Wilson, J.M. Ilnytskyi, L.M. Stimson, Z.E. Hughes // Proceedings of the NATO ARW on Computational Methods for Polymers and Liquid Crystalline Polymers / Erice, Italy: Kluwer, 16-22 July 2003. — Pp. 57-78.
- [4*] *Ilnytskyi, J.* Molecular dynamics simulations of photo-induced deformations in azobenzene-containing polymers / J.M. Ilnytskyi, D. Neher, M. Saphiannikova // Proceedings of Tenth Granada Lectures on Modeling and Simulation of New Materials / Granada, Spain: AIP, 2008. — Pp. 57-78.

Анотація

Ільницький Я.М. Фазові перетворення в полімерах та рідких кристалах: комп'ютерне моделювання на різних просторово-часових масштабах. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24 – фізика колоїдних систем. Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2010.

Робота присвячена розробці методів комп'ютерного моделювання рідкокристалічних та полімерних систем, спрямованих на застосування такого рівня деталізації та відповідних технік симуляцій, які оптимально відображають масштаб досліджуваних фазових перетворень. За допомогою запропонованої узагальненої ґраткової моделі нематика та із використанням адаптованої техніки Монте Карло досліджено залежність характеру орієнтаційного фазового переходу в рідкому кристалі від анізотропії молекулярних взаємодій. Досліджено вплив слабого замороженого безладу на фазові переходи першого та другого роду в таких моделях. З метою вивчення рівноважних властивостей розчинів та розплавів рідкокристалічних полімерів та фазових перетворень в них створено паралельний пакет програм молекулярної динаміки молекул із довільною архітектурою. Досліджено питання меж застосовності жорстких анізотричних молекулярних моделей на прикладі аналізу обертової в'язкості моделі Гей-Берне та процесу кристалізації барвника в нанокapsулах. Побудовано низку моделей рідкокристалічних дендримерів та вивчено їх конформаційні особливості залежно від фази рідкокристалічного розчинника. Побудовано моделі для опису процесів просторової самоорганізації в рідкокристалічних гребенеподібних полімерах та вивчено їх властивості в ізотропній та полі- і мнодоменній смектичних фазах. Розроблено класично-механічні моделі явища фотоіндукованої деформації в азобензиновмісних полімерах та встановлено їх мікроскопічні механізми в плівках із різною молекулярною топологією. Отримано показники скейлінгу мезоскопічного полімерного ланцюга в доброму розчиннику за допомогою методу дисипативної динаміки. Цей метод узагальнено на випадок анізотропно-ізобаричного ансамблю і з його допомогою досліджено властивості фаз лінійних кополімерів та вплив розгалужень молекулярної архітектури на фазову поведінку та конформаційні особливості розгалужених кополімерів.

Ключові слова: рідкі кристали, полімери, фазові перетворення, комп'ютерне моделювання, молекулярна динаміка, дисипативна динаміка.

Аннотация

Ильницький Я.Н. Фазовые превращения в полимерах и жидких кристаллах: компьютерное моделирование на разных пространственно-временных масштабах. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.24 – физика коллоидных систем. Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2010.

Работа посвящена разработке методов компьютерного моделирования жидкокристаллических и полимерных систем, ориентированных на применение уровня детализации и техник симуляций оптимально отображающих масштабы исследуемых фазовых превращений. С помощью предложенной обобщенной решеточной модели нематика и с применением адаптированной техники Монте Карло исследована зависимость характера ориентационного фазового перехода в жидком кристалле от анизотропии молекулярных взаимодействий. Исследовано влияние слабого замороженного беспорядка на фазовые переходы первого и второго рода в таких моделях. С целью изучения равновесных свойств растворов и расплавов жидкокристаллических полимеров и фазовых превращений в них создан параллельный пакет программ молекулярной динамики молекул с произвольной архитектурой. Исследован вопрос о границах применимости жестких анизометрических молекулярных моделей на примере анализа вращательной вязкости модели Гей-Берне и процесса кристаллизации красителя в нанокapsулах. Построен ряд моделей жидкокристаллических дендримеров и исследовано их конформационные особенности в зависимости от фазы жидкокристаллического растворителя. Построены модели для описания процессов пространственной самоорганизации в жидкокристаллических гребеновидных полимерах и изучено их свойства в изотропной и поли- и мнодоменной смектических фазах. Разработаны классическо-механические модели явления фотоиндуцированной деформации в азобензиносодержащих полимерах и установлены их микроскопические механизмы в пленках с разной молекулярной топологией. Получены показатели скейлинга мезоскопической полимерной цепи в хорошем растворителе в методе диссипативной динамики. Этот метод обобщен на случай анизотропно-изобарического ансамбля и с его помощью исследованы свойства фаз линейных кополимеров и влияние разветвлений молекулярной архитектуры на фазовое поведение и конформационные свойства разветвленных кополимеров.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, полимеры, фазовые превращения, компьютерное моделирование, молекулярная динамика, диссипативная динамика.

Abstract

Ilnytskyi J.M. Phase transformations in polymers and liquid crystals: computer modelling on various length- and timescales. – Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Sciences in Physics and Mathematics on the speciality 01.04.24 – Physics of Colloidal Systems. Institute for Condensed Matter Physics, of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2010. Thesis is devoted to developing a wide class of liquid crystalline models (including polymeric systems) built on a range of various scales, namely lattice, mesoscopic and semi-atomistic models. We used, adapted and developed further such simulation techniques as Monte Carlo method, molecular dynamics and dissipative particles dynamics.

First chapter contains detailed review on the progress in simulations of liquid crystalline systems made during last few decades. We consider various types of models and their limitations, as well as multiscale approach. Second chapter contains description of the methods being used and developed. Monte Carlo method is used alongside with histogram techniques and finite-size scaling method to study phase transitions in lattice models. Universal parallel program GBMOLDD is developed by us and explained in detail, the program is aimed on molecular dynamics simulation of melts and solutions of polymeric liquid crystals of arbitrary molecular architecture. It utilizes domain decomposition algorithm and include a possibility to work in NVT , NPT and $NP_{xx}P_{yy}P_{zz}T$ ensembles. Later in this chapter we discuss the method of dissipative particle dynamics and our extension of it to the case of $NP_{xx}P_{yy}P_{zz}T$ ensemble.

Generalised lattice model for nematic, which includes molecular elongation, is proposed and studied in chapter 3. We found that the increase of molecular elongation leads to the strengthening of the nematic-isotropic transition. The order parameter at transition obtained correlate well with the appropriate experimental values. Later in the chapter we consider influence of weak quenched disorder on phase transitions of the first and second order. Two transitions are considered, in three-dimensional Ising model and in generalised lattice model for nematic (the latter case corresponds to the nematic-isotropic transition in porous media). Suppression of the phase transition in the latter case reflects well the existing experimental results for the nematic in aerogel and porous glass.

In chapter 4 the focus is given onto the one-site models of anisometric particles. We consider in detail the phase diagram of the soft spherocylinder model at $L/D = 4$. Then we study the applicability of the Gay-Berne model for the evaluation of dynamical properties of liquid crystals, in terms of rotational viscosity. We used director constraint approach and found the correct trend in the change of the viscosity with density, but unrealistic viscosity reduction with the increase of the elongation of the mesogen explained by unrealistic rigidity and packing of Gay-Berne particles. Then we describe modelling of technologically important process

of DR-1 dye precipitation inside the nanocapsule. Two models for the nanocapsule interior was used and only the one that accounts for interaction between the aromatic groups leads to the polycrystallite structure of the precipitate detected by the X-ray diffraction.

Chapter 5 contains the results of modelling of the range of liquid crystalline polymeric macromolecules using semi-atomistic modelling (rigid mesogenic groups and flexible polymer chains). Liquid crystalline dendrimers of the generation three are built and studied in the liquid crystalline solvent for the first time. We found profound dependence between the phase of the solvent, the way the terminal mesogenic groups are attached (terminally or laterally) and the resulting conformation of the macromolecule. Both elongated and spherically-symmetric conformations were observed. We study also side chain liquid crystalline polymers. The detailed insight into their structure in isotropic, poly- and monodomain smectic phases is made. We found that the phases differ only in spatial packing of main- and side-chains, whereas their metric properties stay the same. In the smectic A phase “sandwich”-like structure is observed (with the metrics that quantitatively coincides with that in the experiments using SANS) and effect of the 1D solidification of the polymer along nematic director (via severe reduction in diffusion and relaxation times). The next problem is modelling of the opposite sign of photo-induced deformation in azobenzene-containing polymers of such architectures observed experimentally. By employing two different models (one for liquid crystalline polymers, other – for amorphous one) and mechanical model for the isomerization of azobenzene, the microscopic mechanisms were clarified in both cases.

Chapter 6 contains results on mesoscopic modelling of polymers performed via dissipative particle dynamics. The first problem is the scaling properties of the polymer chain in a good solvent. We employed chains lengths ranging from 5 to 80 monomers and found that for all three metric characteristic, end-to-end distance, radius of gyration and hydrodynamics radius, the same scaling law holds with the exponent $\nu \sim 0.59$, the same value as the theoretical estimate for the self-avoiding walk exponent. This strongly supports the statement that the soft nature of mesoscopic forces does not prevent the description of the polymer as a self-avoiding walk. In the rest of this chapter we discuss the phase behaviour of the mesoscopic copolymers. The phase diagram of the linear copolymers of 41 monomers is evaluated in strong segregation limit. The properties of the melt and submelts of each sort are studied as well as the level of the microphase segregation and the role it plays in phase transformation between phases. Then, the systematic study of the effect of intramolecular branching on the phase boundaries shifts is given. Both the cases of decrease and increase of the phase symmetry due to branching are observed and explained by conformational analysis.

Keywords: liquid crystals, polymers, phase transformations, computer simulations, molecular dynamics, dissipative particle dynamics.

Підписано до друку 24.01.2010. Формат 60x90/16
Папір офсетний. Гарнітура "Times New Roman".
Обсяг 1,9 умовн.-друк. арк. Зам. №. 25. Тираж 100 прим.

Надруковано на різнографі
Львівської національної бібліотеки України ім. В. Стефаника
29002, м. Львів, вул. Дудаєва, 15