

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

Яремчук Дмитро Любомирович

УДК 537.6, 539.5, 544.7, 531.2, 004.94

## ДИСЕРТАЦІЯ

МОДЕЛЮВАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ  
МАГНЕТО- ТА ОПТИЧНО- АКТИВНИМИ ЧАСТИНКАМИ ТА ЇХ ВІДГУКУ  
НА ЗОВНІШНІ ПОЛЯ

104 — фізика та астрономія

10 — природничі науки

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

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

\_\_\_\_\_ Д. Л. Яремчук

Науковий керівник Ільницький Ярослав Миколайович, доктор фіз.-мат. наук,  
професор

Львів — 2023

## АНОТАЦІЯ

*Яремчук Д.Л.* Моделювання функціональних полімерних матеріалів із магнето- та оптично- активними частинками та їх відгуку на зовнішні поля. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 — Фізика та астрономія. — Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, 2023.

Дисертаційна робота присвячена моделюванню декількох типів функціональних полімерних матеріалів та їх відгуку на відповідні зовнішні стимули. Зокрема, розглянуті магнеточутливі еластомери на основі частинок карбонільного заліза, фоточутливі рідкокристалічні полімерні щітки, що містять азобензенові хромофори, а також термочутливі полімерні щітки з властивостями притаманними полі(N-ізопропілакриламід).

Дослідження властивостей магнеточутливих еластомерів (МЧЕ) на основі частинок карбонільного заліза, зокрема явища магнетострикції, складається з декількох частин. Було здійснене порівняння потенціалів магнітної взаємодії різного типу. Показано, що проста модель самоузгоджених диполів передбачає кут нульової сили для контактуючих частинок  $\theta_0(r = 2a) \approx 64.8^\circ$ , значення якого краще пояснює формування колоноподібних кластерів частинок ніж моделі диполів без взаємного намагнічення. Детальніша модель, що базується на розв'язку рівняння Лапласа для двох магнітних сфер, використана для отримання густини магнітної енергії сфероїдального МЧЕ у наближенні парних взаємодій. З використанням формалізму мікросфери отримано вираз для розмагнічувального фактора, що збігається з відомим у теорії суцільного середовища.

Було здійснене дослідження впливу розподілу частинок на ефект магнетострикції МЧЕ. Було показано, що ефекти неоднорідного намагнічення частинок мають короткосяжну природу, що дозволило розраховувати фактор магнетострикції всередині мікросфери для вкладів вищих за дипольні в межах декількох координаційних сфер. Розглянуті просторові впорядкування частинок у вузлах SC,

FCC, BCC і HCP ґраток. Фактор магнетострикції виявився залежним від об'ємної частки частинок, що не спостерігалось для випадку взаємодіючих диполів, отже цей ефект може бути пов'язаний з неоднорідним намагніченням частинок. Отриманий вираз для фактора магнетострикції, який залежить від орієнтації ґратки відносно напрямку магнітного поля, що найкраще видно на відмінностях у поведінці МЧЕ із FCC і HCP типами ґраток. Моделі властиві і деякі артефакти, зокрема гігантські від'ємні значення фактора магнетострикції для SC, FCC і HCP ґраток при наближенні частинок на відстань близьку до діаметру частинки. Це інтерпретується як наслідок деяких застосованих наближень, зокрема, припущення про афінну деформацію для системи частинка-матриця як наслідок жорсткого зчеплення магнітних частинок із полімерною матрицею, натомість між близькими частинками існує мало еластичної компоненти, що призводить до порушень афінності при перегрупуванні частинок. Іншим наближенням моделі є розгляд густини магнітної енергії у наближенні парних взаємодій, що також може бути суттєвим спрощенням.

Інший функціональний матеріал: рідкокристалічна полімерна щітка, сформована як набір із рідкокристалічних полімерів, прикріплених одним кінцем до субстрату. Мотивацією слугувала можливість формування такою щіткою одновісної планарної фази (ОПФ) з фотокерованим напрямком нематичного директора, що є важливим для приповерхневого впорядкування низькомолекулярних рідких кристалів. Модельні полімери щітки мають гребеноподібну архітектуру і містять у своїх бічних групах азобензенові хромофори. При моделюванні опромінення рідкокристалічної щітки ультрафіолетовим світлом вважається, що всі хромофори перебувають у немезогенному стані *cis*. Поведінка рідкокристалічної щітки в цьому випадку не відрізняється від поведінки звичайних щіток. При моделюванні опромінення її світлом видимої ділянки спектра вважається, що всі хромофори перебувають у мезогенному стані *trans* і здатні формувати орієнтаційно-впорядковану фазу. Для пошуку оптимального способу формування стабільної фотокерованої ОПФ використовувались два підходи: спонтанне та індуковане самозбирання. У першому випадку спостерігалась лише планарна фаза з випадко-

вою орієнтацією директора. У другому випадку орієнтація хромофорів наводилась орієнтуючим полем, що імітує поляризоване світло, а згодом релаксувала за відсутності опромінення. Останній спосіб дозволив отримати стабільну ОПФ у визначеному діапазоні густини щітки і при тих температурах, при яких можливе орієнтаційне впорядкування *trans*-азобензенів.

Було проведене моделювання рідкокристалічної щітки як функціонального матеріалу здатного адсорбувати наночастинки (НЧ), що має широкі застосування для процесів хроматографії, сепарації компонент суміші, очистки розчинника від домішок тощо. Рідкокристалічна щітка мала ту ж будову, яка описана вище. НЧ були декоровані полімерними лігандами з такими ж кінцевими рідкокристалічними групами як і в щітці. Розглядався вплив світла видимої ділянки спектра, при якому відбувалась конкуренція між агрегацією НЧ між собою; агрегацією молекул рідкокристалічної щітки між собою та адсорбцією НЧ на щітці. Метою дослідження було визначення оптимальних умов останньої. Проведене комп'ютерне моделювання та аналіз профілів густини НЧ та встановлене існування характерної густини щітки для оптимальної адсорбції НЧ на ній. Спочатку із зростом густини прищиплення полімерів щітки зростає кількість адсорбованих частинок, через зростання кількості хромофорів у щітці. Далі кількість адсорбованих частинок зменшується, через неможливість НЧ проникнути всередину густої щітки, в цьому випадку домінує агрегація молекул рідкокристалічної щітки між собою. Адсорбція НЧ підтверджується дослідженням середньоквадратичного відхилення НЧ, яке вказує на знерухомлення адсорбованих НЧ у щітці, але не у об'ємі.

Сформульована мезоскопічна модель термочутливої функціональної поверхні у вигляді полімерної щітки, що має властивості полі(*N*-ізопропілакриламід) (ПНІПАМ), який широко застосовується в системах адресної доставки ліків, для термоконтрольованої фільтрації, виготовлення термочутливих мікрогелів тощо. Функціональність такої щітки ґрунтується на зміні гідрофільного характеру ПНІПАМ при низьких температурах,  $T < LCST$ , на гідрофобний, при  $T > LCST$ , де  $LCST$  - нижня критична температура розчинності. Втрата розчинності відбувається через ослаблення водневих зв'язків

з молекулами води. Застосований мезоскопічний метод дисипативної динаміки з параметризацією потенціалів взаємодії запропонованою Сото-Фігуероа та ін. В цьому підході температурна залежність гідрофільності відображена на ефективну інтенсивність взаємодії пар частинок полімер-розчинник.

Для ізольованого ланцюжка здійснено перевірку скейлінгових законів радіуса гірації, відстані між кінцевими мономерами, розподілів цих величин і профілю густини мономерів вздовж нормалі до поверхні прищиплення. Радіус гірації задовільняє відомий скейлінговий закон для доброго розчинника, при  $T < LCST$ , і є трохи меншим від показника скейлінгу для поганого розчинника, при  $T > LCST$ , типово для подібних симуляцій у дисипативній динаміці. Для випадку полімерної щітки модель передбачає існування оптимальної густини прищиплення полімерів щітки  $\rho_g \approx 0.3$ , при якій співвідношення висоти щітки при  $T < LCST$  і  $T > LCST$  є близьким до максимального, при цьому щітка має однорідну поверхню в колапсованому стані. Зміна висоти щітки у  $\approx 2.5$  разів є близькою до типових експериментальних результатів. Шляхом аналізу низки характеристик щітки встановлені причини існування оптимальної густини,  $\rho_g \approx 0.3$ . При такій густині щітка за  $T < LCST$  вже перебуває відносно глибоко у випрямленому стані (через ефекти виключеного об'єму між її ланцюжками), а при  $T > LCST$  щітка ще перебуває в режимі гриба (ізольовані ланцюжки). Дослідження сольватаційної оболонки для  $T < LCST$  вказує на часткову сольватацію полімерів для густин поблизу  $\rho_g \approx 0.3$ , та їх повну десольватацію для вищих густин. Це пояснює зменшення ефекту зміни висоти щітки при зміні температури для високих густин, оскільки для обох випадків,  $T > LCST$  і  $T < LCST$ , полімери щітки є десольватовані. Результати відкривають можливість моделювання контрольованої температурою адсорбції/десорбції протеїнів, тканин та мікрободоростей.

Ключові слова: комп'ютерне моделювання, функціональні матеріали, рідкі кристали, магнеточутливі еластомери, полімерні щітки, полі(Н-ізопропілакриламід)

## ABSTRACT

*Yaremchuk D.L.* Modeling of functional polymer materials with magneto- and photo- active particles and their responses to the external fields. — Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for Degree of Doctor of Philosophy in Physics on the speciality 104 — Physics and Astronomy — Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2023.

This thesis is devoted to the study of the response of three types of functional polymer materials to the external stimuli. Specifically, the magneto-sensitive elastomers filled with carbonyl iron particles, photo-responsive liquid crystalline polymer brush with azobenzene chromophores, and thermo-responsive polymer brush with the properties found in poly(N-isopropylacrylamide) were considered.

Study of the properties of magneto-sensitive elastomer (MSE) consist of several parts. As the first step, different models with their magnetic energies of interaction between pair of particles were compared. It was found that simple self-consistent dipoles model predicts the angle of zero force between particles in contact to be  $\theta_0(r = 2a) \approx 64.8^\circ$ , which is more capable of describing thick columnar structures than aligned dipoles model. More detailed model, derived from the solution of the Laplace equation for two magnetizable spheres, was used in order to describe density of the magnetic energy of spheroidal MSE in pairwise approximation. It was shown, using micro-sphere formalism, that demagnetization factor is the same in such approach as in the theory of continuous media.

As a next step, the dependency of MSE's magnetostriction on the spatial distribution of magnetic particles was considered. It was shown that the inhomogeneous magnetization of particles leads to short-range effects, thus enabling the calculation of the contribution of this effect to the magnetostriction factor using only the first few coordination spheres. The spatial distributions of the magnetic particles considered were SC, FCC, BCC and HCP lattices, also effective homogeneous distribution was considered where the integration was performed in place

of summation over particles positions. It was found that magnetostriction factor depends on the volume fraction of the particles, which was not observed for dipoles, thus this dependence can be attributed to inhomogeneous magnetization of particles. The magnetostriction factor is dependent on orientation of the lattices with respect to the magnetic field, which is exemplified by the differences between HCP and FCC lattices in our study. This model of spheroidal MSE also predicts very large but finite negative values of magnetostriction factor in the case of FCC, HCP and SC lattices for distances between nearest neighbors close to the diameter of the particle. This behavior is considered to be an artifact of the model caused by the assumptions of strong coupling between matrix and particle with the applicability of affine deformations to the matrix-particle system, whereas small amount of elastic component between close particles will made such assumptions not accurate. Also we considered pairwise interaction approximation in derivation of magnetic energy density, which also is significant simplification.

The next functional polymer material considered was liquid crystalline brush (LCPB), consisting of polymers of side-chain architecture grafted with one end to the bottom of the simulation box. The study was motivated in part by the possibility of uniaxial planar (UPL) arrangement for chromophores in such a brush with photo-controlled director of nematic order and possible application as an aligning surface for the low molecular weight liquid crystals. Modeled LCPB has comb-like architecture with azobenzene chromophores in their side-chain groups. The exposure to UV light is modeled by switching all chromophores into the *cis* polar non-mesogenic state. Similarly, the Vis. light transforms all chromophores into *trans* mesogenic non-polar state. Under UV light, our LCPB was showed to have properties of non-mesogenic brushes. Contrary to that, under Vis. light brush can form ordered phases, and two approaches were considered: unaided self-assembly into UPL phase, and assembly of chromophores into UPL after aligning field was applied, mimicking the effect of polarized light in the experiments. The first approach does not lead to the formation of UPL in the whole simulation box. The second approach allowed to obtain UPL phase in the appropriate grafting density

interval, the aided assembly was shown to be stable and was observed in the wide temperature range.

The functional properties of LCPB as adsorbing surface for decorated nanoparticles (NP) was also considered. This kind of adsorption has the potential application in chromatography, separation of the component in mixtures, purification of solution and many others. Model LCPB had the same structure described above. NP were decorated with polymer chromophore ligands of the same type as in the side-chain groups of the brush. Only Vis. light irradiation was considered, where the competing effects of brush ligands aggregation, NP aggregation, and NP adsorption on the LCPB were taking place. The adsorption was found to depend on grafting density non-monotonically with the presence of some optimal grafting density. At first, the efficiency increased with the density due to mere increase in the number of chromophores in the brush, later the brush becomes dense and steric effects did not allow NP to penetrate inside the brush. These findings were supplemented with the study of mean square displacement of NP inside brush, which show them to be frozen, contrary to the NP in the bulk.

As an thermo-responsive functional material the model of polymer brush with properties of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) was considered, which is the common polymer applied for targeted drug delivery, thermo-switching filtration, functional microgels and others. Special properties of PNIPAM are related to the change of affinity to water from hydrophobic above lower critical solution temperature ( $T > LCST$ ) to the hydrophilic below  $T < LCST$  induced by the change of hydrogen bonds structures. In order to study the brush behavior for different grafting densities we used mesoscopic method of dissipative particle dynamics (DPD) with the parametrization of conservative forces according to Soto-Figueroa et al.

As the first step, the single polymer chain scaling laws were checked for radius of gyration, end-to-end distance, their distributions and monomer densities perpendicularly to substrate. For example, the exponent of radius of gyration scaling was found to be close to the known exponent of the good solvent regime below  $T < LCST$ , and slightly less than the respective exponent in bad solvent above



the LCST, which is known to be the case for the similar DPD simulations. For the polymer brush, the existence of optimal grafting density  $\rho_g \approx 0.3$  was found. Around this grafting density the shape characteristics of individual chains in the brush are changed the most under the temperature change from below to above LCST. The height of the brush at  $\rho_g \approx 0.3$  was changed approximately 2.5 times, which is close to experimentally observed values. Explanation of the existence of optimal grafting density in this region was proposed. In the case of  $\rho_g \approx 0.3$  and temperatures  $T < \text{LCST}$ , brush is found in dense regime with stretched conformation of the chains, whereas for  $T > \text{LCST}$ , brush is still in the mushroom regime with isolated chains. Moreover, the number of polymer and solvent beads in solvation shell become equal around this densities for the case of  $T < \text{LCST}$ , whereas the polymers are desolvated at higher densities, thus the further increase of densities does not lead to much difference between brushes below and above LCST. This study enables further research via mesoscopic modeling of the thermo-responsive substrates for controllable adsorption/desorption of protein, microalgae or tissues.

Keywords: computer modeling, functional materials, liquid crystals, polymer brushes, magneto sensitive elastomers, poly(N-isopropylacrylamid)

## Список публікацій здобувача

1. Magnetic energy and a shape factor of magneto-sensitive elastomer beyond the point dipole approximation / Yaremchuk D., Toshchevnikov V., Ilnytskyi J., and Saphiannikova M. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2020. — Vol. 513. — P. 167069.
2. Slyusarchuk A., Yaremchuk D., Ilnytskyi J. Adsorption of decorated nanoparticles on a liquid crystalline polymer brush: molecular dynamics study // *Mathematical Modeling and Computing*. — 2020. — Vol. 7, no. 2. — P. 207–218.
3. Yaremchuk D., Patsahan T., Ilnytskyi J. Photo-switchable liquid crystalline brush as an aligning surface for liquid crystals: modelling via mesoscopic computer simulations // *Condensed Matter Physics*. — 2022. — Vol. 25, no. 3. — P. 33601.
4. Aided- and self-assembly of liquid crystalline nanoparticles in bulk and in solution: computer simulation studies / Slyusarchuk A., Yaremchuk D., Lintuvuori J., Wilson M. R., Grenzer M., Sokołowski S., and Ilnytskyi J. // *Liquid Crystals*. — 2023. — Vol. 50, no. 1. — P. 74–97.
5. Yaremchuk D., Toshchevnikov V., Ilnytskyi J., Saphiannikova M. Effects of inhomogeneous bulk magnetization of magnetic particles on the magnetic energy of a magneto-sensitive elastomer // 46-st International Conference “Middle European Cooperation in Statistical Physics” (MECO46), Abstracts. — Riga, Latvia, 11–13 May 2021. — P. 73
6. Магнітна енергія і фактор форми еластомера з неоднорідно намагніченими частинками / D. Yaremchuk, V. Toshchevnikov, J. Ilnytskyi, M. Saphiannikova // XXI Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Тези доповідей.— Львів, Україна, 11–12 жовтня 2021. — С. 25
7. Вплив мікроструктури на макроскопічні властивості еластомеру (розподіл

- частинок і магнетострикція) / D. Yaremchuk, D. Ivaneyko, J. Ilnytskyi // XXII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Тези доповідей.— Львів, Україна, 24–25 листопада 2022. — С. 17
8. Yaremchuk D., Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. Modelling thermoresponsive polymer brush by mesoscale computer simulations // [ArXiv e-prints](#). — 2023. — arXiv : cond-mat.soft/2304.07355v1.
  9. Yaremchuk D., Ivaneyko D., Ilnytskyi J. Magnetostriction in the magneto-sensitive elastomers with inhomogeneously magnetized particles: pairwise interaction approximation // [ArXiv e-prints](#). — 2023. — arXiv : cond-mat.soft/2304.04522v2.

## ЗМІСТ

<b>Вступ</b>		<b>14</b>
<b>1</b>	<b>Огляд літератури</b>	<b>26</b>
<b>2</b>	<b>Дослідження ефекту магнетострикції в МЧЕ</b>	<b>40</b>
2.1	Порівняння різних наближень для парних взаємодій між магнітними частинками . . . . .	40
2.2	Виведення виразів для магнітної енергії та фактора форми МЧЕ .	46
2.3	Вплив просторового розподілу частинок на величину і знак магнетострикції . . . . .	53
2.4	Висновки до другого розділу . . . . .	74
<b>3</b>	<b>Фоточутлива рідкокристалічна щітка як керуюча поверхня та адсорбер наночастинок</b>	<b>77</b>
3.1	Реакція щітки на оптичні стимули та формування впорядкованої рідкокристалічної фази . . . . .	78
3.1.1	Мезоскопічна модель . . . . .	78
3.1.2	Властивості рідкокристалічної щітки під впливом УФ опромінення . . . . .	85
3.1.3	Спонтанна та індукована самозбірка у впорядковану фазу за умови Вид. опромінення . . . . .	89
3.2	Адсорбція наночастинок на рідкокристалічній щітці . . . . .	96
3.2.1	Опис моделі . . . . .	96
3.2.2	Дослідження умов оптимальної адсорбції наночастинок . . .	100

3.3	Висновки до третього розділу . . . . .	106
4	Моделювання термочутливої щітки на основі ПНІПАМ полімерів	108
4.1	Мезоскопічна модель ПНІПАМ . . . . .	108
4.2	Ізольований термочутливий ланцюжок: скейлінг нижче і вище за LCST . . . . .	111
4.3	Встановлення оптимальної густини щітки ПНІПАМ полімерів як термочутливої функціональної поверхні . . . . .	119
4.4	Висновки до четвертого розділу . . . . .	125
	<b>Висновки</b>	<b>127</b>
	<b>Список використаних джерел</b>	<b>129</b>
A	Вклади в фактор форми від короткосяжних взаємодій	157
B	Фактор магнетострикції залежний від початкової форми зразка	159
B	Усереднення тригонометричних функцій на різних ґратках	161
Г	Список публікацій здобувача	164
Д	Апробація результатів дисертації	166

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

МЧЕ	—	магнеточутливі еластомери,
ОПФ	—	одновісна планарна фаза
LCST	—	lower critical solution temperature, нижня критична температура розчинності
SC	—	simple cubic, проста кубічна
BCC	—	body-centered cubic, об'ємцентрована кубічна
HCP	—	hexagonal close-packed, гексагональна щільноупакована
FCC	—	face-centered cubic, гранецентрована кубічна
UNF	—	uniform distribution, однорідний розподіл
НЧ	—	наночастинки
УФ	—	ультрафіолетове випромінювання
Вид.	—	випромінювання видимої ділянки спектра
ПНІПАМ	—	полі(Н-ізопропілакриламід)

## ВСТУП

Людство віддавна стикалося з матеріалами, які в специфічний спосіб реагують на зовнішні чинники і навчилось використовувати їх для своїх потреб [1]. Дійсно, такі базові процеси як, наприклад: вимочування шкіри у розчині, фарбування барвниками чи вибілювання полотна на сонці, поглинання води натуральною губкою, приготування жил тварин для використання як тятиви лука чи струн перших музичних інструментів відносяться до прикладів такого використання матеріалів. Пізніше відкриті [2] і використовувались для навігації [3] магнітні матеріали. Перехід від натуральних вихідних компонент до штучно створених, в т.ч. засобами хімічного синтезу [4], інтенсифікувався від середини 19 століття і досяг своєї вершинної точки в останні десятиліття. У процесі цього стрімкого розвитку зародився термін *“функціональні матеріали”* [5]. Весь спектр таких матеріалів охоплює різні класи: від напівпровідників до полімерів і молекулярних кристалів до наночастинок. Саме особливості їх реакції на зовнішні стимули у формі електричних, магнітних, оптичних, хімічних та механічних полів спричиняють їх важливість для технологічних, медико-біологічних, мікроелектронних, побутових та ін. застосувань.

Попит на ефективніші матеріали, що не просто володіють певним набором властивостей, але можуть комбінувати чи змінювати їх у залежності від зовнішніх умов створює спектр можливих напрямків досліджень. Наприклад пошук нових матеріалів із запланованими характеристиками, власне функціональних матеріалів, одночано спричинений і сприяє тенденції до мінітюризації актуаторів, сенсорів та інших пристроїв, що спостерігається останні десятиліття. Оскільки функціональні матеріали створюються із запланованими властивостями, потреба розуміння механізмів виникнення цих властивостей, як наслідок структурних,

мікро- і мезоскопічних особливостей є для них особливо актуальною.

Одним із представників таких функціональних матеріалів є МЧЕ, це – магнітоактивний каучукоподібний композитний матеріал, що містить магнітні частинки, фізичні або механічні властивості якого можуть бути змінені під впливом застосування магнітного поля, див. [6]. Зазвичай такий матеріал можна отримати домішуванням магнітних частинок мікронного розміру в немагнітні еластичні матриці. У присутності магнітного поля МЧЕ виявляють ефект магнетострикції, коли реакція частинок на зовнішнє магнітне поле передається еластичній матриці і спричиняє деформацію макроскопічного зразка, а при вимкненні поля еластична матриця відновлює його початкову форму. Такі властивості МЧЕ надають їм значний потенціал для проектування розумних пристроїв у різних областях техніки. Класичні застосування: ефективний контроль вібрації та механічної ізоляції компонент, амортизація [7–9]. Інші приклади застосувань: зондування механічних і магнітних сигналів [10], штучні м'язи [11] та ін. [6].

Інший клас композитних функціональних матеріалів це рідкокристалічні полімери [12]. Подібно до МЧЕ, вони включають як мінімум дві компоненти: рідкокристалічні групи, чутливі до зовнішніх електромагнітних опромінь, та полімерні ланцюжки, які визначають механічні властивості матеріалу. Полімерні ланцюжки можуть мати різну молекулярну архітектуру (лінійні, гребеноподібні, зіркові, дендритні) і бути або ізольованими один від одного або бути зв'язаними у гелі чи мембрани чи пришпиленими до поверхні формуючи полімерні щітку [13]. Відповідно до молекулярної архітектури полімерної підсистеми, такі матеріали мають різну форму, механічні властивості та особливості функціонального застосування. Так, рідкокристалічні еластомери, що містять азобензенові хромофори, змінюють свою форму внаслідок абсорбції азобензенами опромінення визначеної довжини хвилі, в результаті чого вони фотоізомеризуються і змінюють свою переважну орієнтацію в просторі, призводячи до оборотніх фотоіндукованих деформацій матеріалу [14, 15] і, відповідно, до його застосування для фотокерованих штучних м'язів і актуаторів. Азобензено-вмісні полімерні щітки можуть бути застосовані до фотоконтрольованої дифузії наноб'єктів [16], фотоконтрольованої



адсорбції макромолекулярних агрегатів таких як ліпопротеїни низької щільності [17], для створення надміцних адгезивних зв'язків між поверхнями [18] та ін.

Ще інший клас функціональних матеріалів – це полімерні щітки та (мікро)гелі на основі ПНІПАМ полімерів. Функціональність таких матеріалів ґрунтується на зміні гідрофільного характеру ПНІПАМ, який спостерігається при низьких температурах  $T < LCST$ , на гідрофобний, який характерний для випадку  $T > LCST$ , де  $LCST$  - нижня критична температура розчинності [19]. Втрата розчинності цих полімерів відбувається через ослаблення водневих зв'язків із молекулами води з підвищенням температури. Цей механізм знайшов підтвердження в експериментах [20–22] і у комп'ютерних симуляціях [23–25]. Оскільки  $LCST$  для цього полімеру близька до  $32^\circ\text{C}$ , то системи на його основі знайшли широке біо-медичне застосування [26], зокрема в системах розумної доставки ліків [27], а також технологічні застосування, наприклад, для термочувливої адсорбції та десорбції макромолекул [28] та інші [29].

Усі перелічені вище класи функціональних матеріалів мають такі спільні риси як: широке поширення в багатьох технологічно- та життєво-важливих застосуваннях; наявність обширної бази експериментальних досліджень; складність теоретичного опису; наявність низки результатів комп'ютерного моделювання з різним ступенем деталізації. Розвиток цієї області безсумнівно полягає як в оптимізації фізико-хімічних деталей та функціональності існуючих матеріалів, так і в передбаченні нових молекулярних систем і архітектур, в т.ч. для нових актуальних застосувань. Такі задачі потребують не тільки ширшого залучення методів комп'ютерного моделювання, але і зміщення акцентів із опису структури самих матеріалів у бік опису саме їх функціональності, тобто відгуку на зовнішні чинники.

### **Актуальність теми.**

Функціональні матеріали – це відносно нова область фізичної хімії, яка бурхливо розвивається і призводить до появи цілого спектру нових рішень в технології та медицині. Можливості зміни форми, перебудови внутрішньої структури та інших властивостей таких матеріалів за допомогою температури, магнітного

поля, опромінення знайшли *застосування* в якості штучних м'язів і актуаторів [11, 14, 15], датчиків для зондування механічних і магнітних сигналів [10], амортизаторів [7–9], для контрольованої дифузії [16] та адсорбції/десорбції макромолекулярних агрегатів [17, 28], створення суперв'язучих поверхонь [18], в системах розумної доставки ліків [26, 27] та ін. Подальший розвиток полягає у *оптимізації* існуючих матеріалів та *передбаченні* нових механізмів їх функціонування чи способів застосування.

Ця проблема наштовхується на суттєві перепони через те, що типовий функціональний матеріал складається з декількох компонент, які взаємодіють на різних просторових та часових масштабах, і в сенсі опису, є *складною* системою [30]. Тому *експериментальні* дослідження і розробка нових матеріалів цього типу є затратною через необхідність перебору великої кількості варіантів типу і складу їх компонент. *Теоретичний* же опис утруднений через притаманну цим матеріалам багатоконпонентність та складність взаємодій між ними. Наприклад, існують теоретичні роботи стосовно рідкокристалічних еластомерів [31–33], МЧЕ [34, 35], полімерних щіток [36], але немає досліджень стосовно рідкокристалічних полімерних щіток з бічним приєднанням мезогенних груп. Подібна ситуація з теоретичними роботами стосовно фазового переходу при LCST для ПНІПАМ [37, 38]. Труднощі *комп'ютерного моделювання* добре ілюструються на прикладі ПНІПАМ. Так, наявна низка досліджень цього полімеру на атомістичному [23–25, 39–41] та напіватомістичному [42, 43, 43–45] рівнях деталізації. Проте, більшість застосувань ПНІПАМ полімерів відбуваються на великих просторових і часових масштабах (міцелярні системи, гелі, полімерні щітки), які недосяжні у випадку атомістичних та напів-атомістичних симуляцій.

Як наслідок, можна стверджувати, що розробка моделей, які спроможні описати структуру, властивості та відгук перелічених вище функціональних матеріалів на зовнішні чинники є надзвичайно *актуальною* задачею. Без сумніву, таке моделювання міститиме певні компроміси, при якому низка деталей системи буде проігнорована. Тому на перший план виходитиме те, наскільки влучно модель схоплює основні риси досліджуваного матеріалу і супутніх явищ і відки-

дає другорядні, малосуттєві особливості, тобто проблема параметризації моделі. Основним тестом в цьому випадку виступатиме те, наскільки результати теоретичного та комп'ютерного моделювання описують відомі експериментальні ефекти.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами темами.** Дисертаційна робота виконувалась в Інституті фізики конденсованих систем НАН України. Представлені в дисертації результати отримані згідно з планами робіт в рамках бюджетної теми НАН України: “Вплив молекулярної структури і процесів локального впорядкування на фізичні властивості багаточастинкових систем”, 2014-2018, № 0114U001048; “Процеси впорядкування і властивості багаточастинкових статистичних систем: Теорія і комп'ютерне моделювання”, 2019–2023, № 0119U100663; “Ефективні мультиферментні комплекси для гідролізу целюлози у виробництві біопалива: експерименти, теорія та комп'ютерне моделювання”, 2020-2021, № 0120U104864, № 0121U114069; “Макромолекулярні утворення як складні системи: комп'ютерне моделювання та аналітичні підходи”, 2022-2023, № 0122U002167.

### **Мета і задачі дослідження.**

*Об'єктами дослідження* є магнеточутливі еластомери, фоточутливі рідкокристалічні щітки та термо-чутливі полімери на основі молекули ПНПАМ.

*Предметом дослідження* є явище магнетострикції магнеточутливих еластомерів, фотокерована самоорганізація рідкокристалічної щітки у впорядковану фазу та адсорбція нею декорованих наночастинок, а також зміни властивостей полімерної щітки при переході через нижню критичну температуру розчинності.

*Мета роботи* дослідити вплив недипольних взаємодій між магнітними частинками та їх просторового розподілу в еластичній матриці на характер явища магнетострикції; встановити умови формування фотокерованої одновісної планарної фази в рідкокристалічній щітці; встановити залежність ефективності адсорбції наночастинок рідкокристалічною щіткою від параметрів щітки; вивчити конформаційні переходи в ізольованих молекулах ПНПАМ та у полімерній щітці на їх основі.

*Завданням роботи* є:

- отримати вирази для магнітної енергії взаємодіючих магнітних частинок поза межами дипольного наближення за умови їх неоднорідного намагнічення;
- встановити знак та амплітуду явища магнетострикції залежно від просторового розподілу магнітних частинок у магнеточутливих еластомерах;
- побудувати мезоскопічну модель рідкокристалічної щітки, встановити її відгук на опромінення ультрафіолетовим та видимим світлом;
- дослідити умови формування рідкокристалічною щіткою одновісної планарної фази;
- дослідити ефективність адсорбції рідкокристалічною щіткою наночастинок залежно від параметрів щітки;
- встановити коректність скейлінгової поведінки мезоскопічної моделі ПНІ-ПАМ полімеру вище і нижче за нижню критичну температуру розчинності;
- методом мезоскопічного моделювання встановити параметри термочутливої полімерної щітки, для яких спостерігається максимальна зміна її висоти при переході через нижню критичну температуру розчинності, дослідити механізми цього ефекту.

**Методи дослідження.** У роботі використовуються аналітичні методи для мінімізації енергії магнеточутливого еластомера; метод молекулярної динаміки з мезоскопічними потенціалами взаємодії; метод дисипативної динаміки.

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

Отриманий вираз для густини енергії МЧЕ, що враховує неоднорідне намагнічення частинок для різних їхніх просторових розподілів. Розрахований вклад від дипольних взаємодій у фактор магнетострикції для низки об'ємних часток частинок у зразку. Досліджена залежність магнетострикції від об'ємної частки магнітних частинок і початкової форми зразка або сили прикладеного поля у випадку різних просторових розподілів цих частинок.

Досліджена мезоскопічна модель рідкокристалічної щітки із бічними відгалуженнями, яка містить азобензенові хромофори. Обчислена ефективна висота

щітки та низка параметрів впорядкування, що дозволило дослідити характер відгуку модельної щітки на ультрафіолетове та видиме опромінення залежно від її густини. Визначені області густин та температур, при яких така щітка формує стабільну одновісну планарну фазу спрямовану на фотокерування приповерхневої орієнтації низькомолекулярних рідких кристалів.

Досліджена композитна система, що складається із рідкокристалічної щітки та наночастинок, декорованих лігандами з рідкокристалічними групами. Встановлений інтервал густин щітки, для якого спостерігається максимальна ефективність адсорбції нею наночастинок та досліджена самодифузія наночастинок.

Досліджена скейлінгова поведінка мезоскопічної моделі термочутливого полімеру, що відображає властивості ПНППАМ вище і нижче за нижню критичну температуру розчинності. Побудована мезоскопічна модель полімерної щітки на основі цього полімеру та досліджені її властивості як термочутливої функціональної поверхні, зокрема встановлена область її густин, що характеризується максимальною зміною її висоти при переході через нижню критичну температуру розчинності, що важливо для прикладних застосувань явища термкеруваної адсорбції.

### **Практичне значення отриманих результатів.**

Отримані в дисертації результати мають значне практичне значення. По-перше, розглянуті практично-важливі типи функціональних матеріалів, які широко застосовуються в індустрії та медицині, зокрема: магнеточутливі еластomers застосовуються для погашення вібрацій (амортизації) [7–9], в датчиках [10], як штучні м'язи [11] та ін. [6]; азобензено-вмісні рідкокристалічні полімери застосовуються як фотокеровані штучні м'язи і актуатори [14, 15], для фотоконтрольованої дифузії нанооб'єктів [16], адсорбції ліпопротеїнів [17], надміцної адгезії [18]; системи на основі ПНППАМ полімеру мають біо-медичні застосування [26] в системах розумної доставки ліків [27], а також для термкеруваної адсорбції макромолекул [28] та низку інших [29]. По-друге, в цій дисертаційній роботі отримано низку результатів, які важливі для експериментальних досліджень та практичних застосувань, серед яких: залежність знаку та амплітуди явища магнетострикції залежно

від просторового розподілу магнітних частинок в магнеточутливих еластомерах; умови формування рідкокристалічною щіткою одновісної планарної фази; ефективність адсорбції рідкокристалічною щіткою наночастинок; встановлення області параметрів ПНПАМ щітки, де досягається максимальне термоперемикання її висоти.

**Особистий внесок здобувача.** Постановка завдань здійснювалась науковим керівником дисертаційної роботи, проф. Ярославом Миколайовичем Ільницьким. Особистий внесок автора дисертації у спільних публікаціях:

- Розрахунок фактора магнетострикції для МЧЕ у випадку ґраткових просторових конфігурацій частинок. Обчислення вкладу від дипольних взаємодій у вираз для фактору магнетострикції для сфероїдального зразка. Розрахунок виразів для магнітних взаємодій та кута нульової сили для різних моделей магнітної енергії магнітних частинок. Аналітичний розрахунок розмагнічувального фактору для сфероїдального зразка. Візуалізація отриманих результатів [46, 47].
- Обчислення середньої висоти рідкокристалічної щітки. Встановлення умов оптимальної адсорбції НЧ на рідкокристалічній щітці. Аналіз та обговорення результатів. [48, 49]
- Проведення комп'ютерного експерименту та аналіз результатів симуляцій щітки ПНПАМ нижче і вище нижньої критичної температури розчинності. Розрахунок середньої висоти щітки, конформаційних особливостей індивідуальних ланцюжків та ступеня їх сольватації. Візуалізація частини отриманих результатів [50].

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на наступних наукових конференціях: 46-th International Conference “Middle European Cooperation in Statistical Physics” (MECO46) (Рига, 2021 р.); Конференція Ukrainian Research Association (Львів, 2021 р.); XXI Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених (Львів, 2021 р.); XXII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених (Львів,

2022 р.), а також на семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України і семінарах відділу Комп'ютерного моделювання багаточастинкових систем та Лабораторії статистичної фізики складних систем ІФКС НАН України.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 9 наукових праць, з них: 4 статті у фахових наукових виданнях, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science [46, 48, 49, 51] та у 3 тезах конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, розділу з оглядом літератури та трьох оригінальних розділів, у яких викладені результати досліджень здобувача, загальних висновків, списку використаних джерел, 5 додатків, 43 рисунків та 2 таблиць. Робота викладена на 129 сторінках (повний обсяг разом з літературою та додатками – 167 сторінок), бібліографічний список містить 265 найменувань публікацій у наукових виданнях.

У **Вступі** обґрунтовано актуальність досліджуваних задач дисертаційної роботи та сформульовано мету і завдання роботи, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведений особистий внесок здобувача та стисло характеристику дисертаційної роботи.

У **першому розділі** здійснено огляд експериментальних, теоретичних досліджень і комп'ютерних симуляцій функціональних матеріалів, які розглядаються в цій дисертаційній роботі. Так, розглянуті особливості структури та відгуку на зовнішні чинники таких матеріалів як: магніточутливі еластомери, фото- та термочутливі полімерні щітки, вказані їх різновиди та застосування. Вказано на факт значної диспропорції між великою кількістю експериментальних робіт за цією темою та відносно незначним числом теоретичних досліджень та комп'ютерних симуляцій. Якщо моделювання структури функціональних матеріалів ще представлено низкою досліджень, то моделювання самого процесу відгуку таких систем, що власне і переводить їх у клас функціональних, практично повністю відсутнє. Така ситуація пояснена як багатоконпонентністю і складністю будови цих матеріалів, так і проявами їх функціональності на багатьох масштабах, що ускладнює їх як теоретичний, так і комп'ютерно-модельний опис. У зв'язку із таким станом справ моделювання процесу відгуку функціональних матеріалів на зовні-

шні чинники набуває особливої актуальності.

У **другому розділі** розглянуті декілька моделей взаємодії між парою магнітних частинок, зокрема, отриманий загальний вираз для магнітної енергії взаємодіючих точкових диполів, який порівняний з результатом для нерівномірно намагнічуваних сфер, що одержується з розв'язку рівняння Лапласа [52–54]. Показано, що модель самоузгодженого диполя дозволяє ефективно врахувати взаємне намагнічення частинок і отримати значення кута нульової сили  $\theta_0 \approx 64.8^\circ$ , що уможливорює виникнення спостережуваних в експериментах колоноподібних формацій частинок. В граничному випадку отриманий розмагнічувальний фактор, що співпадає з його виразом в наближенні суцільного середовища. Продемонстровано, що ефекти неоднорідного намагнічення частинок є короткосяжними, що дозволило розраховувати фактор магнетострикції для випадку регулярного просторового розподілу магнітних частинок в вузлах SC, FCC, HCP та BCC ґраток. Отримані результати можуть бути застосовані для передбачення напрямку оптимізації процесу синтезу та виготовлення магнеточутливих еластомерів. Розділ завершується висновками. Результати цього розділу опубліковано у роботах [46, 47].

У **третьому розділі** побудована мезоскопічна модель рідкокристалічної щітки, яка складається із полімерів гребеноподібної архітектури, пришпилених до поверхні, бічні групи яких містять азобензенові хромофори [55], та виконана її комп'ютерна симуляція методом молекулярної динаміки. В результаті досліджена структура та орієнтаційне впорядкування щітки при її опроміненні ультрафіолетовим та видимим світлом. У першому випадку азобензени перебувають у немезогенному *cis* стані і щітка виявляє поведінку нерідкокристалічної щітки із випадковою орієнтацією хромофорів. В другому випадку азобензени перебувають у мезогенному *trans* стані та здатні формувати локально впорядковані області. При спонтанній самоорганізації формується полідоменна фаза із випадковим глобальним параметром порядку. У зв'язку із цим у роботі запропонована дво-стадійна процедура формування стабільної одновісної планарної фази: на першій стадії відбувається попередня пре-орієнтація хромофорів зовнішнім полем (напр.



фото-орієнтацією завдяки ефекту Вайгерта [56–58]); на другій стадії відбувається релаксація отриманої фази за виключеного орієнтуючого поля. В роботі знайдені області густин щітки та температур, при яких така фаза є стабільною. В другій частині розділу розглянута композитна система, що містить як рідкокристалічну щітку, так і наночастинки, декоровані рідкокристалічними групами [59]. Проведена комп'ютерна симуляція та аналіз профілів густини частинок перпендикулярно до субстрату щітки, що дало можливість знайти оптимальну густину щітки з точки зору адсорбції нею наночастинок. Вона пояснена наявністю компромісу між максимальною доступністю хромофорів щітки для зв'язування наночастинок та ефектами виключеного об'єму для проникнення наночастинок всередину щітки. Отримані результати можуть бути застосовані для передбачення оптимальних умов формування та стабільності рідкокристалічної щітки як орієнтуючої поверхні для рідкого кристалу з фотокерованим напрямком орієнтації [60–62]. Розділ завершується висновками. Результати цього розділу опубліковані у роботах [48, 49, 51].

**Четвертий розділ** присвячений дослідженню функціональної щітки на основі ПНПАМ полімерів [19]. Ефект втрати гідрофільності цього полімеру із зростом температури вище за LCST, пов'язаний із ослабленням водневих зв'язків між алкриламідними групами ПНПАМ і молекулами води [20–25], моделюється температурною залежністю параметра Флорі-Гаггінса в методі дисипативної динаміки. Для окремого пришпиленого ланцюжка проаналізовані скейлінгові властивості нижче і вище за LCST. Показано, що радіус гірації, відстань між кінцевими мономерами, як і розподіли цих величин і профіль густини мономерів, з достатньою точністю задовольняють відомим законам скейлінгу [63–65]. Для випадку полімерної щітки, в результаті виконання комп'ютерного моделювання, встановлене існування оптимальної густини пришпилення  $\rho_g \approx 0.3$ , при якій відношення висот щітки при  $T < LCST$  і  $T > LCST$  є найбільшим і близьким до типових експериментальних результатів [28]. Встановлено, що саме при такій густині щітка при  $T < LCST$  перебуває у випрямленому стані, а при  $T > LCST$  – в режимі ізольованих ланцюжків, що описується моделлю намистин Александра і де Жена. Досліджені ефекти сольватації в кожному з цих випадків. Отримані результати відкривають

можливість передбачення оптимальних умов для термоконтрольованої адсорбції протеїнів та мікробудоростей [28]. Розділ завершується висновками. Результати цього розділу опубліковано у роботі [50].

Дисертаційна робота завершується **Основними положеннями** дисертації, **Списком використаних джерел** та **Додатками**.

## РОЗДІЛ 1

# ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Функціональні матеріали – це широкий клас об'єктів із запрограмованими властивостями, спрямовані на їх застосування для конкретних технологічних та медико-біологічних потреб [66, 67]. Вони охоплюють широкий спектр [67]: від п'єзоелектричних та магнетострикційних матеріалів [68], рідких кристалів [69], органігелів [70], блок-кополімерних нанокомпозитів [71, 72] до надпровідників [73], пористих металів [74] та їх оксидів [75]. Нетривіальні властивості таких матеріалів часто залежать від їхніх мікроструктурних чи морфологічних особливостей [67, 76]. Наприклад, властивості та застосування рідкокристалічних систем визначаються просторовим та орієнтаційним впорядкуванням мезогенів, а каталітичні властивості частинок золота залежать від їх розміру.

Особливим класом функціональних матеріалів є розумні або стимуло-чутливі матеріали, що можуть змінювати свої властивості під дією зовнішніх чинників [77–80]. Властивістю значно змінювати свої характеристики часто володіють матеріали, що є предметом дослідження у м'якій речовині. Типовим прикладом є гелі та мікрогелі, що частково стимулювали виникнення концепції розумних матеріалів [81–83]. Різні потреби і вимоги до функціональних властивостей, що можуть бути контрольовані ззовні, або змінюватися при зміні умов середовища, спричинили значний попит на розробку і впровадження нових розумних матеріалів.

Одним з природніх напрямків розвитку, що доповнює полімерні гелі та розумні тонкі плівки є полімерні щітки [84, 85]. Їхньою характерною особливістю є те, що полімери у них є пришпилені до поверхні. Це створює додатковий спосіб

контролю їхніх властивостей, наприклад, змінюючи густину пришпилення [85]. Полімерні щітки можуть реагувати на різноманітні стимули, наприклад: якість розчинника [86], рН середовища [87], світлове випромінювання [88], властивості електроліту [89] або температуру [90]. Серед прикладів функціональних поверхонь у вигляді щіток є рідкокристалічні полімерні щітки, вперше синтезовані у кінці 90-их років [91], властивості яких можуть стати фотокерованими за наявності в них хромофорних функціональних груп. Іншим типовим прикладом є термочувливості щітки утворені з ПНІПАМ полімеру, що має LCST в діапазоні 30 – 35 °C [26]. Особливості цих двох типів полімерних щіток буде розглянуто у цьому розділі детальніше.

Іншим природнім розвитком концепції розумних гелевих матеріалів є функціональні матеріали на основі еластомерів. Магнеточутливі гелі [92] та еластомери [93, 94], еластичні властивості яких можна контролювати зовнішнім магнітним полем, є аналогом магнетореологічних рідин [81, 95], в яких дифузія частинок обмежена мережею наявних міжмолекулярних зв'язків. З одного боку, це дозволяє вирішити проблему осідання частинок, яка властива магнетореологічним рідинам з мікророзмірними магнітними частинками. З іншого боку, режим роботи цих матеріалів визначається іншими властивостями, для еластомерів та гелів це – їх еластичність, а для рідин – в'язкість. Далі в цьому розділі ми розглянемо особливості магнетокерованих функціональних матеріалів у формі еластомерів трохи детальніше.

Магнеточутливі еластомери (МЧЕ) є композитними функціональними матеріалами, що здатні реагувати зміною своїх механічних та реологічних властивостей на зовнішні магнітні поля [94, 96–98]. МЧЕ складаються з магнітних частинок, таких як кульки карбонільного заліза мікронного розміру, розміщених всередині еластичної матриці, наприклад в силіконовій гумі [99]. При прикладенні магнітного поля магнітний момент частинок змінюється і, відповідно, змінюється взаємодія між ними. Наслідком цього є механічне напруження, що деформує полімерну матрицю [100–102] та супроводжується значною зміною статичного [94, 103, 104] і динамічного [105–108] еластичних модулів. Окрім цього, зміна вза-

ємодії між частинками при прикладені зовнішнього поля може призводити до зміни розмірів МЧЕ, тобто до ефекту магнетострикції [8, 109]. Особливістю МЧЕ є значний магнетострикційний ефект, амплітуда якого суттєво вища ніж у чистих металах і співмірна із амплітудою у рідкісно-земельних сплавах [101, 110]. Важливою особливістю цього явища у МЧЕ є характерні часи перемикавання між різними значеннями еластичних модулів або зміною розміру зразка, які знаходяться в мілісекундному діапазоні [111]. Ці, та інші унікальні властивості магнеточутливих еластомерів, дозволяють застосовувати їх у якості дамперів, сенсорів, актуаторів у індустрії, медицині чи робототехніці [7, 99, 112].

Дослідження МЧЕ включають експерименти [105, 113–115], теоретичні роботи [53, 94, 103, 106, 116–118], комп'ютерні симуляції [102, 119] та їх комбінації. Проте, не всі аспекти їх поведінки є повністю з'ясованими. Зокрема, визначення впливу мікроструктури МЧЕ на його макроскопічні властивості є складною задачею, що вимагає врахування особливостей як еластичної, так і магнітної підсистем. Стандартний опис властивостей еластичної компоненти, з огляду на її мікроструктурні особливості, можна знайти у [120–122] та посиланнях там. Останнім часом до цієї, і пов'язаних із нею проблем м'якої речовини, починають застосовуватися нові підходи, зокрема, теорію графів [123] та машинне навчання [124]. Дослідження ж впливу мікроструктури магнітної компоненти на механічні чи релогічні властивості зразка виконані у низці досліджень [104, 118, 125, 126] теж. Проте, вичерпний опис макроскопічних властивостей МЧЕ у великій мірі передбачає врахування взаємозв'язку між магнітною та еластичними компонентами у системі.

З метою опису магнітних взаємодій між частинками всередині еластомеру найчастіше використовують модель точкового диполя [94, 103, 104, 118, 125, 126]. Наприклад, у [94], дипольні взаємодії були застосовані до однорідно намагнічених кульок вилаштуваних у вигляді ланцюжків. Увімкнення магнітного поля змінює властивості плинності такого матеріалу, оскільки для зміщення у перпендикулярному до ланцюжків напрямку потрібно подолати додаткові магнітні сили між частинками. Ця проста модель, після параметризації, дозволяє непогано описати

критичне напруження зсуву. У іншій роботі [118], модель точкових диполів використовується для оцінки магнетострикції та ефективного модуля Юнга у випадку різних ґраткових і анізотропних (планарний і ланцюжковий) розподілів частинок. Запропонований там метод мікросфери дозволяє отримати розмагнічувальний фактор з теорії суцільного середовища. Також модель якісно узгоджується із експериментальними результатами, зокрема, передбачає від'ємний знак магнетострикції для ланцюжкових конформацій.

З іншого боку, більшість авторів звертають увагу на низку недоліків моделі точкових диполів. У [94] зауважено, що побудований підхід нехтує мультипольними взаємодіями, а у [118] оцінено межі застосовності їхньої моделі, що приблизно відповідає межам застосовності методу сфери Лоренца. Для випадку рівномірно розподілених магнітних кульок об'ємна частка частинок, для якої модель точкових диполів перестає бути достатньо точною, грубо оцінена у [126]. Однією з причин обмеженої придатності моделі точкових диполів є нехтування неоднорідним намагніченням частинок. Коли відстань між частинками стає співмірною з їхніми діаметрами, тоді інтенсивність поля всередині об'єму частинки стає залежною від просторових координат, тому вони намагнічуються неоднорідно. У статичному випадку  $\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 0$  і за відсутності струму  $\mathbf{J} = 0$ , ця задача зводиться до розв'язку рівняння Лапласа для магнітного потенціалу [127]. У випадку двох лінійно намагнічуваних сфер, аналітичний розв'язок можна знайти у [54]. Окрім цього, інші автори [53] пов'язують ефекти неоднорідного намагнічення із агрегацією частинок у витягнуті колоноподібні структури із поперечним перерізом більшим за діаметр частинки, що спостерігаються експериментально [114, 128, 129]. Модель точкових диполів неспроможна описати такі агрегати, оскільки передбачає лише відштовхування між частинками у напрямках, що відхиляються від напрямку магнітного поля. Кількісно, якщо кут між зовнішнім полем і радіус-вектором між центрами диполів перевищує  $\arccos(1/\sqrt{3}) \approx 54.7^\circ$ , тоді диполі відштовхуватимуться, в іншому випадку – притягатимуться. У [53] висловлене припущення стосовно можливого мікроскопічного механізму явища магнетоіндукованої пластичності у м'яких МЧЕ за умови включення до розгляду ефектів неоднорідного намагніче-

ння частинок. Підсумовуючи можна сказати, що врахування вкладів в магнітну взаємодію поза межами дипольного наближення може виявляти себе у макроскопічних властивостях матеріалів, але такі ефекти на даний час є порівняно мало вивченими.

Варто зауважити, що для опису еластичної матриці МЧЕ також існує набір підходів із різним ступенем деталізації. Зокрема, еластичну матрицю часто описують використовуючи закон Гука [94, 118, 125]. Такий підхід може бути застосовним у випадку малих деформацій зразка. Для гум при значних деформаціях можна використовувати складніші нелінійні моделі, наприклад модель нео-Гука [130], або Муні-Рівліна [53], що потребують підбору параметрів базуючись на експериментальних даних. Існує також гіпереластична модель Огдена [103], яка є загальнішою за перелічені вище і переходить у них при певному виборі параметрів. Окрім цього існують ефекти, пов'язані зі зміною еластичних властивостей за присутності частинок наповнювача, наприклад твердотільних, в т.ч. металевих, домішок. Зокрема, динамічний модуль пружності може зменшуватися при зростанні амплітуди осцилюючої сили [131–133]. Оскільки в цій дисертаційній роботі ми обмежуємось розглядом лише статичного модуля еластичності при малих деформаціях, тому гіпереластичні моделі не застосовуються і опис динамічних ефектів не проводиться.

Іншим прикладом функціонального розумного матеріалу, що може реагувати на зміни зовнішніх чинників, таких як тип випромінювання, є рідкокристалічні щітки. Полімерна щітка, часто у формі плоскої поверхні утвореної із пришпиленних полімерних ланцюжків [134, 135], є одним із широко застосовних прикладів функціональної поверхні [84, 86, 136–138]. Різні фактори, такі як густина пришпилення, хімічна структура і молекулярна архітектура полімерних ланцюжків, наявність і тип функціональних груп, властивості розчинника, впливають на функціональність таких щіток. Рідкокристалічні групи (мезогени) є прикладом типових функціональних груп, характерною особливістю яких є можливість утворювати просторово- та орієнтаційно-впорядковані рідкокристалічні фази [139]. Полімерні ланцюжки слугують м'якою матрицею для мезогенів, відповідно стабілізуючи або

дестабілізуючи такі фази, як, наприклад у випадку рідкокристалічних еластомерів [140]. З іншого боку, використання мезогенів-хромофор, які здатні абсорбувати опромінення та фотоізомеризуватись, напр. азобензенів, перетворює рідкокристалічну полімерну щітку у фотоконтрольовану функціональну поверхню.

Протокол синтезування [91] і теоретичні дослідження [85, 141] разом з комп'ютерними симуляціями [142] рідкокристалічних полімерних щіток з'явилися декілька десятиліть тому. Їхньою основною властивістю є здатність формувати рідкокристалічні фази, що характеризуються гомеотропним або одновісним планарним впорядкуванням (як у випадку ОПФ) мезогенів відносно субстрату. ОПФ має виняткове значення у застосуваннях до рідкокристалічних дисплеїв, де такі щітки можуть слугувати як керуючі поверхні з метою впорядкування об'ємної фази низькомолекулярних рідких кристалів в об'ємі рідкокристалічної комірки [60, 143]. Інші застосування пов'язані із переходом спонтанного нахилення остова полімерної щітки на визначений кут [61], рідкокристалічним впорядкуванням через висихання [144], або фотоконтрольованими властивостями, що дозволяють, зокрема, змінювати прозорість матеріалів [145].

Як уже згадувалось, для можливості ефективного керування впорядкуванням мезогенів, у ролі останніх можна використовувати азобензенові хромофори. При виборі відповідних груп заміщення в ароматичних кільцях таких хромофор та при їх опроміненні світлом визначеної довжини хвилі виникає ефект циклічної фотоізомеризації між *trans*- та *cis*-ізомерами азобензену, що призводить до стаціонарного стану з визначеною часткою їх взаємних концентрацій. Оскільки імовірність фотоізомеризації *trans*-ізомерів залежить від кута між просторовою орієнтацією подвійного зв'язку між його атомами азоту та віссю поляризації світла, *trans*-ізомери при цьому орієнтуються переважно перпендикулярно до осі поляризації світла (ефект випаленого кута, "hole burning effect" або ефект Вайґерта [58]). Це надає можливість контролю над напрямком нематичного впорядкування у рідкокристалічних полімерних щітках із азобензеновими групами [13, 146–149]. Практичні застосування передбачають фотоконтрольоване створення нановізерунків [150–152], суперадгезивних поверхонь [18], формування рельєфу на поверхні [153]



або хвиль у таких щітках [154, 155], розвиток розумних біоінтерфейсів [156], та багато інших.

Ми зосередимося на властивостях рідкокристалічних полімерних щіток, що дозволяють їх застосування як керуючих поверхонь для об'ємної рідкокристалічної фази низькомолекулярного рідкого кристалу. Концепція керуючої поверхні із фотоперемиканням була сформульована у [157], де азобензенові групи, пришпилені до субстрату, змінювали впорядкування об'ємної рідкокристалічної фази при дії на них світла. Низка відносно недавніх експериментальних робіт присвячена синтезу та дослідженню рідкокристалічних полімерних щіток із гребенеподібних полімерів, що містять у бічних відгалуженнях азобензенові хромофори [62, 158]. Як вперше було показано у [146], достатньо густі щітки цієї архітектури формують смектичні фази, в яких мезогени вилаштувані у характерному планарному стані, що відрізняється від випадку рідкокристалічних полімерних плівок, де типовим є гомеотропне впорядкування мезогенів [62, 91]. Впорядкування азобензенів у площині, зазвичай, має полідоменну структуру. Лінійно-поляризований пучок світла, з напрямком перпендикулярним до стінки пришпилення щітки, може стимулювати фазовий перехід від полі- до монодоменної фази [147, 148]. Вектор нематичного впорядкування в такому випадку є перпендикулярним до площини поляризації (див. опис фотостаціонарного стану азобензенів вище). Високий рівень впорядкування у площині якісно відрізняє рідкокристалічні полімерні щітки від аналогічних плівок. У іншому дослідженні, фрагмент з азобензеном був прикріплений до поверхні через лінійний короткий ланцюжок, із зростанням довжини якого, також формувалася смектична фаза [159]. Рідкокристалічна полімерна щітка на основі кополімерів може формувати планарну орієнтацію азобензенів завдяки ефекту сегрегації, який керований поверхневою вільною енергією різних сортів кополімеру [149, 158]. Поступова зміна фази з гомеотропної до планарної може бути досягнута зростанням густини пришпилення рідкокристалічних полімерних щіток, що є наслідком двох ефектів: переважної орієнтації азобензенів перпендикулярно до остова полімерного ланцюжка та вилаштування самого остова перпендикулярно до поверхні у густій щітці [13].

Зрозуміло, що, при застосуванні рідкокристалічних полімерних щіток у якості керуючих поверхонь для мезогенів у об'ємі, орієнтаційний порядок щіток повинен бути: а) контрольованим і b) стабільним. Вимога а) може бути виконана завдяки явищу фотоізомеризації азобензенів у таких щітках. Вимога b) вимагає глибшого аналізу формування і стабільності сформованих рідкокристалічних фаз, що відповідають різним полімерним щіткам в залежності від їх архітектури, густини чи температури. Ці питання є важливим мотиватором досліджень, викладених у цій дисертаційній роботі.

Матеріали, що складаються з рідкокристалічної щітки та наночастинок, є іншим типом ще складніших композитних функціональних матеріалів із широкими можливостями зовнішнього контролю параметрів чи їх реакції на зовнішні стимули. Загальний огляд функціональних матеріалів із наночастинками представлений у [160], а огляд рідкокристалічних полімерних щіток гребенеподібної архітектури з хромофорними бічними групами приведений в даному розділі вище.

Фізичні і хімічні властивості наночастинок є важливими з огляду на оптичні, магнітні та каталітичні застосування [161, 162]. Вони суттєво відрізняються від макроскопічних матеріалів через прояв квантових ефектів і відносно велику площу поверхні порівняно з їх об'ємом. Але ці властивості послаблюються через агрегацію наночастинок та інші ефекти, що ускладнює їх використання. Для запобігання послаблення чи втратам характерних властивостей наночастинок використовують їх декорування певними лігандами, вживлення у розгалужені полімери або гелі і таке інше. Ми зосередимо свою увагу на декорованих наночастинках. Декорування наночастинок дозволяє контролювати їхні агрегаційні властивості, геляцію, адсорбцію, взаємодію з поверхнею або розчинником. Часто в якості ядра такої декорованої наночастинки використовують метали Au, Ag, Rh, Pd, Pt, Ir чи Os [163–165], як і гіперрозгалужені полімери, ароматичні дискотичні сполуки, порфірин, фулерени та інші [166–170]. Серед металічних ядер, найпоширенішими є наночастинки золота, через їхню важливість у неоднорідному каталізі [171–173], застосуваннях пов'язаних із поверхневими плазмонами [165], і застосуваннями у

медицині [174, 175].

Стан декорованих частинок у розчині залежить від хімічних властивостей середовища [176, 177], типу полімерних лігандів, наприклад, гомополімер [166, 178] чи кополімер [179, 180], присутності функціональних груп таких як рідкокристалічні чи хромофорні [181–183], як і від просторового розташування цих лігандів на поверхні наночастинок [166, 184–187]. Ці фактори дозволяють перетворити наночастинки на мікроблоки для надмолекулярних утворень. Контролювати дифузію та адсорбцію наночастинок можна за допомогою функціональних поверхонь [151] таких як, наприклад, полімерна щітка, див. [188, 189]. Якщо наночастинка та полімерна щітка містять хімічно сумісні функціональні групи, то взаємодія між наночастинкою і щіткою описуються явно, через пари взаємодій таких груп. Слідуючи попереднім роботам [59, 187, 190–193], ми розглянемо наночастинки із рідкокристалічними групами. Отже, сумісні групи на щітці природнім чином можуть бути вибрані рідкокристалічними. Щітка може складатися з полімерів із бічними групами [158], або групами на остові ланцюжка [141]. Ми зосередимося тільки на першому з двох випадків.

При співіснування наночастинок і щітки в композитному матеріалі існує декілька можливих варіантів його структури: а) наночастинки і щітка розділені в просторі; б) наночастинки адсорбовані на поверхні щітки і утворюють 2D структуру; с) наночастинки адсорбовані в об'ємі щітки формують 3D структуру, детальніший огляд можна знайти у [194]. Особливості цих 2D і 3D структур залежать від багатьох факторів, таких як склад щітки та її щільність, тип розчинника і таке інше. Наприклад, для сильних взаємодій між полімером і наночастинами, виникнення 2D впорядкованих структур відбувається тільки для деяких густин щітки, а для менших чи більших густин розподіл наночастинок є просторово-неоднорідним із нижчим ступенем впакування. Для слабких взаємодій наночастинки формують шар трикутної ґратки якщо полімер перебуває в режимі густої щітки [194]. Для конфігурації *b* щітка з діблок кополімерів може переміщати частинки [195], що можуть потрапляти у впадини рельєфу [196]. Перехід між різними конформаціями також можливий, наприклад, с) → а) може відбуватися

у дібллок кополімерних щітках, що дозволяє створювати контрольовані системи відпускання наночастинок із щітки в об'ємну фазу [197]. Як було вказано у [198], щітка може функціонувати як нанокompatитна матриця для хімічного реактора синтезу, каркас для знерухомлення, або просто запобігати агрегації наночастинок, що має перспективи у практичному застосуванні. Серед таких застосувань є каталітичні системи, сенсори, нові оптичні матеріали, наноелектроди, антимікробні, антиадгезивні і наномагнітні матеріали [198].

Більшість експериментальних, теоретичних і симуляційних робіт, розглядають недекоровані наночастинки з різними типами щітки, зокрема, змішані, дібллок кополімерні, чи нанопатерновані щітки. Проте, коли і наночастинки і щітки містять ті ж функціональні групи, їхні взаємодії стають добре локалізовані у просторі, і навіть фотоконтрольованими, наприклад при використанні азобензенових хромофорів [16, 146, 155, 199]. Це відкриває нові можливості у застосуванні таких систем для контрольованої доставки ліків, каталізу та електроніки. Тому моделювання як структури композитного матеріалу, що містить полімерну щітку та декоровані наночастинки, так і процесу адсорбції наночастинок на щітці та реакції на зовнішні чинники, зокрема на тип опромінення, становить значний науковий інтерес.

Ми розглянули магнето- та оптично-чутливі функціональні матеріали. Крім них, значного поширення набули також термочутливі функціональні розумні матеріали. Термоконтрольовані полімери є підкласом таких матеріалів, типовим представником яких є ПНІПАМ. Застосування таких полімерних матеріалів ґрунтується на різкій зміні їхньої розчинності у воді біля LCST. При температурах нижчих за LCST, ПНІПАМ є гідрофільним та набухає у воді, а вище цієї температури ланцюжки ПНІПАМ колапсують [19]. Для ПНІПАМ полімеру LCST є близькою до 32 °C, що є важливим з огляду на важливі фізіологічні застосування, напр. в системах адресної доставки ліків [26].

Стабільність насиченого водою ПНІПАМУ нижче за LCST вважається наслідком формування водневих зв'язків із водою [200, 201]. Коли температура зростає, число водневих зв'язків між водою та ПНІПАМ зменшується, а число

водневих зв'язків між сегментами полімерного ланцюжка збільшується, що супроводжується десольватацією гідрофобних груп, як видно із спектроскопічних досліджень [20–22]. Десольватація полімеру вище LCST проявляється у суттєвому зменшенні гідратаційного числа [202, 203].

Мікроскопічний механізм поведінки ПНІПАМ був підтверджений у багатьох комп'ютерних симуляціях окремого ланцюжка цього полімеру, використовуючи атомістичні підходи [23–25]. Було продемонстровано формування мережі водневих зв'язків між водою і полімером нижче LCST, що призводить до гідратації ПНІПАМ ланцюжків і, як результат, формування їх конформацій у виді клубків. Вище LCST, така мережа руйнується поблизу гідрофобних ізопропилових груп, і ПНІПАМ колапсує у компактну глобулу [23]. Перехід, що відбувається при LCST, можна класифікувати як конформаційний перехід клубок-глобула. У роботі [24], протестована можливість застосування силових полів OPLS/AA для ізольованого ланцюжка ПНІПАМ із 40 мономерів у воді. Було показано, що експериментальне значення ентальпії переходу можна відтворити підкоректувавши взаємодії амідних груп із водою, що свідчить про високу чутливість переходу клубок-глобула до тонких деталей силових полів. Окрім очевидної ролі температури, тиск також відіграє важливу роль у цьому переході. Цей ефект був розглянутий у [25]. Зокрема, було показано, що перехід клубок-глобула відбувається і для високих тисків, де конформація глобули відрізняється від свого відповідника для нормального тиску, а гідратаційна оболонка є більш структурованою і розташована ближче до гідрофобних фрагментів ПНІПАМ.

Окремий ПНІПАМ ланцюжок, пришпилений всередині циліндричної пори, що нагадує карбонову нанотрубку, був розглянутий у [39]. З метою пригнічення колапсу ПНІПАМ на субстраті, амплітуди для низки взаємодій в рамках силових полів AMBER були зменшені приблизно у десять разів. Виконані обчислення відстані між кінцями ланцюжка, радіус гірації, профілі густини, число водневих зв'язків та радіальні функції розподілу, в результаті чого охарактеризовано перехід клубок-глобула на рівні просторового перегрупування мономерів. Ґрунтовні дослідження, що включають комп'ютерне моделювання, проводилися для ПНІ-

ПАМУ, що містить молекули сурфактанту [40] та у випадку гідрогелів ПНІПАМ [41].

Атомістичні комп'ютерні симуляції дозволяють отримати інформацію про хімічні властивості ПНІПАМ полімерів та базових механізмів їх конформаційних змін. Також в таких симуляціях можна отримати деталі щодо процесів гідратації/дегідратації. Проте, більшість застосувань ПНІПАМ полімерів відбуваються на великих просторових і часових масштабах, чи це міцелярні системи, гелі, чи полімерні щітки для керуючих поверхонь. Такі масштаби вимагають великих витрат ресурсів у випадку атомістичних симуляцій, що підкреслює потребу у застосуванні огрублених мезоскопічних методів моделювання. Вони моделюють характерні групи атомів як одну м'яку частинку, а потенціали взаємодії ефективно відображають взаємодію між всіма атомами всередині такої огрубленої частинки та з її оточенням. Це дозволяє зменшити кількість ступенів свободи, але вимагає акуратної параметризації ефективних потенціалів взаємодії з метою відтворення властивостей модельованого ПНІПАМ. Загальні ідеї методів такого опису хімічних сполук можна знайти у різних оглядах, зокрема у [204].

Середній рівень огрублення передбачає опис мономерів ПНІПАМ полімеру як тримерів. Кожен тример включає вуглеводневу групу остова та гідрофільну амідну із гідрофобною ізопропіловою групою бічного ланцюжка [42, 43]. Інакше кажучи, кожна група містить 2-3 "важкі" атоми. У роботі [42] використовувалися методи огрублення, детально описані у [44], для параметризації незв'язних взаємодій на основі експериментальних даних. Було показано необхідність використання двох типів потенціалів для температури 280 К і 330 К щоб відтворити правильну температурну залежність взаємодій. Перехід клубок-глобула спостерігався для більших олігомерів,  $N = 18$  і  $N = 30$ . В іншій роботі [45] розвинено огрублену модель неявного розчинника із ґратковою больцманівською гідродинамікою, що виявилось недостатнім для опису переходу клубок-глобула. Схожий рівень деталізації використано у [43] для силових полів Martini. В їхній моделі амідні фрагменти включають електричні диполі, що дозволяє відтворити температурну поведінку ланцюжків ПНІПАМ різної довжини не використовуючи параметрів

явно залежних від температури. Методи машинного навчання разом з огрубленим моделюванням використані в [205] з метою дослідження конформацій ПНІПАМ у розчинах. Розвинена модель без явної залежності від температури передбачає правильне значення LCST, при цьому зберігаючи тип тактичності (iso- чи syndio-) за присутності води у явному вигляді. Скейлінгові методи демонструють наявність багатьох метастабільних станів ПНІПАМ при переході клубок-глобула вище за LCST. Зрештою, методи огрублення цього рівня мають значну перевагу у зменшенні степенів свободи зберігаючи молекулярну топологію і важливі деталі хімічних фрагментів. Ці особливості роблять огрублені методи мезоскопічного рівня загальноприйнятим компромісом у дослідженні ПНІПАМ полімерів.

Цікавим напрямком можливого розвитку комп'ютерних моделей для ПНІПАМ полімерів є ще більш огрублені моделі, у яких ПНІПАМ полімер репрезентований у вигляді лінійного ланцюжка. Основною причиною використання таких підходів є масштаби на яких відбуваються явища пов'язані із властивостями ПНІПАМ, наприклад використання просторово-структурованих змішаних полімерних щіток [28]. Ідея полягає у концентрації на фізичних, а не хімічно-деталізованих, особливостях поведінки таких функціональних матеріалів. Так, у недавній експериментальній роботі [28] розділення колоїдних частинок забезпечувалося пульсацією стимулочутливих полімерних поверхонь, що дозволяє контроль між адсорбцією і десорбцією частинок. Розглянута полімерна поверхня виконана у формі змішаної щітки із певним візерунком, де одна компонента є ПНІПАМ полімером із значною довжиною ланцюжка. Нижче за LCST ділянки з ПНІПАМ набухають і підіймаються, вивільняючи адсорбовані протеїни. Для опису фрагменту площі покритої ПНІПАМ полімером можуть бути використані вищезгадані методи середнього рівня огрублення, але для опису низки просторових візерунків змішаної щітки необхідним є використання огрублених мезоскопічних методів.

Додатковим аргументом на користь використання такого підходу є існування низки робіт, де вже розроблені мезоскопічні моделі фрагментів ПНІПАМ полімеру [206–209]. Дискусію щодо валідації ефективних параметрів взаємодії між ПНІПАМ і водою можна знайти у [207]. Цитована робота містить теоретичні об-

числення параметра змішування Флорі-Гагінса  $\chi$  та Монте-Карло методи для розрахунку координаційних чисел та енергій зв'язування між частинками. Це дозволяє отримати залежність для  $\chi$  від температури, а звідти – залежні від температури параметри ефективних взаємодій між частинками, що репрезентують ПНПАМ полімер.

Властивості ПНПАМ полімерної щітки як функціональної поверхні, визначаються усередненими характеристиками, напр. середньою висотою щітки залежно від густини щітки та температури. Така характеристика, в свою чергу залежить від конформацій індивідуальних ланцюжків, на які впливають ефекти виключеного об'єму між суміжними ланцюжками, рівень сольватації щітки та параметри потенціалів взаємодії. Такі дослідження на даний момент відсутні.

Підсумовуючи цей огляд зазначимо суттєвий дисбаланс між, з одного боку: активним використанням перелічних функціональних матеріалів в низці застосувань, наявністю великої бази експериментальних досліджень, а з іншої: малої кількості теоретичних робіт та комп'ютерних симуляцій, зокрема саме з моделювання процесу відгуку цих функціональних матеріалів на зовнішні чинники різної природи та тих деталей їх будови та взаємодії між ними, які оптимізують їх використання. Задачі оптимізації фізико-хімічних деталей та функціональності існуючих матеріалів, як і передбачення нових молекулярних систем і архітектур для актуальних застосувань потребують ширшого залучення методів комп'ютерного моделювання на різних масштабах. Одним із кроків в цьому напрямку є низка досліджень, виконаних у цій дисертаційній роботі.



## РОЗДІЛ 2

# ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТУ МАГНЕТОСТРИКЦІЇ В МЧЕ

В цьому розділі розглянуто вплив неоднорідної намагніченості магнетом'яких частинок на властивості МЧЕ. Спочатку здійснено порівняння різних модельних магнітних взаємодій між парою сферичних частинок. Показано що, при контакті між частинками, модель самоузгоджених диполів передбачає кут нульової сили  $\theta_0(r = 2a) = 64.8^\circ$ , що дозволяє такій моделі описувати утворення всередині МЧЕ протяжних колоноподібних структур із поперечним діаметром більшим за діаметр частинки. Далі, енергію взаємодії між двома намагнічуваними сферами, отриману у [53, 54], використано для побудови густини магнітної енергії МЧЕ в парному наближенні. Продемонстровано, що такий вираз густини магнітної енергії в границі макроскопічного зразка не змінює виразу розмагнічувального фактору відомого з теорії суцільного середовища. Цю густину магнітної енергії використано для розрахунку ефекту магнетострикції сфероїдального зразка для випадків різної ґраткової просторової конфігурації частинок всередині еластомеру. Знайдено форму залежності фактора магнетострикції у мікросфері від густини (об'ємної частки) частинок. Розділ завершується висновками. Результати цього розділу опубліковано у роботах [46, 47].

### 2.1. Порівняння різних наближень для парних взаємодій між магнітними частинками

В даному підрозділі ми розглянемо декілька моделей взаємодії між парою магнітних частинок. Зокрема, отримаємо загальний вираз для точкових диполів

і порівняємо його з результатом для нерівномірно намагнічених сфер, що одержується з розв'язку рівняння Лапласа [52–54].

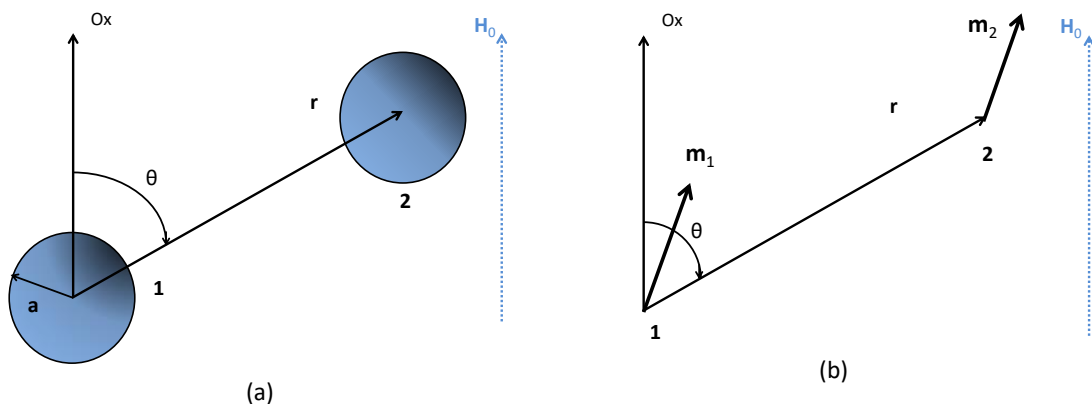


Рис. 2.1. (а) Схематичне зображення неоднорідно намагнічених сфер, і (б), їх відображення на модель самоузгоджених диполів.

В останньому випадку, вираз можна представити у вигляді ряду за степенями оберненої відстані між центрами сфер. Для зручності, оригінальний вираз із [53, 54] ми перепишемо у наступній формі

$$U_{\text{LE}} = -3\mu\mu_0\beta_1 V_p H_0^2 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{a}{r}\right)^n (\tilde{b}_n + \tilde{a}_n \cos^2 \theta), \quad (2.1)$$

де  $\mu = \mu_{\text{medium}}/\mu_0$  – відносна проникність середовища, а  $\mu_0$  – проникність вакууму. Еластична матриця зазвичай є немагнітною, тому ми можемо покласти  $\mu = 1$  [94, 98]. Символ  $\theta$  позначає кут між напрямком зовнішнього магнітного поля  $\mathbf{H}_0$  і радіус-вектором  $\mathbf{r}$ , що з'єднує центри сфер. Відстань між сферами позначається  $r = |\mathbf{r}|$ , а їх радіуси як  $a$ , див. Рис. (2.1) (а). Об'єм частинки і магнітуда зовнішнього поля позначаються  $V_p$  і  $H_0$ , відповідно. Серед перших десяти (до  $n = 9$ ) параметрів  $\tilde{a}, \tilde{b}$  тільки деякі є відмінними від нуля. Значення  $\tilde{b}_0 = 1$ ,  $\tilde{b}_3 = -\beta_1$ ,  $\tilde{b}_6 = \beta_1^2$ ,  $\tilde{b}_8 = 3\beta_1\beta_2$  і  $\tilde{b}_9 = -\beta_1^3$ , аналогічно,  $\tilde{a}_3 = 3$ ,  $\tilde{a}_6 = 3\beta_1^2$ ,  $\tilde{a}_8 = 6\beta_1\beta_2$  і  $\tilde{a}_9 = \beta_1^3$ , були знайдені раніше у [54]. Коефіцієнти  $\beta_n$  є функціями сприйнятливості  $\chi$  магнітних частинок

$$\beta_n = \frac{n\chi}{n\chi + 2n + 1}, \quad (2.2)$$

де сприйнятливість  $\chi = \mu_p/\mu - 1$  залежить від проникності як частинки  $\mu_p$ , так і

середовища  $\mu = 1$ . Сприйнятливість карбонільного заліза є досить великою  $\chi \approx 10^3 - 10^5$  ему, тому часто вважають  $\beta_n \approx 1$  [210].

Розглянемо енергію двох намагнічених точкових диполів. Схожа задача розглядалася у [210] під назвою лінійні взаємодіючі диполі (LID). Щоб отримати вираз для енергії, нам потрібно розв'язати систему рівнянь для магнітних моментів таких двох частинок поміщених у зовнішнє поле. Вектор магнітного поля  $\mathbf{H}_0$  і радіус-вектор  $\mathbf{r}$  визначають деяку площину, і без втрати загальності ми можемо вибрати її як площину  $XY$ , а напрям поля як  $\mathbf{H}_0 = (H_0, 0, 0)$ . Як наслідок, система рівнянь для магнітних моментів частинок 1 і 2 може бути записана у наступному вигляді

$$\begin{cases} \mathbf{m}_1 = 3\beta_1 V_p \left( \mathbf{H}_0 + \frac{1}{4\pi} \frac{3(\mathbf{m}_2 \mathbf{r}) \mathbf{r} - r^2 \mathbf{m}_2}{r^5} \right), \\ \mathbf{m}_2 = 3\beta_1 V_p \left( \mathbf{H}_0 + \frac{1}{4\pi} \frac{3(\mathbf{m}_1 \mathbf{r}) \mathbf{r} - r^2 \mathbf{m}_1}{r^5} \right). \end{cases} \quad (2.3)$$

Тут ми розглядаємо випадок лінійного намагнічення:  $\mathbf{m} = 3\beta_1 V_p \mathbf{H}$ , де  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_d + \mathbf{H}_0$  – повне магнітне поле в точці де знаходиться частинка. Магнітне поле, індуковане диполем  $\mathbf{H}_d = \frac{1}{4\pi} \frac{3(\mathbf{m} \mathbf{r}) \mathbf{r} - r^2 \mathbf{m}}{r^5}$ , є інваріантним відносно заміни змінної  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ . Як наслідок, система в Рів. (2.3) симетрична відносно перестановки частинок  $\mathbf{m}_1 = \mathbf{m}_2$ , тому достатньо розв'язати систему двох рівнянь

$$\begin{cases} m_x = 3\beta_1 V_p \left( H_0 + \frac{1}{4\pi} \frac{3(m_x r_x + m_y r_y) r_x - r^2 m_x}{r^5} \right), \\ m_y = 3\beta_1 V_p \frac{1}{4\pi} \frac{3(m_x r_x + m_y r_y) r_y - r^2 m_y}{r^5}. \end{cases} \quad (2.4)$$

Це призводить до виразів, що містять обернену безрозмірну відстань між частинками  $a/r$

$$m_x = 3\beta_1 V_p H_0 \frac{1 + \beta_1 \left(\frac{a}{r}\right)^3 (1 - 3 \sin^2 \theta)}{1 - \beta_1 \left(\frac{a}{r}\right)^3 - 2\beta_1^2 \left(\frac{a}{r}\right)^6}, \quad (2.5)$$

$$m_y = 3\beta_1 V_p H_0 \frac{3\beta_1 \left(\frac{a}{r}\right)^3 \sin \theta \cos \theta}{1 - \beta_1 \left(\frac{a}{r}\right)^3 - 2\beta_1^2 \left(\frac{a}{r}\right)^6}. \quad (2.6)$$

Магнітна енергія знаходиться з рівняння  $U = -\mu_0 (\mathbf{H}_0 \mathbf{m})$ . Отже, енергія двох самоузгоджених диполів має наступний вигляд

$$U_{\text{SCD}} = -3\mu_0 \beta_1 V_p H_0^2 \frac{1 + \beta_1 \left(\frac{a}{r}\right)^3 (1 - 3 \sin^2 \theta)}{1 - \beta_1 \left(\frac{a}{r}\right)^3 - 2\beta_1^2 \left(\frac{a}{r}\right)^6}. \quad (2.7)$$

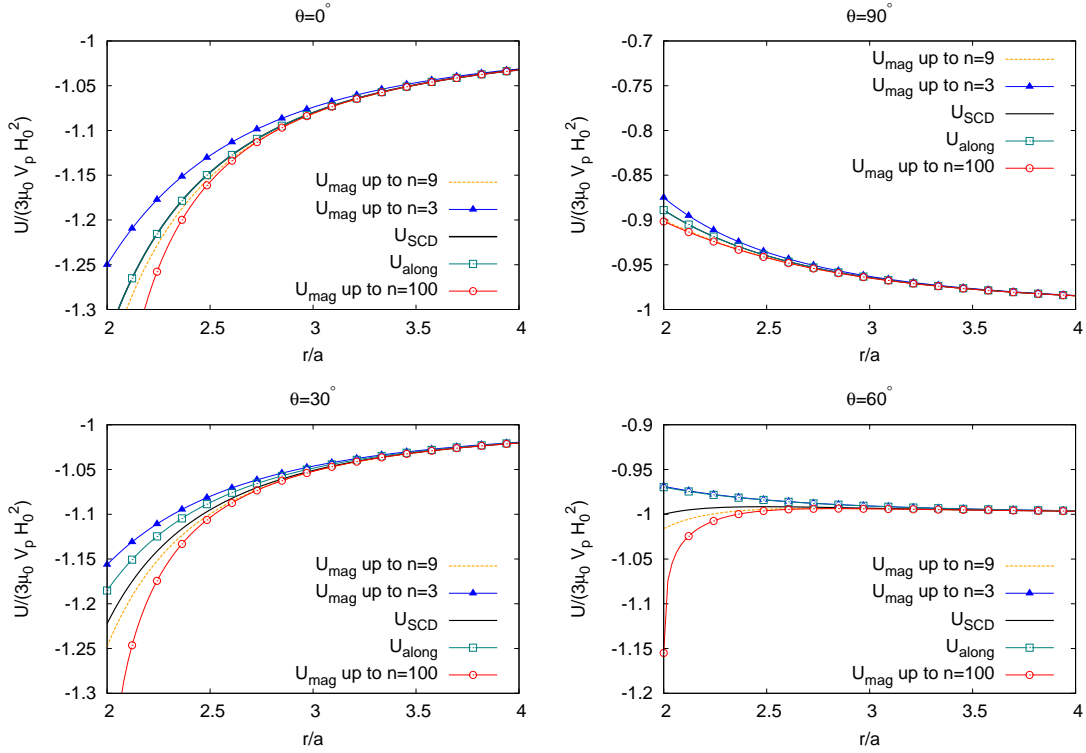


Рис. 2.2. Порівняння різних моделей енергії двох магнітних частинок в залежності від безрозмірної відстані  $r/a$ . Розглянуто чотири випадки взаємного розташування частинок, що відповідає різним кутам  $\theta$ .

Розклавши в ряд за степенями  $a/r \leq 0.5$  вираз в Рів. (2.7) і зберігаючи доданки не вищі за  $(a/r)^3$ , можна легко отримати

$$U_{\text{SCD}} \simeq -3\mu_0\beta_1V_pH_0^2\left(1 + \beta_1\left(\frac{a}{r}\right)^3(3\cos^2\theta - 1)\right), \quad (2.8)$$

що збігається з виразом у Рів. (2.1), в якому обмежились членами розкладу до  $n = 3$ .

Випадок МЧЕ з однаковими магнітними моментами частинок, що вилаштовані вздовж зовнішнього магнітного поля  $\mathbf{H}_0$ , розглядався раніше в [118]. Енергію двох таких паралельних диполів можна отримати з Рів. (2.4), поклавши  $m_y = 0$

$$U_{\text{along}} = 3\mu_0\beta_1V_pH_0^2\frac{1}{1 - \beta_1\left(\frac{a}{r}\right)^3(3\cos^2\theta - 1)}. \quad (2.9)$$

В цьому випадку, зберігаючи доданки не вищі за  $(a/r)^3$ , отримуємо вираз ідентичний до отриманих раніше у Рів. (2.8) та Рів. (2.1) для  $n \leq 3$ .

Отже, коли частинки знаходяться далеко одна від іншої,  $a/r \ll 1/2$ , всі три

моделі передбачають однакову енергію частинок. Вираз у Рів. (2.8) можна інтерпретувати як суму двох доданків. Перший,  $2U_0 = -3\mu_0\beta_1 V_p H_0^2$ , описує енергію двох невзаємодіючих частинок в магнітному полі. Другий,  $2U_0\beta_1 \left(\frac{a}{r}\right)^3 (3\cos^2\theta - 1)$ , описує енергію дипольної взаємодії двох частинок. Порівняння поведінки магнітної енергії як функції відстані  $r/a$  для  $U_{\text{SCD}}$ ,  $U_{\text{along}}$ , з Рів. (2.7) та (2.9), а також  $U_{\text{LE}}(n \leq 3)$  і  $U_{\text{LE}}(n \leq 9)$ , означених у Рів. (2.1), видно з Рис. (2.2). Додатково на Рис. (2.2) показано поведінку магнітної енергії  $U_{\text{LE}}(n \leq 100)$ , отриманої в [53] за допомогою апроксимаційної формули (детальніше про це в наступному підрозділі). Таким чином можна бачити, що моделі енергії  $U_{\text{SCD}}$  та  $U_{\text{along}}$  співпадають для взаємного розташування частинок  $\theta = 0^\circ$  і  $\theta = 90^\circ$ . Такий результат є очікуваним, оскільки для цих кутів магнітні моменти самоузгоджених диполів вилаштовані вздовж магнітного поля і  $m_y = 0$  див. Рів. (2.6). Поведінка ж  $U_{\text{SCD}}$  відрізняється від поведінки решти моделей для всіх кутів  $\theta$ .

Нахил кривої на Рис. (2.2) при  $r/a \rightarrow 2$  визначає знак сили, що діє на частинки при їхньому зближенні. Додатній нахил кривої, як у випадках  $\theta = 0^\circ$  і  $\theta = 30^\circ$ , відповідає притяганню між частинками. Для конформації  $\theta = 90^\circ$  всі моделі мають від'ємний нахил і передбачають взаємне відштовхування частинок. Для  $\theta = 60^\circ$  різні моделі передбачають різну поведінку, паралельні диполі і  $U_{\text{LE}}(n \leq 3)$  мають від'ємний нахил для малих відстаней між частинками і передбачають відштовхування. На противагу цьому, інші моделі передбачають притягання частинок, де найбільший нахил кривої спостерігається для  $U_{\text{LE}}(n \leq 100)$ , а найслабше притягання очікується в моделі самоузгоджених диполів. Модель самоузгоджених диполів, у наближенні до порядку  $(a/r)^9$ , майже повністю співпадає з  $U_{\text{LE}}(n \leq 9)$ , за винятком доданка пропорційного до  $(a/r)^8$ , який відсутній у першому випадку.

Тепер розглянемо силу, що діє вздовж радіус-вектора  $\mathbf{r}$  між центрами частинок. В загальному випадку вона рівна  $\mathbf{F}_r = -(\hat{\mathbf{r}}\nabla U)\hat{\mathbf{r}}$ , де  $\hat{\mathbf{r}}$  одиничний вектор вждовж напрямку  $\mathbf{r}$ . Вираз у Рів. (2.7) дозволяє записати  $F_{\text{SCD}} = -\frac{\partial}{\partial r}U_{\text{SCD}}$  для магнітуди сили, оскільки  $\hat{\mathbf{r}}\nabla\frac{x^2}{r^2} = 0$ . Як наслідок, величину сили притягання чи відштовхування між двома самоузгодженими дипольми можна представити у ви-

гляді  $F_{\text{SCD}} = F_0(r) + F_2(r) \cos^2 \theta$ . Тут функції  $F_0(r)$  і  $F_2(r)$  є частками поліномів за степенями  $a/r$

$$F_0(r) = 2 \frac{U_0}{r} \left(\frac{a}{r}\right)^3 \frac{1 - 4\beta_1 \left(\frac{a}{r}\right)^3 + 4\beta_1^2 \left(\frac{a}{r}\right)^6}{(1 - \beta_1 \left(\frac{a}{r}\right)^3 - 2\beta_1^2 \left(\frac{a}{r}\right)^6)^2}, \quad (2.10)$$

$$F_2(r) = -2 \frac{U_0}{r} \left(\frac{a}{r}\right)^3 \frac{3 + 6\beta_1^2 \left(\frac{a}{r}\right)^6}{(1 - \beta_1 \left(\frac{a}{r}\right)^3 - 2\beta_1^2 \left(\frac{a}{r}\right)^6)^2}. \quad (2.11)$$

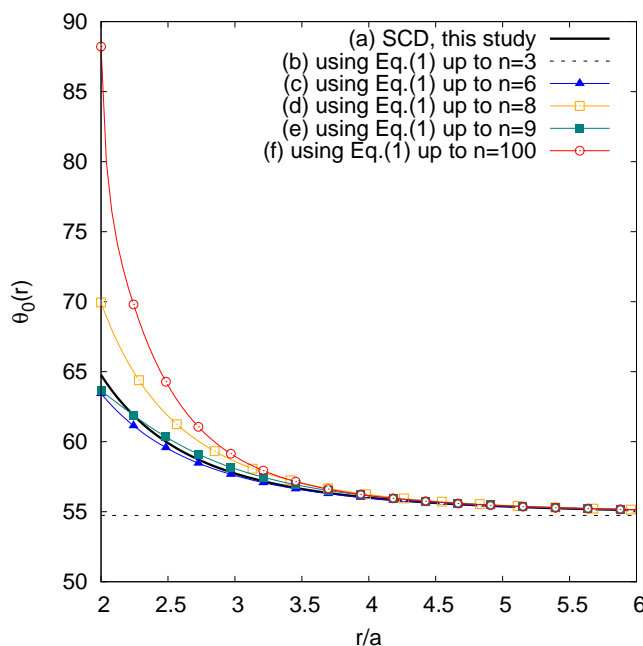


Рис. 2.3. Кут нульової сили  $\theta_0$  в залежності від відстані між частинками  $r/a$ . Результати для самоузгодженого диполя (а) порівнюються з результатами отриманими для п'яти інших моделей (b)-(f).

Кут нульової сили  $\theta_0$ , між зовнішнім полем  $\mathbf{H}_0$  і радіус-вектором  $\mathbf{r}$ , означений як такий, при якому сила  $\mathbf{F}_r$  рівна нулю. У випадку самоузгоджених диполів, з рівняння  $F_{\text{SCD}} = 0$  легко знайти вираз у явному вигляді

$$\theta_0(r) = \arccos \sqrt{\frac{1 - 4\beta_1 \left(\frac{a}{r}\right)^3 + 4\beta_1^2 \left(\frac{a}{r}\right)^6}{3 + 6\beta_1^2 \left(\frac{a}{r}\right)^6}}. \quad (2.12)$$

Графік залежності кута нульової сили  $\theta_0$  від відстані між частинками  $r/a$  представлено на Рис. (2.3). Результати для самоузгоджених диполів (а) порівнюються з результатами отриманими для різного числа врахованих доданків ряду  $n$ ,

представленого в Рів. (2.1). Випадки (а)-(е) отримані аналітично, а вирази для випадку (f) знайдені чисельно у [53]. Можна бачити, що для дипольної взаємодії без взаємного намагнічування (b), кут є сталим, і співпадає зі значенням для постійних диполів  $\theta_0 = \arccos \sqrt{\frac{1}{3}} \approx 54.7^\circ$ . Так буде і для моделі паралельних диполів, Рів. (2.9), розглянутої у [118]. З ростом числа  $n$  врахованих доданків ряду з Рів. (2.1), криві для різних моделей наближаються до випадку  $n = 100$  немонотонно, оскільки крива моделі з  $n = 8$  є ближчою до  $n = 100$  аніж для  $n = 9$ . Для кутів  $\theta > \theta_0$  частинки відштовхуються одна від іншої, див. також Рис. (2.2), отже модель (f) передбачає притягання для близьких частинок майже для всього діапазону кутів. Контактне значення кута нульової сили, у випадку моделі (f)  $\theta_0(r = 2a) \approx 84.3^\circ$ . Для моделі самоузгоджених диполів, випадок (а) на Рис. (2.3), контактне значення кута становить  $\theta_0(r = 2a) \approx 64.8^\circ$ . Оскільки це значення більше за кут  $60^\circ$ , то ця модель описує можливість формування колоноподібних структур частинок [128], а не лише лінійних ланцюжково-подібних утворень, як у випадку моделі постійних диполів. Таким чином, можна стверджувати, що врахування лише одного ефекту взаємної намагнічуваності вже відіграє суттєву роль у формуванні таких структур. Звісно, ще складніші моделі призводять до можливості притягання між частинками ще для більших кутів, стабілізуючи такі утворення. З іншого боку, якщо частинки стають достатньо віддаленими  $r/a > 5$ , криві для всіх моделей виходять на поведінку схожу до простих диполів, випадок (b).

## 2.2. Виведення виразів для магнітної енергії та фактора форми МЧЕ

Розглянемо тепер набір  $N_p$  частинок всередині МЧЕ, схематично зображеного на Рис. (2.4). Щоб знайти магнітну енергію всього зразка, спочатку перепишемо, з допомогою Рів. (2.1), енергію пари частинок 1 і 2 в наступній формі

$$U_{12} = U_1^{(0)} + U_2^{(0)} + U_{12}^{(\text{int})}, \quad (2.13)$$

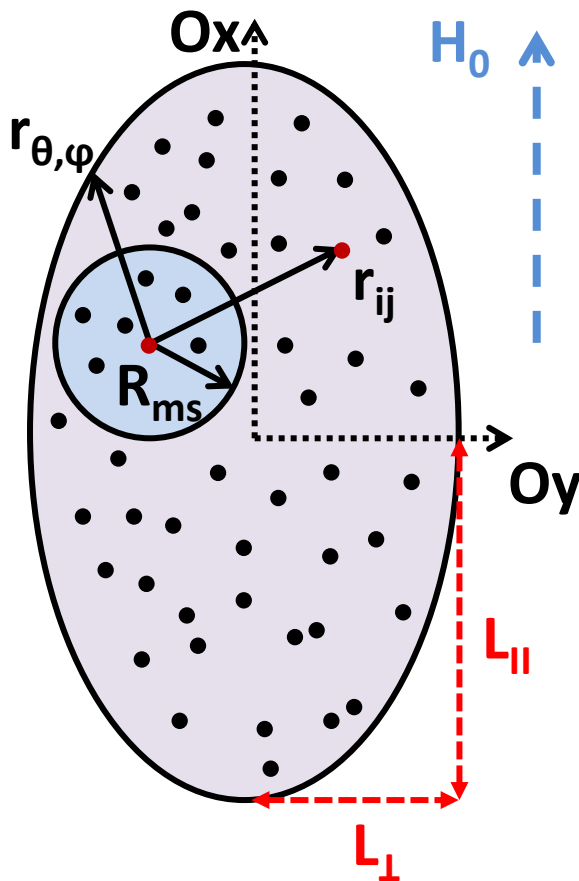


Рис. 2.4. Схематичне зображення сфероїдального МЧЕ наповненого магнітними кулями у зовнішньому полі  $\mathbf{H}_0$ . Розмір і форма зразка визначаються півсями  $L_{\parallel}$ ,  $L_{\perp}$ . Також зображено уявну мікросферу з радіусом  $R_{ms}$ .

де  $U_1^{(0)} = U_2^{(0)} = U_0$  енергія лінійно намагнічуваних сфер за відсутності інших частинок. Енергія взаємодії між частинками має вигляд

$$U_{12}^{(int)} = 2U_0 \left( \beta_1 \left( \frac{a}{r_{12}} \right)^3 [3 \cos^2 \theta_{12} - 1] + \beta_1^2 \left( \frac{a}{r_{12}} \right)^6 [3 \cos^2 \theta_{12} + 1] \dots \right). \quad (2.14)$$

Тоді магнітну енергію  $N_p$  кульок всередині МЧЕ у наближенні парних взаємодій можна представити у наступній формі

$$U_N = N_p U_0 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} U_{ij}^{(int)}. \quad (2.15)$$

Для випадкових просторових розподілів справді можна припустити, що двочастинкові взаємодії домінують, а тричастинкові або вищі відіграють менш суттєву роль. Проте, для ґраткових розподілів, які також розглядаються у даній роботі, таке наближення є суттєвим спрощенням, що можна бачити на прикладі схожої



задачі для випадку частинок, що поляризуються електричним полем [211].

Для МЧЕ сфероїдальної форми та низки просторових розподілів частинок взаємодія  $i$ -тої частинки зі всіма іншими слабо залежить від її координат, тому подвійну суму в Рів. (2.15) можна замінити на  $N_p$  одинарних сум. Просторові розподіли, що задовільняють такій вимозі, відповідають ґраткам Браве і будуть розглянуті в подальшому підрозділі на прикладі трьох кубічних ґраток: SC, BCC і FCC. Також ми використаємо припущення слабкої залежності від координати частинки  $i$  у випадку НСР ґратки. Як наслідок, густину магнітної енергії МЧЕ можна представити в наступному вигляді

$$u_N = u_0(1 + 3\phi\beta_1 f_{LE}). \quad (2.16)$$

Величина  $u_0 = -\frac{3}{2}\mu_0\beta_1\phi H_0^2$  має зміст густини енергії невзаємодіючих частинок, що виражається через об'ємну частку магнітних кульок всередині зразка  $\phi = N_p V_p / V$ . Безрозмірний фактор  $f_{LE} = \sum_k f^{(k)}$  є сумою вкладів від енергій взаємодій пропорційних до  $f^{(k)} \propto \frac{1}{r^k}$ . Як вже обговорювалося при описі розв'язку рівняння Лапласа для двох магнітних сфер, Рів. (2.1), явні вигляди для вкладів  $f^{(k)}$  були знайдені у [54] для всіх  $k \leq 9$ . У цьому підрозділі ми розглянемо детальніше перші два ненульові доданки такого типу. Їхній вигляд, згідно Рів. (2.1) і (2.16), є наступним

$$f^{(3)} = \frac{1}{4\pi c} \sum_{j \neq i} \frac{3 \cos^2 \theta_{ij} - 1}{r_{ij}^3}; \quad f^{(6)} = \frac{\beta_1 a^3}{4\pi c} \sum_{j \neq i} \frac{3 \cos^2 \theta_{ij} + 1}{r_{ij}^6}, \quad (2.17)$$

де  $c = N_p / V$  – числова густина частинок. Зауважимо, що  $f^{(3)}$  співпадає з фактором  $f$  розглянутим у [118], де були взяті до уваги тільки дипольні взаємодії. Для дипольних взаємодій вираз для густини енергії всього зразка можна легко знайти припустивши, що напрямки магнітних моментів співпадають із напрямком зовнішнього поля  $\mathbf{H}_0$ , тоді густина енергії  $u^{(3)} = u_0 / (1 - 3\beta_1 \phi f^{(3)})$  [118]. Для малих значень об'ємної частки частинок  $\phi \ll 1$ , фактор в Рів. (2.16) буде містити тільки дипольні вклади  $f_{LE} \xrightarrow{\phi \ll 1} f^{(3)}$ , а  $u^{(3)}$  можна розкласти в ряд Тейлора за параметром  $\phi$ , тоді обидва підходи стають еквівалентними  $u, u^{(3)} \xrightarrow{\phi \ll 1} u_0(1 + \beta_1 \phi f^{(3)})$ .

Слідуючи формалізму запропонованому у [118], ми уявно розіб'ємо об'єм всередині МЧЕ на дві ділянки, див. Рис. (2.4). Перша ділянка, це – мікросфера з радіусом  $R_{\text{ms}}$  і з центром в точці, де знаходиться  $i$ -та частинка. Радіус мікросфери вважається достатньо більшим за радіус частинки, але меншим за характерний розмір зразка  $a \ll R_{\text{ms}} \ll L$ . Друга ділянка, це – решта об'єму МЧЕ. Сумування за частинками  $j$  в другій ділянці зразка можна замінити на інтегрування. Типовий мінімальний розмір мікросфери, що дозволяє таке наближення, для випадкового розподілу частинок, був оцінений у [118] як  $R_{\text{ms}} \approx 10\langle r_{\text{n.n.}} \rangle$ , де  $\langle r_{\text{n.n.}} \rangle$  – середня відстань між частинками. Розділення суми за частинками  $j$  навколо  $i$ -тої частинки на суму всередині мікросфери та інтеграл поза нею дозволяє записати фактор  $f_{\text{LE}}$  у вигляді двох доданків

$$f_{\text{LE}} = f_{\text{LE micro}} + f_{\text{LE macro}}. \quad (2.18)$$

Фактор  $f_{\text{LE micro}}$  відповідає сумуванню за всіма частинками  $j$ , що знаходяться всередині мікросфери  $r_{ij} < R_{\text{ms}}$ , а  $f_{\text{LE macro}}$  відповідає переходу до інтегрування. Слідуючи [46] ми називатимемо  $f_{\text{LE macro}}$  фактором форми. Результат сумування, чи інтегрування, не залежить від координати  $i$ -тої частинки у випадку сфероїдального зразка [118], тому для зручності можна вважати її поміщеною в центрі МЧЕ. Верхня границя інтегрування може бути записана у вигляді  $r_{\theta} = L_{\parallel}(\cos^2 \theta + \gamma^2 \sin^2 \theta)^{-1/2}$ , де  $L_{\parallel}$  – вісь сфероїда колінеарна до зовнішнього поля  $\mathbf{H}_0$ , а  $\gamma = L_{\parallel}/L_{\perp}$  – співвідношення осей зразка. Як наслідок інтегрування поза мікросферою, поміщеною в центр МЧЕ, можна записати наступним чином

$$\int_{\Delta V} d^3r = 2\pi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_{R_{\text{ms}}}^{r_{\theta}} dr. \quad (2.19)$$

Для дипольного доданку  $f^{(3)}$ , інтегрування поза мікросферою призводить до наступного виразу

$$f_{\text{macro}}^{(3)} = 1/3 - N(\gamma), \quad (2.20)$$

де індекс “macro” вказує на перехід у Рів. (2.17) від суми до інтегрування поза

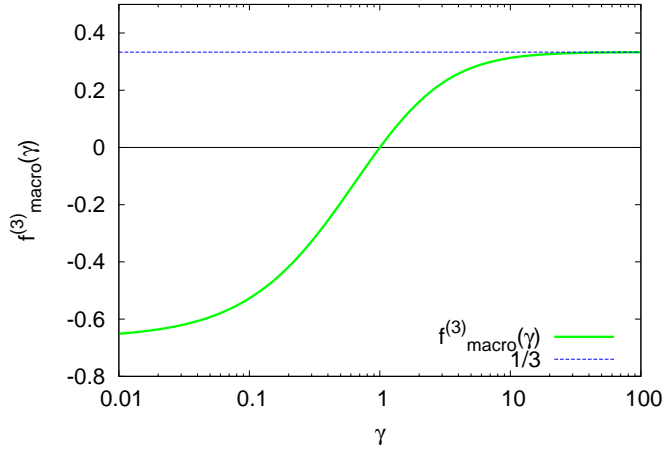


Рис. 2.5. Графік залежності фактора форми  $f_{\text{macro}}^{(3)}$ , приведеного у Рів. (2.20), від співвідношення осей сфероїда  $\gamma$  у логарифмічному масштабі.

об'ємом уявної мікросфери. Величина

$$N(\gamma) = \frac{\gamma}{(\gamma^2 - 1)^{3/2}} \ln(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 1}) - \frac{1}{\gamma^2 - 1} \quad (2.21)$$

співпадає з розмагнічувальним фактором у теорії неперервного середовища [212]. Оскільки  $N(\gamma)$  залежить лише від співвідношення осей сфероїда  $\gamma = L_{\parallel}/L_{\perp}$ , фактор  $f_{\text{macro}}^{(3)}$  визначається тільки формою зразка. Доданок  $1/3$  в Рів. (2.20) відповідає розмагнічувальному фактору мікросфери,  $N(\gamma)|_{\gamma=1} = 1/3$ , він має інший знак ніж  $N(\gamma)$  оскільки є вкладом від нижньої межі інтегрування. Зауважимо, що  $1/3$  скоротиться з відповідним вкладом у  $f_{\text{LE micro}}$  від суми поблизу поверхні мікросфери  $r_{ij} \approx R_{\text{ms}}$ . Залежність  $f_{\text{macro}}^{(3)}$  від співвідношення осей сфероїда  $\gamma$  приведена на Рис. (2.5). Можна бачити, що фактор  $f_{\text{macro}}^{(3)}$  обмежений  $-2/3 \leq f_{\text{macro}}^{(3)} < 1/3$  для всіх значень  $\gamma$ . Сама ж функція  $N(\gamma)$ , очевидно, також обмежена і для великих значень співвідношення осей  $L_{\parallel}/L_{\perp}$  асимптотично наближається до нуля.

Розглянемо тепер вклад  $f_{\text{macro}}^{(6)}$ , який є вищим за дипольний, після інтегрування він має наступний вигляд

$$f_{\text{macro}}^{(6)} = \frac{2}{3}\beta_1 \left(\frac{a}{R_{\text{ms}}}\right)^3 - \frac{\beta_1}{2} \left[ \left(\frac{a}{L_{\parallel}}\right)^3 + \left(\frac{a}{L_{\perp}}\right)^3 \right] G^{(6)}(\gamma). \quad (2.22)$$

Функцію співвідношення осей  $\gamma$ , що входить в Рів. (2.22), можна записати в явному

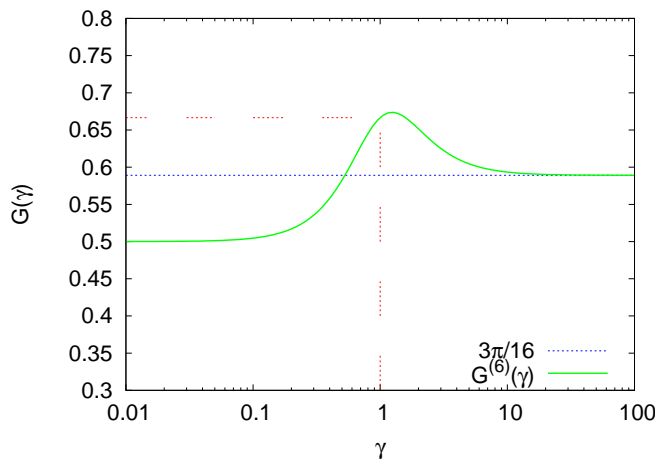


Рис. 2.6. Графік залежності функції  $G^{(6)}(\gamma)$ , що фігурує у Рів. (2.23), від співвідношення осей сфероїда  $\gamma$  у логарифмічному масштабі.

вигляді

$$G^{(6)}(\gamma) = \frac{1}{1 + \gamma^3} \left( \frac{\gamma^3}{4} \left( 1 - \frac{1}{2c_\gamma} \right) \frac{\text{arcsinh}(\sqrt{c_\gamma})}{\sqrt{c_\gamma}} + \frac{\gamma^2}{2} \left( \frac{1}{4c_\gamma} + 1 + \gamma^{-2} \right) \right), \quad (2.23)$$

де  $c_\gamma = \gamma^{-2} - 1$  було введено для зручності запису. Поведінку функції  $G^{(6)}(\gamma)$  в залежності від  $\gamma$  приведено на Рис. (2.6). Можна бачити, що вона є обмеженою для всіх  $\gamma$ . Граничні значення для форми зразка у вигляді сфери ( $\gamma = 1$ ), значно сплюсненого ( $\gamma \rightarrow 0$ ) і значно витягнутого ( $\gamma \rightarrow \infty$ ) сфероїда є наступними

$$G^{(6)}(\gamma)|_{\gamma=1} = 2/3; \quad G^{(6)}(\gamma)|_{\gamma \rightarrow 0} \rightarrow 1/2; \quad G^{(6)}(\gamma)|_{\gamma \rightarrow \infty} \rightarrow 3\pi/16. \quad (2.24)$$

Оскільки функція  $G^{(6)}(\gamma)$  є обмеженою, а радіус частинки є меншим за радіус мікросфери  $a \ll R_{\text{ms}}$  чи за розміри зразка  $a \ll L_\perp, L_\parallel$ , ми можемо вважати вклад  $f_{\text{macro}}^{(6)} \rightarrow 0$  нехтовно малим для МЧЕ макроскопічного розміру.

Цей результат впливає з короткосяжності взаємодій  $\propto 1/r^k$ , що визначають вищі за дипольні ( $k > 3$ ) вклади  $f_{\text{macro}}^{(k)}$  у вираз для фактора форми  $f_{\text{LE macro}}$ . Отже, ми можемо зробити наступне узагальнення

$$f_{\text{macro}}^{(k)} = C_0 \left( \frac{a}{R_{\text{ms}}} \right)^{k-3} + C_1 \left[ \left( \frac{a}{L_\parallel} \right)^{k-3} + \left( \frac{a}{L_\perp} \right)^{k-3} \right] G^{(k)}(\gamma), \quad (2.25)$$

де  $C_0$  і  $C_1$  – скінченні константи, а функція  $G^{(k)}(\gamma)$  може бути представлена в

Табл. 2.1. Коефіцієнти, що входять у вираз для функцій  $F_k(r_{ij})$  з Рів. (2.28), отримані у [53]

k	$A_k$	$B_k$	$C_k$	$D_k$	$p_k$
3	-1	0	3	0	2
4	0	0	$3.42 \times 10^{-2}$	1.2976	3
5	0.111	-0.689	$2.83 \times 10^{-6}$	1.8947	11
6	0.509	0.589	$1.8 \times 10^{-13}$	1.9898	13
7	-0.424	0.592	0	0	20

наступному вигляді

$$G^{(k)}(\gamma) = \frac{1}{1 + \gamma^{k-3}} \int_{-1}^1 dx (a_k x^2 + b_k) [(1 - \gamma^2)x^2 + \gamma^2]^{(k-3)/2}. \quad (2.26)$$

Константи  $a_k, b_k$  можна знайти з явного вигляду перших доданків ряду у Рів. (2.1), наприклад  $a_6 = 3, b_6 = 1, a_7 = b_7 = 0, a_8 = 2, b_8 = 1$  і  $a_9 = 9, b_9 = -1$ . Можна бачити, що функція у Рів. (2.26) є обмеженою для всіх значень  $\gamma$ . Отже всі вищі за дипольні,  $k > 3$ , вклади у фактор форми  $f_{\text{LE масго}} = \sum_k f_{\text{масго}}^{(k)}$  є нехтовно малими, порівняно з дипольним внеском  $f_{\text{масго}}^{(3)}$ .

Цей результат можна отримати і в альтернативному підході. Оскільки розв'язок рівняння Лапласа для двох сфер, що має вигляд ряду за степенями оберненої відстані Рів. (2.1), збігається досить повільно, у [53] запропоновано апроксимаційну формулу, отриману зі ста перших доданків  $n = 100$  такого розв'язку. Використовуючи явний вигляд апроксимаційної формули, фактор  $f_{\text{LE}}$  можна записати у альтернативній формі

$$F = \frac{1}{4\pi c} \sum_{j \neq i} \sum_{k=3}^7 F_k(r_{ij}). \quad (2.27)$$

Самі функції  $F_k(r_{ij})$  мають наступний вигляд

$$F_k(r_{ij}) = \beta_1^{p_k-2} \left[ \frac{a^{k-3} A_k}{(r_{ij} - aB_k)^2} + \frac{a^{k-3} C_k}{(r_{ij} - aD_k)^2} \cos^2 \theta_{ij} \right], \quad (2.28)$$

де відповідні константи можна знайти у Таб. 2.1. Використовуючи наближення парних взаємодій і Рів. (2.27), густину магнітної енергії можна записати у насту-

пному вигляді

$$u_N = u_0(1 + 3\phi\beta_1 F), \quad (2.29)$$

що відрізняється від виразу у Рів. (2.16) лише формою безрозмірного фактора. Суму  $\sum_{j \neq i}$  в Рів. (2.27) також можна розбити на два доданки: всередині мікросфери  $r_{ij} < R_{\text{ms}}$ , і поза нею, де сумування можна замінити на інтегрування. Відповідно, фактор  $F$  матиме два доданки

$$F = F_{\text{micro}} + F_{\text{macro}} = \frac{1}{4\pi c} \sum_{r_{ij} < R_{\text{ms}}} \sum_{k=3}^7 F_k(r_{ij}) + \frac{1}{4\pi} \int d^3r \sum_{k=3}^7 F_k(r). \quad (2.30)$$

Для всіх  $k > 3$  взаємодії будуть короткосяжними і вклади  $F_{\text{macro}}^{(k>3)}$  стають нехтовно малими порівняно з  $F_{\text{macro}}^{(3)}$ , див. додаток А. Варто зауважити, що фактор форми  $F_{\text{macro}}^{(3)}$  має той самий вигляд, що і отриманий раніше  $f_{\text{macro}}^{(3)}$ . Отже обидва підходи передбачають фактор форми, що визначається дипольними взаємодіями

$$F_{\text{macro}} = 1/3 - N(\gamma); \quad f_{\text{LE macro}} = 1/3 - N(\gamma). \quad (2.31)$$

Такий результат збігається з висновками теорії суцільного середовища, де розв'язок рівняння Лапласа для сфероїдального зразка відповідає дипольній взаємодії, а розмагнічувальний фактор визначається тільки співвідношенням осей  $\gamma$  [212, 213].

### 2.3. Вплив просторового розподілу частинок на величину і знак магнетострикції

В попередньому підрозділі ми отримали магнітну енергію сфероїдального МЧЕ в наближенні парних взаємодій у двох альтернативних формах, Рів. (2.16) і Рів. (2.29). Щоб отримати Рів. (2.16) ми використали розв'язок рівняння Лапласа для двох сфер у формі ряду Рів. (2.1). Оскільки ряд у Рів. (2.1) збігається повільно, ми використали формулу [53], що апроксимує перші сто ( $n = 100$ ) доданків ряду з Рів. (2.1), щоб отримати альтернативний вираз для магнітної густини енергії зразка, Рів. (2.29). Далі ми показали, що обидва ці підходи передбачають

однаковий вклад в магнітну енергію МЧЕ в ділянці об'єму поза уявною мікросферою (фактор форми), див. Рів. (2.31).

В цьому підрозділі ми будемо використовувати магнітну густину енергії представлену у Рів. (2.29), а потім коротко порівняємо результати для випадку коли магнітна густина енергії записана у формі Рів. (2.16). Модельні вирази для магнітної та еластичної густини енергії МЧЕ можна використати для оцінки різних його властивостей. Однією з характерних особливостей МЧЕ є відгук на зовнішні магнітні поля, зокрема ефект магнетострикції [98]. Магнетостриція – це зміна розмірів зразка при прикладенні до нього зовнішнього магнітного поля  $\mathbf{H}_0$  [109]. В цьому підрозділі ми розглянемо вплив розподілу частинок на магнетострикцію МЧЕ у формі сфероїда.

Розглянемо випадок коли однорідне магнітне поле,  $\mathbf{H}_0$ , прикладається вздовж осі симетрії МЧЕ у формі сфероїда. Суму еластичної і магнітної густини енергії зразка можна представити наступним чином

$$u_{\text{tot}}(\varepsilon) = \frac{E}{2}\varepsilon^2 + u_0(1 + 3\beta_1\phi F(\varepsilon)), \quad (2.32)$$

де  $\varepsilon = (L_{\parallel} - L_{\parallel}^{(0)})/L_{\parallel}$  відносна зміна довжини МЧЕ вздовж прикладеного магнітного поля, а  $E$  ефективний модуль Юнга всього зразка. Перший доданок у Рів. (2.32) відображає ефективну еластичну густину енергії всього зразка, згідно з законом Гука. Другий доданок відображає густину магнітної енергії, отриману нами у Рів. (2.29), де фактор  $F(\varepsilon)$  тепер залежить від величини деформації зразка  $\varepsilon$ . Магнітна енергія пари лінійно намагнічуваних сфер у Рів. (2.1) передбачає магнетом'яку поведінку і відсутність залишкової намагніченості за відсутності поля, що є типовим для кульок карбонільного заліза мікронного розміру. Як наслідок, при вимкненні зовнішнього поля  $\mathbf{H}_0$ , другий доданок у Рів. (2.32) пропадає, а деформація  $\varepsilon$  рівна нулю. Якщо ж поле увімкнене, значення рівноважної деформації можна знайти з мінімуму  $u_{\text{tot}}(\varepsilon)$ . Слідуючи [118, 125] ми розглянемо малі деформації, і обмежимося лінійним за  $\varepsilon$  доданком в розкладі магнітної густини

енергії. В такому випадку, рівноважна деформація матиме наступний вигляд

$$\varepsilon_{\text{eq}}^{(1)} = -\frac{3\beta_1\phi u_0}{E} \left[ \frac{\partial}{\partial \varepsilon} F(\varepsilon) \right]_{\varepsilon=0}, \quad (2.33)$$

де індекс “(1)” відображає, що ми обмежилися лінійним за  $\varepsilon$  доданком в магнітну густину енергії. Зауважимо, що  $u_0 \leq 0$ , тому префактор у Рів. (2.33) додатний. Можна бачити, що величина

$$\left[ \frac{\partial}{\partial \varepsilon} F(\varepsilon) \right]_{\varepsilon=0} = K \quad (2.34)$$

визначатиме знак деформації. Якщо  $\varepsilon < 0$ , магнітне поле стискає сфероїдальний зразок вздовж осі симетрії, якщо  $\varepsilon > 0$ , то сфероїд витягується.

Як вже зазначалося, суму за частинками  $j$  в Рів. (2.27) можна розбити на дві складові: суму всередині мікросфери та інтеграл поза нею. Тоді, аналогічно до випадку з  $f_{\text{LE}}$  у Рів. (2.18), фактор  $K$  в Рів. (2.34) також можна представити через два вклади

$$K = K_{\text{micro}} + K_{\text{macro}}. \quad (2.35)$$

Фактор магнетострикції  $K_{\text{macro}}$  описує вплив початкової форми зразка на зміну форми МЧЕ під дією зовнішнього поля. Фактор магнетострикції  $K_{\text{micro}}$  описує вплив початкового розподілу частинок всередині МЧЕ. Неважко показати, що для розрахунку  $K_{\text{macro}} = \left[ \frac{\partial}{\partial \varepsilon} F_{\text{macro}} \right]_{\varepsilon=0}$  можна використовувати Рів. (2.31), див. додаток Б. Як наслідок, фактор магнетострикції залежний від початкової форми зразка матиме вигляд

$$K_{\text{macro}}(\gamma_0) = \frac{3}{2} \frac{2\gamma_0^3 + \gamma_0}{(\gamma_0^2 - 1)^{5/2}} \ln \left[ \gamma_0 + \sqrt{\gamma_0^2 - 1} \right] - \frac{3}{2} \frac{3\gamma_0^2}{(\gamma_0^2 - 1)^2}, \quad (2.36)$$

де  $\gamma_0 = L_{\parallel}^{(0)}/L_{\perp}^{(0)}$  співвідношення осей сфероїда до деформації. Функція в Рів. (2.36) рівна нулю для екстремально сплюснутих сфероїдів  $\gamma_0 \rightarrow 0$ , і для сильно видовжених  $\gamma_0 \rightarrow \infty$  зразків. У випадку сфери,  $\gamma_0 = 1$ , фактор магнетострикції  $K_{\text{macro}}(1) = 2/5$ . Загалом,  $K_{\text{macro}}(\gamma_0) \geq 0$  для всіх значень співвідношення осей сфероїда  $\gamma_0$ . Це означає, що вклад в ефект магнетострикції від початкової форми зразка, сприяє додатній деформації  $\varepsilon > 0$  вздовж магнітного поля  $\mathbf{H}_0$ .



Розглянемо тепер вклад у ефект магнетострикції від початкового розподілу частинок  $K_{\text{micro}}$ . Тут і далі ми розглянемо граничний випадок, коли частинки міцно вживлені в еластичну матрицю. Іншим граничним випадком є незалежність руху магнітних частинок від еластичної компоненти. Очікується, що еластомери можуть проявляти набір проміжних інтенсивностей зчеплення магнітної компоненти із еластичною [125], зокрема, це підтверджується в експериментах [115]. Без втрати загальності, зовнішнє магнітне поле, прикладене колінеарно до осі симетрії сфероїда можна вибрати паралельним до координатної осі  $OX$ . Для міцно вживленої в еластичну матрицю частинки, зміну її координати при деформації МЧЕ, ми будемо описувати наступним чином

$$r_x(\varepsilon) = r_x^{(0)}(1 + \varepsilon); \quad r_y(\varepsilon) = \frac{r_y^{(0)}}{\sqrt{1 + \varepsilon}}; \quad r_z(\varepsilon) = \frac{r_z^{(0)}}{\sqrt{1 + \varepsilon}}, \quad (2.37)$$

де індекси “(0)” позначають координати частинки до деформації. Використовуючи явний вигляд  $F_{\text{micro}}$  з Рів. (2.27), (2.28) і (2.30), можна отримати вираз для фактора магнетострикції всередині мікросфери,  $K_{\text{micro}} = \left[ \frac{\partial}{\partial \varepsilon} F_{\text{micro}}(\varepsilon) \right]_{\varepsilon=0}$ , в наступному вигляді

$$K_{\text{micro}} = \frac{1}{\phi} \sum_{r_{ij}^{(0)} < R_{\text{ms}}} \sum_{k=3}^7 [g_{4,r_{ij}^{(0)}}^{(k)} \cos^4 \theta_{ij} + g_{2,r_{ij}^{(0)}}^{(k)} \cos^2 \theta_{ij} + g_{0,r_{ij}^{(0)}}^{(k)}] - \frac{2}{5}, \quad (2.38)$$

де ми використовуємо співвідношення  $\frac{3}{4\pi c} \frac{1}{a^3} = 1/\phi$ . Доданок  $2/5$  в Рів. (2.38) відповідає поправці на частинки, що перетинають межу уявної мікросфери при деформації [125]. Ця поправка відповідає дипольним взаємодіям, аналогічні поправки для вищих взаємодій будуть нехтовно малі в границі макроскопічного зразка, див. додаток Б. Ввівши допоміжний вираз

$$g(P; R; s) = \beta_1^{p_k-2} \left( \frac{a}{r_{ij}^{(0)}} \right)^k \frac{P}{\left(1 - \frac{a}{r_{ij}^{(0)}} R\right)^k} \left( \frac{k}{s} \frac{1}{1 - \frac{a}{r_{ij}^{(0)}} R} + 1 \right), \quad (2.39)$$

функції  $g_{m,r_{ij}^{(0)}}^{(k)}$  з Рів. (2.38) можна записати у наступному компактному вигляді

$$g_{4,r_{ij}^{(0)}}^{(k)} = -g(C_k; D_k; 2), \quad g_{2,r_{ij}^{(0)}}^{(k)} = g(C_k; D_k; 6) - g(A_k; B_k; 2), \quad (2.40)$$

$$g_{0,r_{ij}^{(0)}}^{(k)} = g(A_k; B_k; 6).$$

За допомогою Таб. (2.1) легко переконатися, що фактор магнетострикції для  $k = 3$  має наступний вигляд

$$K_{\text{micro}}^{(3)} = \frac{1}{2\phi} \sum_{r_{ij}^{(0)} < R_{\text{ms}}} \left(\frac{a}{r_{ij}^{(0)}}\right)^3 [-15 \cos^4 \theta_{ij} + 12 \cos^2 \theta_{ij} - 1] - \frac{2}{5}. \quad (2.41)$$

Цей вираз співпадає з розглянутим у [125] фактором магнетострикції всередині мікросфери, що враховує тільки дипольні взаємодії. Інші чотири доданки, ( $k > 3$ ), у Рів. (2.38) описують вищі за дипольні взаємодії, що відповідають ефектам пов'язаним з неоднорідним намагніченням магнітних кульок.

Розглянемо тепер випадок коли частинки розподілені всередині МЧЕ рівномірно. Поза мікросферою, як вже було показано вище, справедливі висновки теорії суцільного середовища, див. Рів. (2.36). Всередині мікросфери потрібно порахувати суму за всіма частинками  $j$  навколо деякої  $i$ -тої частинки в її центрі, див. Рів. (2.38). Якщо замість конкретної реалізації розглянути певний усереднений випадковий розподіл  $\sum_{i,j} U_{ij}^{\text{int}} = N_p \sum_j \langle U_{ij}^{\text{int}} \rangle$ , тоді ефекти виключеного об'єму не будуть важливими і навіть поблизу  $i$ -тої частинки можна використати  $|r_{j+1} - r_j| \ll r_j$ . Це дозволяє замінити суму на інтегрування і в такий спосіб легко оцінити знак фактора магнетострикції  $K_{\text{micro}}$ . Різного роду “розмиття” координат частинок розглядається як інструмент і в інших роботах [126, 214], приводячи до розподілу UNF. Використовуючи перехід до інтегрування  $\frac{1}{c} \sum \rightarrow \int dV$  в Рів. (2.41), а також незалежність розподілу UNF від кутових і радіальних координат, можна бачити, що дипольний фактор магнетострикції дорівнюватиме константі  $K_{\text{micro}}^{(3)}|_{\text{UNF}} = -\frac{2}{5}$ . Це є наслідком того, що інтегрування за тілесним кутом,  $\frac{1}{4\pi} \int d\Omega \cos^4 \theta = \frac{1}{5}$ ;  $\frac{1}{4\pi} \int d\Omega \cos^2 \theta = \frac{1}{3}$ , занулює перший доданок у Рів. (2.41). Для інших доданків ( $k > 3$ ) у Рів. (2.38), вираз для фактора форми має наступний вигляд

$$K_{\text{micro}}^{(k>3)}|_{\text{UNF}} = \sum_{k=4}^7 \frac{2}{15} \beta_1^{p_k-2} C_k \left[ \frac{1}{y^{k-3}} + 3 \frac{D_k}{y^{k-2}} + 3 \frac{D_k^2}{y^{k-1}} + \frac{D_k^3}{y^k} \right]_{r_{1s}^{(0)}/a-D_k}^{R_{\text{ms}}/a-D_k}, \quad (2.42)$$

де ми використали заміну змінної  $y = r/a - D_k$ , а символ  $r_{1s}^{(0)}$  використовується для позначення радіусу першої координаційної сфери до деформації. Фактор ма-

гнетострикції  $K_{\text{micro}}^{(k>3)}$  не залежить від констант  $A_k$  і  $B_k$ , бо відповідні доданки скорочуються для UNF розподілу.

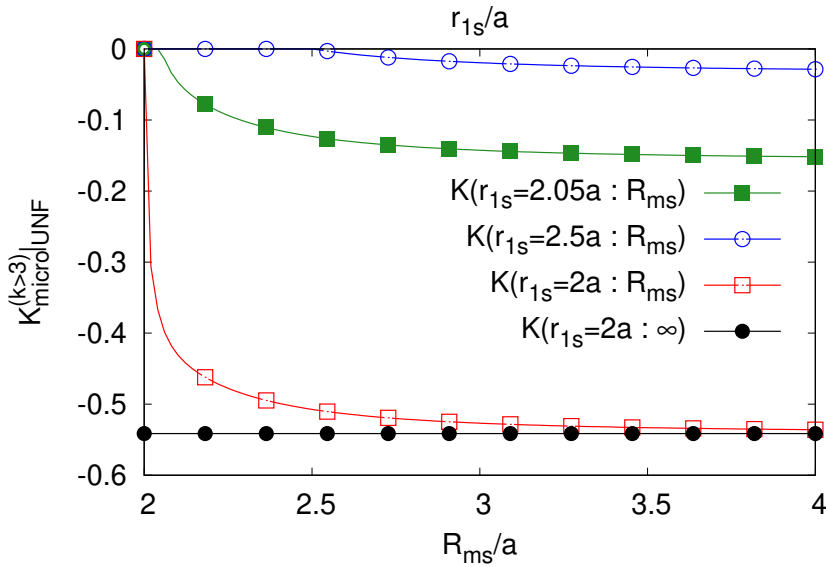


Рис. 2.7. Залежність вкладів вищих від дипольного у фактор магнетострикції мікросфери  $K_{\text{micro}}^{(k>3)}|_{\text{UNF}}$  від величини її радіусу  $R_{\text{ms}}$ . Розглянуто різні випадки радіусу першої координаційної сфери  $r_{1s}^{(0)}$ . Результати отримані згідно з Рів. (2.42) для UNF розподілу частинок.

Поведінку фактора магнетострикції  $K_{\text{micro}}^{(k>3)}|_{\text{UNF}}$  з Рів. (2.42) в залежності від радіусів мікросфери  $R_{\text{ms}}$  і першої координаційної сфери  $r_{1s}^{(0)}$  зображено на Рис. (2.7). Можна бачити, що вклади вищі від дипольного, ( $k > 3$ ), є доволі короткосяжними. Для радіусу мікросфери  $R_{\text{ms}} > 3a$  фактор магнетострикції перестає суттєво змінюватися і набуває деякого постійного значення  $K_{\text{micro}}^{(k>3)}|_{\text{UNF}} \approx -0.53$ , якщо радіус першої координаційної сфери рівний двом радіусам частинки  $r_{1s}^{(0)} = 2a$ . Фактор магнетострикції швидко набуває постійного значення із зростом  $R_{\text{ms}}$  і для інших значень  $r_{1s}^{(0)}$ , при цьому, для більших радіусів першої координаційної сфери  $r_{1s}^{(0)}$ , він виходить на нижче плато. Коли радіус першої координаційної сфери зростає, то  $K_{\text{micro}}^{(k>3)}|_{\text{UNF}}$  зменшується і прямує до нуля. Варто зауважити, що у всіх випадках позадипольний фактор магнетострикції мікросфери є від'ємним  $K_{\text{micro}}^{(k>3)}|_{\text{UNF}} < 0$ .

Розглянемо тепер ґраткоподібні розподіли частинок. Випадок коли координати центрів магнітних кульок в еластичній матриці знаходяться у вузлах ґратки

має теоретичний і експериментальний інтерес. Оскільки ґраткові розподіли мають властивість чіткого визначення координат, це дозволяє краще пов'язати особливості певної мікроструктури із властивостями макроскопічного МЧЕ. Такого роду розподіли можна реалізувати на практиці. Зокрема, у [215] представлено процес приготування зразка з довільним ґратковим розподілом, якщо магнітні частинки мають діаметри в діапазоні 400–1000  $\mu\text{m}$ . Опис швидкого створення і перенесення на різні субстрати 2D регулярних структур, що складаються з менших металічних частинок, можна знайти у [216], щоправда, без опису застосування цього методу для МЧЕ.

Для аналізу впливу різних розподілів частинок на ефект магнетострикції, може бути зручніше перегрупувати доданки суми, як у Рів. (2.41), виділивши вклади від сумування на поверхні послідовних координаційних сфер ( $1s, 2s, \dots$ ). Наприклад, сума для функції  $\cos^q \theta_{ij}$  може бути переписана у наступному вигляді

$$\sum_{r_{ij}^{(0)} < R_{\text{ms}}} \cos^q \theta_{ij} = \sum_{r_{ij}^{(0)} \in 1s} \cos^q \theta_{ij} + \sum_{r_{ij}^{(0)} \in 2s} \cos^q \theta_{ij} + \dots, \quad (2.43)$$

де індекси,  $r_{ij}^{(0)} \in ns$ , позначають суму по всіх частинках, координати яких  $\mathbf{r}_{ij}^{(0)}$  лежать на поверхні  $n$ -тої координаційної сфери. Це дозволяє розділити кутову і радіальну залежності, оскільки вектори  $\mathbf{r}_{ij}^{(0)}$  на поверхні кожної координаційної сфери  $n$  мають постійне абсолютне значення,  $r_{ns}^{(0)}$ . Додатково ввівши позначення  $N_{ns}$  для числа частинок на поверхні  $n$ -тої сфери, можна означити середнє

$$\langle \cos^q \theta_{ij} \rangle_{ns} = \frac{1}{N_{ns}} \sum_{r_{ij}^{(0)} \in ns} \cos^q \theta_{ij}, \quad (2.44)$$

що відповідає арифметичному середньому для значень функції на координаційній сфері  $n$ . В загальному, такі середні залежатимуть від розподілу частинок.

Для дипольної частини фактора магнетострикції  $K_{\text{micro}}^{(k=3)}$  результати були отримані у [125] для SC, BCC і HCP ґраток всередині досить великої мікросфери. В даній роботі ми дослідили дипольний фактор магнетострикції для FCC ґраткового розподілу (у конформації з полем  $\mathbf{H}_0$  колінеарним до ребра куба) всередині мікросфери з радіусом  $R_{\text{ms}} = 100r_{1s}^{(0)}$ .

У випадку вкладів у фактор магнетострикції вищих від дипольного,  $K_{\text{micro}}^{(k>3)}$ , зручно буде означити допоміжні функції

$$M_k^{\text{distr.}}(r_{ns}^{(0)}) = g_{4,r_{ns}^{(0)}}^{(k)} \langle \cos^4 \theta_{ij} \rangle_{ns}^{\text{distr.}} + g_{2,r_{ns}^{(0)}}^{(k)} \langle \cos^2 \theta_{ij} \rangle_{ns}^{\text{distr.}} + g_{0,r_{ns}^{(0)}}^{(k)}, \quad (2.45)$$

де усереднення проводиться згідно з Рів. (2.44), а вигляд величин  $g_{m,r_{ns}^{(0)}}^{(k)}$  приведено у Рів. (2.40). Це дозволяє записати фактор магнетострикції для вкладів вищих від дипольного для деякого розподілу у наступній формі

$$K_{\text{micro}}^{(k>3)}|_{\text{distr.}} = \frac{1}{\phi} \sum_{k=4}^7 [N_{1s} M_{k>3}^{\text{distr.}}(r_{1s}^{(0)}) + N_{2s} M_{k>3}^{\text{distr.}}(r_{2s}^{(0)}) + \dots]. \quad (2.46)$$

Зручність такої форми запису і функцій з Рів. (2.45) впливає з того, що взаємодії вищі за дипольні є короткосяжними і, зазвичай, достатньо порахувати вклади лише від декількох перших координаційних сфер у Рів. (2.46). Середні,  $\langle \cos^4 \theta_{ij} \rangle_{ns}^{\text{distr.}}$ , що входять у Рів. (2.45), для деяких ґраткових розподілів приведені у Табл. (B.1). У додатку B також показано, що для SC, BCC і FCC ґраток  $\langle \cos^2 \theta_{ij} \rangle_{ns}^{\text{distr.}} = 1/3$  незалежно від номеру координаційної сфери  $ns$ .

Фактор магнетострикції всередині мікросфери можна записати, як суму дипольного і вищих вкладів

$$K_{\text{micro}} = K_{\text{micro}}^{(k=3)} + K_{\text{micro}}^{(k>3)}. \quad (2.47)$$

Залежність функції з Рів. (2.47) від радіусу першої координаційної сфери  $r_{1s}^{(0)}$  на інтервалі  $r_{1s}^{(0)} \in [2.02a; 2.52a]$  представлена на Рис. (2.8). Можна бачити, що МЧЕ з частинками розташованими у вузлах SC, НСР і FCC ґраток, характеризується від'ємним знаком фактора магнетострикції всередині мікросфери  $K_{\text{micro}}$ . Натомість ВСС ґратка для малих значень радіусу першої координаційної сфери  $r_{1s}^{(0)} \approx 2a$  передбачає додатній знак  $K_{\text{micro}} > 0$ , а вже для значень  $r_{1s}^{(0)} \approx 2.1a$  фактор магнетострикції всередині мікросфери стає від'ємним  $K_{\text{micro}} < 0$ , що можна бачити у вставці на Рис. (2.8). Іншою особливістю ВСС розподілу є те, що  $K_{\text{micro}}$  розрахований тільки для першої координаційної сфери,  $ns = 1$  (незамальовані квадрати), візуально відрізняється від результату розрахунку для перших

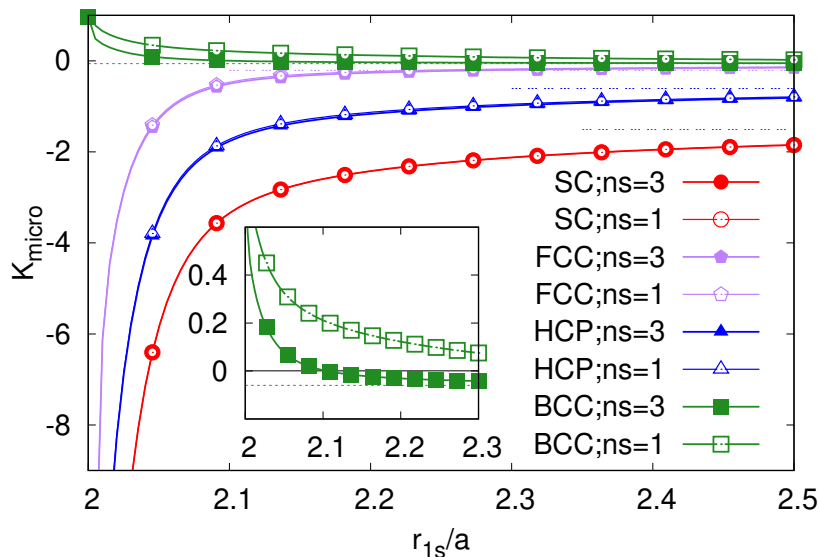


Рис. 2.8. Залежність фактор магнетострикції мікросфери  $K_{\text{micro}}$  від радіусу першої координаційної сфери  $r_{1s}^{(0)}$  на інтервалі  $r_{1s}^{(0)} \in [2.02a; 2.52a]$ . Розглянуто випадки гексагонального щільноупакованого НСР і трьох кубічних розподілів: простого SC, об'ємцентрованого ВСС і гранецентрованого FCC. Вставка показує збільшене зображення результатів для ВСС ґратки.

трьох координаційних сфер,  $ns = 3$  (замальовані квадрати). Для інших розподілів, фактори  $K_{\text{micro}}$  розраховані для першої координаційної сфери і перших трьох майже ідентичні. Ми пояснюємо таку особливість ВСС розподілу екстремальною близькістю першої і другої координаційних сфер між собою  $r_{2s}^{(0)} = \sqrt{4/3}r_{1s}^{(0)}$ . На додачу вклади від двох цих сфер мають різний знак, тому вони конкурують на дуже близькій до центру частинки відстані, якщо  $r_{1s}^{(0)} \approx 2a$ .

На Рис. (2.8) також можна бачити, що зі зростом радіусу першої координаційної сфери  $r_{1s}^{(0)}$ , фактор  $K_{\text{micro}}$  швидко наближається до асимптотичного значення, що дорівнює його дипольному вкладу  $K_{\text{micro}}^{(k=3)}$ . Значення дипольного фактора є  $-1.51$ ,  $-0.06$ ,  $-0.21$  і  $-0.1$ , для SC, ВСС, НСР і FCC, відповідно, що проілюстровано горизонтальними штрихованими лініями на Рис. (2.8). Характерні відстані між найближчими сусідами  $r_{1s}^{(0)}$ , для яких  $K_{\text{micro}}^{(k=3)}$  починає домінувати, будуть обговорюватися в даній роботі пізніше, коли спеціально буде досліджено відносну величину дипольного і вищих за дипольний вкладів.

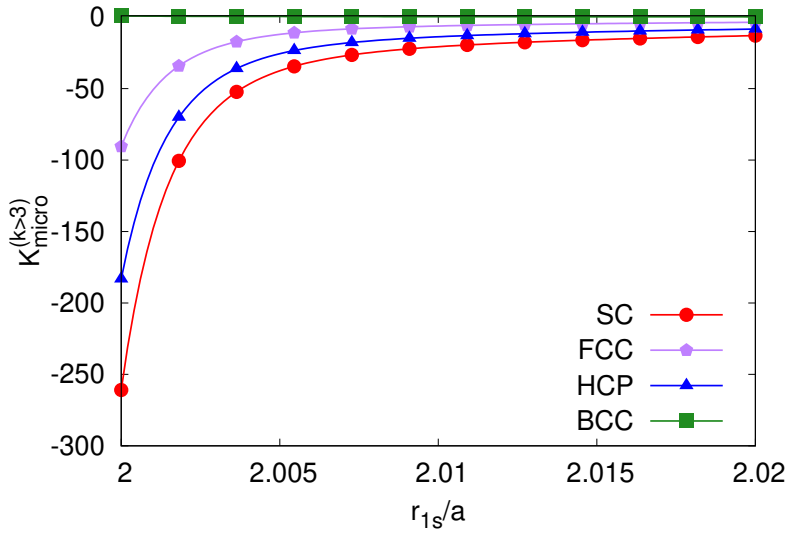


Рис. 2.9. Залежність позадипольного фактора магнетострикції  $K_{\text{micro}}^{(k>3)}$  з Рів. (2.42) від радіуса першої координаційної сфери в інтервалі  $r_{1s}^{(0)} \in [2a, 2.02a]$ .

Коли радіус першої координаційної сфери набуває мінімального значення  $r_{1s}^{(0)} = 2a$ , всі ґратки, окрім ВСС, передбачають зростання абсолютного значення фактора магнетострикції  $K_{\text{micro}}$  на два порядки величини порівняно з дипольним вкладом. Схоже зростання сил між нерівномірно намагніченими сферами доповідалося в літературі раніше [53]. Проте, ми вважаємо передбачення нашої моделі на таких малих міжчастинкових відстанях нефізичним. Зокрема, в нашій моделі відсутнє еластичне відштовхування між частинками, якщо вони наближаються одна до іншої надто близько [217], натомість передбачене тільки жорстке безмежне відштовхування між твердими кульками. Врахування такого відштовхування може внести поправки до результатів отриманих в цій моделі. Зокрема, це означає відхилення від закону зміни позицій частинок при деформації, що заданий у Рів. (2.37). Також важливими, для малих відстаней між частинками, є тричастинкові і вищі взаємодії [211].

Як вже було згадано раніше, поведінка фактора магнетострикції,  $K_{\text{micro}}$ , сильно залежить від типу розподілу, що особливо помітно для першої координаційної сфери  $r \approx r_{1s}^{(0)}$ . Оскільки позадипольний вклад є короткосяжним, то аналізу фактора магнетострикції  $K_{\text{micro}}^{(k>3)}$  на відстанях  $r \approx r_{1s}^{(0)}$  може бути достатньо для характеристики його якісної поведінки. Щодо дипольного вкладу, Рів (2.41), то,

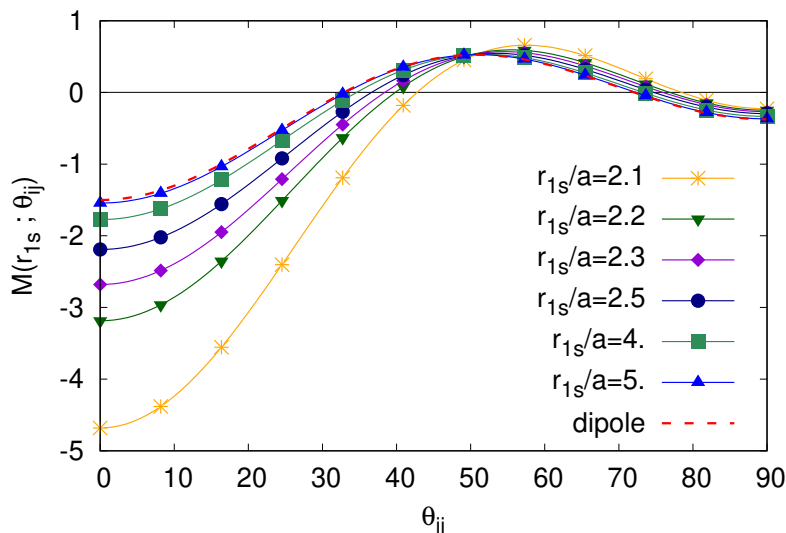


Рис. 2.10. Залежність функції  $M(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij})$ , означеної у Рів. (2.48), від кута  $\theta_{ij}$ . Випадки різного радіуса першої координаційної сфери  $r_{1s}^{(0)}$  відображені лініями з різними символами. Окремо дипольний вклад позначений штриховою лінією.

досить несподівано, його якісні властивості також можна зрозуміти вже з поведінки на першій координаційній сфері [125]. Введемо для зручності наступні функції

$$M(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij}) = \sum_{k=3}^7 M_k(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij}), \quad (2.48)$$

таким чином, що

$$\langle M_k(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij}) \rangle_{1s}^{\text{distr.}} = \frac{3}{4} (r_{1s}^{(0)}/a)^3 M_k^{\text{distr.}}(r_{1s}^{(0)}). \quad (2.49)$$

Кут  $\theta_{ij}$  означений для пари частинок  $\{i, j\}$  аналогічно як і кут  $\theta$  у Рів. (2.1). Множник  $(r_{1s}^{(0)}/a)^3$  у Рів. (2.49) введений щоб врахувати об'ємну частку частинок  $\phi \propto (a/r_{1s}^{(0)})^3$ , що входить в означення  $K_{\text{micro}}$  у Рів. (2.38), див. також Рів. (2.42). У випадку дипольного вкладу,  $k = 3$ , нескладно переконатися, що

$$M_3(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij}) = \frac{3}{8} (-15 \cos^4 \theta_{ij} + 12 \cos^2 \theta_{ij} - 1). \quad (2.50)$$

Ця функція не залежить від радіусу першої координаційної сфери  $r_{1s}^{(0)}$ , і була досліджена у [125]. Залежність дипольного вкладу від кута  $\theta_{ij}$  зображено на Рис. (2.10) штриховою лінією. Також на Рис. (2.10) ми порівнюємо функціональну



залежність сумарного вкладу  $M(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij})$  з дипольним для різних значень радіуса першої координаційної сфери  $r_{1s}^{(0)}$ . Можна бачити, що функція  $M(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij})$  починає відхилятися від дипольної поведінки для розміру першої координаційної сфери меншого ніж п'ять радіусів частинок  $r_{1s}^{(0)} < 5a$ . Цей ефект більш виражений для ланцюжкових конформацій  $\theta_{ij} \approx 0^\circ$ . Якісно, ланцюжкові та планарні  $\theta_{ij} \approx 90^\circ$  конформації відповідають від'ємним значенням функції  $M(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij})$ . Для проміжних структур, існує інтервал на якому функція додатня. У випадку дипольного вкладу,  $M_k(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij})$ , цей інтервал відповідає значенням  $\theta_{ij} \approx 40^\circ - 70^\circ$ . Для повної функції  $M(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij})$ , інтервал, де вона додатня, може трохи зсуватися в бік більших значень  $\theta_{ij}$ , коли радіус першої координаційної сфери  $r_{1s}^{(0)}$  зменшується.

Розглянемо тепер фактор магнетострикції всередині мікросфери в іншому підході. Для цього ми не будемо застосовувати апроксимаційну формулу до сотні ( $n = 100$ ) перших доданків ряду у Рів. (2.1), а розглянемо перші доданки ( $n \leq 9$ ), відомі у явному вигляді [54]. Магнітна енергія густини зразка, Рів. (2.16), дозволяє отримати фактор магнетострикції всередині мікросфери наступним чином

$$K_{\text{micro}}^{\text{LE}}(n \leq 9) = \sum_{k=3}^9 \left[ \frac{\partial}{\partial \varepsilon} f_{\text{micro}}^{(k)} \right]_{\varepsilon=0} - 2/5. \quad (2.51)$$

Перейшовши до суми всередині мікросфери  $\sum_{j \neq i} \rightarrow \sum_{r_{ij} < R_{\text{ms}}}$  у Рів. (2.17) можна отримати перші два ненульові доданки  $f_{\text{micro}}^3$  і  $f_{\text{micro}}^6$ . Наступні два ненульові доданки  $f^{(k \leq 9)}$  мають вигляд

$$f_{\text{micro}}^{(8)} = \frac{3\beta_2 a^5}{4\pi c} \sum_{r_{ij} < R_{\text{ms}}} \frac{2 \cos^2 \theta_{ij} + 1}{r_{ij}^8}; \quad f_{\text{micro}}^{(9)} = \frac{\beta_1^2 a^6}{4\pi c} \sum_{r_{ij} < R_{\text{ms}}} \frac{9 \cos^2 \theta_{ij} - 1}{r_{ij}^9}. \quad (2.52)$$

Беручи до уваги Рів. (2.51) та явний вигляд функцій  $f^{(k)}$  з Рів. (2.17) та (2.52), неважко отримати фактор магнетострикції у наступній формі

$$K_{\text{micro}}^{\text{LE}}(k) = \frac{1}{\phi} \sum_{r_{ns}^{(0)} < R_{\text{ms}}} N_{ns} \frac{4b_k}{3\phi} \left( \frac{a}{r_{ns}^{(0)}} \right)^k \langle a_k(\theta_{ij}) \rangle_{ns} - 2/5, \quad (2.53)$$

де константи  $b_k$  рівні 1,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  і  $\beta_1^2$  для  $k = 3, 6, 8$  і  $k = 9$ , відповідно. Явний вигляд

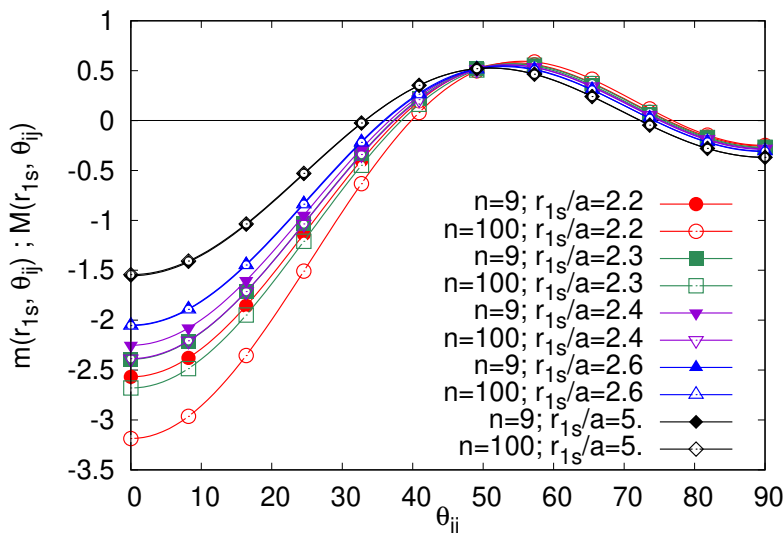


Рис. 2.11. Поведінка функції  $m(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij})$ , означеної у Рів. (2.55), в залежності від кута  $\theta_{ij}$ . Цей випадок позначений на рисунку як  $n = 9$ . Для порівняння приведені також залежності функцій  $M(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij})$  з Рів. (2.48), позначені на рисунку як  $n = 100$ . Випадки різного радіуса першої координаційної сфери  $r_{1s}^{(0)}$  відображені лініями з різними символами.

залежної від кута  $\theta_{ij}$  частини є наступним

$$\begin{aligned}
 a_3(\theta_{ij}) &= (1/8)(-45 \cos^4 \theta_{ij} + 36 \cos^2 \theta_{ij} - 3), \\
 a_6(\theta_{ij}) &= (1/4)(-36 \cos^4 \theta_{ij} + 9 \cos^2 \theta_{ij} + 3), \\
 a_8(\theta_{ij}) &= (3/4)(-30 \cos^4 \theta_{ij} + 2 \cos^2 \theta_{ij} + 4), \\
 a_9(\theta_{ij}) &= (9/8)(-33 \cos^4 \theta_{ij} + 18 \cos^2 \theta_{ij} - 1).
 \end{aligned} \tag{2.54}$$

Усереднення  $\langle a_k(\theta_{ij}) \rangle_{ns}$  у Рів. (2.53) виконується згідно з Рів. (2.44). Оскільки такі середні залежатимуть від розподілу частинок всередині мікросфери, фактор магнетострикції також буде залежним від розподілу. Ввівши функції  $m(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij})$ ,

$$m(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij}) = \sum_{k=3}^9 m_k(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij}), \quad m_k(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij}) = b_k (a/r_{1s}^{(0)})^{k-3} a_k(\theta_{ij}), \tag{2.55}$$

аналогічні до функцій у Рів. (2.48), можна дослідити якісну поведінку фактора  $K_{\text{micro}}^{\text{LE}} (k \leq 9)$  на першій координаційній сфері. Поведінку  $m(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij})$  залежно від кута  $\theta_{ij}$  зображено на Рис. (2.11). Можна бачити, що обидві функції відображають тільки дипольний вклад, див. Рис. (2.10), якщо радіус-вектор першої координаційної сфери стає досить великим  $r_{1s}^{(0)} = 5a$ . Відмінності між  $m(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij})$  і  $M(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij})$

стають помітними коли відстані між частинками починають бути досить малими  $r_{1s}^{(0)} \approx 2.2a - 2.3a$ . Для проміжного діапазону радіусів першої координаційної сфери  $2.3a < r_{1s}^{(0)} < 5a$ , обидві функції передбачають відхилення від дипольної поведінки, але мало відрізняються одна від іншої. Цікаво, що  $M(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij})$  для радіусу  $r_{1s}^{(0)} = 2.4a$  і  $m(r_{1s}^{(0)}; \theta_{ij})$  для  $r_{1s}^{(0)} = 2.3a$  поведуться майже однаково, особливо для малих кутів  $\theta_{ij} < 30^\circ$ . Це може бути пов'язано з виглядом апроксимаційної формули у Рів. (2.28), де доданки  $k > 3$  швидко збігаються до нуля. Тому, збільшення радіусу ефективно відповідає апроксимації ряду у Рів. (2.1) із меншим числом доданків  $n$ . Але ми не досліджували цього ефекту більш детально.

Повернемося до фактора магнетострикції у Рів. (2.53). Як і раніше, зручно буде виділити дипольний і вищі вклади окремо

$$K_{\text{micro}}^{\text{LE}}(n \leq 9) = K_{\text{micro}}^{\text{LE}}(3) + \sum_{k=6}^9 K_{\text{micro}}^{\text{LE}}(k). \quad (2.56)$$

В такому формалізмі ефекти неоднорідного намагнічення враховані у частині суми з  $k > 3$ . Оскільки вони швидко спадають із зростом радіуса координаційної сфери  $r_{ns}^{(0)}$ , зазвичай достатньо взяти до уваги тільки перші декілька координаційних сфер. На противагу цьому, дипольний доданок  $k = 3$  має складнішу поведінку, що часто вимагає врахування більшої кількості координаційних сфер  $ns$ . Така особливість дипольного фактора магнетострикції може мати походження у конкуренції його кутової і радіальної залежності, див. Рів. (2.53). Радіальна частина пропорційна  $\propto \frac{1}{r^3}$ , що робить дипольні взаємодії далекосяжними. З іншого боку, для ідеально однорідного розподілу,  $\langle a_z(\theta_{ij}) \rangle_{ns}^{\text{UNF}} = 0$ , що робить доданки в сумі з Рів. (2.53) для  $k = 3$  рівними нулю. Дипольний вклад для SC, НСР і ВСС ґраткових розподілів порахований раніше у [125], а для FCC ґратки ми провели розрахунки всередині мікросфери радіусу  $R_{\text{ms}} = 100r_{1s}^{(0)}$ . Ці результати вже обговорювалися і приведені у вигляді горизонтальних штрихованих ліній на Рис. (2.8).

Поведінка фактора магнетострикції всередині мікросфери, отриманого з використанням явного вигляду доданків ряду (2.1), зображена на Рис. (2.12). Можна

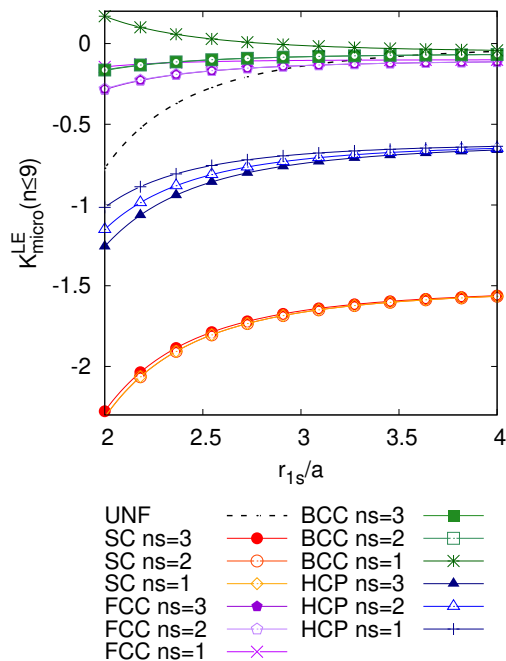


Рис. 2.12. Залежність функції  $K_{\text{micro}}^{\text{LE}}(n \leq 9)$  з Рів. (2.56) від радіусу першої координаційної сфери  $r_{1s}^{(0)}$ . Розглянуто випадки для різних розподілів. Різна кількість перших координаційних сфер  $ns$  розглянута для кожного ґраткового розподілу.

бачити, що  $K_{\text{micro}}^{\text{LE}}(n \leq 9)$  швидко збігається до відповідного дипольного значення, коли радіус першої координаційної сфери зростає  $r_{1s}^{(0)}$ . Випадок однорідного розподілу UNF було обчислено заміною суми на інтегрування, для таких самих припущень, що і у Рів. (2.42). Як і очікується, фактор магнетострикції для UNF розподілу, чорна штрихова лінія на Рис. (2.12), прямує до нуля зі зростом  $r_{1s}^{(0)}$ . Для доданку, що відповідає позадипольному вкладу у фактор магнетострикції, Рів. (2.56), різна кількість координаційних сфер  $ns$  була розглянута при кожному ґратковому розподілі. ВСС і FCC ґратки виявилися найбільш чутливими до кількості координаційних сфер  $ns$  врахованих у обчисленнях. Якщо використовується тільки перша координаційна сфера  $ns = 1$ , фактор магнетострикції  $K_{\text{micro}}^{\text{LE}}(n \leq 9)$  змінює знак у випадку ВСС ґратки. Він додатний для густішого наповнення частинок  $r_{1s}^{(0)} < 2.5a$ , і від'ємний, коли магнітна підсистема стає розрідженішою  $r_{1s}^{(0)} > 3a$ . ВСС ґратка передбачає від'ємний знак магнетострикції для всіх  $r_{1s}^{(0)}$ , якщо не тільки перша, а перші дві  $ns = 2$  чи три  $ns = 3$  координаційні сфери взяті до уваги. Порівнюючи цей результат із отриманим вище для апроксимацій-

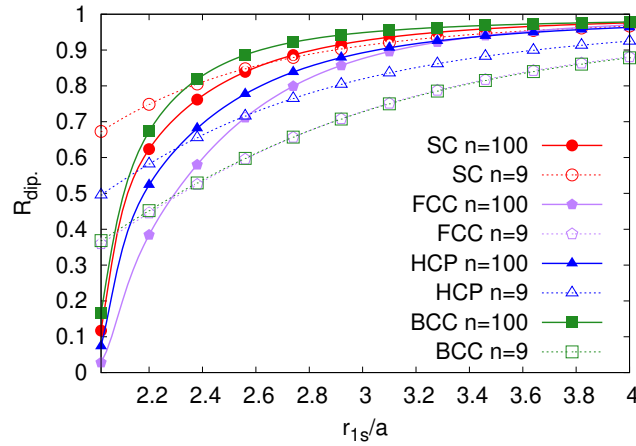


Рис. 2.13. Дипольна частка  $R_{\text{dip.}}$ , означена у Рів. (2.57), представлена як функція радіусу першої координаційної сфери  $r_{1s}^{(0)}$ . Відповідні дипольні частки приведені для різних ґраткових розподілів. Для кожного з них, розглянуто два випадки: коли фактор магнетострикції розрахований для  $n \leq 9$  доданків ряду (2.1), і у випадку коли апроксимаційна формула застосована до  $n = 100$  доданків.

ної формули, Рис. (2.8), можна бачити, що врахування більшої кількості доданків ряду у Рів. (2.1), призводить до збільшення значення першої координаційної сфери. Напротивагу, фактор магнетострикції для SC ґратки майже не залежить від кількості розглянутих координаційних сфер.

Деякі фактори магнетострикції всередині мікросфери, як можна бачити на Рис. (2.53), є менши ніж ефект пов'язаний із початковою формою зразка Рів. (2.36). Це призводить до цікавої конкуренції між впливом розподілу частинок  $K_{\text{micro}}^{\text{LE}}$  і впливом початкової форми зразка  $K_{\text{macro}}(\gamma_0)$  на магнетострикцію. Наприклад, для сферичного МЧЕ  $K_{\text{macro}}(1) = 2/5$  із FCC розподілом частинок передбачається домінування “macro” вкладу у магнетострикцію, якщо частинки знаходяться досить далеко  $r_{1s}^{(0)} > 2.4a$ . Проте, коли частинки всередині МЧЕ упаковані щільніше,  $r_{1s}^{(0)} < 2.3a$ , домінувати починає “micro” вклад у магнетострикцію. Сферичний МЧЕ буде видовжуватися при прикладенні магнітного поля, для всіх  $r_{1s}^{(0)}$ , якщо розподіл частинок є BCC. У випадку SC і HCP ґраткових розподілів всередині зразка, передбачається стискання під дією поля. Інші початкові форми, окрім сферичної, розглянуто в даній роботі нижче.

Далі була досліджена відносна величину вкладу дипольних взаємодій у фактор магнетострикції всередині мікросфери. Для цього введемо частку між дипольним і повним фактором магнетострикції всередині мікросфери

$$R_{\text{dip.}} = \frac{|K_{\text{micro}}^{(3)}|}{|K_{\text{micro}}^{(3)}| + |K_{\text{micro}}^{(k>3)}|}, \quad (2.57)$$

яку будемо називати дипольною часткою. Загалом, дипольна частка,  $R_{\text{dip.}}$ , є функцією радіусу першої координаційної сфери. Цю залежність ми зобразили на Рис. (2.13). Розглянуто два випадки для кожного ґраткового розподілу: коли фактор магнетострикції розрахований з  $n \leq 9$  доданків ряду (2.1); і коли використана апроксимаційна формула для перших ста  $n = 100$  доданків ряду. Для всіх випадків, розрахунок позадипольного фактора магнетострикції,  $K_{\text{micro}}^{(k>3)}$  виконується для перших трьох координаційних сфер  $ns = 3$ . Варто зауважити, що фактор отриманий з  $n \leq 9$  доданків ряду (2.1) є більш чутливим до кількості врахованих координаційних сфер, що можна бачити порівнюючи Рис. (2.8) і (2.12). Також можна бачити, що у випадку  $n = 100$ , позадипольні вклади  $K_{\text{micro}}^{(k>3)}$  стають більш вираженими для малих значень  $r_{1s}^{(0)}$ , як і очікувалося. Цікаво, що більше доданків  $n = 100$  у ряді з Рів. (2.1), призводить до більш короткосяжного позадипольного вкладу, порівняно з випадком  $n \leq 9$ . Кількісно, для  $n = 100$ , радіус першої координаційної сфери  $r_{1s}^{(0)} > 3a$  відповідає дипольній частці близькій до 90%. Ці відстані відповідають різним об'ємним часткам частинок  $\phi$  для різних ґраток, як можна бачити у Таб. (B.1).

Залежність функції  $R_{\text{dip.}}$ , означеної у Рів. (2.57), від об'ємної частки частинок  $\phi$  зображена на Рис. (2.14). Розглянуті різні ґраткові розподіли, у випадку коли дипольна частка  $R_{\text{dip.}}$  отримана з апроксимаційної формули застосованої до  $n = 100$  доданків ряду (2.1). Можна бачити, що для SC, FCC і HCP ґраток, дипольна частка є нехтовно малою коли густина частинок  $\phi$  зростає. А для BCC ґратки дипольна частка завжди більша ніж  $\approx 10\%$ . Максимальне значення об'ємної частки частинок  $\phi_{\text{max}}$  досягається, коли радіус першої координаційної сфери набуває значення  $r_{1s}^{(0)} = 2a$ . Для SC і BCC ґраток  $\phi_{\text{max}} \approx 0.52$  і  $\phi_{\text{max}} \approx 0.68$ , відповідно, а для обох FCC і HCP ґраток, значення максимальної об'ємної частки

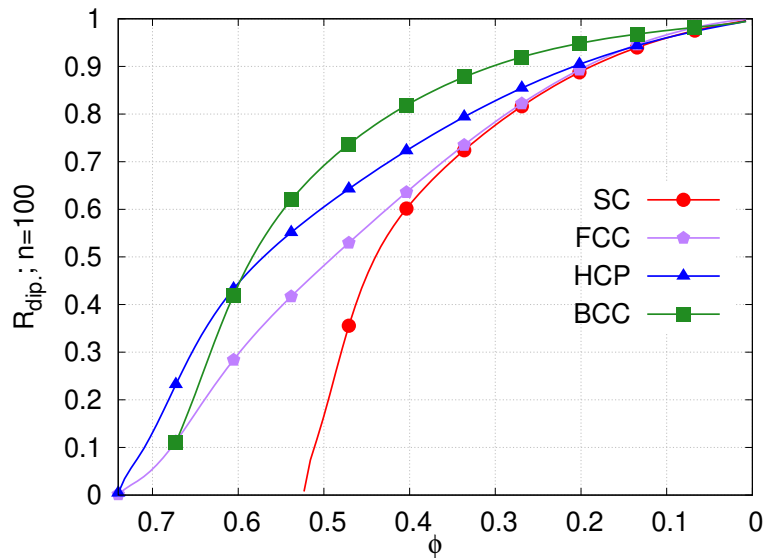


Рис. 2.14. Дипольна частка  $R_{dip.}$ , означена у Рів. (2.57), представлена як функція об'ємної частки частинок  $\phi$ . Розглянуто різні ґраткові розподіли. Відповідні графіки обриваються коли досягається максимальна щільність упакування сфер для певної ґратки.

частинок рівна  $\phi_{max} \approx 0.74$ . У випадку ВСС ґратки, дипольні взаємодії домінують, тобто дипольна частка стає більшою за 90%, коли  $\phi < 0.3$ . Такі ж значення  $R_{dip.}$  можна спостерігати у випадку інших трьох ґраток, коли об'ємна частка частинок є меншою  $\phi < 0.2$ . Цікаво, що майже однакову поведінку демонструють дипольні частки для SC і FCC розподілів, на інтервалі  $\phi \in (0; 0.35)$ .

В даному підрозділі ми показали вплив неоднорідного намагнічення на ефект магнетострикції в рамках наближення парних взаємодій. Те, що частинки мають деякі скінченні розміри і, відповідно, можуть намагнічуватися неоднорідно, стає важливим для досить близьких відстаней між ними. Наприклад на Рис. (2.13) можна бачити, що дипольні взаємодії складають 90% від повного фактора магнетострикції мікросфери, якщо відстань між найближчими сусідами  $r_{1s}^{(0)} > 3.2a$  для HCP і FCC розподілів, та,  $r_{1s}^{(0)} > 3.0a$ , для SC. Такі відстані відповідають об'ємній частці частинок  $\phi < 0.2$ , для більшості розглянутих ґраткових розподілів, див. Рис. (2.14). Винятком є ВСС розподіл частинок, де гранична відстань між найближчими сусідами є  $r_{1s}^{(0)} > 2.7a$ , а відповідна об'ємна частка частинок  $\phi < 0.3$ , див. Рис. (2.13) і (2.14). Ці результати отримані з використанням апроксимаційної

формули для  $n = 100$  доданків ряду (2.1). Вони порівнюються з результатами отриманими використовуючи  $n \leq 9$  доданків цього ж ряду у явній формі. На Рис. (2.13) можна бачити, що другий підхід применшує значення дипольних взаємодій для більших відстаней між частинками  $r_{1s}^{(0)}$ , і, навпаки, завищує його, коли відстані стають досить малими  $r_{1s}^{(0)} < 2.4a$ . Це може бути пов'язане із повільною збіжністю ряду з Рів. (2.1), що згадувалося раніше у [53]. В нашому підході ми проігнорували тричастинкові та вищі взаємодії та неадитивну природу взаємодій, що спостерігається для схожих частинок, що поляризуються електричним полем [211]. Ми допускаємо, що вплив на певну частинку з боку більшої кількості сусідів, може призводити до більш однорідного намагнічення. Це б збільшувало значення об'ємної частки  $\phi$ , для якої застосовне дипольне наближення, і яку ми грубо оцінили в даній роботі.

### Оцінка рівноважної деформації

Розглянемо вираз (2.33) для рівноважної деформації сфероїдального МЧЕ. Залежність деформації, спричиненої зовнішнім полем  $\mathbf{H}_0$ , від розподілу частинок всередині еластомеру досліджували раніше для випадку ґраткових розподілів [118, 125]. Проте, в цих дослідженнях бралися до розгляду тільки дипольні взаємодії. Через неоднорідне намагнічення частинок, враховане в нашій моделі, може виникати залежність фактора магнетострикції  $K_{\text{micro}}$  від об'ємної частки частинок  $\phi$ . Це може створювати багатшу магнетострикційну поведінку МЧЕ, порівняно з випадком врахування тільки дипольних взаємодій. Варто зауважити що в нашому формалізмі ми враховуємо вищі за дипольні взаємодії у парному наближенні, що може бути недостатньо для точного передбачення поведінки МЧЕ під дією поля  $\mathbf{H}_0$ . Нашою метою є продемонструвати зв'язок нашої мезоскопічної моделі з вимірюваними макроскопічними величинами зразка. А також, показати відхилення від квадратичного закону залежності деформації від об'ємної частки частинок  $\varepsilon_{\text{eq}} \propto \phi^2$ , оскільки таке відхилення можна інтерпретувати як прояв неоднорідного намагнічення частинок.

Для цього ми використаємо фактор магнетострикції всередині мікросфе-



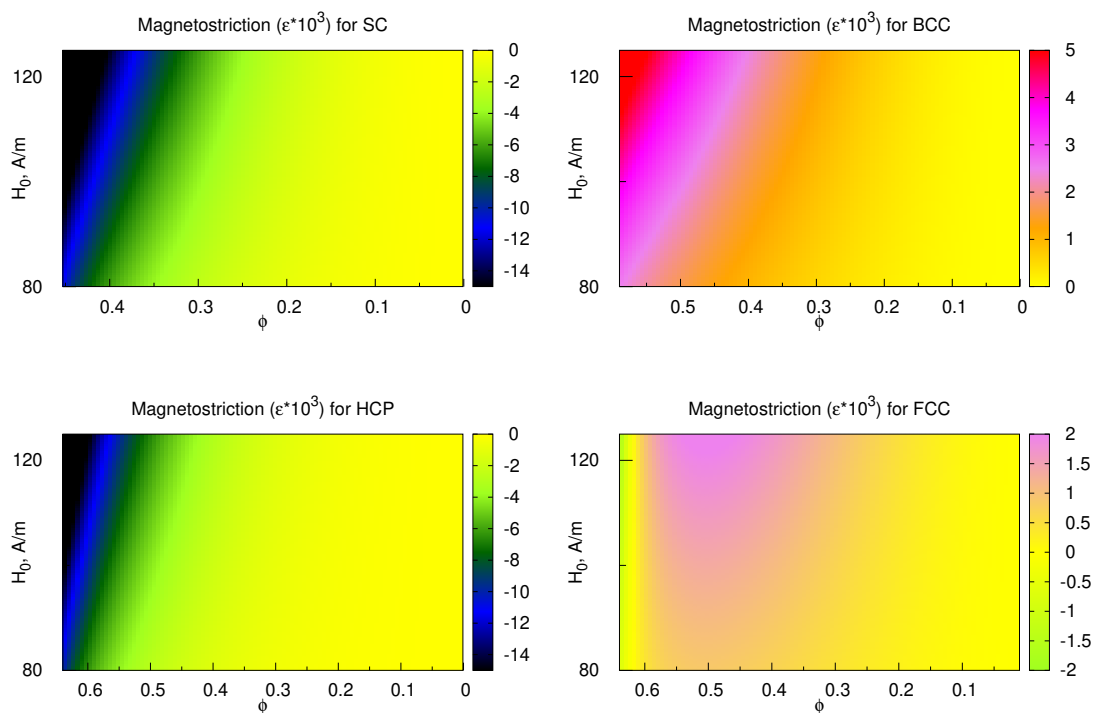


Рис. 2.15. Значення рівноважної деформації, з Рів. (2.33), для різної амплітуди магнітного поля  $H_0$  і об'ємної частки частинок  $\phi$ . Початкове співвідношення осей відповідає сфері  $\gamma_0 = 1$ , а ефективний модуль Юнга  $E = 2$  МПа зразка є фіксованим.

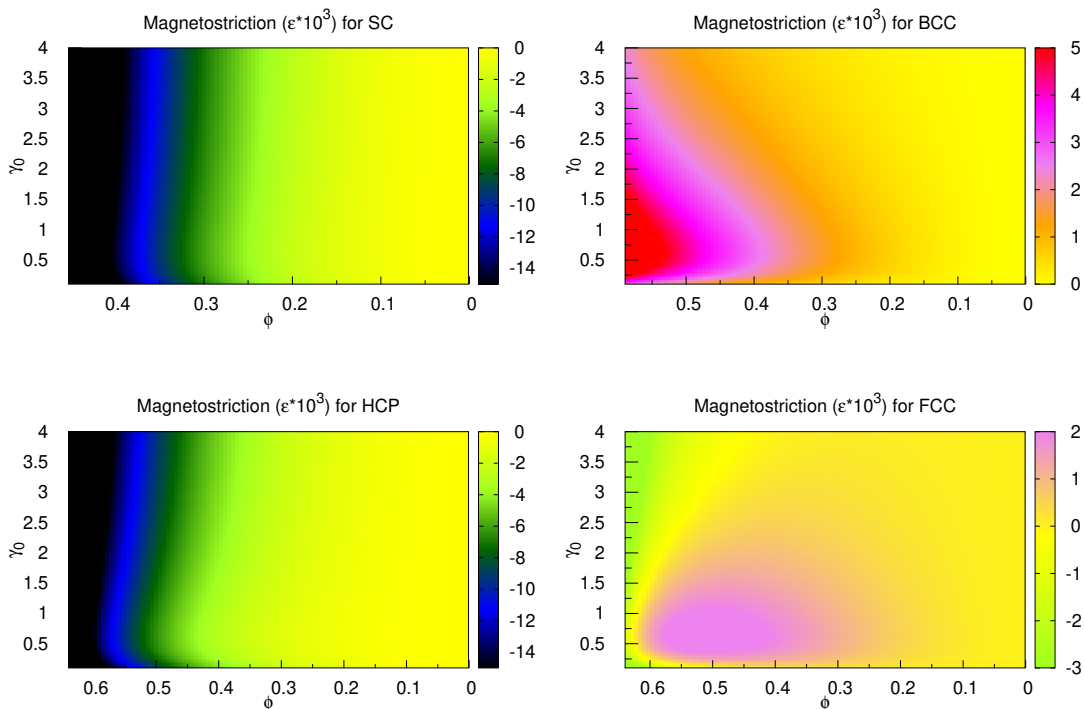


Рис. 2.16. Значення рівноважної деформації, з Рів. (2.33), для різного початкового співвідношення осей сфероїда  $\gamma_0$  і об'ємної частки частинок  $\phi$ . Амплітуда магнітного поля і ефективний модуль Юнга мають фіксовані значення  $H_0 = 125$  kA/m,  $E = 2$  МПа, відповідно.

ри, розрахований нами вище. Окрім цього нам буде потрібно встановити деякі фізичні параметри системи. Ми розглянемо зразок з ефективним модулем Юнга  $E = 2$  МПа. Величину магнітного поля, що спрямоване вздовж осі симетрії сфероїдального МЧЕ, розглянемо в діапазоні  $H_0 \in [80; 125]$  kA/m, що є меншим ніж поле насичення для кульок карбонільного заліза. Об'ємна частка частинок,  $\phi \propto (a/r_{1s}^{(0)})^3$ , буде розглядатися як інший змінний параметр. Також ми розглянемо початкову форму зразка, виражену через співвідношення осей сфероїда,  $\gamma_0 = L_{||}^{(0)}/L_{\perp}^{(0)}$ , в діапазоні  $\gamma_0 \in [0.1; 4]$ . Кількісною мірою ефекту магнетострикції є рівноважна деформація  $\varepsilon_{eq}$ , яку набуває МЧЕ при прикладенні магнітного поля.

Залежність рівноважної деформації  $\varepsilon_{eq}$  від об'ємної частки частинок і величини магнітного поля  $H_0$  зображено на Рис. (2.15). Можна бачити, що величина ефекту магнетострикції є меншою декількох процентів. Для більших значень поля

і об'ємної частки частинок  $\phi$ , у випадку SC і НСР ґраток, рівноважна деформація досягає 2%. Знак деформації для цих ґраток є від'ємним. Для ВСС розподілу можна бачити, що ефект є меншим, приблизно 0.5%, а знак магнетострикції додатній. У випадку FCC ґратки, магнітуда рівноважної деформації є найменшою, приблизно 0.2%, а знак може змінюватися для різних значень параметрів. Для проміжних значень об'ємної частки частинок, знак магнетострикції є додатній, а для щільніше упакованих частинок рівноважна деформація – від'ємна. Розглянута тут просторова орієнтація FCC ґратки відповідає полю  $\mathbf{H}_0$ , колінеарному до грані куба. Для випадку коли поле колінеарне до діагоналі куба, спостережуваний ефект був би схожим до випадку НСР ґратки.

Залежність рівноважної деформації,  $\varepsilon_{eq}$ , від частки частинок  $\phi$  та початкової форми зразка, контрольованої співвідношенням осей сфероїда  $\gamma_0$ , зображено на Рис. (2.16). Можна бачити, що передбачення SC і НСР ґраткових розподілів є схожими, а рівноважна деформація – від'ємна. Величина магнетострикції,  $\varepsilon_{eq}$ , в першому і другому випадку є більшою за 2% і 1%, відповідно. Рівноважна деформація спадає досить швидко зі зменшенням об'ємної частки  $\phi$ . Для ВСС ґратки, наша модель передбачає додатній знак магнетострикції, і ефект є більш вираженим для злегка сплюсненого сфероїда. У випадку FCC ґратки, сплюснений сфероїд видовжуватиметься при прикладенні зовнішнього поля, тобто спостерігається додатній ефект магнетострикції. А витягнутий еліпсоїд, з FCC розподілом частинок всередині, буде стискатися вздовж прикладеного поля. Магнітуда рівноважної деформації,  $\varepsilon_{eq}$ , для такої ґратки буде меншою ніж для інших ґраток.

## 2.4. Висновки до другого розділу

В цьому розділі представлено дослідження реакції МЧЕ на зовнішнє магнітне поле. Спочатку порівняно різні потенціали магнітної взаємодії між парою частинок, та оцінено кут нульової сили для них. Показано, що запропонована нами модель самоузгоджених диполів передбачає кут нульової сили  $\theta_0(r = 2a) \approx 64.8^\circ$  для частинок які дотикаються, який є більшим ніж у випадку моделі поздовжних

диполів. Це – наслідок врахування ефекту взаємного намагнічення частинок, що призводить до ширшого діапазону кутів, для яких передбачене притягання між частинками. Отже, модель самоузгоджених диполів, яка хоч і не враховує неоднорідність намагнічення всередині магнітних частинок, тим не менше вже пояснює можливість формування колоноподібних структур. При використанні більш детальних моделей для взаємодії магнітних частинок кут нульової сили зростає ще більше, тому тенденція утворення таких структур посилюється. Одну з таких моделей, отриману з розв'язку Рівняння Лапласа для двох магнітних сфер, використано для побудови магнітної густини енергії сфероїдального МЧЕ у наближенні парних взаємодій. Показано, що такий підхід дозволяє отримати розмагнічувальний фактор, що співпадає з розмагнічувальним фактором МЧЕ, описаного у формалізмі методів суцільного середовища. Далі досліджено вплив просторового розподілу частинок, які можуть неоднорідно намагнічуватися, на магнетострикцію сфероїдального МЧЕ.

Розраховано вклад дипольного доданку у фактор магнетострикції відносно повного фактора, що дозволяє грубо оцінити межі застосовності дипольного наближення в рамках запропонованого підходу. У випадку SC, FCC і HCP ґраток, об'ємна частка частинок для якої дипольні взаємодії складають більше 90% від  $K_{\text{micro}}$ , лежить в діапазоні  $\phi < 0.2$ . Для ВСС ґратки, аналогічний інтервал є більшим,  $\phi < 0.3$ , що можна бачити на Рис. (2.14).

Виявлено що фактор магнетострикції  $K_{\text{micro}}$  залежить від об'ємної частки частинок  $\phi$ . В моделі, де розглядаються тільки дипольні взаємодії, така залежність не спостерігається. Тому цю поведінку фактора магнетострикції, із вкладом вищими за дипольні, можна вважати проявом ефектів неоднорідного намагнічення частинок. Залежність рівноважної деформації  $\varepsilon_{\text{eq}} \propto \phi^2 K_{\text{micro}}$  від об'ємної частки частинок  $\phi$  можна бачити на Рис. (2.15, 2.16).

Продемонстровано відмінності ефекту магнетострикції для різної орієнтації поля  $\mathbf{H}_0$  відносно ґраткового розподілу на прикладі HCP і FCC ґраток. Цей ефект є наслідком того, що фактор магнетострикції  $K_{\text{micro}}$  містить доданки пропорційні до  $\cos^4 \theta_{ij}$ . Магнетострикцію у випадку FCC і HCP розподілів можна

бачити на Рис. (2.15,2.16). Розглянуто напрямок поля колінеарний до ребра куба FCC ґратки. Якщо поле буде спрямоване вздовж діагоналі куба, то відмінності між НСР і FCC розподілами були б незначними.

Виявлено, що для частинок у контактi,  $r_{1s}^{(0)} = 2a$ , для SC, FCC і НСР ґраток, фактор магнетострикції  $K_{\text{micro}}$  набуває гігантських від'ємних значень, див. Рис. (2.9). Таку поведінку пояснено наслідком того, що модель розглядає граничний випадок безмежно жорсткого зчеплення магнітних частинок із еластичною матрицею, що призводить до ідеально афінної деформації МЧЕ. Це припущення не є точним, особливо на малих відстанях між частинками. Крім того, розглядається магнітна густина енергії у наближені парних взаємодій, що може бути недостатньо точним, у випадку неоднорідно намагнічених частинок [211].

## РОЗДІЛ 3

# ФОТОЧУТЛИВА РІДКОКРИСТАЛІЧНА ЩІТКА ЯК КЕРУЮЧА ПОВЕРХНЯ ТА АДСОРБЕР НАНОЧАСТИНОК

У цьому розділі розглянуто модель рідкокристалічної полімерної щітки гребенеподібної архітектури з хромоформними бічними групами. Дослідження виконується шляхом комп'ютерних симуляцій за допомогою методу огрубленої молекулярної динаміки. Отримані умови формування хромофорами щітки фотокерованої одновісної планарної конформації, придатної для приповерхневої орієнтації низькомолекулярного рідкого кристалу. Також досліджений процес адсорбції декорованих НЧ на рідкокристалічній щітці, встановлені умови оптимальної адсорбції у термінах густини прищиплення полімерів щітки.

Спочатку досліджується впорядкування хромофорів у щітці в залежності від її густини. Розглянуті два випадки: (а) всі хромофори фотоізомеризовані у немезогенний *cis*-стан під дією ультрафіолетового опромінення; (б) всі хромофори фотоізомеризовані у мезогенний *trans*-стан під дією видимого світла. Показано, що у випадку (а) щітка поводить себе подібно до її нерідкокристалічних аналогів. У випадку (б) розглянуті два способи впорядкування хромофорів. При їх спонтанній самоорганізації формується полідоменна планарна фаза із відсутнім глобальним орієнтаційним впорядкуванням хромофорів. Натомість, керування самоорганізацією хромофорів за допомогою короткотривалого орієнтуючого поля (напр. в результаті опромінення пучком лінійно-поляризованого світла) з подальшим його вимкненням, призводить до формування ОПФ із визначеним напрямком орієнтації *trans* хромофорів в площині субстрату. Продемонстровано

стабільність такого впорядкування для широкого діапазону температур.

Далі розглянуто систему із такої щітки та декорованих НЧ. Останні функціоналізовані хромофорними лігандами такого ж типу, що і бічні групи полімерної щітки. Показано, що в такій моделі залежність адсорбуючої здатності рідкокристалічної полімерної щітки стосовно НЧ є немонотонною і має максимум при певному значення її густини. Спад адсорбуючої здатності густої щітки пояснюється стеричними ефектами, які блокують проникнення НЧ всередину та, відповідно, формування мережі зв'язків між мезогенами НЧ та щітки. Натомість відбувається самозв'язуванням хромофорів щітки між собою, а не з мезогенами НЧ. Оптимальна густина щітки досягається за умови співмірності середньої відстані між її ланцюжками та діаметру НЧ. Результати опубліковано у роботах [48, 49, 51].

### **3.1. Реакція щітки на оптичні стимули та формування впорядкованої рідкокристалічної фази**

#### **3.1.1. Мезоскопічна модель**

Опис колективної поведінки багаточастинкових систем за допомогою атомістично-детальних методів моделювання доволі проблематичний, оскільки вимагає гігантських комп'ютерних ресурсів. Проте, широкий спектр фізичних процесів, що виникає на мезоскопічному масштабі, може і не потребувати врахування всіх хімічних деталей та виявляти ознаки універсальної поведінки. З огляду на це, і базуючись на попередніх дослідженнях [59, 190, 192, 193, 218], для опису рідкокристалічної полімерної щітки ми використовуємо методи огрубленого моделювання. Зокрема, використання м'яких відштовхувальних потенціалів взаємодії для рідкокристалічних систем [59] дозволяє збільшити часовий крок симуляції та швидкість еволюції системи у фазовому просторі порівняно з потенціалами із сильним відштовхуванням. При цьому такі потенціали взаємодії жорсткіші ніж у методі дисипативної динаміки, забезпечують достатній обмін енергією між ступенями вільності і перебдачають використання ньютонів динаміки.

Наша модель рідкокристалічної полімерної щітки складається з набору  $N_{br}$  полімерних молекул гребенеподібної архітектури з хромофорними бічними групами. Кожна молекула своїм останнім мономером прикріплена до дна симуляційної комірки, яке моделює субстрат. Кожен прикріплений до дна комірки мономер, помічений рожевим кольором на Рис. (3.1) (а), є замороженим, тобто поміщений у вузол 2D ґратки і його координати не змінюються впродовж симуляції, Рис. (3.1) (б). Очікується, що використання такого однорідного розподілу точок пришиплення може дозволити уникнення виконання затратного за комп'ютерним часом усереднення за великою кількістю випадкових розподілів. В огрубленому підході кожна молекулу представляють набором з'єднаних кульок, що відображають певну атомарну групу, як от фрагмент трьох  $CH_2$  груп, естерні групи чи азобензени. В нашій моделі, кожна молекула складається з 36 кульок і 12 бічних груп. Кожна бічна група містить дві кульки бічного ланцюжка і сфероциліндр, що імітує властивості хромофора, наприклад азобензену. На цьому масштабі огрублення *trans* і *cis* ізомери азобензену представляються однаковими за формою сфероциліндрами, але потенціали взаємодії між ними – відмінні за їх формою. Ми розглядаємо рідкокристалічну полімерну щітку у явному розчиннику, що представлений сферичними кульками. Для простоти ми позначатимемо далі кульки полімеру  $p$ , а кульки розчинника  $s$ . Сфероциліндри, що відображають властивості *trans* або *cis* ізомерів позначатимемо  $t$  і  $c$ , відповідно. Всі сферичні кульки мають діаметр  $\sigma_p = \sigma_s = 4.59 \text{ \AA}$ , сфероциліндри хромофорів характеризуються діаметром півсфер на кінцях  $\sigma_a = 3.74 \text{ \AA}$  та видовженістю  $L/\sigma_a = 3$ , де  $L$  відстань між центрами півсфер. Варто зауважити, що сфероциліндри малої видовженості не формують рідкокристалічні фази у системах частинок із виключно відштовхувальними взаємодіями [219, 220]. В даній моделі потенціали містять притягання між мезогенними групами [59], що відображає дисперсійні сили і може призводити до формування мезофаз для хромофорів з меншим видовженням [221], для яких це спостерігається в експериментах. Детальніше про потенціали взаємодії в моделі йтиметься далі.



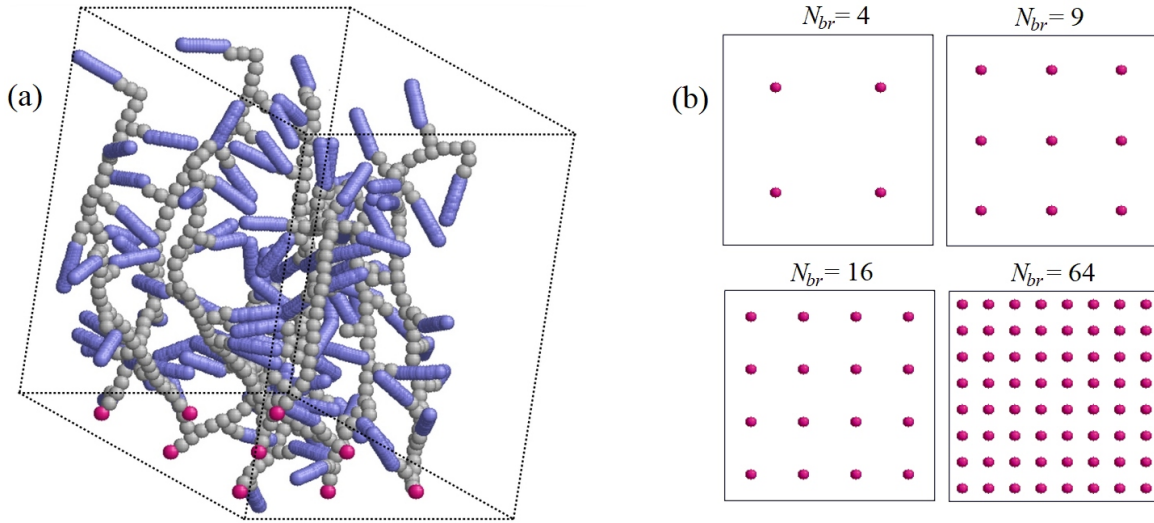


Рис. 3.1. (а) Приклад конфігурації, що зображує модель рідкокристалічної полімерної щітки з  $N_{br} = 9$  молекулами прикріпленими до дна комірки останнім мономером (зображений рожевим кольором). Полімерний ланцюжок кожної молекули зображений сірим, *trans* хромофори – синім кольором, молекули розчинника не показані. (б) Регулярні ґратки утворені прикріпленими до дна комірки останніми мономерами кожної молекули щітки, приведені різні випадки кількості молекул  $N_{br}$ .

Вираз для зв'язуючих взаємодій у молекулах

$$V^{\text{BON}} = \sum_{i=1}^{m_b} k_b (l_i - l_0)^2 + \sum_{i=1}^{m_a} k_a (\theta_i - \theta_0)^2 + \sum_{i=1}^{m_z} k_z (\zeta_i - \zeta_0)^2, \quad (3.1)$$

містить  $m_b$  гармонічних зв'язків та  $m_a + m_z$  псевдовалентних кутів, що контролюють жорсткість бічних груп, як це можна часто зустріти для моделей такого рівня огрублення [222–225]. Енергія остова полімерної молекули не містить доданків пов'язаних із згином ланцюжка, а жорсткість виникає опосередковано, через присутність бічних груп. Відлікові відстані  $l_0 = 3.617 \text{ \AA}$  та  $8.59 \text{ \AA}$  використовуються для зв'язків сфера-сфера і сфера-сфероциліндр, відповідно. Відліковий кут  $\theta_0$  рівний  $\pi$  для лінійних фрагментів ланцюжка, для бічних груп відліковий кут має значення  $\pi/2$  (утворений двома кульками остова і однією бічної групи). Останній доданок у Рів. (3.1) містить  $\zeta_0 = 0$ , що забезпечує колінеарність сфероцеліндрів і зв'язку між центром сфероцеліндра та центром останньої кульки бічного ланцюжка [226]. Для зручності ми вводимо енергетичну одиницю  $j = 10^{-20} \text{ J}$ . Константи виражаються через такий енергетичний масштаб наступним чином:

$$k_b = 50 \text{ j/\AA}^2, k_a = k_z = 20 \text{ j/rad}^2.$$

Тепер ми розглянемо незв'язні взаємодії. Згідно з загальнозживаним підходом в огрублених моделях [227], більшість взаємодій описується ефективними короткосяжними м'якими потенціалами відштовхування, де інтенсивність взаємодії відображає хімічну природу молекул. Ми вважаємо молекули полімеру  $p$  і хромофори  $t$  неполярними. Молекули розчинника  $s$  і  $c$  ізомери хромофорів вважаємо полярними, дипольні моменти ізомерів азобензену обговорюються детальніше у [228]. Для опису ефектів сегрегування між полярними і неполярними групами використовується параметри відштовхування з більшою амплітудою [227]. Такий принцип можна використати для пари взаємодіючих сфероциліндрів  $\{i, j\}$ , означивши лінію, що з'єднує центри півсфер, як центр взаємодій, а також ввівши мінімальну відстань між цими центрами  $d(\mathbf{q}_{ij})$ . Множина параметрів  $\mathbf{q}_{ij} = \{\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j, \mathbf{r}_{ij}\}$  враховує всі характеристики взаємного розташування сфероциліндрів. Вектор  $\mathbf{r}_{ij}$  з'єднує їхні центри, а вектори  $\hat{\mathbf{e}}_i$  та  $\hat{\mathbf{e}}_j$  описують орієнтацію відповідних сфероциліндрів у просторі. Як наслідок, ми можемо використовувати ті ж м'які відштовхувальні потенціали для протяжних молекул, що і у випадку кульок, замінюючи відстань між центрами сфер на мінімальну відстань  $d(\mathbf{q}_{ij})$  між центрами сфероциліндрів [229]. Як зазначалося раніше, м'які сфероциліндри в нашій моделі містять притягальну частину в потенціалі, що дозволяє їм формувати рідкокристалічні фази при малих значеннях видовженості молекул. Щоб підкреслити притягання між полярними  $c$  хромофорами і розчинником, ми використовуємо схожий потенціал і в цьому випадку.

Всі випадки потенціалів між кульками чи/і сфероциліндрами, що обговорювалися вище, можна представити у безрозмірному вигляді [221] наступним чином

$$V^{\text{SAP}}[d'_s(\mathbf{q}_{ij})] = \begin{cases} U \{d_s'^2(\mathbf{q}_{ij}) - \epsilon'(\mathbf{q}_{ij})\}, & -1 \leq d'_s(\mathbf{q}_{ij}) < 0, \\ U \{d_s'^2(\mathbf{q}_{ij}) - \epsilon'(\mathbf{q}_{ij}) - \frac{1}{4\epsilon'(\mathbf{q}_{ij})} d_s'^4(\mathbf{q}_{ij})\}, & 0 \leq d'_s(\mathbf{q}_{ij}) \leq d'_c, \\ 0, & d'_s(\mathbf{q}_{ij}) > d'_c, \end{cases} \quad (3.2)$$

де  $d'_s(\mathbf{q}_{ij}) = d(\mathbf{q}_{ij})/\sigma_{ij} - 1$  зміщена безрозмірна відстань між взаємодіючими кульками чи/і сфероциліндрами, а  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$  масштаб довжини для взаємодіючої пари  $\{i, j\}$ . Величина  $U$  відображає інтенсивність відштовхування, а безрозмірна

глибина потенціальної ями

$$\epsilon'(\mathbf{q}_{ij}) = \frac{1}{4} \left\{ U'_a - 5\epsilon'_1 P_2(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j) - 5\epsilon'_2 [P_2(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i) + P_2(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)] \right\}^{-1} \quad (3.3)$$

визначається рівністю нулю виразу у Рів. (3.2) та його похідної по  $d'_s(\mathbf{q}_{ij})$  при  $d'_s(\mathbf{q}_{ij}) = d'_c$ , де  $d'_c = \sqrt{2\epsilon'(\mathbf{q}_{ij})}$  це зміщена відстань відсікання потенціалу. Одиничні вектори  $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$  з'єднують центри кульок, безрозмірні константи  $U'_a$ ,  $\epsilon'_1$  і  $\epsilon'_2$  визначають форму потенціалу в залежності від орієнтації кульок і сфероциліндрів, функції  $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$  це поліноми Лежандра.

Ефективна глибина потенціальної ями  $\epsilon'(\mathbf{q}_{ij})$  впливає на форму притягальної частини та на її ширину. Для деяких параметрів, величина  $\epsilon'(\mathbf{q}_{ij})$  прямує до нуля, тоді ширина притягальної частини також прямує до нуля, як і відстань відсікання потенціалу  $d'_c$ , що відповідає  $d(\mathbf{q}_{ij})/\sigma_{ij} = 1$ . Як наслідок, для такої границі отримується м'який відштовхувальний квадратичний потенціал

$$V^{\text{SRP}}[d'(\mathbf{q}_{ij})] = \begin{cases} U[1 - d(\mathbf{q}_{ij})/\sigma_{ij}]^2, & 0 \leq d(\mathbf{q}_{ij})/\sigma_{ij} \leq 1, \\ 0, & d(\mathbf{q}_{ij})/\sigma_{ij} > 1, \end{cases} \quad (3.4)$$

що часто використовується в дисипативній молекулярній динаміці [227]. Це граничне значення продемонстровано на Рис. (3.2) для потенціалу двох сферичних кульок з інтенсивністю відштовхування  $U = 70 j$ .

Розглянемо детальніше константи, що визначають форму потенціалу взаємодії. Пара сфероциліндрів  $tt$  і пара  $cs$  притягаються через взаємодію, Рів. (3.2), з інтенсивністю  $U_{tt} = 70 j$ ,  $U'_a = 21.43$ ,  $\epsilon'_1 = 1.714$  і  $\epsilon'_2 = -1.714$ , що відповідає моделі "А" в [221]. Для сферичних кульок  $s$  ми вважаємо  $\hat{\mathbf{e}}_i = 0$ . Всі інші пари взаємодіють через м'який потенціал відштовхування, Рів. (3.4), з параметрами  $U_{pp} = U_{ss} = U_{cc} = U_{ct} = 70 j$  і  $U_{ps} = U_{ts} = 140 j$ , що імітують сегрегацію між полярними і неполярними частинками.

Нас цікавить впорядкування хромофорів у щітці під дією оптичних стимулів, що робить таку щітку функціональною керуючою поверхнею. Ефект впорядкування рідкокристалічних молекул під дією поляризованого світла призводить до виникнення щілини в розподілі значення кутів, відомий як ефект випалювання

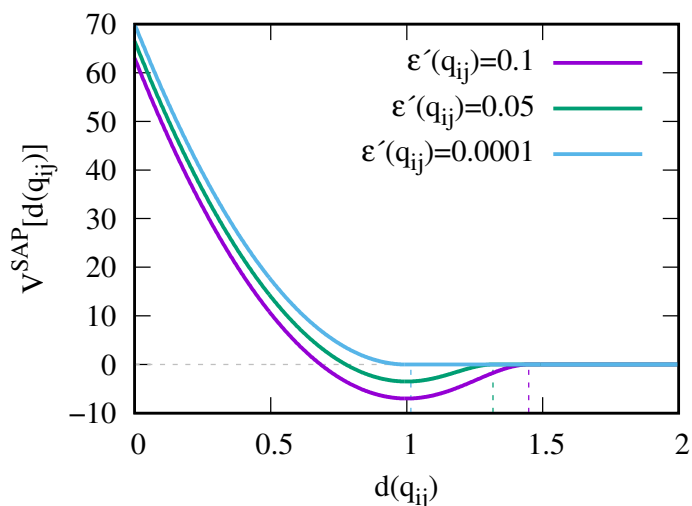


Рис. 3.2. Ілюстрація потенціалу взаємодії  $V^{\text{SAP}}$  як функції відстані  $d(\mathbf{q}_{ij})$  (при  $\sigma_{ij} = 1$ ). Показано різні ефективні глибини потенціальної ями  $\epsilon'(\mathbf{q}_{ij})$ , та відповідні відстані відсікання (штриховані вертикальні лінії). Інтенсивність взаємодії у всіх випадках рівна  $U = 70$   $j$ . Для  $\epsilon'(\mathbf{q}_{ij}) \rightarrow 0$ ,  $V^{\text{SAP}}$  перетворюється у повністю відштовхувальний потенціал  $V^{\text{SRP}}$ , означений у Рів. (3.4).

щілини кутів або ефект Вайґерта [56–58]. Його можна моделювати явно через кінетичні рівняння для частки  $t$  і  $c$  хромофорів в системі [230, 231], де послідовні цикли фотоізомеризації  $t \rightarrow c \rightarrow t$  призводять до насичення  $t$  ізомерами, вилаштованими переважно перпендикулярно до напрямку поляризації світла. Альтернативним підходом є неявний опис через ефективне поле, що переорієнтовує  $t$  хромофори перпендикулярно до вектора поляризації світла [55, 192, 232]. Насправді, як було показано у [230], явний підхід може бути відображено на еквівалентне ефективне поле пов'язане із швидкістю фотоізомеризації, яка входить у відповідні кінетичні рівняння. Ми використовуємо другий підхід неявного моделювання ефекту випалювання щілини кутів. Ефективне поле в нашій моделі матиме вигляд

$$U^{\text{ROT}} = F \sum_{i=1}^{n_t} P_2(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{p}}), \quad (3.5)$$

де  $F > 0$  ефективна величина поля,  $n_t$  кількість  $t$  хромофорів у даний момент часу, а вектори  $\hat{\mathbf{e}}_i$  та  $\hat{\mathbf{p}}$  відповідають орієнтації  $i$ -того хромофора і вектора поляризації, відповідно.

Хромофори фотоізомеризуються в стан  $c$  під дією ультрафіолетового світла, зворотня фотоізомеризація відбувається під дією видимого світла, згідно з властивостями азобензенів із  $\text{NO}_2$  [233] групами. Щоб спростити опис, ми розглядаємо два граничних випадки: (I) УФ опромінення, яке фотоізомеризує всі хромофори в стані  $c$  і (II) видиме світло, яке фотоізомеризує всі хромофори в стані  $t$ . Симуляційна комірка має форму паралелепіпеда з розмірами  $L_x = L_y = 100 \text{ \AA}$  та  $L_z = 130 \text{ \AA}$  з періодичними граничними умовами вздовж осей  $OX$ ,  $OY$  та еластичним відбиванням від дна  $z = 0$  і верхньої площини  $z = L_z$  комірки. Молекули полімеру прикріплені до дна симуляційної комірки, з густиною прищиплення  $\rho'_g = N_{\text{br}}\sigma_p^2/(L_x L_y)$ , вираженою в одиницях кількості прищиплених молекул  $N_{\text{br}}$ . В нашому дослідженні розглядаються випадки  $N_{\text{br}} = 1 - 64$ . Максимальному числу молекул щітки,  $N_{\text{br}} = 64$ , відповідає густина прищиплення  $\rho'_g = 0.135$ . Решту симуляційної комірки займає розчинник, в такий спосіб, що густина всієї системи підтримується близькою до  $0.5 \text{ g/cm}^3$ .

Симуляції виконуються в канонічному ансамблі (NVT) з часовим кроком  $20 \text{ fs}$ . Такі симуляції зазвичай покривають малу ділянку фазового простору, особливо при спонтанному порушенні симетрії і формуванні впорядкованих фаз. Це є головною причиною неточностей при визначенні середніх спостережуваних величин [234], тому достатня вибірка для них потребує проведення декількох незалежних запусків симуляції. Іншим джерелом неточностей є скінченна довжина кожного з незалежних запусків. Ми виконуємо послідовність з 10 запусків тривалістю  $100 \text{ ps}$ , для кожного набору параметрів. Такі запуски складаються із етапу “перезапуску”, коли рідкокристалічна полімерна щітка нагрівається до високої температури, щоб усунути ефекти пам’яті. Наступним етапом є “релаксація”, що виконується для потрібного набору параметрів. Результати усереднюються за останніми  $20 \text{ ps}$  кожного релаксаційного етапу. Деталі етапу релаксації будуть описані нижче.

Наш вибір параметрів для потенціалів взаємодій призводить до формування ОПФ для температур близьких до  $T_c \sim 500 \text{ K}$ , що узгоджується із впорядкуванням подібних моделей, що включають мезогени [59, 190, 192, 193, 218]. Також

відомо [192], що впорядкована фаза без дефектів може виникати при температурах трошки нижчих ніж  $T_c$ . З огляду на це, в нашій моделі вибраний діапазон робочих температур  $T = 480 - 490$  К.

### 3.1.2. Властивості рідкокристалічної щітки під впливом УФ опромінення

В цьому підрозділі ми будемо вважати, що УФ випромінювання фотоізомеризує всі наявні хромофори рідкокристалічної полімерної щітки у полярний немезогенний стан  $s$ . Розглянемо різні енергетичні вклади, які впливають на структуру щітки у розчиннику.

Молекули полімеру мають доволі випрямлену форму через наявність бічних груп та жорсткість остова. Оптимальна орієнтація бічних груп разом з хромофорами відносно остова молекули є перпендикулярною. Під дією ефектів виключеного об'єму з боку своїх сусідів, молекули полімеру можуть обертатися, як квазі-жорсткі об'єкти навколо мономеру прикріпленого до дна комірки. Особливості поведінки щітки під УФ випромінюванням, в нашій моделі, зумовлені також хорошою розчинністю  $s$  хромофорів, що додатково підсилює вказані ефекти виключеного об'єму. В результаті щітка під дією УФ випромінювання втрачає свою "рідкокристалічність" перетворюючись на напівжорсткий полімер гребенеподібної архітектури. Дно симуляційної комірки має адсорбуючі властивості для молекул полімеру, оскільки кульки  $p$  зустрічають менше сусідніх кульок з відштовхуванням біля поверхні. Конкуренція між ефектами адсорбції кульок полімеру на дні комірки та відштовхування між полімерними ланцюжками у густій щітці буде визначати остаточну структуру системи.

Ми спостерігаємо подібну структуру щітки у широкому діапазоні температур, від 450 К до 600 К, тому в якості ілюстрації використовується тільки випадок 480 К. Як було згадано вище, симуляції для кожного значення кількості молекул  $N_{br}$  складаються з 10 незалежних запусків. В даному випадку, останні 20 ps кожного запуску використовуються для визначення середніх значень фізичних ве-

личин. Еволюцію властивостей, що нас цікавлять, буде приведено для часового інтервалу, який включає в себе всі 10 запусків. Частина еволюційних кривих, що відповідає інтервалам усереднення тривалістю 20 ps кожен, виділена товстішими лініями.

Для малих значень кількості молекул  $N_{br}$ , ефекти адсорбції кульок  $p$  домінують, і полімери перебувають у стані колапсу, Рис. (3.3) ліворуч. Зі збільшенням  $N_{br}$ , молекули десорбують з поверхні та випрямляються вздовж осі  $OZ$ , як можна бачити на Рис. (3.3) посередині і праворуч.

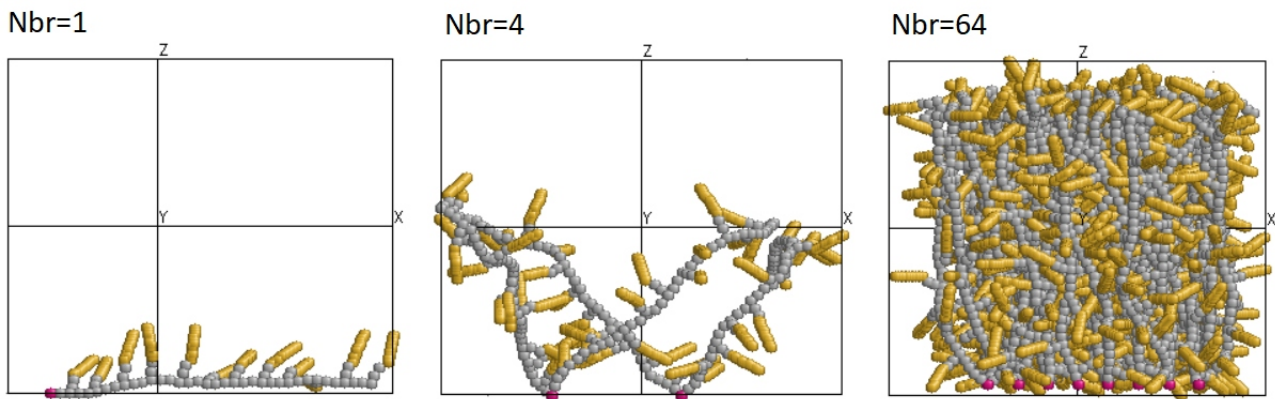


Рис. 3.3. Ілюстрація внутрішньої структури рідкокристалічної щітки під дією УФ випромінювання. Представлені три випадки кількості пришпилених молекул  $N_{br}$ . Кульки полімеру  $p$  відображені сірим,  $c$  хромофори жовтим, а розчинник не показаний. Температура рівна  $T = 480$  К.

Стан рідкокристалічної полімерної щітки характеризується середньою висотою, яку ми для зручності нормуємо на висоту комірки  $L_z$

$$h = \frac{2}{L_z} \int_0^{L_z} dz z \rho(z) / \int_0^{L_z} dz \rho(z). \quad (3.6)$$

$\rho(z)$  – профіль густини кульок всіх молекул щітки, розрахований в наших симуляціях. Орієнтація хромофорів у просторі повністю описується параметрами порядку  $S_x$ ,  $S_y$ , і  $S_z$

$$S_\alpha = \langle P_2(\hat{e}_i \cdot \hat{i}_\alpha) \rangle, \quad (3.7)$$

де  $\hat{e}_i$  одиничний вектор, колінеарний з директором  $i$ -того хромофора, а  $\hat{i}_\alpha$  орт вздовж однієї з координатних осей  $\alpha \in x, y, z$ . Усереднення виконується за всіма

хромофорами щітки. Оскільки в нашій моделі дно симуляційної комірки, до якого прикріплені полімери, лежить у площині  $XU$ , для деякого  $i$ -того хромофора орієнтованого паралельно до дна комірки матимемо  $(\hat{e}_i \cdot \hat{i}_z) = 0$ . Як наслідок, з Рів. (3.7) можна бачити, що планарне впорядкування хромофорів характеризується суттєвим негативним значенням  $S_z$ . Додатково, для ідентифікації ОПФ, має спостерігатися суттєве додатне значення одного з параметрів  $S_z, S_y$ , що би вказувало на одновісність орієнтації хромофорів.

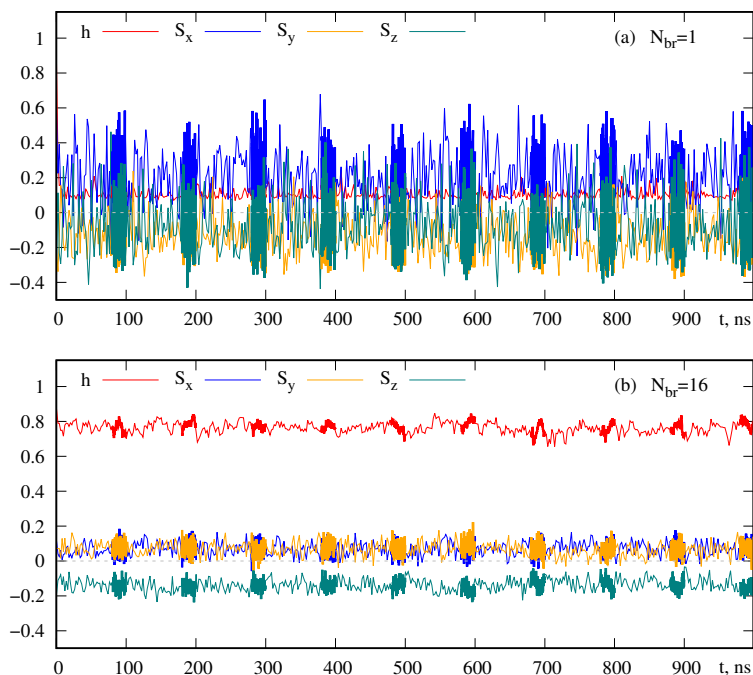


Рис. 3.4. Часова еволюція нормованої середньої висоти  $h$  та параметрів порядку  $S_\alpha$  рідкокристалічної полімерної щітки під дією УФ світла. Випадки кількості пришиплених молекул  $N_{br} = 1$  (а) та  $N_{br} = 16$  (б). Температура рівна  $T = 480$  К.

Часова еволюція середньої висоти щітки,  $h$ , і всіх параметрів порядку  $S_\alpha$ , представлені на Рис. (3.4) для двох характерних випадків  $N_{br} = 1$  (а), і  $N_{br} = 16$  (б). Для меншої густини щітки,  $N_{br} = 1$ , спостерігаємо малі значення висоти,  $h$ , що відповідає стану колапсу щітки. Також можна бачити флюктуації параметрів  $S_\alpha$  навколо нуля, що відповідає випадковим орієнтаціям хромофорів. Для більших густин,  $N_{br} = 16$ , щітка випрямляється,  $h \approx 0.8$ , а хромофори орієнтовані частково планарно:  $S_z \approx -0.15$ . Однак, одновісна орієнтація хромофорів не спостерігається, бо  $S_x, S_y \approx 0.05$ . Отже, за зміни густини щітки від  $N_{br} = 1$  до



$N_{br} = 16$  під дією УФ випромінювання, відбувається перехід щітки із стану колапсу до випрямленого стану (т.зв. перехід від стану гриба до стану щітки), без суттєвого впорядкування  $s$  хромофорів.

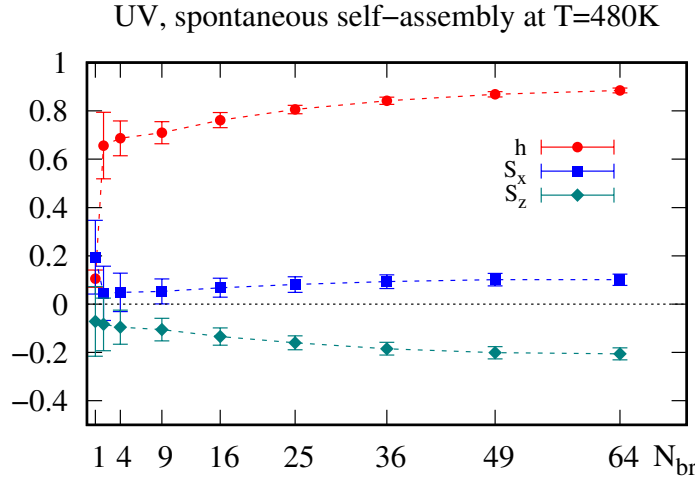


Рис. 3.5. Нормована висота щітки  $h$  і параметри порядку  $S_z$  і  $S_x$  в залежності від густини щітки  $N_{br}$ . Температура рівна  $T = 480$  К.

Цей перехід проаналізовано більш детально на Рис. (3.5), де висота щітки  $h$  і параметри  $S_z$  і  $S_x$  представлені як функції кількості молекул  $N_{br}$ . Як можна бачити, випрямлення щітки відбувається вже для досить малих густин  $1 < N_{br} < 4$ . Для більших значень  $N_{br} > 36$ , параметр порядку  $S_z$  наближається до  $\approx -0.2$ , що вказує на деякий рівень планарності в орієнтації хромофорів. Такий ефект досягається через випрямлення остова полімерних молекул, спричиненого виключеним об'ємом в густому режимі, а також сильними взаємодіями бічних груп з остовом, що утримують перпендикулярну до нього орієнтацію. Це дозволяє керувати орієнтацією хромофорів, просто змінюючи конформацію остова, як було також зауважено в експериментальних роботах [13, 61, 235]. Параметр порядку  $S_x \leq 0.1$  для всіх розглянутих  $N_{br}$ , як і не приведений на Рис. (3.5) параметр  $S_y = -S_x - S_z$ , вказують на невпорядкований ізотропний стан хромофорів у площині  $XY$ . Окрім цього,  $s$  хромофори не є мезогенами. Як наслідок, УФ опромінювання рідкокристалічної полімерної щітки малої молекулярної маси призводить лише до випадкової планарної орієнтації хромофорів. У наступному підрозділі ми дослідимо ті ж величини для щітки під дією Вид. випромінювання, з мезогенними

хромофорами  $t$ .

### 3.1.3. Спонтанна та індукована самозбірка у впорядковану фазу за умови Вид. опромінення

Розглянемо тепер інший ідеалізований випадок, коли Вид. випромінювання переводить всі хромофори у стан  $t$ . В нашій моделі, перехід хромофорів зі стану  $s$  в стан  $t$  призводить до зміни потенціалів парних взаємодій. Зокрема, пари  $tt$  взаємодіють притягально через потенціал наведений у Рів. (3.2). Відштовхування між хромофорами і розчинником  $U_{ts} = 140 j$  є більшим ніж для пар  $cs$ . Обидва фактори спричиняють формування  $t-t$  зв'язків, і, як наслідок, утворення макромолекулярної мережі з фізичними зв'язуючими вузлами [187, 236], з можливістю появи глобально впорядкованої фази.

З метою отримання рідкокристалічної полімерної щітки у формі мережі з властивостями ОПФ ми протестували ефективність різних підходів. Простіший підхід полягає в спонтанній самозбірці такої мережі без зовнішнього втручання. Процес супроводжується спонтанним порушенням симетрії, тому ми усереднюємо за десятьма запусками для кожного значення  $N_{br}$ . Кожен запуск складається з 10 ns інтервалу перезапуску при  $T = 800$  К, і режиму самозбірки тривалістю 90 ns при температурі  $T = 490$  К, що є трохи нижчою від температури переходу в ізотропну фазу. Останні 20 ns самозбірки слугують продуктивним інтервалом, на якому здійснюється усереднення потрібних характеристик. Вибір температури для режиму самозбирання,  $T = 490$  К, зроблений враховуючи попередні дослідження, де фігурували мезогени цього ж типу [59, 190].

Деякі вибрані кадри, що ілюструють внутрішню структуру щітки за таких умов приведені на Рис. (3.6). Для малої густини щітки спостерігається адсорбція на дні симуляційної комірки (Рис. (3.6) зліва). Такій адсорбції сприяє нашарування неполярних  $t$  хромофорів на поверхні, що можна бачити на рисунку. Випрямлення щітки вздовж осі  $OZ$  відбувається для вищих густин,  $N_{br} = 25 - 64$ , і цей процес супроводжується утворенням  $t-t$  зв'язків (Рис. (3.6): посередині і право-

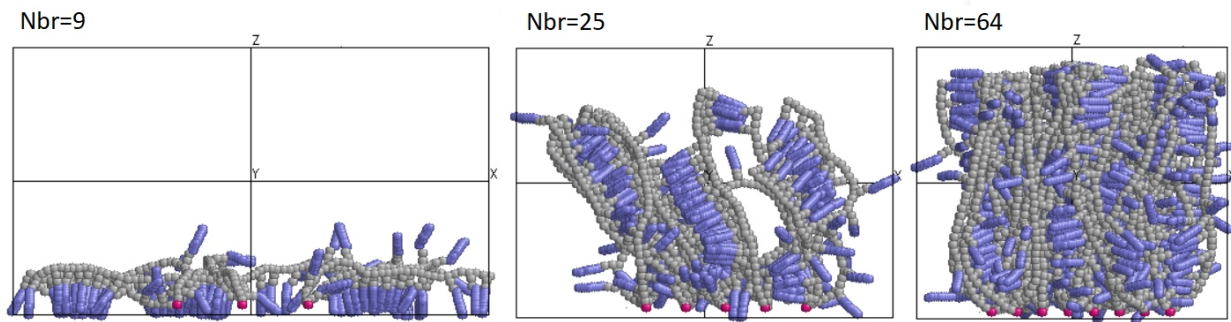


Рис. 3.6. Ілюстрація внутрішньої структури рідкокристалічної полімерної щітки під дією Вид. світла для різного числа прищиплених молекул  $N_{br}$ . Кульки полімеру  $p$  позначені сірим,  $t$  хромофори синім, а розчинник не показаний. Спонтанне самозбирання для температури  $T = 490$  К.

руч). Загалом, рідкокристалічна полімерна щітка утворює полідоменну структуру з локальним нематичним впорядкуванням, при цьому локальні нематичні директори різних доменів орієнтовані випадково.

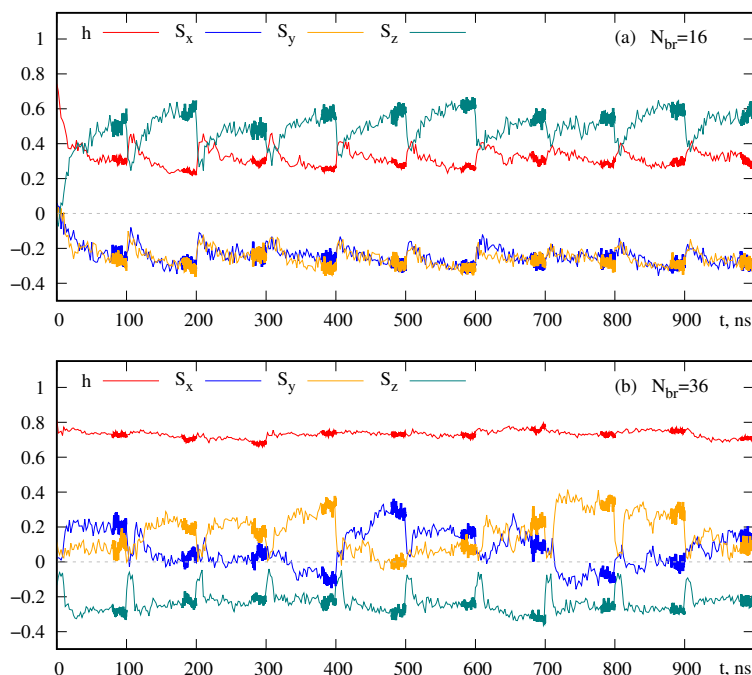


Рис. 3.7. Часова еволюція нормованої середньої висоти щітки  $h$  і параметрів порядку  $S_\alpha$  під дією Вид. світла. Випадки кількості молекул щітки  $N_{br} = 16$  (a) і  $N_{br} = 36$  (b). Спонтанне самозбирання для температури  $T = 490$  К.

Вищезгадані структурні особливості відображені кількісно на Рис. (3.7), де показано часову еволюцію середньої висоти щітки  $h$  і параметрів порядку  $S_\alpha$  для двох характерних густин щітки  $N_{br} = 16$  (a) і  $N_{br} = 36$  (b). Спонтанний колапс

щітки, що спостерігається у випадку  $N_{br} = 16$ , характеризується малою висотою щітки  $h \approx 0.3$  і значним параметром порядку  $S_z \approx 0.55$ , при цьому  $S_x, S_y \approx -0.25$ . Все це вказує на формування гомеотропного впорядкування хромофорів. Випростуваний стан щітки спостерігається у випадку  $N_{br} = 36$ , він відповідає висоті щітки  $h \approx 0.7$  і параметру порядку  $S_z \approx -0.25$ , що вказує на планарне впорядкування хромофорів. Параметри  $S_x$  і  $S_y$  для такої густини прищиплення змінюються від запуску до запуску випадково і перебувають в діапазоні від  $-0.1$  до  $0.4$ , що відповідає різній орієнтації нематичного директора в  $XU$  площині. Таким чином, можна констатувати що ОПФ не спостерігається.

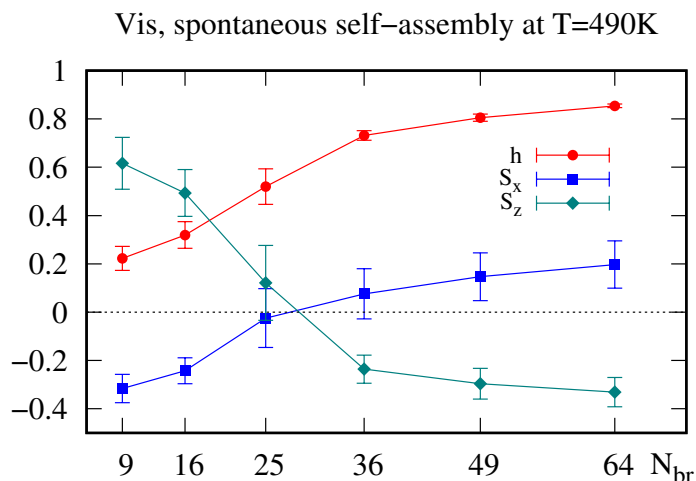


Рис. 3.8. Висота щітки  $h$  і параметри порядку  $S_z$  і  $S_x$  в залежності від кількості прищиплених молекул  $N_{br}$ . Спонтанне самозбирання для температури  $T = 490$  К.

Параметри порядку  $S_z$  і  $S_x$  та середня висота щітки, усереднені на продуктивних інтервалах самозбірки тривалістю по 20 ns кожен, зображені на Рис. (3.8) як функції кількості прищиплених молекул щітки  $N_{br}$ . Перехід між колапсованим і випрямленим станом щітки є менш різким порівняно з випадком опромінювання УФ світлом Рис. (3.5), і відбувається при більших значеннях  $N_{br}$ . Це може бути зумовлено сильним притяганням між  $t$  хромофорами і їх нашаруванням на дні комірки через приповерхневі ефекти. Зі зростанням густини прищиплення,  $N_{br} > 16$ , параметр порядку  $S_z$  спадає до значення  $-0.35$  при  $N_{br} \approx 64$ , що вказує на планарне впорядкування хромофорів у густій щітці. Середнє значення  $S_x$

(як і  $S_y$ ) не перевищує значення 0.2, що знову свідчить про формування розрізнених локальних доменів, а впорядкування у глобальну ОПФ по всій комірці не відбувається. Такі ж результати отримані для запусків при температурах 480 К і 500 К. Це означає, що підхід, що ґрунтується на спонтанному самозбиранні даної моделі, не формує впорядковану фазу, що характеризується одновісним планарним розташуванням хромофорів, натомість утворюється планарна конфігурація мезогенів подібна до випадку щітки, опроміненої УФ світлом.

Таку поведінку можна пояснити відомим з експериментів явищем стабілізації біжучого стану щітки через утворення хімічних зв'язків між полімерними ланцюжками [237, 238]. Схожий ефект спостерігається у нашій моделі, де зв'язки мають фізичну природу. Коли початковий розподіл орієнтації хромофорів є ізотропним, фотоізомеризація хромофорів в  $t$  стан призводить до стабілізації ізотропних конформацій через ці фізичні зв'язки. Отже, для утворення стабільної ОПФ, необхідну симетрію впорядкування потрібно утворити до формування зв'язків між хромофорами.

Такі міркування призводять до іншого підходу формування ОПФ, який можна назвати індукованою самозбіркою. В цьому сценарії впорядкування спочатку спричинене зовнішнім орієнтуючим полем, вираз для якого поданий у Рів. (3.5). Це ефективне поле є еквівалентом до ефекту орієнтації хромофорів поляризованим світлом [230], що спостерігається в експериментах [13, 146–149]. Вважаючи, що пучок світла поширюється вздовж осі  $OZ$ , його вектор поляризації  $\hat{p}$  лежатиме в площині  $XU$ , без втрати загальності, паралельно до напрямку  $OY$ . В такому випадку, для циклічної фотоізомеризації, хромофори будуть намагатися вилаштуватися перпендикулярно до  $\hat{p}$ , тобто лежатимуть в площині  $XZ$ . З іншого боку, в густій щітці, хромофори вилаштовуватимуться перпендикулярно до остовів молекул в  $XU$  площині, тому ми очікуємо переважне впорядкування хромофорів вздовж осі  $OX$ . Наше модельне поле, Рів. (3.5), має інтенсивність  $F = 1$  і вектор поляризації  $\hat{p}$  вибраний колінеарним до осі  $OY$ .

Як і у попередньому випадку спонтанного самозбирання, індуковане самозбирання проводиться 10 разів для кожного значення кількості пришпилених

молекул  $N_{br}$ . Кожен запуск складається з 10 ns перезавантаження при температурі  $T = 800$  К, далі відбувається індуковане самозбирання при  $T = 490$  К тривалістю 30 ns, зрештою слідує релаксація, що триває решту 60 ns при вибраній температурі. Останні 20 ns релаксації слугують для усереднення величин, які нас цікавлять.

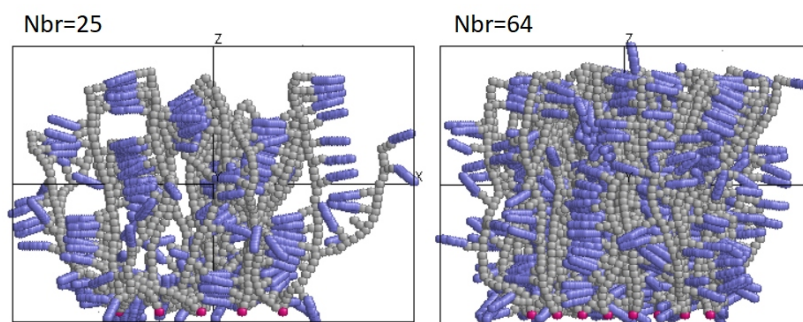


Рис. 3.9. Ілюстрація формування ОПФ впорядкування  $t$  хромофорів після їх преорієнтації полем за температури  $T = 490$  К і подальшої релаксації (без поля) при  $T = 450$  К. Приведені два випадки кількості молекул щіток  $N_{br} = 25$  і  $N_{br} = 64$ .

Внутрішня структура рідкокристалічної щітки для випадку  $T = 450$  К і двох значень  $N_{br} = 25$  і  $N_{br} = 64$  проілюстрована на Рис. (3.9). Можна бачити переважне впорядкування хромофорів вздовж осі  $Ox$ .

Еволюція середньої висоти щітки  $h$  і параметрів порядку  $S_\alpha$ , для двох значень  $N_{br} = 16$  (а) і  $N_{br} = 36$  (б), зображена на Рис. (3.10). Часова еволюція для стану колапсу: Рис. (3.10) (а) подібна до еволюції для випадку спонтанного самозбирання: Рис. (3.7) (а). На противагу цьому, випростана щітка, Рис. (3.7) (б), у випадку індукованого самозбирання, демонструє низку відмінностей. Впродовж етапу індукованого самозбирання, тривалістю 30 ns, параметри  $S_y, S_z$  швидко зменшуються, а  $S_x$  стрімко зростає. Така поведінка є ознакою виникнення орієнтаційного впорядкування хромофорів у ОПФ. Під час стадії релаксації таке впорядкування залишається доволі стабільним, що видно з поведінки значень  $S_y, S_z$ , які коливаються навколо  $-0.3$ . Параметр  $S_x$  флюктує навколо значення  $\approx 0.5$ . Таким чином, для числа прикріплених молекул  $N_{br} = 36$ , щітка демонструє стабільне ОПФ впорядкування хромофорів, що зафіксувалися при формуванні ма-

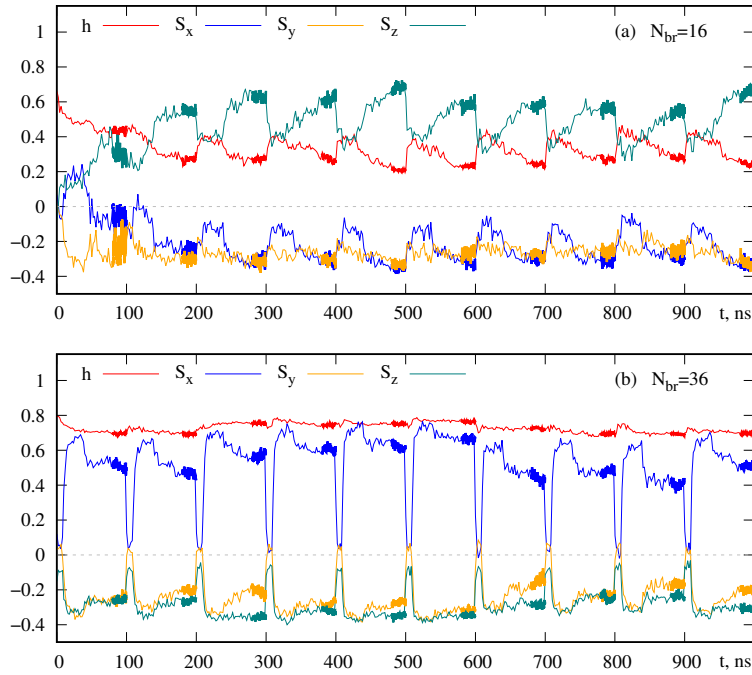


Рис. 3.10. Часова еволюція, як і на Рис. (3.7) але для індукованого самозбирання і, потім, релаксації при  $T = 450$  К за відсутності поля.

кромолекулярної мережі.

Набір усереднених на останніх 20 ps кожного релаксаційного етапу характеристик,  $h$ ,  $S_z$  і  $S_x$ , приведений на Рис. (3.11). Ці величини,  $h$ ,  $S_z$  і  $S_x$ , зображені як функції кількості пришпилених молекул  $N_{br}$  для трьох температур  $T = 450$  К,  $550$  К і  $T = 650$  К. На Рис. (3.11) (а) можна бачити, що зміна висоти щітки зі зростом  $N_{br}$  мало залежить від температури. Характерні для ОПФ значення параметрів порядку  $S_z < -0.3$  і  $S_x > 0.4$  спостерігаються для температур  $T = 450$  К і  $T = 550$  К, але не у випадку  $T = 650$  К Рис. (3.11) (b)-(c). Отже, гранична температура, що дозволяє формування ОПФ має належати інтервалу  $550 - 650$  К. Виникнення ОПФ хромофорів відбувається тільки після досягнення деякої густини щітки  $N_{br} \geq 36$ , для якої ця щітка знаходиться у доволі випрямленому стані  $h \approx 0.7$ .

Три фактори є важливими для формування стабільної ОПФ: попереднє орієнтування хромофорів, відносна величина рідкокристалічних взаємодій між  $tt$  парами, що контролюється температурою, і сила ефекту пам'яті, що контролюється густиною щітки. Роль полімерного каркасу для хромофорів має два аспекти: при

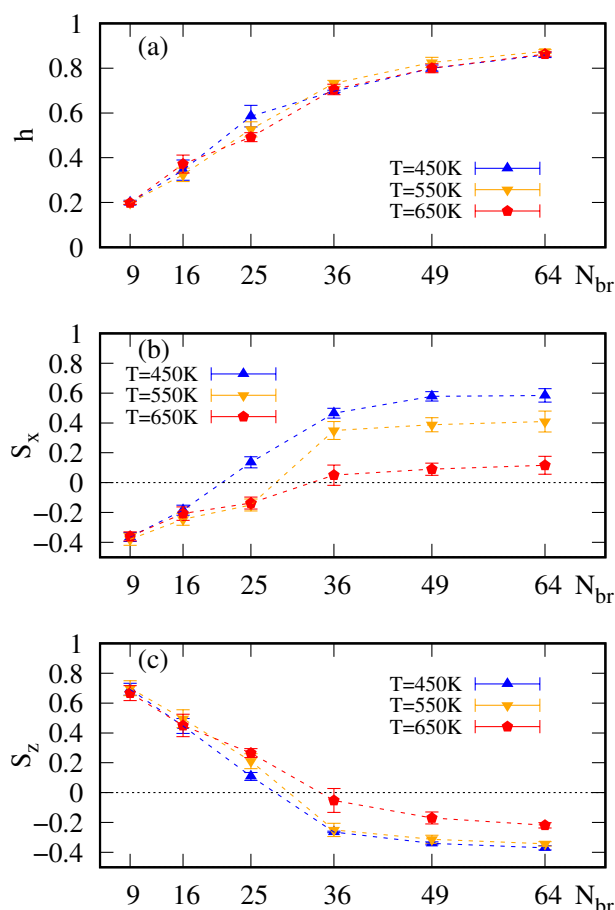


Рис. 3.11. Висота щітки  $h$  (а) і параметри порядку  $S_x$  (б) та  $S_z$  (в) як функції густини прищиплення  $N_{br}$  для індукованого зовнішнім полем самозбирання в ОПФ. Після самозбирання відбувається релаксація при певній температурі, вказаній на рисунках.

випростуванні остова полімеру, в густому режимі щітки, хромофори вилаштовуються перпендикулярно до осі  $OZ$ ; також існує стабілізаційний ефект через формування фізичних зв'язки між ланцюжками полімеру. Утворення ОПФ лежить в діапазоні високих густин щітки  $N_{br} \geq 36$  і температур нижчих за температуру переходу нематик-ізотропна фаза. Для реальних щіток ці діапазони залежать від хімічних властивостей речовин, і потребують детальної параметризації.



## 3.2. Адсорбція наночастинок на рідкокристалічній щітці

### 3.2.1. Опис моделі

В даному розділі буде описано особливості моделі системи, що містить як декоровані НЧ, так і рідкокристалічну полімерну щітку. Загалом, модель і мотивація використання огрубленої молекулярної динаміки у цьому випадку є дуже схожими до обговорених у Розд. 3.1.1. Окрім цього, метод огрубленої молекулярної динаміки, застосований до декорованих рідкокристалічними лігандами НЧ, добре зарекомендував себе у роботах [59, 187, 190, 192, 193, 218, 236], які ґрунтуються на параметризації потенціалів взаємодії в [219–221]. Проте, адсорбція декорованих НЧ на рідкокристалічній щітці з бічними хромофорними групами такими методами раніше не досліджувалася.

Моделювані НЧ складаються з великої центральної кульки (ядра), декорованої 12 лігандами. Кожен ліганд має короткий ланцюжок з двох кульок і мезоген. Як було показано у [187], в поганому розчиннику такі НЧ утворюють наногель, що зумовлено притяганням між мезогенами. Властивості наногелю сильно залежать від способу декорування поверхні ядра НЧ. Серед множини розглянутих у [187] способів декорування, ми використовуємо HDG, що характеризується розташуванням лігандів на поверхні ядра НЧ у вершинах ікосаедра. Такий візерунок точок прикріплення лігандів дещо нагадує тетраедричне декорування фулеренів [239, 240]. В симуляціях [187] ікосаедричне розташування лігандів призводить до утворення локальних зв'язків, а не єдиної мережі, що не блокує самодифузю НЧ та їх адсорбцію на щітці. Архітектура щітки є аналогічною, що і у Розд. 3.1.1. Перша кулька кожного остова прикріплена до дна симуляційної комірки, що відповідає площині  $z = 0$ , як показано на Рис. (3.12), де для зручності представлено тільки три НЧ.

Тепер ми розглянемо розміри кульок і ефективні потенціали взаємодії нашої моделі. Величина  $\sigma_0$  позначатиме редуковану одиницю довжини. Тоді згідно

з попередніми оцінками у [219, 220], ядро НЧ матиме діаметер  $\sigma = 4.656$ , а перша і друга кульки короткого ланцюжка між ядром НЧ і мезогеном матимуть діаметри  $\sigma = 1.357$  і  $\sigma = 1$ , відповідно. Мезогени НЧ і щіток мають форму сфероциліндрів. Їх розміри визначаються діаметром,  $D = 0.815$ , та співвідношенням довжини і діаметру сфероциліндра  $L/D = 3$ , що відповідає характеристикам типових мезогенів, як наприклад 5CB, в реальних одиницях. Сферичні кульки щітки і розчинника мають діаметри  $\sigma = 1$ .

Обидва типи частинок, сферичні та сфероциліндричні, є випуклими тілами, тому ми використовуємо потенціал незв'язних взаємодій типу Кіхари [229], як і у Розд. 3.1. Оскільки в нашій моделі присутні частинки різних розмірів, звичайне правило зміщування  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$  сильно послабить відштовхування біля поверхні більших кульок (ядер НЧ). Тому ми використовуємо відштовхувальний потенціал у зсунутій формі

$$V^{\text{SRP}} = \begin{cases} u, & d(\mathbf{q}_{ij}) < \sigma_{ij} - 1, \\ u[1 - (d(\mathbf{q}_{ij}) - \sigma_{ij} + 1)]^2, & \sigma_{ij} - 1 \leq d(\mathbf{q}_{ij}) \leq \sigma_{ij}, \\ 0, & d(\mathbf{q}_{ij}) > \sigma_{ij}. \end{cases} \quad (3.8)$$

Для випадку  $\sigma_{ij} = 1$  зсув пропадає. Енергетичний префактор  $u$  в Рів. 3.8 приймає різні значення в залежності від типу взаємодіючих частинок. Масштаб енергії задається редукованими одиницями  $u_0$ , що характеризують енергію відштовхування між кульками короткого ланцюжка. Ми вважаємо  $u = 1$  для всіх пар, що не включають розчинника. Для імітації умови поганого розчинника ми фіксуємо  $u = 2$  для взаємодії між розчинником та кульками НЧ.

У випадку НЧ з металічним ядром, наприклад Ag чи Au, поблизу поверхні ядра виникає подвійний електричний шар [241], що посилює відштовхування між такими кульками. Слідуючи попереднім дослідженням [187] для цього типу взаємодій, ми використовуємо зміщений відштовхувальний *ad hoc* потенціал з параметром  $r_c$  і енергетичним множником  $u = 2$

$$V_c^{\text{SRP}} = \begin{cases} 2u, & r_{ij} < \sigma_c, \\ 2u[1 - \frac{r_{ij} - \sigma_c}{r_c - \sigma_c}]^2, & \sigma_c \leq r_{ij} \leq r_c, \\ 0, & r_{ij} > r_c. \end{cases} \quad (3.9)$$

Цей потенціал взаємодії можна інтерпретувати як просту модель для екранованого потенціалу Кулона з відстанню  $r_c = 11.7$ , що не повинна перевищувати  $L_x/2$ .

Потенціал взаємодії мезоген-мезоген принципово не відрізняється від Рів. (3.2), проте, явний вигляд містить параметри згадані у цьому підрозділі, тому буде приведений нижче у Рів. (3.10). Згідно з [191, 230], ми використовуємо цей потенціал переписаний для зручності у редукованих одиницях

$$V^{\text{SAP}} = \begin{cases} u \left\{ \left[ 1 - \frac{d(\mathbf{q}_{ij})}{D} \right]^2 - \varepsilon'(\mathbf{q}_{ij}) \right\}, & \frac{d(\mathbf{q}_{ij})}{D} < 1, \\ u \left\{ \left[ 1 - \frac{d(\mathbf{q}_{ij})}{D} \right]^2 - \varepsilon'(\mathbf{q}_{ij}) - \frac{1}{4\varepsilon'(\mathbf{q}_{ij})} \left[ 1 - \frac{d(\mathbf{q}_{ij})}{D} \right]^4 \right\}, & 1 \leq \frac{d(\mathbf{q}_{ij})}{D} \leq d_c, \\ 0, & \frac{d(\mathbf{q}_{ij})}{D} > d_c, \end{cases} \quad (3.10)$$

$$\varepsilon'(\mathbf{q}_{ij}) = \left\{ 4[U'_a - 5\varepsilon'_1 P_2(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j) - 5\varepsilon'_2 (P_2(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i) + P_2(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j))] \right\}^{-1}, \quad (3.11)$$

де конфігураційно залежна глибина потенціальної ями  $\varepsilon'(\mathbf{q}_{ij})$  отримується з умови рівності нулю потенціалу та його похідної для відстані  $d_c$  [221]. У Рів. (3.11),  $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$  це одиничний вектор вздовж напрямку  $\mathbf{r}_{ij}$ , а величини  $U'_a = 21.43$ ,  $\varepsilon'_1 = 1.714$  та  $\varepsilon'_2 = -1.714$  безрозмірні параметри, що визначають форму потенціалу і дозволяють відтворити моделі досліджувані у [221]. Як і раніше, функція  $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$  це другий поліном Лежандра.

Зв'язуючі взаємодії можна представити у вигляді суми

$$V^{\text{bon}} = \sum_{i=1}^{N_{NP}} V_{NP}^{\text{bon}} + \sum_{i=1}^{N_B} V_B^{\text{bon}}, \quad (3.12)$$

де зв'язуючі потенціали НЧ мають наступний вигляд

$$V_{NP}^{\text{bon}} = \sum_{i=1}^{n_b} k_b (l_i - l_0)^2 + \sum_{i=1}^{n_a} k_a (\theta_i - \theta_0)^2 + \sum_{i=1}^{n'_a} k'_a (\theta_i - \theta'_0)^2 + \sum_{i=1}^{n_z} k_z (\zeta_i - \zeta_0)^2, \quad (3.13)$$

а відповідні потенціали мелекул щітки

$$V_B^{\text{bon}} = \sum_{i=1}^{m_b} k_b (l_i - l_0)^2 + \sum_{i=1}^{m_a} k_a (\theta_i - \theta_0)^2 + \sum_{i=1}^{m''_a} k''_a (\theta_i - \theta''_0)^2 + \sum_{i=1}^{m_z} k_z (\zeta_i - \zeta_0)^2. \quad (3.14)$$

Кількість зв'язків у кожній НЧ рівна  $n_b = 36$ , а у молекулі щітки  $m_b = 71$ . Константа жорсткості зв'язків має значення  $k_b = 15$  в редукованих одиницях енергії

для всіх зв'язаних кульок в моделі. Відлікові довжини зв'язків:  $l_0 = 3.25$  між ядром НЧ та першою кулькою короткого ланцюжка на її поверхні,  $l_0 = 0.784$  між першою і другою кулькою такого ланцюжка, а також між всіма кульками щітки,  $l_0 = 1.87$  між центром мезогена та кулькою з якою він зв'язаний (для обох випадків, мезогена НЧ і щітки). Три типи псевдовалентних кутів використовуються в нашій моделі. Кути першого типу контролюють жорсткість лінійних фрагментів полімеру та характеризуються референтним кутом  $\theta_0 = \pi$  та константою  $k_a = 0.286/\text{rad}^2$ . В кожній НЧ є  $n_a = 24$ , а у молекулі щітки є  $m_a = 58$  таких кутів. Це відрізняє дану модель полімерної щітки, від описаної у Розд. 3.1, де жорсткість остова забезпечувалася ефективно, а не явно. Другий тип кутів виконує функцію утримання лігандів НЧ в ікосаедричній конфігурації. Кожен такий кут означений між парою частинок і ядром  $[i] - [0] - [j]$  для всіх найближчих частинок на поверхні ядра НЧ, тому  $n'_a = 30$ . Таким чином ікосаедрична конфігурація лігандів є доволі жорсткою і може ковзати на поверхні НЧ як ціле, що знімає потребу в ротаційних степенях свободи [187, 242, 243]. Ці кути характеризуються відліковим значенням  $\theta'_0 = \pi/3$  та константою  $k'_a = 0.714/\text{rad}^2$ . Кути третього типу утримують бічні групи щітки у перпендикулярному до остова стані. Кожна молекула щітки має  $m''_a$  таких кутів зі референтним значенням  $\theta''_0 = \pi/2$  і константою  $k''_a = k_a$ . Кут  $\zeta_i$  між мезогеном і коротким ланцюжком кріплення забезпечує необхідну форму ліганда [244]. Параметри такого кута є наступними: відліковий кут  $\zeta_0 = \pi$ , та енергетична константа  $k_z = k_a$ . Множина всіх кутів та пов'язаних енергій введені для додаткового запобігання самоколапсу щітки у випадку поганого розчинника, що допомагає їй адсорбувати НЧ.

Розміри симуляційної комірки в редуковних одиницях довжини мають наступні виміри  $L_x = L_y = 21.8$  та  $L_z = 54.5$ , що приблизно відповідає пропорціям дна комірки відносно розміру кульки полімеру чи розчинника у розділі 3.1.1, висота ж збільшилася майже у два рази. Періодичні граничні умови накладаються колінеарно до осей  $OX$  та  $OY$ , еластичне відбивання частинок передбачається для поверхонь  $z = L_z$  та  $z = 0$ . Ми розглядаємо множину значень густини пришпилення, що відповідає кількості молекул щітки  $N_B = 0, 4, 9, 16$  та  $36$ , для випадку

візерунку пришилення у формі квадратної ґратки. Число ж НЧ в симуляціях є фіксованим  $N_{NP} = 20$ .

### 3.2.2. Дослідження умов оптимальної адсорбції наночастинок

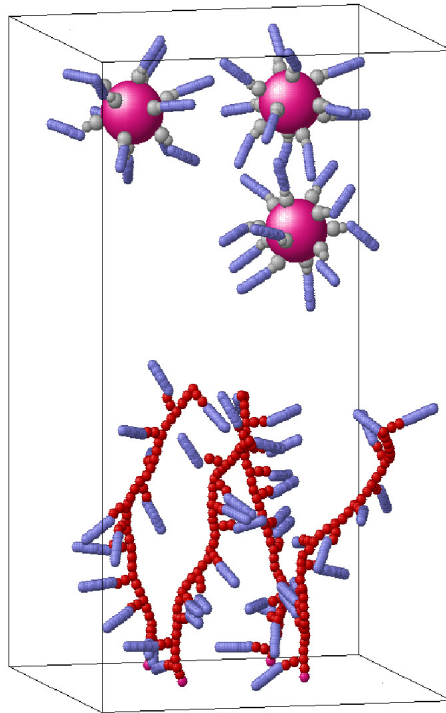


Рис. 3.12. Приклад стартової конфігурації в симуляціях, що відповідає кількості молекул щітки  $N_B = 4$ .

Для випадку  $N_B = 4$  початкова конфігурація проілюстрована на Рис. (3.12), кількість НЧ зменшена до трьох  $N_{NP} = 3$  з демонстраційною метою. Решта об'єму симуляційної комірки заповнена розчинником до повної густини  $0.5g/cm^3$ .

Симуляції виконуються методом молекулярної динаміки у канонічному ( $NVT$ ) ансамблі при температурі  $k_B T/u_0 = 0.0095$ , як і в [187], що відповідає температурі  $T = 480K$  у [59, 190, 192, 218]. Контроль температури забезпечується перемасштабуванням швидкостей. Через присутність у моделі м'яких взаємодій, часовий крок симуляції вибраний близьким до 20 fs в реальних одиницях часу.

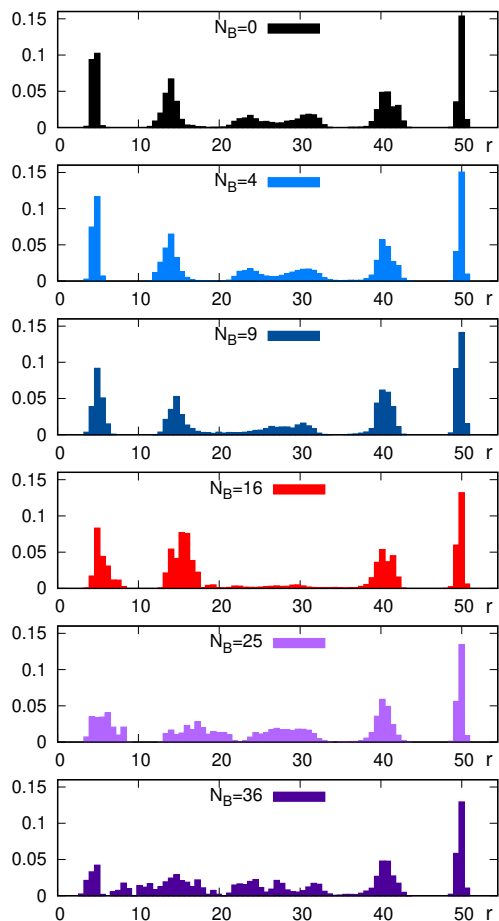


Рис. 3.13. Гістограми профілів густини  $n_{NP}(z)$  вздовж осі  $OZ$  для центрів НЧ, представлені випадки з різною кількістю пришпиленних молекул  $N_B$  щітки.

фундувати всередині симуляційної комірки. Властивості системи для адсорбційного циклу обчислюються через усереднення даних симуляції за останні 4 ns кожного такого етапу.

Спочатку розглянемо профілі числової густини для центрів НЧ вздовж  $OZ$  осі

$$n_{NP}(z) = \frac{N_{NP}(z)}{N_{NP}}, \quad (3.15)$$

де  $N_{NP}(z)$  – число НЧ на відстані  $z$  від дна комірки  $z = 0$ . Для порівняння профілів густини  $n_{NP}(z)$  отриманих для різних густин пришпилення виражених числом молекул щітки  $N_B$ , ми представили їх у вигляді серії гістограм на Рис. (3.13). За

Для кожної кількості молекул щітки,  $N_B$ , виконується по п'ять адсорбційних циклів, кожен тривалістю 20 ns. Впродовж одного такого циклу, мезогени притягуються один до одного і формують фізичні зв'язки. Завдяки присутності мезогенів на щітках і НЧ, агрегація НЧ в об'ємі та адсорбція на щітці конкуруватимуть між собою. Очікується, що результат конкуренції таких ефектів буде залежати від кількості пришпиленних молекул  $N_B$  (густини щітки). Кожному адсорбційному етапу передуює цикл відновлення тієї ж тривалості. Під час відновлення, притягальний потенціал Рів. (3.10) вимикається і вмикається відштовхувальний Рів. (3.8). Це дозволяє усунути агрегацію НЧ та їх адсорбцію на щітці додатково забезпечуючи можливість ди-

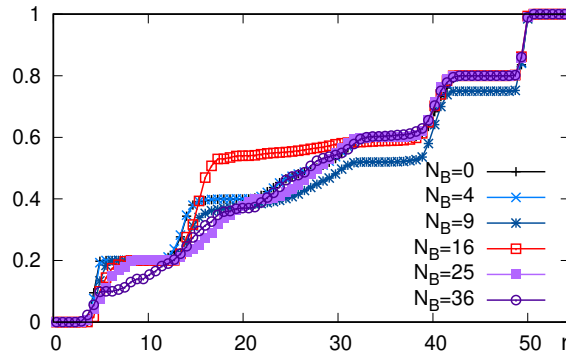


Рис. 3.14. Графіки кумулятивного профілю числової густини  $c_{NP}(z)$  вздовж осі  $OZ$  для центрів НЧ, представлені випадки з різною кількістю  $N_B$  пришпилених молекул щітки.

відсутності молекул щітки  $N_B = 0$ , можна бачити нашарування НЧ на дні та верхній стінці комірки. Піки густини в такому випадку знижуються, а їхня ширина зростає коли значення  $z$  наближаються до центру комірки ( $20 < z < 35$ ). Профіль густини для  $N_B = 4$  не відрізняється від попереднього випадку, а для  $N_B = 9$  помітні незначні зміни в центральній ділянці комірки. У випадку  $N_B = 16$  НЧ в центрі комірки майже немає, а ширина і висота другого піку в ділянці щітки зростають. Таку поведінку можна інтерпретувати, як адсорбцію НЧ з середини комірки на верхніх шарах рідкокристалічної щітки. З подальшим збільшенням густини пришплення  $N_B = 25, 36$  спостерігаються два ефекти: (1)  $n_{NP}(z)$  розвивається всередині щітки  $z < 20$ ; (2) деякі НЧ знову знаходяться в середній ділянці комірки ( $20 < z < 35$ ) не утворюючи високих піків. Можливе пояснення ефекту пов'язане з конкуренцією взаємодій щітка-щітка і щітка-наночастинка, згаданих вище, що призводить до перешкоджання адсорбції НЧ у дуже густій щітці. Існування оптимальної густини пришплення  $N_B \approx 16$  для адсорбції НЧ в нашій моделі додатково підтверджується розрахунками кумулятивної числової густини

$$c_{NP}(z) = \sum_{z_i < z} n_{NP}(z_i). \quad (3.16)$$

Така величина має зміст частки НЧ з центрами на відстані меншій аніж  $z$  від дна комірки  $z = 0$  (і може бути пов'язана з одновісним координаційним числом у теорії рідин). Графік для  $c_{NP}(z)$  у випадку різних густин пришплення  $N_B$  при-

ведений на Рис. (3.14). Для густин прищиплення  $N_B = 0, 4, 9$  можна спостерігати сходинкову залежність кумулятивної числової густини  $c_{NP}(z)$  із зміною відстані  $z$ , з п'ятьма яскраво вираженими плато. Сходинкова форма залежності відображає шарувату просторову структуру НЧ всередині комірки, кожне плато існує для ділянки від попереднього шару частинок, що попадає в інтервал  $< z$ , до наступного такого шару. Для густини прищиплення  $N_B = 16$  друге і третє плато вироджується в єдине плато більшого розміру, що демонструє адсорбцію НЧ в щітці вже для відстані  $z \approx 18$ . Зі зростом  $N_B$  до 36, сходинкова поведінка  $c_{NP}(z)$  зникає для всіх значень відстані від стінки з прищипленими молекулами щітки  $z < 30$ .

Зміни просторового розподілу НЧ для густин щітки  $N_B = 4, 16, 36$  продемонстровано на трьох кадрах симуляційної комірки Рис. (3.15). На відповідному рисунку можна спостерігати поступове зростання висоти щітки ( $0.25L_z, 0.4L_z$  та  $0.5L_z$ ) та випрямлення окремих молекул, характерне для переходу в режим густої щітки. Ці два фактори, а також зростання кількості мезогенів всередині щітки, має призводити до підвищення адсорбційної здатності зі зростанням густин щітки до  $N_B \approx 16$ . Для більшої густини  $N_B > 16$  інші механізми починають домінувати для якості адсорбції. Зокрема кількість доступного об'єму для НЧ сильно зменшується для дуже густої щітки, тобто стеричні ефекти впливають на погіршення адсорбції. Надодачу густа щітка самозбирається у впорядковану фазу подібну до ламеларної (див. правий кадр на Рис. (3.15)). Ці фактори ймовірно перешкоджають подальшій адсорбції НЧ.

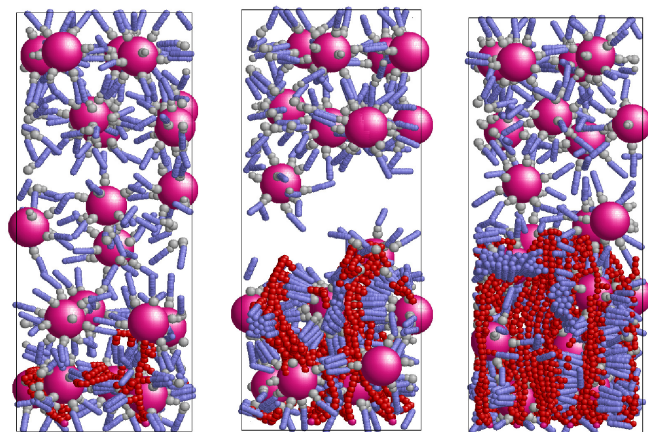


Рис. 3.15. Миттєві кадри симуляційної комірки для різних  $N_B = 4, 16, 36$ , відповідні випадки зображені в порядку зростання зліва направо.

Виникнення немонотонної поведінки із зміною густини прищиплення, та ді-



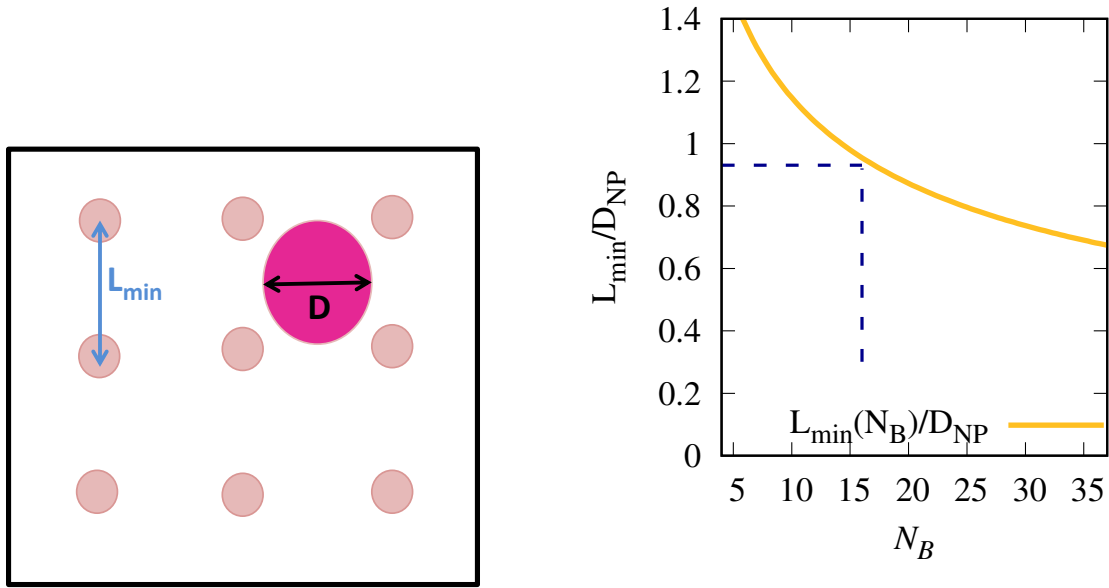


Рис. 3.16. Залежність відстані між сусідніми точками пришпилення  $L_{\min}/D_{\text{NP}}$  в одиницях діаметру НЧ від густини пришпилення  $N_B$ . Можна бачити, що для  $N_B > 16$  розмір частинки стає більшим за  $L_{\min}/D_{\text{NP}}$ .

лянка де спостерігається максимум адсорбції залежать від особливостей моделі. На рисунку 3.16 приведена залежність зміни безрозмірної найближчої відстані між точками пришпилення  $L_{\min}/D_{\text{NP}}$  від числа пришпилених молекул  $N_B$ , де  $D_{\text{NP}} = 4.656$  відповідає діаметру НЧ у редукованих одиницях відстані, див. Розд. 3.2.1. Для густин пришпилення  $N_B > 16$  розмір частинки є більшим за відстань між сусідніми точками пришпилення, що ілюструє зростаючу роль стеричних ефектів для таких густин. Таким чином, оптимальною густиною пришпилення ланцюжків щітки виявляється така, при якій характерна відстань між точками пришпилення ланцюжків є співмірною із характерними розмірами НЧ. У цьому випадку формується найбільша кількість зв'язків між мезогенами НЧ та щітки.

Далі ми розглянемо динаміку на коротких часах для НЧ. З цією метою означимо середньоквадратичне відхилення для центрів НЧ на часовому інтервалі  $\Delta t$  всередині деякого інтервалу куди попадає  $z$

$$MSD(\Delta t, z) = \langle [\mathbf{r}_i(t_2) - \mathbf{r}_i(t_1)]^2 \rangle |_{z_i(t_1)=z}, \quad (3.17)$$

де  $t_2 - t_1 = \Delta t$ . Інтервал, до якого попадає НЧ, визначається її

положенням в початковий час  $t_1$ . Усереднення проводиться за всіма центрами НЧ і за всіма початковими часами  $t_1$  для усереднювальних інтервалів адсорбційних циклів  $t = 4$  ns, згаданих раніше.

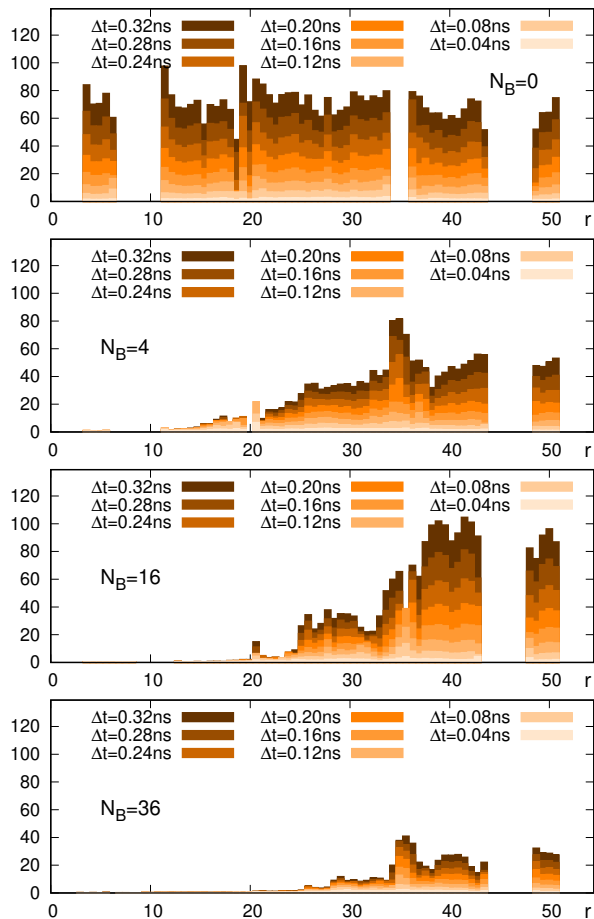


Рис. 3.17. Середньоквадратичне відхилення  $MSD(\Delta t, z)$  для різних часових інтервалів  $\Delta t$  і різних відстаней  $z$ . Кожен набір гістограм відповідає іншій кількості пришпилених молекул щітки  $N_B$ .

Рис. (3.17) спостерігається зменшення рухливості НЧ поблизу стінки  $z < 0.25L_z \approx 14$  вже для цієї густини. Схожий ефект спостерігається і для іншої кількості пришпилених молекул:  $N_B = 16, 36$ , де НЧ зменшують свою рухливість в ділянці щітки  $z < 0.4L_z \approx 22$  і  $z < 0.5L_z \approx 27$ , відповідно. Для найбільшої густини  $N_B = 36$ , НЧ втрачають мобільність і в

Результати представлені у вигляді гістограм, що перекриваються, на Рис. (3.17). Розрахунок виконано для часових інтервалів  $\Delta t$  та чотирьох густин  $N_B = 0, 4, 16$  і  $36$ . Це дозволяє бачити зростання середньоквадратичного відхилення для зростаючого  $\Delta t$  в кожному випадку  $z$ . За відсутності щітки  $N_B = 0$  для однакових значень  $\Delta t$ , значення середньоквадратичного відхилення приблизно рівні для всіх шарів симуляційної комірки  $z$ . Зростання середньоквадратичного відхилення з часом  $\Delta t$  відбувається лінійно для кожної смужки  $z$  гістограм починаючи з  $\Delta t \approx 24$  ns, що вказує на початок дифузійного режиму. Розглянемо густину щітки  $N_B = 4$ . Як було видно на Рис. (3.13), така низька густина не призводить до зміни просторового розташування НЧ порівняно з випадком без щітки. Проте для

решті об'єму симуляційної комірки. Це може бути зумовлене зростанням густини частинок і поза щіткою.

### 3.3. Висновки до третього розділу

В цьому розділі представлено дослідження мезоскопічної моделі рідкокристалічної полімерної щітки гребенеподібної архітектури із бічними хромофорними групами. Модель описує низку властивостей реальних систем, таких як: архітектура бічних груп; напівжорсткість полімерних ланцюжків; полярність хромофорів і розчинника; фотоізомеризацію, притаманну азобензеновим хромофорам. Розглянуто умови формування хромофорами в такій щітці ОПФ. Також досліджено адсорбцію на такій щітці декорованих хромофорами НЧ.

Спочатку проведено контрольне дослідження такої щітки під дією УФ випромінювання, що відповідає фотоізомеризації всіх хромофорів, які моделюються сфероциліндрами, у немезогенний полярний стан *cis*. Виявлено, що хромофори формують випадкову планарну конформацію, але не ОПФ, при зростанні густини прищиплення молекул щітки. Це інтерпретується жорсткістю перпендикулярної до остова орієнтації хромофорів, що спостерігається у нашій моделі, та ви́прямленні полімерного остова молекул щітки перпендикулярно до субстрату, при збільшенні густини прищиплення. Важливо зауважити, що стеричних ефектів для формування впорядкування хромофорів у площині паралельній до субстрату виявилось недостатньо для формування ОПФ.

Далі проводилося дослідження здатності щітки формувати ОПФ під дією Вид. світла, що переводить усі хромофори до мезогенного неполярного стану *trans*. Виявлено, що самозбирання хромофорів у ОПФ не відбувається, що видно з аналізу параметрів порядку  $S_\alpha$ ,  $\alpha \in \{x, y, z\}$  як функцій густини прищиплення за різних температур, Розд. 3.1.3. Окрім цього, планарність хромофорів у симуляційній комірці досягається для більших густин прищиплення, ніж у випадку полярних *cis* хромофорів, що, ймовірно, відображає різницю ефективних механізмів виникнення жорсткості остова у двох випадках. Відсутність ОПФ інтерпретую-

ться заморожуванням локальних дефектів впорядкування спричинене фізичними зв'язками між *trans* мезогенами. Зрештою розглянуто вплив короткочасного впорядковуючого поля на формування ОПФ, що ефективно відповідає [230] поляризованому світлу в експериментах. В результаті моделювання продемонстровано, Розд. 3.1.3, що дія поля тривалістю 30 ns і подальша релаксація отриманої фази при заданій температурі впродовж 60 ns, призводять до формування стабільної ОПФ для середніх і високих густин щітки  $N_{br} \geq 36$  в широкому температурному діапазоні  $T = 450 - 550$  К. Варто зауважити, що для реальних щіток ці діапазони густин і температур залежать від хімічних властивостей речовин, тому відображення на такі системи потребує подальшої параметризації.

Додатково було досліджено адсорбцію декорованих хромофорами НЧ на рідкокристалічній щітці. Архітектура щітки залишилася незмінною, додалися псевдовалентні кути, що підтримують жорсткість остова. Розміри комірки збільшилися у  $OZ$  напрямку, число НЧ впродовж симуляцій залишається незмінним  $N_{NP} = 20$ , детальніший опис моделі можна знайти у Розд. 3.2.1. Аналізуючи профіль густини  $n_{NP}(z)$  і кумулятивну густину  $c_{NP}(z)$  частинок виявлено немонотонну поведінку адсорбції НЧ на щітці, що характеризується оптимальною густиною пришилення  $N_B$ , приблизно рівною в нашій моделі  $N_B \approx 16$ . Адсорбційні властивості щітки додатково дослідженні через середньоквадратичне відхилення центрів НЧ із часом. Показано, що НЧ знерухомлюються в щітці, і демонструють дифузію в об'ємі комірки для  $N_B = 16$ . Наявність оптимальної густини пришилення для адсорбції НЧ інтерпретується зростанням кількості хромофорів із зростом числа  $N_B$  для малих густин, та зростанням ролі стеричних ефектів, агрегації хромофорів щітки між собою у густій щітці.

## РОЗДІЛ 4

# МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОЧУТЛИВОЇ ЩІТКИ НА ОСНОВІ ПНІПАМ ПОЛІМЕРІВ

У цьому розділі розглянуто модель термочутливої щітки, яка сформована з полімерів ПНІПАМ, пришпилених до субстрату. Дослідження виконані за допомогою методу дисипативної динаміки. Для опису термочутливих властивостей ланцюжка ПНІПАМ використано параметризацію інтенсивності відштовхування  $a_{ps}(T)$ , отриману у [206] на основі теорії змішування Флорі-Гаггінса. Для випадку ізольованого ланцюжка отримані закони скейлінгу вище і нижче за нижню критичну температуру розчинності (LCST) для низки характеристик: радіуса гірації ланцюжка, відстані між його кінцями, розподілів значень цих величин та профілю густини мономерів. Для різної густини пришпилення щітки отримано залежності зміни середньої висоти щітки та низки характеристик форми індивідуальних ланцюжків у щітці нижче і вище LCST. Знайдено оптимальну густину, для якої ці зміни максимальні. Наявність такої оптимальної густини пришпилення полімерних ланцюжків пояснюється тим, що перехід від стану гриба до стану щітки та рівень сольвації ланцюжків щітки для випадків нижче і вище LCST відбуваються за різних густин пришпилення, задіяна також інтерпретація щітки в рамках теорії намистин Александра і де Жена. Результати опубліковано у роботі [50].

### 4.1. Мезоскопічна модель ПНІПАМ

В даному розділі буде описано деталі методу моделювання термочутливої функціональної щітки на основі ПНІПАМ полімерів. Ми використовуємо метод дисипативної динаміки (DPD), що належить до класу мезоскопічних методів

[245]. В цьому підході мономерні полімерної щітки і розчинника представляються м'якими сферами рівного розміру, що взаємодіють через попарні взаємодії. Діаметр частинок визначає природній масштаб довжин, а енергетичний масштаб вибраний як  $k_B T = 1$ , часовий крок  $t^* = 1$ . Мономерні полімерного ланцюжка зв'язані гармонічним потенціалом, що відповідає силі

$$\mathbf{F}_{ij}^B = -k\mathbf{x}_{ij}, \quad (4.1)$$

де  $\mathbf{x}_{ij} = \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j$ , а  $\mathbf{x}_i$  і  $\mathbf{x}_j$  є координатами центрів  $i$ -тої та  $j$ -тої частинок,  $k$  жорсткість гармонічного зв'язку. Повна незв'язана сила  $\mathbf{F}_{ij}$ , що діє на  $i$ -ту частинку збоку  $j$ -тої, може бути записана у наступній формі

$$\mathbf{F}_{ij} = \mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R. \quad (4.2)$$

Величина  $\mathbf{F}_{ij}^C$  описує консервативні сили, що походять з відштовхування між кульками. Дисипативна сила  $\mathbf{F}_{ij}^D$  описує ефекти тертя (схожі до сили Стокса). Також у Рів. (4.2) враховується випадкова сила  $\mathbf{F}_{ij}^R$ , що разом із дисипативним вкладом підтримує рівноважну температуру. Явні вирази для цих сил мають вигляд

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij}(1 - x_{ij})\frac{\mathbf{x}_{ij}}{x_{ij}}, & x_{ij} < 1, \\ 0, & x_{ij} \geq 1, \end{cases} \quad (4.3)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma\omega^D(x_{ij})(\mathbf{x}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\frac{\mathbf{x}_{ij}}{x_{ij}^2}, \quad (4.4)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma\omega^D(x_{ij})\theta_{ij}\Delta t^{-1/2}\frac{\mathbf{x}_{ij}}{x_{ij}}, \quad (4.5)$$

де  $x_{ij} = |\mathbf{x}_{ij}|$  відстань між центрами кульок, а  $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$  визначає швидкість частинок одна відносно іншої, параметр  $a_{ij}$  відповідає амплітуді консервативних відштовхувальних сил. Дисипативна сила має амплітуду  $\gamma$  і ваговий множник  $\omega^D(x_{ij})$ , що визначає її загасання зі зростом відстані  $x_{ij}$ . Аналогічно, амплітуда випадкової сили –  $\sigma$ , а загасання визначається через  $\omega^R(x_{ij})$ . Величина  $\theta_{ij}$  є випадковою величиною з нормальним розподілом її значень. Для виконання дисипаційно-флюктуаційної теореми між параметрами сил мають бути справедливими співвідношення  $\sigma^2 = 2\gamma$  і  $\omega^D(x_{ij}) = [\omega^R(x_{ij})]^2$  [246]. Ми використовуємо

квадратичне загасання сил з відстанню:

$$\omega^D(x_{ij}) = [\omega^R(x_{ij})]^2 = \begin{cases} (1 - x_{ij})^2 \frac{x_{ij}}{x_{ij}}, & x_{ij} < 1, \\ 0, & x_{ij} \geq 1. \end{cases} \quad (4.6)$$

Мезоскопічне моделювання ПНІПАМ полімеру виконане на основі роботи [206], де розглядався диблок-кополімер, однією з компонент якого був фрагмент ПНІПАМ. Групу повторюваних одиниць ланцюжка ПНІПАМ, в цьому підході, відображають однією м'якою сферичною кулькою. Наш полімерний ланцюжок складається з  $N$  таких кульок, що зв'язані силою у формі Рів. (4.1) з константою  $k = 4$ .

Загалом, інтенсивність відштовхування  $a_{ij}$  у Рів. (4.3) залежить від температури і густини. В межах стандартного підходу у DPD, розглядається фіксована густина рівна 3 і параметр  $a_{ij}$  підбирається на основі відтворення моделлю значення оберненої стисливості для води за нормальних умов [245]. Це призводить до значень  $a_{ij} = 25$ , у односортній системі. Ми позначатимемо мономери полімеру “ $p$ ”, а кульки, що представляють воду: “ $w$ ”. Для взаємодій між полімерами чи між молекулами води вважається, що інтенсивність взаємодії  $a_{pp} = a_{ww} = 25$ . Натомість інтенсивність змішаної взаємодії,  $a_{pw}$ , залежить від гідрофобності полімеру. У випадку ПНІПАМ,  $a_{pw} \approx 25$  для температур нижчих LCST і  $a_{pw} > 25$  для температури над LSCT. Таким чином сила водневих зв'язків між полімером і водою входить в нашу модель ефективно, через  $a_{pw}$ . Температурна залежність  $a_{pw}$  була оцінена через параметр змішування Флорі-Гаггінса  $\chi(T)$  у [206], використовуючи зв'язок між цими параметрами [245]. Для простоти, ми зосередилися тільки на двох температурних режимах,  $T = 298$  К (нижче LCST), що відповідає  $a_{pw} \approx 25.6$ , та  $T = 310$  К (вище LSCT) з параметром  $a_{pw} \approx 38$ .

Розміри симуляційної комірки  $L_x$ ,  $L_y$  та  $L_z$  – різні для випадку ізольованого індивідуального ланцюжків і випадку щітки, тому ці дані уточнюються в тексті для кожного випадку окремо. Періодичні граничні умови застосовуються вздовж осей  $OX$  та  $OY$ , а по осі  $OZ$  введені дві пружні стінки, при  $z = 0$  і  $z = L_z$ . Взаємодія мономерів полімеру зі стінками має важливе значення у формуванні структур при різних густинах [247]. Ми ж розглянемо тільки випадок пружної

відштовхувальної непроникної стінки. Відштовхування від стінки має ту ж м'яку природу, що і між мономерами у Рів. (4.3), тільки вектор  $\mathbf{x}_{ij}$  тепер є нормальним до поверхні. Інтенсивність відштовхування стінки  $a_{pw} = 25$ . До такої взаємодії додається умова непроникності стінок, втілена через еластичне відштовхування центрів кульок від обох поверхонь  $z = 0, z = L_z$ .

У випадку щітки ми розглядаємо певне число полімерних молекул  $M$ . Вони пришилені до нижньої стінки комірки в такий спосіб, що  $K \times K$  точок прикріплення знаходяться у вузлах квадратної ґратки, де  $K$  – ціла частина від  $\sqrt{M}$ . Решта точок  $M - K^2$  розподілені на нижній стінці випадково. Густина пришиплення визначається як числова густина точок прикріплення молекул  $\rho_g = M/(L_x L_y)$ . Точки пришиплення є фіксованими. Решту симуляційної комірки заповнено кульками розчинника, щоб об'ємна густина була рівна 3, згідно з [245]. Часовий крок вибраний рівним  $\Delta t = 0.04$  в одиницях DPD. Для окремого ланцюжка  $M = 1$ , що розглядається у розділі 4.2, симуляція триває  $8 \cdot 10^6$  DPD кроків, де перші  $10^6$  виділяються на конформаційну релаксацію молекули. Для щітки, розділ 4.3, проводиться симуляції тривалістю  $10^6$  DPD кроків, де перші  $3 \cdot 10^5$  відведені на конформаційну релаксацію щітки.

## 4.2. Ізольований термочутливий ланцюжок: скейлінг нижче і вище за LCST

Властивості скейлінгу полімерних ланцюжків [63–65], зараз вважаються добре розвиненою ділянкою фізичної хімії. Ідеї скейлінгу пов'язані з концепцією універсальності. Універсальність, що відображає самоподібність конформацій полімеру, особливо успішно застосовна на мезоскопічних масштабах, де хімічні деталі відіграють другорядну роль. Приклади застосування таких теорій у моделюванні можна зустріти у [248–250]. Як було обговорено у розділі 4.1, молекули ПНПАМ можуть бути змодельовані лінійним ланцюжком із певною взаємодією полімер-вода  $a_{pw}$ , що входить у вираз м'якої відштовхувальної сили у Рів. (4.3). Для температури нижчої за LCST, значення  $a_{pw} \approx 25.6$  було знайдено у [206],



що є близьким до відповідного значення цього параметра у випадку атермічного розчинника  $a_{pw} = a_{pp} = a_{ss} = 25$ . Такий випадок добре досліджений, як можна бачити у [248, 249] і в посиланнях наведених там. В даному розділі ми порівняємо властивості окремого ланцюжка нижче ( $T = 298$  K) і вище ( $T = 310$  K) за LCST для ПНПАМ.

З цією метою розглянемо окремий ланцюжок, прикріплений до нижньої стінки (дна) симуляційної коробки  $z = 0$  і оточений кульками розчинника, що моделює воду. Розглянутий такий набір значень для довжини ланцюжка:  $N = 10, 14, 20, 28, 48$  і  $56$ . У кожному випадку розмір симуляційної комірки вибраний достатньо великим, щоб помістити найімовірніші конформації ланцюжка, але і не занадто великим, щоби заощадити обчислювальний час. Для цього, у [249] були запропоновані деякі рецепти вибору комірки, і в даному дослідженні використовується правило  $L_x = L_y = L_z = b_0 N^{0.8}$ , де  $b_0 = 0.9$  – рівноважна довжина зв'язка між мономерами [248], для об'ємної густини 3 та даного вибору параметрів  $k$  і  $a_{ij}$  з Рів. (4.1,4.3). Для контролю впливу пришпилення ланцюжка та присутності поверхні ми паралельно виконуємо також симуляції для вільного ізольованого ланцюжка з таким же набором довжин і в цьому ж розчиннику. У такому випадку періодичні граничні умови застосовуються у всіх трьох просторових напрямках.

Розглянемо властивості форми полімерного ланцюжка. Просторовий розподіл маси загалом можна описати тензором гірації  $\hat{G}$ , з компонентами [251]

$$G_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_{i\alpha} - R_{\alpha})(r_{i\beta} - R_{\beta}). \quad (4.7)$$

Декартові координати  $i$ -того мономера і центру мас ланцюжка позначено  $r_{i\alpha}$  і  $R_{\alpha}$ , відповідно, а  $\alpha \in \{1, 2, 3\}$ .

Власні значення  $\lambda_{\alpha}$  тензора гірації впорядковані наступним чином  $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$ . Це дозволяє розрахувати значення квадрату радіуса гірації  $R_g^2 = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}$  в певний момент часу. Усереднене значення радіуса гірації тоді можна представити у наступному вигляді

$$\bar{R}_g = \langle R_g^2 \rangle^{1/2} \sim lN^{\nu}, \quad (4.8)$$

де саме усереднення проводиться за часом. Пропорційність цієї характеристики до кількості мономерів у степені  $\nu$  відображає скейлінг для полімерного ланцюжка [64, 65]. Величину  $l$  називають префактором, а степінь  $\nu$ , що залежить від якості розчинника, показником скейлінгу. Зокрема,  $\nu \approx 0.5882$  [252] у випадку доброго розчинника,  $\nu = 1/2$  для гаусового ланцюжка, і  $\nu = 1/3$  для випадку поганого розчинника. Очікується, що прищиплений ланцюжок задовільняє такі ж закони скейлінгу, що й окремий вільний, але з іншим префактором  $l$  [36].

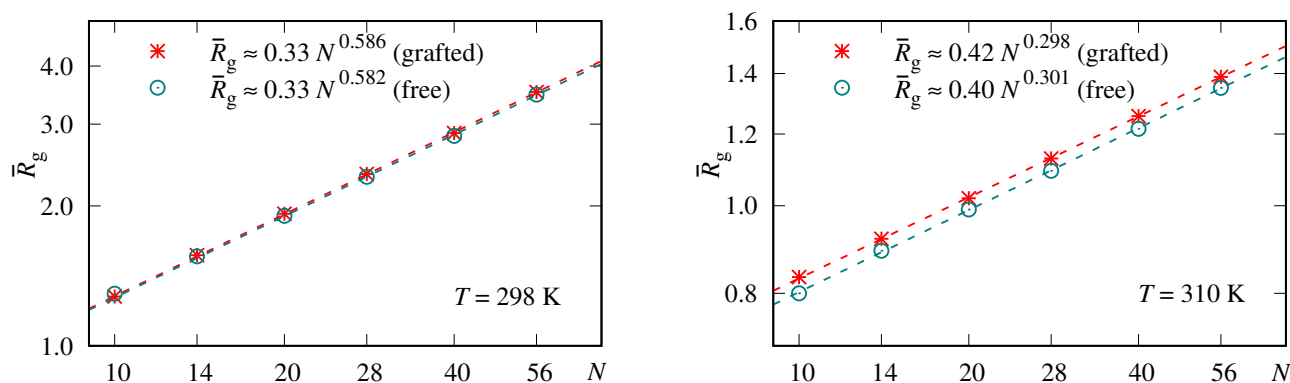


Рис. 4.1. Скейлінг усередненого радіуса гірації  $R_g$  для окремого модельного ПНІПАМ ланцюжка з числом мономерів  $N$  для двох температур  $T = 298$  К і  $T = 310$  К. Результати DPD симуляції відображено символами. Приведено випадки прищипленого і вільного ланцюжка, для всіх випадків зображено числова апроксимація закону скейлінгу з Рів. (4.8).

Результати симуляції для радіуса гірації  $\hat{R}_g$  і їх числова апроксимація згідно до закону з Рів. (4.8) зображені на Рис. (4.1). Дані на Рис. (4.1) відображені у log-log масштабі з метою покращення візуалізації апроксимації закону скейлінгу, що має вигляд прямої. Можна бачити, що радіус гірації  $\bar{R}_g$  у випадку  $T = 298$  К є більшим ніж для температури  $T = 310$  К, де ланцюжок знаходиться у колапсованому стані. Це буде мати важливі наслідки для щітки, що буде обговорено детальніше у розділі 4.3. Результати отримані з симуляції і відображені символами, досить добре задовільняють закони скейлінгу, Рів. (4.8). Відповідні числові оцінки показника скейлінгу є  $\nu = 0.582 - 0.586$  при температурі  $T = 298$  К, що добре узгоджується із показником Флорі  $\nu = 0.5882$  [252]. Для температури  $T = 310$  К, значення показника  $\nu \approx 0.3$  є близьким, але нижчим за показник ко-

лапсованого ланцюжка  $\nu = 1/3$ , що може бути пов'язано із проникненням кульок одна в іншу через м'яку природу відштовхувального потенціалу. Пришпилений ланцюжок має змінені значення префактору  $l$ , порівняно з вільним ланцюжком, але різниця є близькою, в межах точності результатів симуляції.

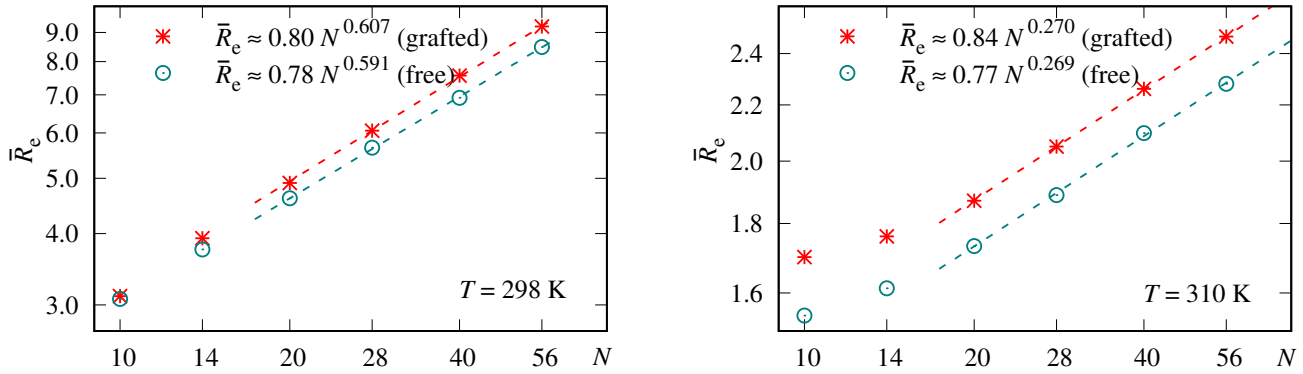


Рис. 4.2. Скейлінг середньої відстані між кінцями  $R_e$  для окремого модельного ПНІПАМ ланцюжка з числом мономерів  $N$  для двох температур  $T = 298$  К і  $T = 310$  К. Результати DPD симуляції відображено символами. Приведено випадки пришпиленого і вільного ланцюжка, для всіх випадків зображена числова апроксимація закону скейлінгу з Рів. (4.9).

Схожі результати отримані для середньої відстані між кінцями ланцюжка

$$\bar{R}_e = \langle R_e^2 \rangle^{1/2} \sim lN^\nu, \quad (4.9)$$

де  $R_e^2 = \sum_\alpha (r_{1\alpha} - r_{N\alpha})^2$  є квадратом відстані між першим і останнім мономером, а усереднення проводиться за часом. Префактор  $l$  і показник  $\nu$  мають такий же зміст, що і у Рів. (4.8). Відстань між кінцями ланцюжка вимагає більших часів симуляції і більшої кількості мономерів  $N \geq 20$  для виявлення закону скейлінгу. Оцінки показника  $\nu$  для температури  $T = 298$  К є досить близькими до очікуваного значення, а для  $T = 310$  К, показник є навіть меншим ніж отриманий з аналізу  $\bar{R}_g$ .

Тепер звернемо увагу на розподіл значень радіуса гірації, що трапляються впродовж симуляції. Для випадку доброго розчинника  $T = 298$  К, такий розподіл можна записати в термінах безрозмірного радіуса гірації  $R_g^* = R_g/\bar{R}_g$ , де закон скейлінгу для  $\bar{R}_g$  приведений на Рис. (4.1). Результати симуляції для різних

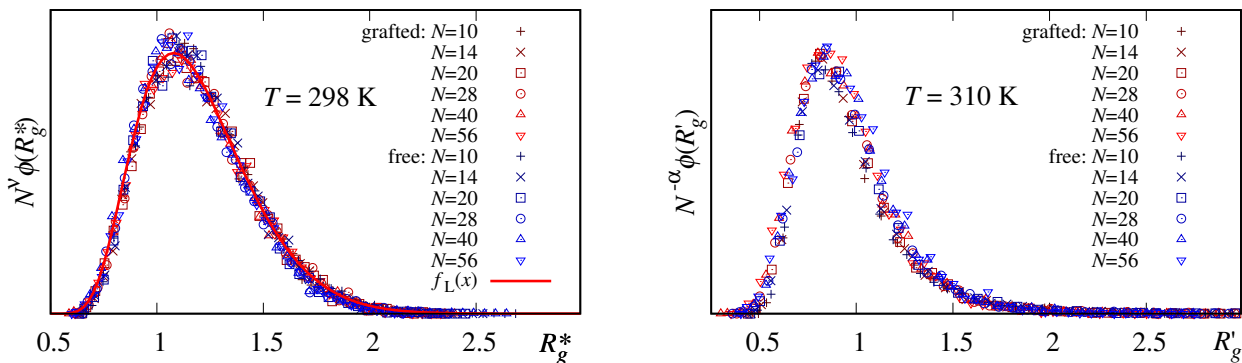


Рис. 4.3. Зліва: масштабований розподіл  $N^\nu \phi(R_g^*)$  для безрозмірного радіуса гірації  $R_g^* = R_g/\bar{R}_g$  при температурі  $T = 298$  К. Праворуч: масштабований розподіл  $N^{-\alpha} \phi(R'_g)$  для зсунутого радіуса гірації  $R'_g = 1 + (R_g - \bar{R}_g)N^\beta$  при температурі  $T = 310$  К. Невідомі константи  $(\alpha, \beta)$  знайдені чисельно, як  $(0.19, 0.3)$  і  $(0.25, 0.36)$  для прищипленого і вільного ланцюжка, відповідно. Закони скейлінгу для  $\bar{R}_g$  можна бачити на Рис. (4.1).

довжин ланцюжка  $N$  лежать на одній кривій для масштабованого розподілу

$$N^\nu \phi(R_g^*) = f_L(R_g^*) = A_L \exp \left( - \frac{1}{[R_g^*]^{3/(3\nu-1)}} - [R_g^*]^{1/(1-\nu)} \right), \quad (4.10)$$

як показано на Рис. (4.3). Функція  $f_L(x)$  знайдена у роботі [253], на основі аналізу ймовірностей конформацій повністю сколапсованого і повністю витягнутого ланцюжка. Величина  $A_L \approx 42$  – це деякий префактор, перший доданок у показнику експоненти відображає поведінку функції розподілу для малих  $R_g^*$ , а другий, описує закон загасання  $f_L(R_g^*)$  для великих значень  $R_g^*$ . Схожий аналіз вільного і прищипленого ланцюжка проводився раніше [248, 249].

Масштабований розподіл радіуса гірації досліджено нами і у випадку поганого розчинника,  $T = 310$  К. Ми зауважили, що в цьому випадку при зрості  $N$  розподіли зміщувались в бік більших значень  $R_g$  і їх максимуми зростали. Тому, з метою опису усіх розподілів за допомогою однієї аналітичної форми, ми ввели зсунутий радіус гірації

$$R'_g = 1 + (R_g - \bar{R}_g)N^\beta, \quad (4.11)$$

а сам масштабований розподіл має вигляд  $N^{-\alpha} \phi(R'_g)$ . Пара констант  $(\alpha, \beta)$  знаходиться чисельно, що призводить до значень  $(0.19, 0.3)$  і  $(0.25, 0.36)$  для прищипленого і вільного ланцюжка, відповідно. Закони скейлінгу для  $\bar{R}_g$  приведені

праворуч на Рис. (4.1). Результати для функції розподілу  $N^{-\alpha}\phi(R'_g)$  зображені на Рис. (4.3) справа. Можна бачити, що масштабована крива розподілу досить добре апроксимує дані симуляції для різних  $N$ . Обидві криві розподілу на Рис. (4.3) є подібними між собою, але ми не досліджували цього явища детально.

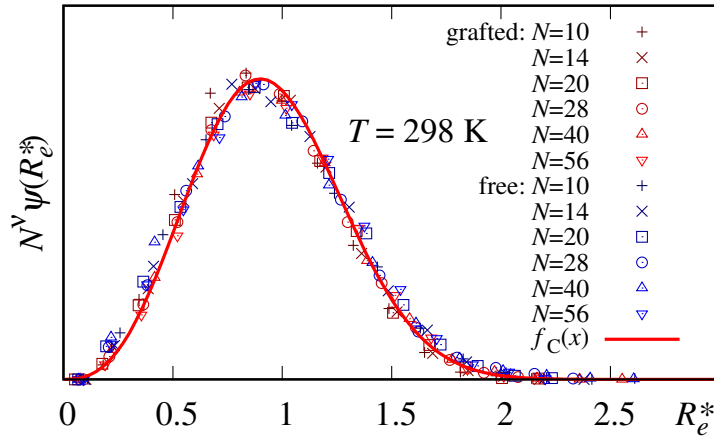


Рис. 4.4. Масштабований розподіл  $N^\nu\psi(R_e^*)$  для безрозмірної відстані між кінцями ланцюжка  $R_e^* = R_e/\bar{R}_e$  при температурі  $T = 298$  К. Закон скейлінгу для  $\bar{R}_e$  можна бачити зліва на Рис. (4.2).

Розглянемо схожий розподіл для відстані між кінцями ланцюжка  $R_e$ . В цьому випадку ми розглянемо тільки випадок доброго розчинника:  $T = 298$  К. Введемо безрозмірну відстань між кінцями ланцюжка,  $R_e^* = R_e/\bar{R}_e$ , де закон скейлінгу для  $\bar{R}_e$  можна бачити зліва на Рис. (4.2). Результати симуляції масштабованої густини відстаней  $R_e^*$  для різних довжин ланцюжка,  $N$ , добре апроксимуються однією кривою

$$N^\nu\psi(R_e^*) = f_C(R_e^*) = A_C[R_e^*]^\delta \exp\left(-[s_C R_e^*]^{1/(1-\nu)}\right), \quad (4.12)$$

як можна бачити на Рис. (4.4). Аналітичний вираз для кривої  $f_C(x)$  сконструйований згідно з [254] і [255]. Використовуючи числову апроксимацію для даних симуляції, були знайдені константи  $A_C \approx 5.65$ ,  $\delta \approx 2.63$  і  $s_C \approx 1.15$ . Оскільки  $\delta > 1$ , форма  $N^\nu\psi(R_e^*)$  для малих  $R_e^*$  є випуклою ( $f'' < 0$ ). Натомість теоретичний аналіз у [254, 255] передбачає  $\delta = (1 - \gamma)/\nu \approx 0.27 < 1$ , що призводить до увігнутої кривої ( $f'' > 0$ ) для малих  $R_e^*$ . Ми вважаємо, що різниця між результатами симуляції і теоретичними розрахунками виникає через ефекти виключеного

об'єму для малих  $R_e$  у DPD підході, що зменшує імовірність  $R_e^* \rightarrow 0$  конформацій.

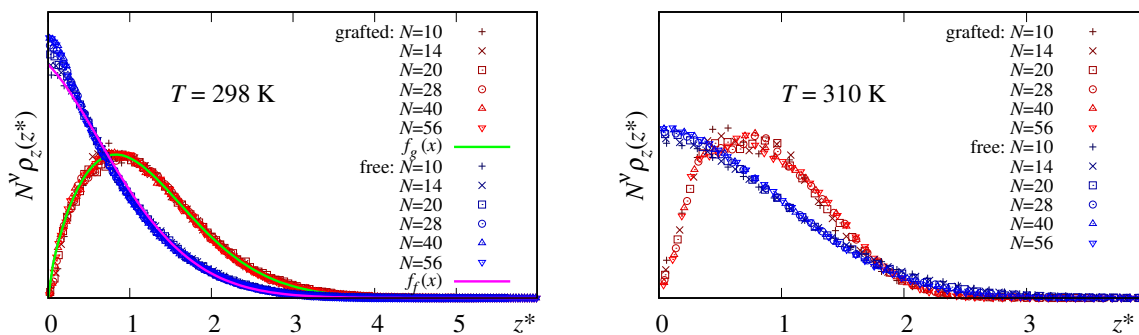


Рис. 4.5. Зліва: залежність масштабованого розподілу густини  $N^\nu \rho_z(z^*)$  від безрозмірної відстані  $z^* = z/\bar{R}_g$  при температурі  $T = 298$  К для вільного і прищипленого ланцюжка. Праворуч: для випадку температури  $T = 310$  К. Закони скейлінгу для  $\bar{R}_g$  можна бачити на Рис. (4.1).

Також ми розглянемо розподіл густини  $\rho_z(z)$  для вільного і прищипленого до дна комірки,  $z = 0$ , модельного ланцюжка ПНІПАМ. У випадку вільного ланцюжка площина, відносно якої визначається нормальна відстань  $z$ , і яка проходить через перший мономер є випадково орієнтованою у просторі та абсолютно проникною для мономерів. Для температури  $T = 298$  К, результати симуляції близько лягають на масштабований аналітичний розподіл із безрозмірною відстанню від поверхні  $z^* = z/\bar{R}_g$ . Це справедливо для вільного і прищипленого ланцюжків, див. відповідні криві на Рис. (4.5).

Для прищипленого ланцюжка площина  $z = 0$  є непроникною і понижує число мономерів поблизу своєї поверхні. Аналітичну форму масштабованого профілю густини  $N^\nu \rho_z(z^*)$  можна отримати з аналізу запропонованого у [65]. Зокрема, для малих  $z^*$ , матимемо  $N^\nu \rho_z(z^*) \sim (z^*)^{\frac{1-\nu}{\nu}}$ . Для великих значень  $z^*$ , густина мономерів спадає експоненційно з деякими невідомими параметрами. Це дозволяє записати масштабований профіль густини для прищипленого ланцюжка у наступному вигляді

$$N^\nu \rho_z(z^*) = f_g(z^*) = A_g [z^*]^{\frac{1-\nu}{\nu}} \exp(-C_g [z^*]^{\alpha_g}). \quad (4.13)$$

Числова апроксимація результатів симуляції дозволяє отримати значення констант  $A_g \approx 0.3$ ,  $C_g \approx 0.56$  і  $\alpha_g \approx 1.74$ . Отримана крива добре апроксимує дані

комп'ютерних симуляцій, як можна бачити зліва на Рис. (4.5).

У випадку вільного ланцюжка ефект стінки відсутній, тому профіль густини має бути схожим до нормального розподілу. Аналітичну форму масштабованого профілю густини сконструйовано згідно з цим спостереженням

$$N^\nu \rho_z(z^*) = f_f(z^*) = A_g \exp(-C_g(z^* + s_f)^{\alpha_g}). \quad (4.14)$$

Виявилось, що в цій аналітичній формі можна використати ті ж константи  $A_g$ ,  $C_g$  і  $\alpha_g$ , що і для пришпиленого ланцюжка, а також зсув аргумента на  $s_f \approx 0.247$ . При цьому дані симуляції з високою точністю описуються таким аналітичним виразом, див. Рис. (4.5) зліва.

Для температури  $T = 310$  К, ситуація є подібною, а закон скейлінгу для  $\bar{R}_g$  можна знайти праворуч на Рис. (4.1). Дані DPD симуляції для вільного і пришпиленого ланцюжка залежно від безрозмірної відстані до поверхні  $z^* = z/\bar{R}_g$  зображені праворуч на Рис. (4.5). Можна бачити, що результати симуляції лягають на деяку універсальну криву. Ці криві для вільного і пришпиленого ланцюжка є схожими до випадку  $T = 298$  К, проте через різний закон скейлінгу для  $\bar{R}_g$ , реальна відстань до стінки  $z$  відрізняється. Аналітичної апроксимації для кривих у випадку  $T = 310$  К не виконувалося.

Підсумовуючи, ми отримали досить точне узгодження скейлінгової поведінки окремого ланцюжка ПНІПАМ, змодельованого в рамках DPD у мезоскопічному масштабі, з відомими теоретичними результатами. Згідно з [206], температурно-залежні властивості ефективно відображені через зміну інтенсивності відштовхувальної сили  $a_{pw} = a_{pw}(T)$  між мономерами ПНІПАМ і кульками, що представляють воду, див. Рів. (4.3). Розглянуті обидва випадки:  $T = 298$  К (нижче LCST) і  $T = 310$  К (вище LCST). Спочатку ми отримали закони скейлінгу для середнього радіуса гірації ланцюжка  $\bar{R}_g$  і середньої відстані між його кінцями  $\bar{R}_e$  для різної кількості мономерів  $N = 10 - 56$ , див. Рис. (4.1,4.2). Далі ми розглянули скейлінгові властивості для розподілів  $R_g$  і  $R_e$  та профілю густини  $\rho_z$  мономерів вздовж напрямку нормального до поверхні. Для апроксимації отриманих кривих, використовувалися відомі аналітичні вирази, або сконструйо-

вані з теоретичних міркувань криві. Це призводить до доволі доброго узгодження між передбачуваною скейлінговою поведінкою і отриманими результатами симуляції. Отже мезоскопічний підхід моделювання ПНПАМ ланцюжка досить точно відтворює скейлінгові властивості середнього радіуса гірації  $\bar{R}_g$  і відстані між кінцями  $\bar{R}_e$  разом з їхніми розподілами та профілем густини мономерів.

### 4.3. Встановлення оптимальної густини щітки ПНПАМ полімерів як термочутливої функціональної поверхні

Тепер ми розглянемо полімерну щітку ПНПАМ, що складається з  $M$  модельних ланцюжків прикріплених до дна комірки,  $z = 0$ , див. більше деталей у розділі 4.1. Довжина всіх ланцюжків фіксована і складає  $N = 60$  мономерів. Порівняно з випадком ізольованого ланцюжка, новим параметром є числова густина пришилення ланцюжків:  $\rho_g$ . Для малої густини  $\rho_g$ , полімерні ланцюжки є ізольованими і відповідають режиму “гриба”. В цьому випадку поведінка полімерів визначається якістю розчинника, див. розділ 4.2. Для дуже густої щітки, при великих значеннях  $\rho_g$ , властивості щітки визначаються ефектами виключеного об’єму. Перехід між двома режимами має траплятися на проміжних значеннях густини  $\rho_g$ . Скейлінгові властивості щіток описані, зокрема, у [36, 65, 247, 256–260]. Ми ж зосередимося на властивостях термоперемикання таких ПНПАМ щіток.

Означимо деякі корисні у даному дослідженні характеристики. Середня висота щітки може бути означена наступним чином

$$\bar{h} = 2 \frac{\int_0^{L_z} dz z \rho_z(z)}{\int_0^{L_z} dz \rho_z(z)}, \quad (4.15)$$

де  $\rho_z(z)$  профіль густини кульок щітки, а  $L_z$  розмір симуляційної комірки в напрямку  $OZ$ . Ми також цікавимося характеристиками індивідуальних ланцюжків у щітці. Окрім  $\bar{R}_g$  і  $\bar{R}_e$ , що вже були описані, ми розглянемо середню асферичність



$A$  і дескриптор форми  $B$ , [249, 261, 262] означені наступним чином

$$\bar{A} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{\sum_{\alpha} (\lambda_{\alpha} - \bar{\lambda})^2}{\bar{\lambda}^2} \right\rangle, \quad \bar{B} = 3 \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{\bar{\lambda} - \lambda_2}{\lambda_1} \right\rangle, \quad (4.16)$$

де  $\bar{\lambda} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}$  є середнім власним значенням тензора гірації, а усереднення у Рів. (4.16) проводиться за часом і за всіма ланцюжками щітки. Дескриптор форми має властивість симетричності, для плоского диска  $B = -1$ , для витягнутого стрижня  $B = 1$ , а для сфери  $B = 0$ .

Добре відомо, що зі зростанням густини пришпилення  $\rho_g$ , щітка переходить у режим густої щітки, де індивідуальні ланцюжки випростуються, а висота щітки зростає [36]. Для визначення, за яких умов це відбувається при різних температурах  $T = 298$  К і  $T = 310$  К, ми розглядаємо набір часток

$$R_g^{\dagger} = \frac{\bar{R}_g(T = 298K)}{\bar{R}_g(T = 310K)}, \quad R_e^{\dagger} = \frac{\bar{R}_e(T = 298K)}{\bar{R}_e(T = 310K)}, \quad (4.17)$$

$$A^{\dagger} = \frac{\bar{A}(T = 298K)}{\bar{A}(T = 310K)}, \quad B^{\dagger} = \frac{\bar{B}(T = 298K)}{\bar{B}(T = 310K)}, \quad (4.18)$$

а також аналогічно означену частку середньої висоти щітки  $h^{\dagger}$ .

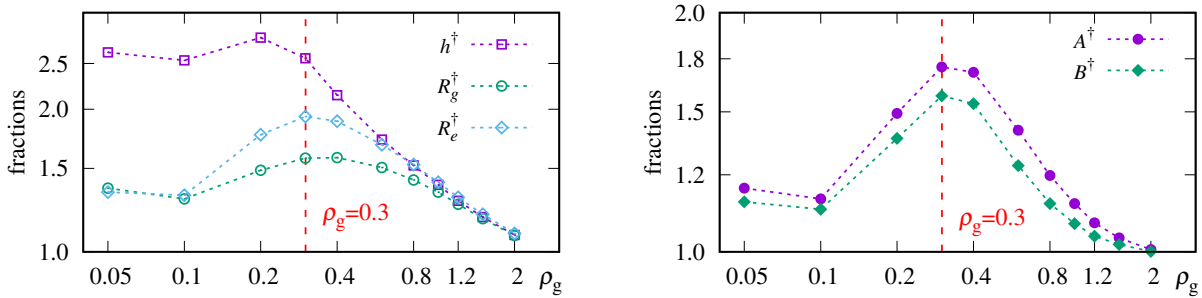


Рис. 4.6. Частки  $h^{\dagger}$ ,  $R_g^{\dagger}$ ,  $R_e^{\dagger}$ ,  $A^{\dagger}$ , і  $B^{\dagger}$  відповідних величин для температур  $T = 298$  К і  $T = 310$  К, як функції густини пришпилення  $\rho_g$ . Ймовірна оптимальна густина  $\rho_g = 0.3$  відзначена вертикальною штриховою лінією.

Залежність цих часток від густини пришпилення представлено на Рис. (4.6). Ефективність термодерованої щітки можна характеризувати часткою  $h^{\dagger}$ , що описує зміну висоти щітки між температурою  $T = 298$  К і  $T = 310$  К. На Рис. (4.6) можна бачити, що  $h^{\dagger}$  є найбільшою для густин пришпилення  $\rho_g \leq 0.3$ . Також

можна бачити, що всі інші частки мають максимум поблизу густини  $\rho_g \approx 0.3$ . Це вказує на даний інтервал густин як на такий, де різниця між випрямленістю ланцюжків у двох температурних режимах є найбільшою.

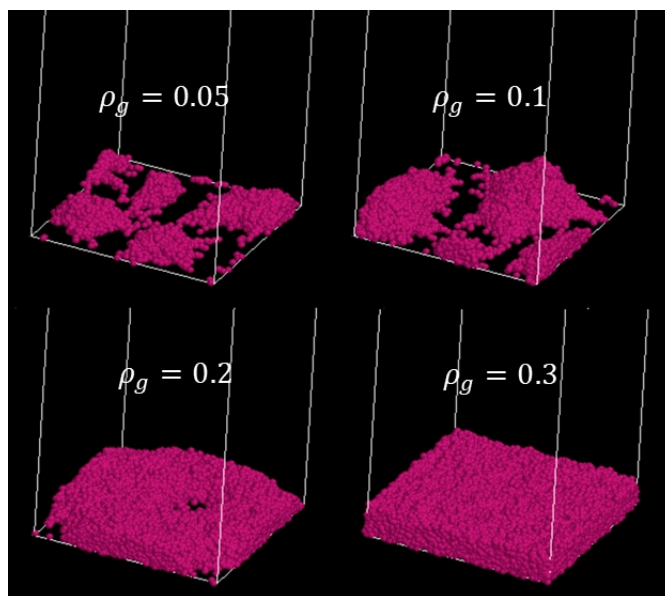


Рис. 4.7. Кадри структури полімеру, що зображений рожевим, для малих і середніх густин щітки  $\rho_g = 0.05 - 0.3$  для температур  $T = 310$  К. Неоднорідність структури спостерігається для інтервалу густин  $\rho_g = 0.005 - 0.2$ .

Вузький інтервал густин поблизу  $\rho_g \approx 0.3$  є добрим кандидатом для формування щітки із властивістю термоперемикання завдяки додатковій особливості. Як можна бачити на Рис. (4.7), де зображені миттєві кадри структури полімеру для набору малих і середніх густин при температурі  $T = 310$  К, структура щітки є доволі неоднорідною, з острівцями полімеру і ділянками непокритої поверхні, при густинах щітки нижчих за  $\rho_g \approx 0.3$ . Така особливість структури щітки на малих густинах є добре відомою ще з ранніх симуляцій [258, 263]. У більшості випадків така неоднорідність є небажаним ефектом, оскільки сприятиме неоднорідній адсорбції наночастинок чи навіть може перешкоджати цьому процесу. Також у випадку термоконтрольованої щітки ПНІПАМ із застосуванням для адсорбції/десорбції протеїнів [28], максимальна можлива густина полімерів потрібна щоб забезпечити максимальний виштовхувальний ефект. Через це ми констатуємо, що густини близькі до  $\rho_g \approx 0.3$  є оптимальними при використанні термоконтрольованих ПНІПАМ щіток, принаймні, якщо функціональність забезпечується

зміною висоти щітки.

Тепер звернемо нашу увагу на причини різної поведінки висоти щітки у випадку різних густин. Для цього, ми використовуємо інтерпретацію ланцюжків через намистини Александра і де Жена [65, 264]. В цьому формалізмі, коли середня відстань між точками прищиплення  $d$  стає меншою за середній радіус гірації окремого прикріпленого ланцюжка  $\bar{R}_g$ , тоді, через ефекти виключеного об'єму, переважатимуть конформації ланцюжків щітки спрямовані перпендикулярно до поверхні. Такі ланцюжки можна інтерпретувати як лінійні вертикальні стовпці з намистин діаметру  $d$ . Кількість мономерів  $n$ , що утворюють типову намистину, можна оцінити зі співвідношення  $d = l n^\nu$ , де  $\nu = 0.5882, 0.5, 1/3$  для доброго розчинника, у  $\theta$ -точці чи режимі поганого розчинника, відповідно. Формалізм таких намистин призводить до наступного скейлінгового закону висоти щітки

$$\bar{h} \sim c \rho_g^\epsilon N, \quad \epsilon = \frac{1 - \nu}{2\nu}, \quad (4.19)$$

де  $\epsilon = 0.35$  у випадку доброго розчинника. Подібні закони скейлінгу можна очікувати і для  $\bar{R}_g$  з  $\bar{R}_e$  для кожного ланцюжка у щітці.

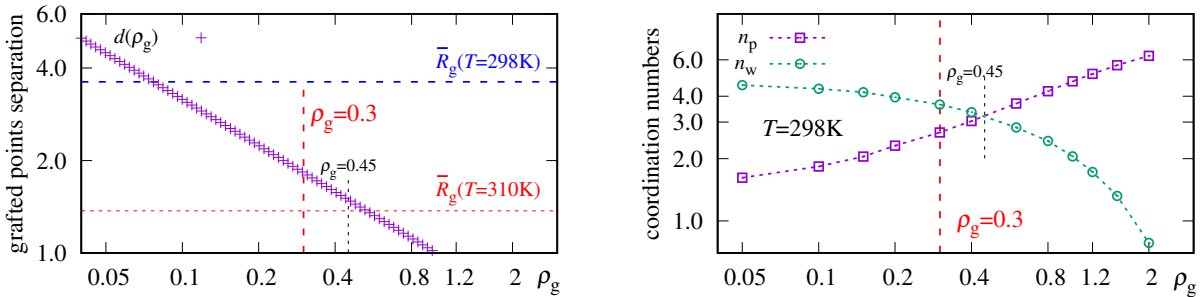


Рис. 4.8. Зліва: залежність відстані між точками прищиплення  $d$  від густини прищиплення  $\rho_g$ . Значення радіусів гірації ізолюваного ланцюжка  $\bar{R}_g$  для температур  $T = 298\text{ K}$  і  $T = 310\text{ K}$  зображені горизонтальними штрихованими лініями. Праворуч: залежність часткових координаційних чисел  $n_p$  і  $n_w$  від  $\rho_g$ .

Як наслідок, зміна висоти щітки при зростанні  $\rho_g$  визначається двома факторами. Один з них, це – ефект виключеного об'єму між сусідніми ланцюжками, що відіграє значну роль, коли середня відстань між точками прищиплення  $d(\rho_g)$  стає меншою за  $R_g$ . Залежність середньої відстані від густини має вигляд

$d(\rho_g) = \rho_g^{-1/2}$ , і зображена ліворуч на Рис. (4.8). Можна бачити, що для температури  $T = 298$  К, значення  $d$  стає меншим від радіуса гірації окремого ланцюжка  $R_g$  вже для густини  $\rho_g \approx 0.07$ , а для температури  $T = 310$  К, це відбувається для суттєво більшої густини  $\rho_g \approx 0.5$ .

Іншим фактором є сольватаційний режим всередині намистини, що визначає значення показника  $\epsilon$ . З метою прояснення цього ефекту, ми проаналізували склад оточення в першій координаційній сфері мономерів в залежності від різних густин пришпилення. Для цього радіус першої координаційної сфери вибраний рівним радіусу дії відштовхувального потенціалу з Рів. (4.3). Всередині кожної такої сфери розраховано число мономерів полімеру і число кульок розчинника. Після цього виконане усереднення цих значень для всіх мономерів у щітці, що дозволяє отримати величини  $n_p$  і  $n_w$ , часткові координаційні числа для пар полімер-полімер і полімер-розчинник. Їхню залежність від густини пришпилення зображено праворуч на Рис. (4.8). Повне число кульок у першій координаційній сфері  $n_p + n_w$  є близьким до шести, як і очікується. Для малих густин  $\rho_g$  можна спостерігати сильну сольватацію мономерів полімеру  $n_w \gg n_p$ , а для великих густин відбувається десольватація,  $n_w \ll n_p$ . Перехід між двома режимами відбувається поблизу  $\rho_g \approx 0.45$ , як позначено вертикальною штриховою лінією на Рис. (4.8) праворуч. Зауважимо, що для ймовірної оптимальної густини  $\rho_g = 0.3$ , полімерні ланцюжки ще є частково сольватовані.

Тепер розглянемо закони скейлінгу для щітки, Рів. (4.19). Для цього враховуємо, що в наших симуляціях  $N = 60$  є фіксованим і припускаємо існування деяких невідомих доданків  $h^0, R_g^0, R_e^0$ . Як наслідок, скейлінгові вирази матимуть наступний вигляд

$$\bar{h} = h^0 + C_h \rho_g^\epsilon, \quad \bar{R}_g = R_g^0 + C_g \rho_g^\epsilon, \quad \bar{R}_e = R_e^0 + C_e \rho_g^\epsilon. \quad (4.20)$$

Для цих законів скейлінгу ми шукаємо інтервали густин, для яких аналітичні вирази 4.20 будуть достатньо точними при  $\epsilon = 0.35$  (у сольватаційному режимі) та  $\epsilon = 0.5$  (у десольватаційному режимі). Результати представлені на Рис. (4.9). З допомогою числової апроксимації симуляційних даних ми отримали наступні

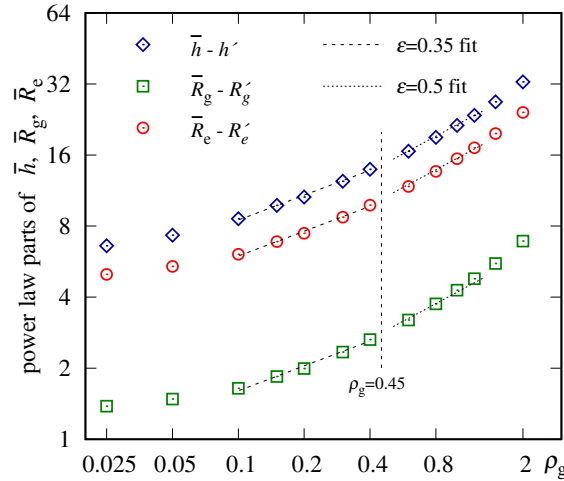


Рис. 4.9. Скейлінгова поведінка доданків пропорційних до  $\rho_g^\epsilon$  для величин  $\bar{h}$ ,  $\bar{R}_g$  і  $\bar{R}_e$ , означених у Рів. (4.20). Апроксимація даних симуляції проводиться для фіксованих значень  $\epsilon = 0.35$  і  $\epsilon = 0.5$ .

значення констант  $h^0 \approx 2.9$ ,  $C_h \approx 19.0$ ,  $R_g^0 \approx 2.2$ ,  $C_g \approx 3.6$  і  $r_e^0 \approx 4.2$  та  $C_e \approx 13.4$ . Закон скейлінгу із показником  $\epsilon = 0.35$  добре виконується для інтервалу густин  $0.1 < \rho_g < 0.5$ , а для  $\epsilon = 0.5$ , відповідний інтервал густин є  $0.5 < \rho_g < 1.3$ . Ці результати добре узгоджуються з картиною сольватаційних режимів, визначених на Рис. (4.8). Отже, модельна щітка ПНІПАМ полімерів виявляє скейлінгову поведінку для висоти щітки, радіуса гірації та відстані між кінцями для індивідуальних ланцюжків у ній, що добре узгоджуються з формалізмом намистин Александра і де Жена [36, 65, 247, 264].

Отже, комп'ютерні симуляції щітки ПНІПАМ із термо-перемиканням виявляє ймовірну оптимальну густину пришпилення молекул щітки  $\rho_g \approx 0.3$ , для якої різниця між висотою щітки при двох температурах  $T = 298$  К і  $T = 310$  К є максимальною, див. Рис. (4.6), а структура полімеру достатньо однорідною, Рис. (4.7). Комбінація двох факторів впливає на різницю між станом щітки для цих двох температур при густині пришпилення  $\rho_g \approx 0.3$ . Перший фактор пов'язаний із ефектом виключеного об'єму, він спричиняє зростання висоти щітки при  $T = 298$  К ( $d(\rho_g) < \bar{R}_g$ ), але не впливає на щітку при  $T = 310$  К ( $d(\rho_g) < \bar{R}_g$ ), як можна бачити зліва на Рис. (4.8). Інший фактор пов'язаний із тим, що при густині пришпилення  $\rho_g = 0.3$  і температурі  $T = 298$  К, мономери щітки все ще частково

сольватовані, див. Рис. (4.8) праворуч. Це дозволяє більше набухання щітки, порівняно з десольватованою щіткою при  $T = 310$  К. Зі зростом  $\rho_g$ , щітка при температурі  $T = 298$  К також стає десольватованою і різниця між режимами  $T = 298$  К (нижче LCST) і  $T = 310$  К (вище LCST) зникає, Рис. (4.6).

#### 4.4. Висновки до четвертого розділу

В даному розділі досліджена мезоскопічна модель термочутливої полімерної щітки, що має властивості молекул ПНІПАМ. Для цього використаний метод дисипативної динаміки з параметризацією інтенсивності відштовхування між полімером і розчинником  $a_{ps} = a_{ps}(T)$  отриманою у [206]. Перевірені закони скейлінгу ізольованого ланцюжка для температури  $T = 298$  К, нижче LCST, і для  $T = 310$  К, вище LCST. Далі розглянуто зміну форми індивідуальних ланцюжків у щітці при переході між цими температурними режимами як функцію густини прищиплення.

Для ізольованого прищипленого ланцюжка проаналізовані скейлінгові властивості нижче і вище за LCST. Аналіз отриманих значень для радіуса гірації та відстані між кінцевими мономерами виявив, що поведінка ланцюжка задовольняє відомі скейлінгові закони при  $T = 298$  К, що відповідають режиму доброго розчинника. Відповідні скейлінгові показники при  $T = 310$  К є дещо меншими, ніж очікувані для режиму поганого розчинника, найімовірніше через м'якість потенціалів у дисипативній динаміці.

Для випадку щітки модель передбачає існування оптимальної густини прищиплення  $\rho_g \approx 0.3$ , для якої частка між висотами щітки при двох розглянутих температурах є близькою до максимальної, і при цьому структура щітки в обох станах є достатньо однорідною. Частка між висотами досягає  $\approx 2.5$ , це значення близьке до експериментальних результатів [28]. Для цієї густини прищиплення, схожі частки для радіуса гірації, відстані між кінцевими мономерами, асферичності і дискриптора форми індивідуальних ланцюжків у щітці досягають своїх максимальних значень. Причини такої поведінки проаналізовані за допомогою

формалізму намистин Александра і де Жена [65, 264]. Для малих густин пришпилення щітка є близькою до режиму гриба, де індивідуальні ланцюжки не взаємодіють між собою. Для більших густин, ефекти виключеного об'єму між сусідніми ланцюжками призводять до видовження ланцюжків у напрямку перпендикулярному до площини пришпилення. Виявлено, що для густин пришпилення  $\rho_g \approx 0.3$  існує суттєва відмінність між конформацією ланцюжка нижче і вище за LCST. Нижче за LCST ланцюжки є глибоко у витягнутому режимі, а над LCST вони ще знаходяться у режимі гриба. Ця різниця додатково підкріплюється тим, що у першому випадку, щітка є у режимі доброго розчинника ( $\epsilon = 0.35$ ), а у другому, в режимі полімерного розплаву ( $\epsilon = 0.5$ ). Ці ефекти разом забезпечують спостережувану поведінку модельованої щітки ПНІПАМ.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розглянуто відгук низки модельних функціональних матеріалів на зовнішні поля. Зокрема, досліджена магнетострикція сфероїдального магнеточутливого еластомеру (МЧЕ). З цією метою порівняно різні форми парних потенціалів магнітної взаємодії між частинками та отриманий вираз для густини магнітної енергії МЧЕ в наближенні парних взаємодій. Досліджена залежність магнетострикції від просторового розподілу частинок всередині такого функціонального матеріалу.

Досліджена мезоскопічна модель рідкокристалічної полімерної щітки гребенеподібної архітектури із хромофорами у бічних групах. У комп'ютерних симуляціях, з використанням методу огрубленої молекулярної динаміки, вивчені умови формування такою щіткою одновісної планарної фази внаслідок її відгуку на видиме і ультрафіолетове випромінювання. Також досліджувалася адсорбція наночастинок, декорованих лігандами з рідкокристалічними групами, на полімерній щітці такого типу.

Крім того розглянута мезоскопічна модель термочутливої полімерної щітки з властивостями притаманними молекулі полі(Н-ізопропілакриламід) (ПНІ-ПАМ). В комп'ютерних симуляціях з використанням методу дисипативної динаміки досліджені зміни середньої висоти щітки та конформаційні зміни індивідуальних ланцюжків в ній при переході цього функціонального матеріалу через нижню критичну температуру розчинності (LCST).

На основі виконаних досліджень можна сформулювати наступні висновки.

1. На основі аналізу магнітної енергії пари диполів, які взаємно намагнічуються, встановлено, що врахування ефекту взаємного намагнічування є доста-



тнім для пояснення утворення експериментально спостережуваних колоноподібних структур. Встановлено, що врахування неоднорідного намагнічення частинок не змінює вираз для розмагнічувального поля макроскопічного зразка, отриманий в теорії неперервного середовища.

2. Отримана оцінка вкладу дипольних взаємодій у фактор магнетострикції для різних просторових розподілів неоднорідно намагнічених частинок. Виявлено, що для більшості розподілів дипольні взаємодії домінують для об'ємних часток частинок менше 0.2. Встановлено, що врахування неоднорідного намагнічення частинок спричиняє залежність фактора магнетострикції від об'ємної частки магнітних частинок.
3. Знайдено діапазони густин і температур при яких можливе формування щіткою планарної фази з одновісним впорядкуванням хромофорів. Встановлено, що ця фаза є стійкою при застосуванні двостадійного процесу її формування, що передбачає попередню орієнтацію хромофорів пучком поляризованого світла і подальшу релаксацію отриманої фази.
4. Отримані профілі густини та середньоквадратичні зміщення центрів мас наночастинок при різній густині прищиплення полімерів рідкокристалічної щітки. Встановлене існування характерної густини прищиплення полімерів щітки, при якій досягається найефективніша адсорбція наночастинок на щітці та спостережено ефект знерухомилення адсорбованих наночастинок у ній.
5. Підтверджена скейлінгова поведінка для радіусу гірації, відстані між першим та кінцевим мономерами, та розподілів значень цих величин як нижче так і вище за LCST для модельного ланцюжка молекули ПНІПАМ. Показано, що максимальні значення часток для середньої висоти, радіусу гірації, асферичності відповідно нижче і вище за LCST досягаються у вузькому інтервалі густин щітки. Встановлений мікроскопічний механізм, що пояснює наявність такої густини.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hummel R. E. Understanding Materials Science. 2 ed. New York, NY : Springer, 2005. Jan.
2. Wäppling R. The first functional materials? // *Physica Scripta*. 2007. Nov. Vol. T129. P. 1–5.
3. Azcel A. D. The riddle of the compass. Orlando, FL : Harcourt Brace International, 2001. Aug.
4. Silberberg M. S. Principles of general chemistry. 3 ed. New York, NY : McGraw-Hill Professional, 2012. Feb.
5. **Chapter 7 - Functional Materials** // The Coming of Materials Science / ed. by Cahn R. W. Pergamon, 2001. Vol. 5 of *Pergamon Materials Series*. P. 253–304.
6. Liu T., Xu Y. **Magnetorheological Elastomers: Materials and Applications** // Smart and Functional Soft Materials. IntechOpen, 2019. Nov.
7. A state-of-the-art review on magnetorheological elastomer devices / Li Y.-C., Li J.-C., Li W.-H., and Du H.-P. // *Smart Materials and Structures*. 2014. Nov. Vol. 23, no. 12. P. 123001.
8. **Controllable-stiffness components based on magnetorheological elastomers** / Ginder J. M., Nichols M. E., Elie L. D., and Clark S. M. // Smart Structures and Materials 2000: Smart Structures and Integrated Systems / ed. by Wereley N. M. ; International Society for Optics and Photonics. SPIE. 2000. Vol. 3985. P. 418 – 425.
9. Study on an improved variable stiffness tuned mass damper based on conical magnetorheological elastomer isolators / Wang Q., Dong X., Li L., and Ou J. // *Smart Materials and Structures*. 2017. Sep. Vol. 26, no. 10. P. 105028.
10. Magnetorheological elastomers enabled high-sensitive self-powered tribo-sensor

- for magnetic field detection / Qi S., Guo H., Chen J., Fu J., Hu C., Yu M., and Wang Z. L. // *Nanoscale*. 2018. Vol. 10, no. 10. P. 4745–4752.
11. Fundamentals and working mechanisms of artificial muscles with textile application in the loop / Grellmann H., Lohse F. M., Kamble V. G., Winger H., Nocke A., Hickmann R., Wießner S., and Cherif C. // *Smart Materials and Structures*. 2021. Dec. Vol. 31, no. 2. P. 023001.
  12. Liquid crystalline polymers: Discovery, development, and the future / Lyu X., Xiao A., Shi D., Li Y., Shen Z., Chen E.-Q., Zheng S., Fan X.-H., and Zhou Q.-F. // *Polymer*. 2020. Aug. Vol. 202. P. 122740.
  13. Engineering the anchoring behavior of nematic liquid crystals on a solid surface by varying the density of liquid crystalline polymer brushes / Li X., Yanagimachi T., Bishop C., Smith C., Dolejsi M., Xie H., Kurihara K., and Nealey P. F. // *Soft Matter*. 2018. Vol. 14. P. 7569–7577.
  14. Thermal- and photo-responsive liquid crystalline elastomers fabricated using tung oil-based azobenzene / Zhang H., Li W., Liu H., Shang S., and Song Z. // *Materials Today Communications*. 2021. Sep. Vol. 28. P. 102490.
  15. Garcia-Amorós J., Velasco D. *Azobenzene-Containing Liquid Single Crystal Elastomers for Photoresponsive Artificial Muscles* // *Liquid Crystalline Polymers*. Springer International Publishing, 2015. P. 437–457.
  16. Santer S. Remote control of soft nano-objects by light using azobenzene containing surfactants // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017. nov. Vol. 51, no. 1. P. 013002.
  17. Photorenewable Azobenzene Polymer Brush-Modified Nanoadsorbent for Selective Adsorption of LDL in Serum / Guo C., Yu Y., Jiang X., Ma B., Liu Z., Chai Y., Wang L., Wang B., Du Y., Li N., Fan H., and Ou L. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2022. Vol. 14, no. 30. P. 34388–34399. PMID: 35856396.
  18. Supramolecular surface adhesion mediated by azobenzene polymer brushes / Roling O., Stricker L., Voskuhl J., Lamping S., and Ravoo B. J. // *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52. P. 1964–1966.

19. Graziano G. On the temperature-induced coil to globule transition of poly-N-isopropylacrylamide in dilute aqueous solutions // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2000. Vol. 27, no. 1. P. 89–97.
20. Maeda Y., Higuchi T., Ikeda I. Change in Hydration State during the Coil-Globule Transition of Aqueous Solutions of Poly(N-isopropylacrylamide) as Evidenced by FTIR Spectroscopy // *Langmuir*. 2000. Vol. 16, no. 19. P. 7503–7509.
21. A FTIR and 2D-IR Spectroscopic Study on the Microdynamics Phase Separation Mechanism of the Poly(N-isopropylacrylamide) Aqueous Solution / Sun B., Lin Y., Wu P., and Siesler H. W. // *Macromolecules*. 2008. Vol. 41, no. 4. P. 1512–1520.
22. Lai H., Peiyi W. A infrared spectroscopic study on the mechanism of temperature-induced phase transition of concentrated aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide) and N-isopropylpropionamide // *Polymer*. 2010. 03. Vol. 51, no. 6. P. 1404–1412.
23. Tavagnacco L., Zaccarelli E., Chiessi E. On the molecular origin of the cooperative coil-to-globule transition of poly(N-isopropylacrylamide) in water // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. Vol. 20. P. 9997–10010.
24. Dalgicdir C., van der Vegt N. F. A. Improved Temperature Behavior of PNIPAM in Water with a Modified OPLS Model // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2019. Vol. 123, no. 17. P. 3875–3883. PMID: 30990715.
25. Tavagnacco L., Chiessi E., Zaccarelli E. Molecular insights on poly(N-isopropylacrylamide) coil-to-globule transition induced by pressure // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. Vol. 23. P. 5984–5991.
26. Poly(N-isopropylacrylamide)-based thermoresponsive surfaces provide new types of biomedical applications / Nagase K., Yamato M., Kanazawa H., and Okano T. // *Biomaterials*. 2018. Vol. 153. P. 27–48.
27. Smart microgels as drug delivery vehicles for the natural drug aescin: uptake, release and interactions / Dirksen M., Dargel C., Meier L., Brändel T., and Hellweg T. // *Colloid and Polymer Science*. 2020. Mar. Vol. 298, no. 6.

- P. 505–518.
28. Refining of Particulates at Stimuli-Responsive Interfaces: Label-Free Sorting and Isolation / Kim Y., Laradji A. M., Sharma S., Zhang W., Yadavalli N. S., Xie J., Popik V., and Minko S. // *Angewandte Chemie*. 2021. Dec. Vol. 134, no. 7.
  29. Application of Poly(N-isopropylacrylamide) As Thermosensitive Smart Materials / He W., Ma Y., Gao X., Wang X., Dai X., and Song J. // *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. Nov. Vol. 1676, no. 1. P. 012063.
  30. Goodwin A. L. Opportunities and challenges in understanding complex functional materials // *Nature Communications*. 2019. Oct. Vol. 10, no. 1. P. 4461.
  31. Warner M., Terentjev E. M. Liquid Crystal Elastomers. International Series of Monographs on Physics. London, England : Oxford University Press, 2003. Nov.
  32. A Landau–de Gennes theory of liquid crystal elastomers / Calderer M. C., Garzón C. A. G., and B. Y. // *Discrete & Continuous Dynamical Systems - S*. 2015. Vol. 8, no. 2. P. 283–302.
  33. A nonlinear viscoelasticity theory for nematic liquid crystal elastomers / Wang Z., Chehade A. E. H., Govindjee S., and Nguyen T. D. // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2022. June. Vol. 163. P. 104829.
  34. Dorfmann A., Ogden R. Magnetoelastic modelling of elastomers // *European Journal of Mechanics - A/Solids*. 2003. July. Vol. 22, no. 4. P. 497–507.
  35. KANKANALA S. On finitely strained magnetorheological elastomers // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2004. Dec. Vol. 52, no. 12. P. 2869–2908.
  36. Binder K., Milchev A. Polymer brushes on flat and curved surfaces: How computer simulations can help to test theories and to interpret experiments // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2012. Sep. Vol. 50, no. 22. P. 1515–1555.
  37. Schild H. Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application // *Progress in Polymer Science*. 1992. Jan. Vol. 17, no. 2. P. 163–249.

38. Kojima H., Tanaka F. Reentrant volume phase transition of cross-linked poly(N-isopropylacrylamide) gels in mixed solvents of water/methanol // *Soft Matter*. 2012. Vol. 8, no. 10. P. 3010.
39. Alaghemandi M., Spohr E. A molecular dynamics study of poly(N-isopropylacrylamide) endgrafted on a model cylindrical pore surface // *RSC Adv*. 2013. Vol. 3. P. 3638–3647.
40. Abbott L. J., Tucker A. K., Stevens M. J. Single Chain Structure of a Poly(N-isopropylacrylamide) Surfactant in Water // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2015. Vol. 119, no. 9. P. 3837–3845. PMID: 25666289.
41. Atomic scale investigation of the volume phase transition in concentrated PNIPAM microgels / Zanatta M., Tavagnacco L., Buratti E., Chiessi E., Natali F., Bertoldo M., Orecchini A., and Zaccarelli E. // *The Journal of Chemical Physics*. 2020. 05. Vol. 152, no. 20. 204904.
42. Abbott L. J., Stevens M. J. A temperature-dependent coarse-grained model for the thermoresponsive polymer poly(N-isopropylacrylamide) // *The Journal of Chemical Physics*. 2015. 12. Vol. 143, no. 24. 244901.
43. Pérez-Ramírez H. A., Odriozola G. A coil-to-globule transition capable coarse-grained model for poly(N-isopropylacrylamide) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22. P. 17913–17921.
44. Shinoda W., DeVane R., Klein M. L. Multi-property fitting and parameterization of a coarse grained model for aqueous surfactants // *Molecular Simulation*. 2007. Vol. 33, no. 1-2. P. 27–36.
45. Development and Application of a Coarse-Grained Model for PNIPAM by Iterative Boltzmann Inversion and Its Combination with Lattice Boltzmann Hydrodynamics / Božan V., Ustach V. D., Leonhard K., and Faller R. // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2017. Vol. 121, no. 45. P. 10394–10406. PMID: 29072459.
46. Magnetic energy and a shape factor of magneto-sensitive elastomer beyond the point dipole approximation / Yaremchuk D., Toshchevikov V., Ilnytskyi J., and Saphiannikova M. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020.

Vol. 513. P. 167069.

47. Yaremchuk D., Ivaneyko D., Ilnytskyi J. Magnetostriction in the magneto-sensitive elastomers with inhomogeneously magnetized particles: pairwise interaction approximation // *ArXiv e-prints*. 2023. arXiv : cond-mat.soft/2304.04522v2.
48. Slyusarchuk A., Yaremchuk D., Ilnytskyi J. Adsorption of decorated nanoparticles on a liquid crystalline polymer brush: molecular dynamics study // *Mathematical Modeling and Computing*. 2020. Vol. 7, no. 2. P. 207–218.
49. Yaremchuk D., Patsahan T., Ilnytskyi J. Photo-switchable liquid crystalline brush as an aligning surface for liquid crystals: modelling via mesoscopic computer simulations // *Condensed Matter Physics*. 2022. Vol. 25, no. 3. P. 33601.
50. Yaremchuk D., Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. Modelling thermoresponsive polymer brush by mesoscale computer simulations // *ArXiv e-prints*. 2023. arXiv : cond-mat.soft/2304.07355v1.
51. Aided- and self-assembly of liquid crystalline nanoparticles in bulk and in solution: computer simulation studies / Slyusarchuk A., Yaremchuk D., Lintuvuori J., Wilson M. R., Grenzer M., Sokołowski S., and Ilnytskyi J. // *Liquid Crystals*. 2023. Vol. 50, no. 1. P. 74–97.
52. Biller A., Stolbov O., Raikher Y. The forces between magnetizable particles embedded in an elastomer // *Computational Continuum Mechanics*. 2014. Vol. 7, no. 1. P. 61–72.
53. Biller A. M., Stolbov O. V., Raikher Y. L. Modeling of particle interactions in magnetorheological elastomers // *Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 116, no. 11. P. 114904.
54. Jeffrey D. J. Conduction Through a Random Suspension of Spheres // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1973. Nov. Vol. 335, no. 1602. P. 355–367.
55. Ilnytskyi J. M., Neher D., Saphiannikova M. Opposite photo-induced deformations in azobenzene-containing polymers with different molecular architecture: Molecular dynamics study // *The Journal of Chemical Physics*. 2011. Vol.

- 135, no. 4. P. 044901.
56. Sekkat Z., Dumont M. Photoinduced orientation of azo dyes in polymeric films. Characterization of molecular angular mobility // *Synthetic Metals*. 1993. Vol. 54, no. 1. P. 373–381.
  57. Dumont M., El Osman A. On spontaneous and photoinduced orientational mobility of dye molecules in polymers // *Chemical Physics*. 1999. Vol. 245, no. 1. P. 437–462.
  58. Todorov T., Nikolova L., Tomova N. Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence // *Appl. Opt.* 1984. Dec. Vol. 23, no. 23. P. 4309–4312.
  59. Ilnytskyi J., Lintuvuori J., Wilson M. R. Simulation of bulk phases formed by polyphilic liquid crystal dendrimers // *Condensed Matter Physics*. 2010. Vol. 13, no. 3. P. 33001.
  60. Azo-Containing Polymer Brushes: Photoalignment and Application as Command Surfaces / Camorani P., Cristofolini L., Fontana M. P., Angiolini L., Giorgini L., and Paris F. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2009. Vol. 502, no. 1. P. 56–64.
  61. Blaber S., Abukhdeir N. M., Matsen M. W. Spontaneous Tilting Transition in Liquid-Crystalline Polymer Brushes // *Macromolecules*. 2019. Vol. 52, no. 18. P. 6988–6997.
  62. A High-Density Azobenzene Side Chain Polymer Brush for Azimuthal and Zenithal Orientational Photoswitching of a Nematic Liquid Crystal / Mukai K., Imai K., Hara M., Nagano S., and Seki T. // *ChemPhotoChem*. 2019. Vol. 3, no. 6. P. 495–500.
  63. Flory P. J. Principles of polymer chemistry. Cornell university press, 1953.
  64. des Cloizeaux J. *Theory of Polymers in Solution* // Phase Transitions Cargèse 1980. Springer Science + Business Media, 1982. P. 371–394.
  65. de Gennes P. G. Conformations of Polymers Attached to an Interface // *Macromolecules*. 1980. Sep. Vol. 13, no. 5. P. 1069–1075.
  66. *Chapter 4 - Fabrication strategies for functionalized nanomaterials* / Ali N.,



- Bilal M., Khan A., Ali F., Khan H., Khan H. A., and Iqbal H. M. // *Nanomaterials: Synthesis, Characterization, Hazards and Safety* / ed. by Tahir M. B., Sagir M., Asiri A. M. Elsevier, 2021. *Micro and Nano Technologies*. P. 55–95.
67. Thomas A. *Functional Materials: From Hard to Soft Porous Frameworks* // *Angewandte Chemie International Edition*. 2010. Vol. 49, no. 45. P. 8328–8344.
68. Tani J., Takagi T., Qiu J. *Intelligent Material Systems: Application of Functional Materials* // *Applied Mechanics Reviews*. 1998. 08. Vol. 51, no. 8. P. 505–521.
69. Tam-Chang S.-W., Huang L. *Chromonic liquid crystals: properties and applications as functional materials* // *Chem. Commun.* 2008. P. 1957–1967.
70. van Esch J. H., Feringa B. L. *New Functional Materials Based on Self-Assembling Organogels: From Serendipity towards Design* // *Angewandte Chemie International Edition*. 2000. Vol. 39, no. 13. P. 2263–2266.
71. Bockstaller M., Mickiewicz R., Thomas E. *Block Copolymer Nanocomposites: Perspectives for Tailored Functional Materials* // *Advanced Materials*. 2005. Vol. 17, no. 11. P. 1331–1349.
72. Cohen R. *Block copolymers as templates for functional materials* // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1999. Vol. 4, no. 6. P. 587–590.
73. Yao W.-T., Yu S.-H. *Synthesis of Semiconducting Functional Materials in Solution: From II-VI Semiconductor to Nanomaterials* // *Advanced Functional Materials*. 2008. Vol. 18, no. 21. P. 3357–3366.
74. Liu P. S., Liang K. M. *Review Functional materials of porous metals made by P/M, electroplating and some other techniques* // *Journal of Materials Science*. 2001. Nov. Vol. 36, no. 21. P. 5059–5072.
75. Fryxell G. E. *The synthesis of functional mesoporous materials* // *Inorganic Chemistry Communications*. 2006. Vol. 9, no. 11. P. 1141–1150.
76. Ikkala O., ten Brinke G. *Functional Materials Based on Self-Assembly of Polymeric Supramolecules* // *Science*. 2002. Vol. 295, no. 5564. P. 2407–2409.
77. Takagi T. *A concept of intelligent materials* // *Journal of Intelligent Material*

- Systems and Structures*. 1990. Vol. 1, no. 2. P. 149–156.
78. Tani J., Takagi T., Qiu J. Intelligent Material Systems: Application of Functional Materials // *Applied Mechanics Reviews*. 1998. 08. Vol. 51, no. 8. P. 505–521.
  79. Newnham R. E., Ruschau G. R. Smart Electroceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 1991. Vol. 74, no. 3. P. 463–480.
  80. Smart materials types, properties and applications: A review / Bahl S., Nagar H., Singh I., and Sehgal S. // *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 28. P. 1302–1306. International Conference on Aspects of Materials Science and Engineering.
  81. Zrínyi M. Intelligent polymer gels controlled by magnetic fields // *Colloid and Polymer Science*. 2000. Feb. Vol. 278, no. 2. P. 98–103.
  82. Tanaka T. Collapse of Gels and the Critical Endpoint // *Phys. Rev. Lett.* 1978. Mar. Vol. 40. P. 820–823.
  83. Gels and microgels for nanotechnological applications / Fernández-Barbero A., Suárez I. J., Sierra-Martín B., Fernández-Nieves A., de las Nieves F. J., Marquez M., Rubio-Retama J., and López-Cabarcos E. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. Vol. 147-148. P. 88–108. Colloids, polymers and surfactants. Special Issue in honour of Brian Vincent.
  84. Zhao B., Brittain W. Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules // *Progress in Polymer Science*. 2000. Vol. 25, no. 5. P. 677–710.
  85. Halperin A., Tirrell M., Lodge T. P. **Tethered chains in polymer microstructures** // *Macromolecules: Synthesis, Order and Advanced Properties*. Springer Berlin Heidelberg, 1992. P. 31–71. ISBN: 978-3-540-38404-5.
  86. Minko S. Responsive Polymer Brushes // *Journal of Macromolecular Science, Part C*. 2006. Vol. 46, no. 4. P. 397–420.
  87. The pH-induced swelling and collapse of a polybase brush synthesized by atom transfer radical polymerization / Geoghegan M., Ruiz-Pérez L., Dang C. C., Parnell A. J., Martin S. J., Howse J. R., Jones R. A. L., Golestanian R., Topham P. D., Crook C. J., Ryan A. J., Sivia D. S., Webster J. R. P., and

- Menelle A. // *Soft Matter*. 2006. Vol. 2. P. 1076–1080.
88. Samanta S., Locklin J. Formation of Photochromic Spiropyran Polymer Brushes via Surface-Initiated, Ring-Opening Metathesis Polymerization: Reversible Photocontrol of Wetting Behavior and Solvent Dependent Morphology Changes // *Langmuir*. 2008. Vol. 24, no. 17. P. 9558–9565. PMID: 18642863.
89. Electrochemical Characteristics of Polyelectrolyte Brushes with Electroactive Counterions / Choi E.-Y., Azzaroni O., Cheng N., Zhou F., Kelby T., and Huck W. T. S. // *Langmuir*. 2007. Vol. 23, no. 20. P. 10389–10394. PMID: 17760471.
90. Thermo-Responsive Polymer Brushes as Intelligent Biointerfaces: Preparation via ATRP and Characterization / Nagase K., Watanabe M., Kikuchi A., Yamato M., and Okano T. // *Macromolecular Bioscience*. 2011. Vol. 11, no. 3. P. 400–409.
91. Bin P., Jannsmann D. // *Macromolecules*. Vol. 32, no. 20. P. 6759–6766.
92. Shiga T., Okada A., Kurauchi T. Magnetroviscoelastic behavior of composite gels // *Journal of Applied Polymer Science*. 1995. Vol. 58, no. 4. P. 787–792.
93. Sohoni G. B., Mark J. E. Anisotropic reinforcement in elastomers containing magnetic filler particles // *Journal of Applied Polymer Science*. 1987. Vol. 34, no. 8. P. 2853–2859.
94. The Magnetroviscoelastic Response of Elastomer Composites Consisting of Ferrous Particles Embedded in a Polymer Matrix / Jolly M. R., Carlson J. D., Muñoz B. C., and Bullions T. A. // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 1996. Vol. 7, no. 6. P. 613–622.
95. Rabinow J. The magnetic fluid clutch // *Electrical Engineering*. 1948. Vol. 67, no. 12. P. 1167–1167.
96. Modeling of magneto-mechanical response of magnetorheological elastomers (MRE) and MRE-based systems: a review / Cantera M. A., Behrooz M., Gibson R. F., and Gordaninejad F. // *Smart Materials and Structures*. 2017. jan. Vol. 26, no. 2. P. 023001.
97. Recent Progress on Magnetorheological Solids: Materials, Fabrication, Testing,

- and Applications / Ubaidillah, Sutrisno J., Purwanto A., and Mazlan S. A. // *Advanced Engineering Materials*. 2015. Vol. 17, no. 5. P. 563–597.
98. Carlson J., Jolly M. R. MR fluid, foam and elastomer devices // *Mechatronics*. 2000. Vol. 10, no. 4. P. 555–569.
99. Magnetorheological Elastomers: Fabrication, Characteristics, and Applications / Kang S. S., Choi K., Nam J.-D., and Choi H. J. // *Materials*. 2020. Vol. 13, no. 20.
100. Coquelle E., Bossis G. Magnetostriction and piezoresistivity in elastomers filled with magnetic particles // *Journal of Advanced Science*. 2005. Vol. 17, no. 1+2. P. 132–138.
101. Bednarek S. The giant linear magnetostriction in elastic ferromagnetic composites within a porous matrix // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006. Vol. 301, no. 1. P. 200 – 207.
102. Theoretical models for magneto-sensitive elastomers: A comparison between continuum and dipole approaches / Romeis D., Metsch P., Kästner M., and Saphiannikova M. // *Phys. Rev. E*. 2017. Apr. Vol. 95. P. 042501.
103. Davis L. C. Model of magnetorheological elastomers // *Journal of Applied Physics*. 1999. Vol. 85, no. 6. P. 3348–3351.
104. Magneto-sensitive Elastomers in a Homogeneous Magnetic Field: A Regular Rectangular Lattice Model / Ivaneyko D., Toshchevnikov V. P., Saphiannikova M., and Heinrich G. // *Macromolecular Theory and Simulations*. 2011. Vol. 20, no. 6. P. 411–424.
105. Lokander M., Stenberg B. Performance of isotropic magnetorheological rubber materials // *Polymer Testing*. 2003. Vol. 22, no. 3. P. 245–251.
106. Ivaneyko D., Toshchevnikov V., Saphiannikova M. Dynamic moduli of magneto-sensitive elastomers: a coarse-grained network model // *Soft Matter*. 2015. Vol. 11. P. 7627–7638.
107. Ivaneyko D., Toshchevnikov V., Saphiannikova M. Dynamic-mechanical behaviour of anisotropic magneto-sensitive elastomers // *Polymer*. 2018. Vol. 147. P. 95 – 107.

108. Performance of natural rubber and silicone-based magnetorheological elastomers under large-strain combined axial and shear loading / Yarra S., Gordaninejad F., Behrooz M., and Pekcan G. // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2019. Vol. 30, no. 2. P. 228–242.
109. Esq. J. J. On the effects of magnetism upon the dimensions of iron and steel bars // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1847. Vol. 30, no. 199. P. 76–87.
110. Koon N. C., Williams C. M., Das B. N. Giant magnetostriction materials // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1971. Vol. 100, no. 1. P. 173–185.
111. Böse H. Viscoelastic properties of silicone-based magnetorheological elastomers // *International Journal of Modern Physics B*. 2007. Vol. 21, no. 28n29. P. 4790–4797.
112. Ahamed R., Choi S.-B., Ferdaus M. M. A state of art on magneto-rheological materials and their potential applications // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2018. Vol. 29, no. 10. P. 2051–2095.
113. Diguet G., Beaugnon E., Cavailé J. Shape effect in the magnetostriction of ferromagnetic composite // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010. Vol. 322, no. 21. P. 3337 – 3341.
114. X $\mu$ CT analysis of magnetic field-induced phase transitions in magnetorheological elastomers / Borbáth T., Günther S., Borin D. Y., Gundermann T., and Odenbach S. // *Smart Materials and Structures*. 2012. aug. Vol. 21, no. 10. P. 105018.
115. Gundermann T., Odenbach S. Investigation of the motion of particles in magnetorheological elastomers by X- $\mu$ CT // *Smart Materials and Structures*. 2014. sep. Vol. 23, no. 10. P. 105013. Access mode: <https://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/23/10/105013>.
116. Lefèvre V., Danas K., Lopez-Pamies O. A general result for the magnetoelastic response of isotropic suspensions of iron and ferrofluid particles in rubber, with applications to spherical and cylindrical specimens // *Journal of the Mechanics*

- and Physics of Solids*. 2017. Vol. 107. P. 343–364.
117. Insights into the viscohyperelastic response of soft magnetorheological elastomers: Competition of macrostructural versus microstructural players / Lucarini S., Moreno-Mateos M., Danas K., and Garcia-Gonzalez D. // *International Journal of Solids and Structures*. 2022. Vol. 256. P. 111981.
  118. Mechanical properties of magneto-sensitive elastomers: unification of the continuum-mechanics and microscopic theoretical approaches / Ivaneyko D., Toshchevikov V., Saphiannikova M., and Heinrich G. // *Soft Matter*. 2014. Vol. 10. P. 2213–2225. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1039/C3SM52440J>.
  119. A numerical study on magnetostrictive phenomena in magnetorheological elastomers / Metsch P., Kalina K. A., Spieler C., and Kästner M. // *Computational Materials Science*. 2016. Vol. 124. P. 364 – 374.
  120. Flory P. J. Molecular Theory of Rubber Elasticity // *Polymer Journal*. 1985. Jan. Vol. 17, no. 1. P. 1–12.
  121. Erman B., Mark J. E. Structures and Properties of Rubberlike Networks. Oxford University Press on Demand, 1997.
  122. Urayama K. An experimentalist's view of the physics of rubber elasticity // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2006. Vol. 44, no. 24. P. 3440–3444.
  123. Complex Network Representation of the Structure-Mechanical Property Relationships in Elastomers with Heterogeneous Connectivity / Amamoto Y., Kojio K., Takahara A., Masubuchi Y., and Ohnishi T. // *Patterns*. 2020. Vol. 1, no. 8. P. 100135.
  124. Jackson N. E., Webb M. A., de Pablo J. J. Recent advances in machine learning towards multiscale soft materials design // *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2019. Vol. 23. P. 106–114. Frontiers of Chemical Engineering: Molecular Modeling.
  125. Romeis D., Toshchevikov V., Saphiannikova M. Effects of local rearrangement of magnetic particles on deformation in magneto-sensitive elastomers // *Soft*

- Matter*. 2019. Vol. 15, no. 17. P. 3552–3564.
126. Romeis D., Toshchevikov V., Saphiannikova M. Elongated micro-structures in magneto-sensitive elastomers: a dipolar mean field model // *Soft Matter*. 2016. Vol. 12, no. 46. P. 9364–9376.
127. Jackson J. Classical Electrodynamics. Wiley, 1999. ISBN: 9780471309321. p.195.
128. Chen L., Gong X. L., Li W. H. Microstructures and viscoelastic properties of anisotropic magnetorheological elastomers // *Smart Materials and Structures*. 2007. nov. Vol. 16, no. 6. P. 2645–2650.
129. X-ray micro-tomographic characterization of field-structured magnetorheological elastomers / Günther D., Borin D. Y., Günther S., and Odenbach S. // *Smart Materials and Structures*. 2011. dec. Vol. 21, no. 1. P. 015005.
130. Effects of particle distribution on mechanical properties of magneto-sensitive elastomers in a homogeneous magnetic field / Ivaneyko, Toshchevikov, Saphiannikova, and Heinrich // *Condensed Matter Physics*. 2012. Sep. Vol. 15, no. 3. P. 33601.
131. Fletcher W. P., Gent A. N. Nonlinearity in the Dynamic Properties of Vulcanized Rubber Compounds // *Rubber Chemistry and Technology*. 1954. 03. Vol. 27, no. 1. P. 209–222.
132. Payne A. R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I // *Journal of Applied Polymer Science*. 1962. Vol. 6, no. 19. P. 57–63. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/app.1962.070061906>.
133. Modulus recovery kinetics and other insights into the payne effect for filled elastomers / Chazeau L., Brown J. D., Yanyo L. C., and Sternstein S. S. // *Polymer Composites*. 2000. Vol. 21, no. 2. P. 202–222.
134. Milner S. T. Polymer Brushes // *Science*. 1991. Vol. 251, no. 4996. P. 905–914.
135. Brittain W. J., Minko S. A structural definition of polymer brushes // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2007. Vol. 45, no. 16. P. 3505–

3512.

136. Rhe J., Knoll W. FUNCTIONAL POLYMER BRUSHES\* // *Journal of Macromolecular Science, Part C*. 2002. Vol. 42, no. 1. P. 91–138.
137. Brushing up functional materials / Ma S., Zhang X., Yu B., and Zhou F. // *NPG Asia Materials*. 2019. Jun. Vol. 11, no. 1. P. 24.
138. Koch M., Romeis D., Sommer J.-U. End-Adsorbing Chains in Polymer Brushes: Pathway to Highly Metastable Switchable Surfaces // *Macromolecules*. 2020. Vol. 53, no. 17. P. 7356–7368.
139. De Gennes P.-G., Prost J. The physics of liquid crystals. No. 83. Oxford university press, 1993.
140. Liquid crystal elastomers: an introduction and review of emerging technologies / Ula S. W., Traugutt N. A., Volpe R. H., Patel R. R., Yu K., and Yakacki C. M. // *Liquid Crystals Reviews*. 2018. Vol. 6, no. 1. P. 78–107.
141. Williams D. R. M., Halperin A. Liquid-crystalline polymers in good nematic solvents: free chains, mushrooms, and brushes // *Macromolecules*. 1993. Vol. 26, no. 16. P. 4208–4219.
142. Lange H., Schmid F. Surface anchoring on layers of grafted liquid-crystalline chain molecules: A computer simulation // *The Journal of Chemical Physics*. 2002. 06. Vol. 117, no. 1. P. 362–368.
143. Yaroshchuk O., Reznikov Y. Photoalignment of liquid crystals: basics and current trends // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 286–300.
144. Formation of High-Density Brush of Liquid Crystalline Polymer Block Associated with Dewetting Process on Amorphous Polymer Film / Mukai K., Hara M., Nagano S., and Seki T. // *Langmuir*. 2019. Vol. 35, no. 32. P. 10397–10404. PMID: 31317747.
145. High-Efficiency Responsive Smart Windows Fabricated by Carbon Nanotubes Modified by Liquid Crystalline Polymers / Deng Y., Li S.-Q., Yang Q., Luo Z.-W., and Xie H.-L. // *Crystals*. 2021. Vol. 11, no. 4.
146. Uekusa T., Nagano S., Seki T. Unique Molecular Orientation in a Smectic Liquid Crystalline Polymer Film Attained by Surface-Initiated Graft Polymer-



- ization // *Langmuir*. 2007. Vol. 23, no. 8. P. 4642–4645. PMID: 17341105.
147. Uekusa T., Nagano S., Seki T. Highly Ordered In-Plane Photoalignment Attained by the Brush Architecture of Liquid Crystalline Azobenzene Polymer // *Macromolecules*. 2009. Vol. 42, no. 1. P. 312–318.
148. High-Density Liquid-Crystalline Polymer Brushes Formed by Surface Segregation and Self-Assembly / Mukai K., Hara M., Nagano S., and Seki T. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. Vol. 55, no. 45. P. 14028–14032.
149. Nagano S. Surface and interface designs in side-chain liquid crystalline polymer systems for photoalignment // *Polymer Journal*. 2018. Dec. Vol. 50, no. 12. P. 1107–1119.
150. Photoresponsive Liquid Crystals for Tuning and Aligning Nanostructures / Seki T., Morikawa Y., Uekusa T., and Nagano S. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2009. Vol. 510, no. 1. P. 21/[1155]–33/[1167].
151. Nandivada H., Ross A. M., Lahann J. Stimuli-responsive monolayers for biotechnology // *Progress in Polymer Science*. 2010. Vol. 35, no. 1. P. 141–154. Special Issue on Stimuli-Responsive Materials.
152. Light-Driven Surface Patterning of Supramolecular Polymers with Extremely Low Concentration of Photoactive Molecules / Koskela J. E., Vapaavuori J., Ras R. H. A., and Priimagi A. // *ACS Macro Letters*. 2014. Vol. 3, no. 11. P. 1196–1200. PMID: 35610824. <https://doi.org/10.1021/mz500616q>.
153. Light-Induced Chain Scission in Photosensitive Polymer Brushes / Lomadze N., Kopyshv A., Rhe J., and Santer S. // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44, no. 18. P. 7372–7377.
154. Making waves in a photoactive polymer film / Gelebart A. H., Jan Mulder D., Varga M., Konya A., Vantomme G., Meijer E. W., Selinger R. L. B., and Broer D. J. // *Nature*. 2017. Jun. Vol. 546, no. 7660. P. 632–636.
155. Jelken J., Santer S. Light induced reversible structuring of photosensitive polymer films // *RSC Adv*. 2019. Vol. 9. P. 20295–20305.
156. Smart Biointerface with Photoswitched Functions between Bactericidal Activ-

- ity and Bacteria-Releasing Ability / Wei T., Zhan W., Yu Q., and Chen H. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. Vol. 9, no. 31. P. 25767–25774. PMID: 28726386.
157. Reversible change in alignment mode of nematic liquid crystals regulated photochemically by command surfaces modified with an azobenzene monolayer / Ichimura K., Suzuki Y., Seki T., Hosoki A., and Aoki K. // *Langmuir*. 1988. Vol. 4, no. 5. P. 1214–1216.
158. Nagano S. Inducing Planar Orientation in Side-Chain Liquid-Crystalline Polymer Systems via Interfacial Control // *The Chemical Record*. 2016. Vol. 16, no. 1. P. 378–392.
159. Haque H. A., Nagano S., Seki T. Effect of Flexible Chain Length on the Photoorientation Behavior of Surface-Grafted Liquid Crystalline Azobenzene Block Copolymer Brush // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2013. Vol. 583, no. 1. P. 10–20.
160. Goesmann H., Feldmann C. Nanoparticulate Functional Materials // *Angewandte Chemie International Edition*. 2010. Vol. 49, no. 8. P. 1362–1395.
161. Pawar A. B., Kretzschmar I. Fabrication, Assembly, and Application of Patchy Particles // *Macromolecular Rapid Communications*. 2010. Vol. 31, no. 2. P. 150–168.
162. Lu Y., Liu J. Catalyst-functionalized nanomaterials // *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*. 2009. Vol. 1, no. 1. P. 35–46.
163. Toshima N. **Metal Nanoparticles for Catalysis** // *Nanoscale Materials* / ed. by Liz-Marzán L. M., Kamat P. V. Boston, MA : Springer US, 2003. P. 79–96. ISBN: 978-0-306-48108-6.
164. Katz E., Shipway A. N., Willner I. **Chemically Functionalized Metal Nanoparticles** // *Nanoscale Materials* / ed. by Liz-Marzán L. M., Kamat P. V. Boston, MA : Springer US, 2003. P. 5–78. ISBN: 978-0-306-48108-6.
165. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review / Amendola V., Pilot R., Frasconi M., Maragò O. M., and Iatì M. A. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2017. apr. Vol. 29, no. 20. P. 203002.

166. Surface patterning of nanoparticles with polymer patches / Choueiri R. M., Galati E., Thérien-Aubin H., Klinkova A., Larin E. M., Querejeta-Fernández A., Han L., Xin H. L., Gang O., Zhulina E. B., Rubinstein M., and Kumacheva E. // *Nature*. 2016. Oct. Vol. 538, no. 7623. P. 79–83.
167. Kumar S., Pal S. K., Lakshminarayanan V. Discotic-Decorated Gold Nanoparticles // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2005. Vol. 434, no. 1. P. 251/[579]–258/[586].
168. Synthesis of highly functionalized C<sub>60</sub> fullerene derivatives and their applications in material and life sciences / Yan W., Seifermann S. M., Pierrat P., and Bräse S. // *Org. Biomol. Chem.* 2015. Vol. 13. P. 25–54.
169. Stable structures of exohedrally decorated C<sub>60</sub>-fullerenes / Sankar De D., Flores-Livas J. A., Saha S., Genovese L., and Goedecker S. // *Carbon*. 2018. Vol. 129. P. 847–853.
170. Bulky group functionalized porphyrin and its Zn (II) complex with high emission in aggregation / Zhang G., Chen Q., Zhang Y., Kong L., Tao X., Lu H., Tian Y., and Yang J. // *Inorganic Chemistry Communications*. 2014. Vol. 46. P. 85–88.
171. Alshammari A., Kalevaru V. N. **Supported Gold Nanoparticles as Promising Catalysts** // *Catalytic Application of Nano-Gold Catalysts* / ed. by Mishra N. K. Rijeka : IntechOpen, 2016.
172. Catalytic activity of Au nanoparticles / Hvolbæk B., Janssens T. V., Clausen B. S., Falsig H., Christensen C. H., and Nørskov J. K. // *Nano Today*. 2007. Vol. 2, no. 4. P. 14–18.
173. Thompson D. T. Using gold nanoparticles for catalysis // *Nano Today*. 2007. Vol. 2, no. 4. P. 40–43.
174. Yeh Y.-C., Creran B., Rotello V. M. Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4. P. 1871–1880.
175. Review on gold nanoparticles and their applications / Das M., Shim K. H., An S. S. A., and Yi D. K. // *Toxicology and Environmental Health Sciences*.

2011. Dec. Vol. 3, no. 4. P. 193–205.
176. Gerth M., Voets I. K. Molecular control over colloidal assembly // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53. P. 4414–4428.
177. Controlling the aggregation behavior of gold nanoparticles / Yang Y., Matsubara S., Nogami M., and Shi J. // *Materials Science and Engineering: B*. 2007. Vol. 140, no. 3. P. 172–176. Gold 2006.
178. Gao B., Rozin M. J., Tao A. R. Plasmonic nanocomposites: polymer-guided strategies for assembling metal nanoparticles // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. P. 5677–5691.
179. Rotello V. M. Interfacing Inorganic Nanoparticles with Biology // *Bioconjugate Chemistry*. 2017. Vol. 28, no. 1. P. 1–2. PMID: 28095681.
180. Highly grafted polystyrene/polyvinylpyridine polymer gold nanoparticles in a good solvent: effects of chain length and composition / Posel Z., Posocco P., Lísal M., Fermeglia M., and Pricl S. // *Soft Matter*. 2016. Vol. 12. P. 3600–3611.
181. Klajn R., Bishop K. J. M., Grzybowski B. A. Light-controlled self-assembly of reversible and irreversible nanoparticle suprastructures // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2007. Vol. 104, no. 25. P. 10305–10309.
182. Preparation and photocagulation in chloroform of Au nanoparticles capped with azobenzene-derivatized alkanesulfides / Kawai T., Sumi A., Morita C., and Kondo T. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008. Vol. 321, no. 1. P. 308–312.
183. Photoswitchable Catalysis Mediated by Dynamic Aggregation of Nanoparticles / Wei Y., Han S., Kim J., Soh S., and Grzybowski B. A. // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. Vol. 132, no. 32. P. 11018–11020. PMID: 20698662.
184. Cluster, facets, and edges: Site-dependent selective chemistry on model catalysts / Freund H.-J., Libuda J., Bäumer M., Risse T., and Carlsson A. // *The Chemical Record*. 2003. Vol. 3, no. 3. P. 181–201.
185. Sperling R. A., Parak W. J. Surface modification, functionalization and biocon-

- jugation of colloidal inorganic nanoparticles // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2010. Vol. 368, no. 1915. P. 1333–1383.
186. Guided hierarchical co-assembly of soft patchy nanoparticles / Gröschel A. H., Walther A., Löbbling T. I., Schacher F. H., Schmalz H., and Müller A. H. E. // *Nature*. 2013. Nov. Vol. 503, no. 7475. P. 247–251.
187. Ilnytskyi J., Slyusarchuk A., Sokołowski S. Gelation of patchy ligand shell nanoparticles decorated by liquid-crystalline ligands: computer simulation study // *Soft Matter*. 2018. Vol. 14. P. 3799–3810.
188. Polymer brushes on metal-organic frameworks by UV-induced photopolymerization / Hou L., Wang L., Zhang N., Xie Z., and Dong D. // *Polym. Chem.* 2016. Vol. 7. P. 5828–5834.
189. Feng C., Huang X. Polymer Brushes: Efficient Synthesis and Applications // *Accounts of Chemical Research*. 2018. Vol. 51, no. 9. P. 2314–2323.
190. Ilnytskyi J. Relation between the grafting density of liquid crystal macromolecule and the symmetry of self-assembled bulk phase: coarse-grained molecular dynamics study // *Condensed Matter Physics*. 2013. Vol. 16, no. 4. P. 43004.
191. Ilnytskyi J. M., Trokhymchuk A., Schoen M. Topological defects around a spherical nanoparticle in nematic liquid crystal: Coarse-grained molecular dynamics simulations // *The Journal of Chemical Physics*. 2014. Vol. 141, no. 11. P. 114903.
192. Ilnytskyi J., Slyusarchuk A., Saphiannikova M. Photocontrollable Self-Assembly of Azobenzene-Decorated Nanoparticles in Bulk: Computer Simulation Study // *Macromolecules*. 2016. Vol. 49, no. 23. P. 9272–9282.
193. Ilnytskyi J., Slyusarchuk A., Saphiannikova M. Photo-controllable percolation of decorated nanoparticles in a nanopore: molecular dynamics simulation study // *Mathematical Modeling and Computing*. 2016. July. Vol. 3, no. 1. P. 33–42.
194. Cheng S., Stevens M. J., Grest G. S. Ordering nanoparticles with polymer

- brushes // *The Journal of Chemical Physics*. 2017. 12. Vol. 147, no. 22. 224901.
195. Santer S., R uhe J. Motion of nano-objects on polymer brushes // *Polymer*. 2004. Vol. 45, no. 25. P. 8279–8297.
196. Motion of Adsorbed Nano-Particles on Azobenzene Containing Polymer Films / Loebner S., Jelken J., Yadavalli N. S., Sava E., Hurduc N., and Santer S. // *Molecules*. 2016. Vol. 21, no. 12.
197. Surface-Grafted Stimuli-Responsive Block Copolymer Brushes for the Thermo-, Photo- and pH-Sensitive Release of Dye Molecules / Kumar S., Dory Y. L., Lepage M., and Zhao Y. // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44, no. 18. P. 7385–7393.
198. Nanocomposites of polymer brush and inorganic nanoparticles: preparation, characterization and application / Nie G., Li G., Wang L., and Zhang X. // *Polym. Chem.* 2016. Vol. 7. P. 753–769.
199. Light-Induced Reversible Change of Roughness and Thickness of Photosensitive Polymer Brushes / Kopyshv A., Galvin C. J., Patil R. R., Genzer J., Lomadze N., Feldmann D., Zakrevski J., and Santer S. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016. Vol. 8, no. 29. P. 19175–19184. PMID: 27351592.
200. Cho E. C., Lee J., Cho K. Role of Bound Water and Hydrophobic Interaction in Phase Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) Aqueous Solution // *Macromolecules*. 2003. Vol. 36, no. 26. P. 9929–9934.
201. Ono Y., Shikata T. Contrary Hydration Behavior of N-Isopropylacrylamide to its Polymer, P(NIPAm), with a Lower Critical Solution Temperature // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2007. Vol. 111, no. 7. P. 1511–1513. PMID: 17266365.
202. Ono Y., Shikata T. Hydration and Dynamic Behavior of Poly(N-isopropylacrylamide)s in Aqueous Solution: A Sharp Phase Transition at the Lower Critical Solution Temperature // *Journal of the American Chemical Society*. 2006. Vol. 128, no. 31. P. 10030–10031. PMID: 16881629.
203. From Molecular Dehydration to Excess Volumes of Phase-Separating PNI-

- PAM Solutions / Philipp M., Kyriakos K., Silvi L., Lohstroh W., Petry W., Krüger J. K., Papadakis C. M., and Müller-Buschbaum P. // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2014. Vol. 118, no. 15. P. 4253–4260. PMID: 24666206.
204. Dhamankar S., Webb M. A. Chemically specific coarse-graining of polymers: Methods and prospects // *Journal of Polymer Science*. 2021. Vol. 59, no. 22. P. 2612–2643.
205. Machine-Learning Enabled New Insights into the Coil-to-Globule Transition of Thermosensitive Polymers Using a Coarse-Grained Model / Bejagam K. K., An Y., Singh S., and Deshmukh S. A. // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2018. Vol. 9, no. 22. P. 6480–6488.
206. Soto-Figueroa C., del Rosario Rodríguez-Hidalgo M., Vicente L. Dissipative particle dynamics simulation of the micellization–demicellization process and micellar shuttle of a diblock copolymer in a biphasic system (water/ionic-liquid) // *Soft Matter*. 2012. Vol. 8, no. 6. P. 1871–1877.
207. Bautista-Reyes R., Soto-Figueroa C., Vicente L. Mesoscopic simulation of a micellar poly(N-isopropyl acrylamide)-b-(polyethylene oxide) copolymer system // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2016. mar. Vol. 24, no. 4. P. 045004.
208. del Rosario Rodríguez-Hidalgo M., Soto-Figueroa C., Vicente L. Study of structural morphologies of thermoresponsive diblock AB and triblock BAB copolymers (A=poly(N-isopropylacrylamide), B=polystyrene) // *Chemical Physics Letters*. 2018. Vol. 695. P. 170–175.
209. Chain terminal group leads to distinct thermoresponsive behaviors of linear PNIPAM and polymer analogs / Lang X., Patrick A. D., Hammouda B., and Hore M. J. // *Polymer*. 2018. Vol. 145. P. 137–147.
210. Biller A., Stolbov O., Raikher Y. Dipolar models of ferromagnet particles interaction in magnetorheological composites // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2015. 07. Vol. 17. P. 1106–1113.
211. Clercx H. J. H., Bossis G. Many-body electrostatic interactions in electrorheological fluids // *Phys. Rev. E*. 1993. Oct. Vol. 48. P. 2721–2738.

212. Osborn J. A. Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid // *Phys. Rev.* 1945. Jun. Vol. 67. P. 351–357.
213. Maxwell J. C. A Treatise on Electricity and Magnetism, Vol. 2 / ed. by Niven W. D. Clarendon Press, 1881. P. 62–64.
214. Chougale S., Romeis D., Saphiannikova M. Magneto-Mechanical Enhancement of Elastic Moduli in Magnetoactive Elastomers with Anisotropic Microstructures // *Materials*. 2022. Vol. 15, no. 2.
215. Analysis and fabrication of patterned magnetorheological elastomers / Zhang X., Peng S., Wen W., and Li W. // *Smart Materials and Structures*. 2008. may. Vol. 17, no. 4. P. 045001.
216. Assembly of Topographical Micropatterns with Optoelectronic Tweezers / Zhang S., Zhai Y., Peng R., Shayegannia M., Flood A. G., Qu J., Liu X., Kherani N. P., and Wheeler A. R. // *Advanced Optical Materials*. 2019. Vol. 7, no. 20. P. 1900669.
217. Density functional approach to elastic properties of three-dimensional dipole-spring models for magnetic gels / Goh S., Menzel A. M., Wittmann R., and Löwen H. // *The Journal of Chemical Physics*. 2023. Vol. 158, no. 5. P. 054909.
218. Slyusarchuk A., Ilnytskyi J. Novel morphologies for laterally decorated meta-particles: molecular dynamics simulation // *Condensed Matter Physics*. 2014. Dec. Vol. 17, no. 4. P. 44001.
219. Hughes Z. E., Wilson M. R., Stimson L. M. Coarse-grained simulation studies of a liquid crystal dendrimer: towards computational predictions of nanoscale structure through microphase separation // *Soft Matter*. 2005. Vol. 1. P. 436–443.
220. An investigation of soft-core potentials for the simulation of mesogenic molecules and molecules composed of rigid and flexible segments / Hughes Z. E., Stimson L. M., Slim H., Lintuvuori J. S., Ilnytskyi J. M., and Wilson M. R. // *Computer Physics Communications*. 2008. Vol. 178, no. 10. P. 724–731.



221. Lintuvuori J. S., Wilson M. R. A new anisotropic soft-core model for the simulation of liquid crystal mesophases // *The Journal of Chemical Physics*. 2008. Vol. 128, no. 4. P. 044906.
222. Milano G., Müller-Plathe F. Mapping Atomistic Simulations to Mesoscopic Models: A Systematic Coarse-Graining Procedure for Vinyl Polymer Chains // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. Vol. 109, no. 39. P. 18609–18619.
223. Dissipative particle dynamics: Systematic parametrization using water-octanol partition coefficients / Anderson R. L., Bray D. J., Ferrante A. S., Noro M. G., Stott I. P., and Warren P. B. // *The Journal of Chemical Physics*. 2017. Vol. 147, no. 9. P. 094503.
224. A Surface Site Interaction Point Method for Dissipative Particle Dynamics Parametrization: Application to Alkyl Ethoxylate Surfactant Self-Assembly / Lavagnini E., Cook J. L., Warren P. B., Williamson M. J., and Hunter C. A. // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2020. Vol. 124, no. 24. P. 5047–5055.
225. Translation of Chemical Structure into Dissipative Particle Dynamics Parameters for Simulation of Surfactant Self-Assembly / Lavagnini E., Cook J. L., Warren P. B., and Hunter C. A. // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2021. Vol. 125, no. 15. P. 3942–3952.
226. Wilson M., Allen M. Computer simulation study of liquid crystal formation in a semi-flexible system of linked hard spheres // *Molecular Physics*. 1993. Vol. 80, no. 2. P. 277–295.
227. Groot R. D., Madden T. J. Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation // *The Journal of Chemical Physics*. 1998. Vol. 108, no. 20. P. 8713–8724.
228. Photoreactivity in Self-Assembled Monolayers Formed from Asymmetric Disulfides Having para-Substituted Azobenzenes / Akiyama H., Tamada K., Nagasawa J., Abe K., and Tamaki T. // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003. Vol. 107, no. 1. P. 130–135.
229. Kihara T. *Convex Molecules in Gaseous and Crystalline States* // *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Ltd, 1963. P. 147–188.

ISBN: 9780470143513.

230. Ilnytskyi J. M., Saphiannikova M. Reorientation Dynamics of Chromophores in Photosensitive Polymers by Means of Coarse-Grained Modeling // *ChemPhysChem*. 2015. Vol. 16, no. 15. P. 3180–3189.
231. Ilnytskyi J. M., Toshchevikov V., Saphiannikova M. Modeling of the photo-induced stress in azobenzene polymers by combining theory and computer simulations // *Soft Matter*. 2019. Vol. 15. P. 9894–9908.
232. Ilnytskyi J., Saphiannikova M., Neher D. Photo-induced deformations in azobenzene-containing side-chain polymers: molecular dynamics study // *Condensed Matter Physics*. 2006. Vol. 9. P. 87.
233. Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 6. Poly[4-[2-(methacryloyloxy)ethyl]azobenzene] / Natansohn A., Rochon P., Ho M.-S., and Barrett C. // *Macromolecules*. 1995. Vol. 28, no. 12. P. 4179–4183.
234. Best Practices for Quantification of Uncertainty and Sampling Quality in Molecular Simulations [Article v1.0] / Grossfield A., Patrone P. N., Roe D. R., Schultz A. J., Siderius D., and Zuckerman D. M. // *Living Journal of Computational Molecular Science*. 2018. Vol. 1, no. 1. P. 5067.
235. Surface anchoring of nematic liquid crystal on swollen polymer brush studied by surface forces measurement / Yanagimachi T., Li X., Nealey P. F., and Kurihara K. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2019. Vol. 272. P. 101997.
236. Ilnytskyi J. **Photo-Controllable Networks in Macromolecular Solutions and Blends** // Order, Disorder and Criticality. 2017. P. 227–269. ed. Holovach Yu.
237. Symons A. J., Davis F. J., Mitchell G. R. Liquid crystal elastomers Interaction between the network and smectic ordering // *Liquid Crystals*. 1993. Vol. 14, no. 3. P. 853–860.
238. Symons A., Davis F., Mitchell G. Side-chain liquid crystalline elastomers: the relationship between the orientational ordering of the polymer backbone and the length of the coupling chain // *Polymer*. 1999. Vol. 40, no. 19. P. 5365–5370.

239. Fowler P. W., Quinn C. M., Redmond D. B. Decorated fullerenes and model structures for water clusters // *The Journal of Chemical Physics*. 1991. Vol. 95, no. 10. P. 7678–7681.
240. Vukićević R., Beuermann S. Fullerenes Decorated with Poly(vinylidene fluoride) // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44, no. 8. P. 2597–2603.
241. Mulvaney P. *Metal Nanoparticles: Double Layers, Optical Properties, and Electrochemistry* // *Nanoscale Materials in Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2001. P. 121–167. ISBN: 9780471220626.
242. Baran Ł., Sokołowski S. A comparison of molecular dynamics results for two models of nanoparticles with fixed and mobile ligands in two-dimensions // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 396. P. 1343–1351. Access mode: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433216326009>.
243. Baran Ł., Sokołowski S. Effective interactions between a pair of particles modified with tethered chains // *The Journal of Chemical Physics*. 2017. Vol. 147, no. 4. P. 044903.
244. Wilson M. R., Ilnytskyi J. M., Stimson L. M. Computer simulations of a liquid crystalline dendrimer in liquid crystalline solvents // *The Journal of Chemical Physics*. 2003. Vol. 119, no. 6. P. 3509–3515.
245. Groot R. D., Warren P. B. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation // *The Journal of Chemical Physics*. 1997. Sep. Vol. 107, no. 11. P. 4423–4435.
246. Español P., Warren P. Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics // *Europhysics Letters (EPL)*. 1995. May. Vol. 30, no. 4. P. 191–196.
247. Descas R., Sommer J.-U., Blumen A. Grafted Polymer Chains Interacting with Substrates: Computer Simulations and Scaling // *Macromolecular Theory and Simulations*. 2008. Dec. Vol. 17, no. 9. P. 429–453.
248. Ilnytskyi, Holovatch. How does the scaling for the polymer chain in the dissipative particle dynamics hold? // *Condensed Matter Physics*. 2007. Dec. Vol. 10, no. 4. P. 539.
249. Universal shape characteristics for the mesoscopic polymer chain via dissipative

- particle dynamics / Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. M., Holovatch Y., and von Ferber C. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2016. oct. Vol. 28, no. 50. P. 505101.
250. Universal Size and Shape Ratios for Arms in Star-Branched Polymers: Theory and Mesoscopic Simulations / Kalyuzhnyi O., Haidukivska K., Blavatska V., and Ilnytskyi J. // *Macromolecular Theory and Simulations*. 2019. Vol. 28, no. 4. P. 1900012.
251. Šolc K., Stockmayer W. H. Shape of a Random-Flight Chain // *The Journal of Chemical Physics*. 1971. Vol. 54, no. 6. P. 2756–2757.
252. Guida R., Zinn-Justin J. Critical exponents of the N-vector model // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. 1998. oct. Vol. 31, no. 40. P. 8103.
253. Lhuillier, Daniel. A simple model for polymeric fractals in a good solvent and an improved version of the Flory approximation // *J. Phys. France*. 1988. Vol. 49, no. 5. P. 705–710.
254. des Cloizeaux J. Lagrangian theory for a self-avoiding random chain // *Phys. Rev. A*. 1974. Nov. Vol. 10. P. 1665–1669.
255. de Gennes P. Scaling concepts in polymer physics. Ithaca [u.a.] : Cornell Univ. Pr., 1979. P. 324 S. ISBN: 0-8014-1203-X.
256. Milner S. T., Witten T. A., Cates M. E. Theory of the grafted polymer brush // *Macromolecules*. 1988. Aug. Vol. 21, no. 8. P. 2610–2619.
257. Lai P.-Y., Binder K. Structure and dynamics of grafted polymer layers: A Monte Carlo simulation // *The Journal of Chemical Physics*. 1991. Dec. Vol. 95, no. 12. P. 9288–9299.
258. Lai P.-Y., Binder K. Structure and dynamics of polymer brushes near the  $\Theta$  point: A Monte Carlo simulation // *The Journal of Chemical Physics*. 1992. July. Vol. 97, no. 1. P. 586–595.
259. Binder K. Scaling concepts for polymer brushes and their test with computer simulation // *The European Physical Journal E*. 2002. Nov. Vol. 9, no. 3. P. 293–298.
260. Conformational properties of a polymer tethered to an interacting flat surface /

- Li H., Qian C.-J., Sun L.-Z., and Luo M.-B. // *Polymer Journal*. 2010. Mar. Vol. 42, no. 5. P. 383–385.
261. On the swelling properties of pom-pom polymers in dilute solutions. Part 1: Symmetric case / Haydukivska K., Kalyuzhnyi O., Blavatska V., and Ilnytskyi J. // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Apr. Vol. 328. P. 115456.
262. Swelling of asymmetric pom-pom polymers in dilute solutions / Haydukivska K., Kalyuzhnyi O., Blavatska V., and Ilnytskyi J. // *Condensed Matter Physics*. 2022. Vol. 25, no. 2. P. 23302.
263. Grest G. S., Murat M. Structure of grafted polymeric brushes in solvents of varying quality: a molecular dynamics study // *Macromolecules*. 1993. June. Vol. 26, no. 12. P. 3108–3117.
264. Alexander S. Adsorption of chain molecules with a polar head a scaling description // *Journal de Physique*. 1977. Vol. 38, no. 8. P. 983–987.
265. Lorentz H. A. The theory of electrons and its applications to the phenomena of light and radiant heat. GE Stechert & Company, 1916.
266. Bourgain J., Rudnick Z., Sarnak P. Spatial statistics for lattice points on the sphere I: Individual results. 2016. 1606.05880.

## ДОДАТОК А

# ВКЛАДИ В ФАКТОР ФОРМИ ВІД КОРОТКОСЯЖНИХ ВЗАЄМОДІЙ

Розглянемо інтеграли, що фігурують в Рів. (2.30), для  $k > 3$

$$F_{\text{macro}}^{(k>3)} = \beta_1^{p_k-2} \int_0^1 d\xi \int_{R_{\text{ms}}}^{r_\xi} dr r^2 \left[ \frac{a^{k-3} A_k}{(r - aB_k)^k} + \frac{a^{k-3} C_k}{(r - aD_k)^k} \xi^2 \right], \quad (\text{A.1})$$

де ми використали  $\int d^3r = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_{R_{\text{ms}}}^{r_\theta} dr r^2$  і заміну змінних  $\cos\theta = \xi$ . Для першого з двох доданків, інтегрування за відстанню  $r$  призводить до наступного виразу

$$\int_{R_{\text{ms}}}^{r_\xi} dr r^2 \frac{a^{k-3} A_k}{(r - aB_k)^k} = \sum_{l=1}^3 2^{1-|l-2|} \frac{A_k B_k^{3-l}}{l-k} \left[ \frac{a^{k-l}}{(r_\xi - aB_k)^{k-l}} - \frac{a^{k-l}}{(R_{\text{ms}} - aB_k)^{k-l}} \right]. \quad (\text{A.2})$$

Радіус  $r_\xi = (\xi^2/L_{\parallel} + [1 - \xi^2]/L_{\perp})^{-1/2}$  завжди більший за меншу із осей сфероїда  $r_\xi \geq \inf\{L_{\parallel}, L_{\perp}\}$ , а розміри МЧЕ завжди суттєво більші за радіуси частинок всередині  $L \gg a$ , тому, всіма доданками, що містять  $r_\xi$ , можна знехтувати. В цьому можна переконатися розклавши в ряд Тейлора знаменники типу  $(1 - a/r_\xi B_k)^m$ ,

$$\int_0^1 \frac{a^m d\xi}{(r_\xi - aB_k)^m} \rightarrow \left(\frac{a}{L_{\parallel}}\right)^m \int_0^1 d\xi [(1-\gamma^2)\xi^2 + \gamma^2]^{\frac{m}{2}} \left( 1 + mB_k \frac{a}{L_{\parallel}} [(1-\gamma^2)\xi^2 + \gamma^2]^{1/2} + \dots \right), \quad (\text{A.3})$$

де  $\gamma = L_{\parallel}/L_{\perp}$ . Домноживши частки  $(a/L_{\parallel})^n$  на одиницю  $\frac{1+\gamma^n}{1+\gamma^n}$ , можна отримати суму доданків наступного вигляду

$$\left[ \left(\frac{a}{L_{\parallel}}\right)^n + \left(\frac{a}{L_{\perp}}\right)^n \right] \int_0^1 d\xi \frac{[(1-\gamma^2)\xi^2 + \gamma^2]^{n/2}}{1 + \gamma^n}, \quad (\text{A.4})$$

де інтеграли по  $d\xi$  обмежені для всіх значень  $\gamma$ . Аналогічна процедура може бути виконана для другого доданку в Рів. (A.1). В результаті

$$F_{\text{macro}}^{(k>3)} = \beta_1^{p_k-2} \sum_{l=1}^3 \frac{2^{1-|l-2|}}{k-l} \left( \frac{a^{k-l} A_k B_k^{3-l}}{(R_{\text{ms}} - a B_k)^{k-l}} + \frac{1}{3} \frac{a^{k-l} C_k D_k^{3-l}}{(R_{\text{ms}} - a D_k)^{k-l}} \right). \quad (\text{A.5})$$

Оскільки  $R_{\text{ms}} \gg a$ , а константи,  $A_k, \dots, D_k$ , згідно з Таб. 2.1, є досить малими, ми можемо вважати  $F_{\text{macro}}^{(k>3)} \ll 1$ .

## ДОДАТОК Б

# ФАКТОР МАГНЕТОСТРИКЦІЇ ЗАЛЕЖНИЙ ВІД ПОЧАТКОВОЇ ФОРМИ ЗРАЗКА

Фактор магнетострикції  $K_{\text{macro}} = \left[ \frac{\partial}{\partial \varepsilon} F_{\text{macro}}(\varepsilon) \right]_{\varepsilon=0} = K_{\text{macro}}^{(3)} + K_{\text{macro}}^{(k>3)}$  містить дипольний і позадипольний вклади. Покажемо, що позадипольним вкладом  $K_{\text{macro}}^{(k>3)}$  можна знехтувати для МЧЕ макроскопічного розміру. Зауважимо, що припустивши лінійну деформацію вздовж осі симетрії  $L_{\parallel} = L^{(0)}(1 + \varepsilon)$ , і накладаючи умову збереження об'єму, що призводить до  $L_{\perp} = L_{\perp}^{(0)}/\sqrt{1 + \varepsilon}$ , можна отримати  $\left[ \frac{\partial}{\partial \varepsilon}(\dots) \right]_{\varepsilon=0} = \frac{3}{2}\gamma_0 \left[ \frac{\partial}{\partial \gamma_0}(\dots) \right]_{\varepsilon=0}$ , де  $\gamma_0 = L_{\parallel}^{(0)}/L_{\perp}^{(0)}$ . Доданки пропорційні до  $R_{\text{ms}}$  в Рів. (A.5) не залежать від  $\varepsilon$  чи  $\gamma_0$ , тому достатньо буде показати, що

$$\gamma_0 \frac{\partial}{\partial \gamma_0} \int_0^1 d\xi \frac{a^{k-l}}{(r_{\xi}(\gamma_0) - aB_k)^{k-l}} \rightarrow 0; \quad \gamma_0 \frac{\partial}{\partial \gamma_0} \int_0^1 d\xi \frac{a^{k-l}\xi^2}{(r_{\xi}(\gamma_0) - aD_k)^{k-l}} \rightarrow 0 \quad (\text{B.1})$$

для всіх значень  $\gamma_0$ . Розклавши в ряд Тейлора відповідні вирази, як у Рів. (A.3), можна отримати

$$\sum_{n=1} C_n^{B_k} \left[ \left( \frac{a}{L_{\parallel}^{(0)}} \right)^n + \left( \frac{a}{L_{\perp}^{(0)}} \right)^n \right] \frac{1}{1 + \gamma_0^n} \gamma_0 \frac{\partial}{\partial \gamma_0} \int_0^1 d\xi [(1 - \gamma_0^2)\xi^2 + \gamma_0^2]^{n/2} \quad (\text{B.2})$$

для першого виразу в Рів. (B.2), і

$$\sum_{n=1} C_n^{D_k} \left[ \left( \frac{a}{L_{\parallel}^{(0)}} \right)^n + \left( \frac{a}{L_{\perp}^{(0)}} \right)^n \right] \frac{1}{1 + \gamma_0^n} \gamma_0 \frac{\partial}{\partial \gamma_0} \int_0^1 d\xi \xi^2 [(1 - \gamma_0^2)\xi^2 + \gamma_0^2]^{n/2}, \quad (\text{B.3})$$

для другого. Величини  $C_n^{B_k}$  і  $C_n^{D_k}$  є константами, що виражаються через степені  $B_k$  і  $D_k$  з Таб. (2.1), відповідно. Всі префактори  $\left( \frac{a}{L_{\parallel}^{(0)}} \right)^n$  ми помножили на одиницю



у вигляді  $\frac{1+\gamma_0^n}{1+\gamma_0}$ . Залишилося продемонструвати, що функції  $\gamma_0$  в правій частині рівнянь **Б.2** і **Б.3** є обмеженими для всіх  $\gamma_0 > 0$ . Функція з Рів. **(Б.2)** матиме вигляд

$$\frac{n}{2} \frac{2\gamma_0^2}{1+\gamma_0^n} \int_0^1 d\xi (1-\xi^2) [(1-\gamma_0^2)\xi^2 + \gamma_0^2]^{(n-2)/2}, \quad (\text{Б.4})$$

вона є обмеженою для великих  $\gamma_0$ . У випадку  $n \geq 2$  і для малих  $\gamma_0 \rightarrow 0$  функція також обмежена, якщо  $n = 1$ , потрібно спочатку взяти інтеграл, щоб уникнути залежності від  $x$ . Як наслідок, для  $\gamma_0 \rightarrow 0$  потрібно перевірити обмеженість наступної функції

$$\frac{\gamma_0^2}{2} \frac{2-\gamma_0^2}{(1-\gamma_0^2)^{3/2}} \text{Arcth}(\sqrt{\gamma_0^{-2}-1}) - \frac{1}{2} \frac{\gamma_0^2}{1-\gamma_0^2}. \quad (\text{Б.5})$$

Використовуючи правило Лопіталя, легко бачити, що функція з Рів. **(Б.5)** прямує до нуля, якщо  $\gamma_0 \rightarrow 0$ . Тепер розглянемо поведінку функції з Рів. **(Б.3)**

$$\frac{n}{2} \frac{2\gamma_0^2}{1+\gamma_0^n} \int_0^1 d\xi \xi^2 (1-\xi^2) [(1-\gamma_0^2)\xi^2 + \gamma_0^2]^{(n-2)/2}, \quad (\text{Б.6})$$

можна бачити, що функція обмежена як для великих  $\gamma_0 \rightarrow \infty$ , так і для малих  $\gamma_0 \rightarrow 0$  значень співвідношення осей сфероїда. Як наслідок, множники  $[(a/L_{\parallel}^{(0)})^n + (a/L_{\perp}^{(0)})^n]$  в Рів. **(Б.2)** і Рів. **(Б.3)** призводять до  $K_{\text{macro}}^{k>3} \rightarrow 0$  у випадку макроскопічно великого зразка  $a \ll \inf\{L_{\parallel}^{(0)}, L_{\perp}^{(0)}\}$ .

Одним з наслідків є те, що поправка на частинки, що перетинають межі мікросфери, див. [125], може бути обчислена з дипольного вкладу, а всіма вищими можна знехтувати. У явному вигляді це можна написати так

$$C_{\text{b.c}} = \frac{3}{2} \left[ \gamma_0 \frac{\partial}{\partial \gamma_0} F_{\text{macro}}(\gamma_0) \right]_{\gamma_0=1} = -\frac{3}{2} \int_0^1 d\xi (3\xi^2 - 1)(1-\xi^2) = \frac{2}{5}. \quad (\text{Б.7})$$

## ДОДАТОК В

# УСЕРЕДНЕННЯ ТРИГОНОМЕТРИЧНИХ ФУНКЦІЙ НА РІЗНИХ ҐРАТКАХ

Розглянемо  $n$ -тову координаційну сферу навколо  $i$ -тової частинки ґратки з  $N_{\text{ns}}$  частинками на поверхні. Радіусвектор  $\mathbf{r}_{ij}$ , що з'єднує центри частинок в центрі,  $i$ , та на поверхні сфери,  $j$ , буде спрямований під кутом  $\theta_{ij}$  відносно напрямку зовнішнього поля  $\mathbf{H}_0$ . Виберемо напрямок поля вздовж  $Ox$  осі координат. Тоді, середнє значення  $\cos^2 \theta_{ij}$  на деякій  $n$ -товій координаційній сфері можна представити в наступному вигляді

$$\langle \cos^2 \theta_{ij} \rangle_{\text{ns}} = \frac{1}{N_{\text{ns}}} \sum_{j \in N_{\text{ns}}} \frac{(r_{ij}^2)_x}{r_{ij}^2}. \quad (\text{B.1})$$

Легко бачити, що

$$\frac{1}{N_{\text{ns}}} \sum_{j \in N_{\text{ns}}} \frac{(r_{ij}^2)_x + (r_{ij}^2)_y + (r_{ij}^2)_z}{r_{ij}^2} = 1. \quad (\text{B.2})$$

Тому, для SC, BCC і FCC ґраток, де три напрямки осей є еквівалентними, середнє значення квадрату косинуса є наступним

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{\text{ns}} = 1/3. \quad (\text{B.3})$$

Цей результат справедливий для довільної частинки  $i$  чи координаційної сфери  $n$  вищезгаданих ґраток. Цей аргумент збігається за суттю із представленим у Зауваженні 55 в [265]. Для випадку четвертої степені косинуса

$$\langle \cos^4 \theta_{ij} \rangle_{\text{ns}} = \frac{1}{N_{\text{ns}}} \sum_{j \in N_{\text{ns}}} \frac{(r_{ij}^4)_x}{r_{ij}^4}, \quad (\text{B.4})$$

ми не маємо такою зручної властивості, і його середні залежать від номеру координаційної сфери. Для SC ґратки, перші декілька значень порівняно з резуль-

Type	$\langle \cos^4 \theta_{ij} \rangle_{1s}$	$\langle \cos^4 \theta_{ij} \rangle_{2s}$	$\langle \cos^4 \theta_{ij} \rangle_{3s}$	$r_{2s}$	$r_{3s}$	$N_{1s}$	$N_{2s}$	$N_{3s}$	$\phi$
SC	1/3	1/6	1/9	$\sqrt{2}r_{1s}$	$\sqrt{3}r_{1s}$	6	12	8	$\frac{4\pi a^3}{3r_{1s}^3}$
BCC	1/9	1/3	1/6	$\sqrt{4/3}r_{1s}$	$\sqrt{8/3}r_{1s}$	8	6	12	$\frac{\sqrt{3}\pi a^3}{r_{1s}^3}$
FCC	1/6	1/3	2/9	$\sqrt{2}r_{1s}$	$\sqrt{3}r_{1s}$	12	6	24	$\frac{4\sqrt{2}\pi a^3}{3r_{1s}^3}$
HCP	2/9	1/3	1	$\sqrt{2}r_{1s}$	$\sqrt{8/3}r_{1s}$	12	6	2	$\frac{4\sqrt{2}\pi a^3}{3r_{1s}^3}$

Табл. В.1.

татом для однорідного розподілу  $\langle \cos^4 \theta_{ij} \rangle_{ns} = 1/5$  на Рис. (В.1). Можна бачити,

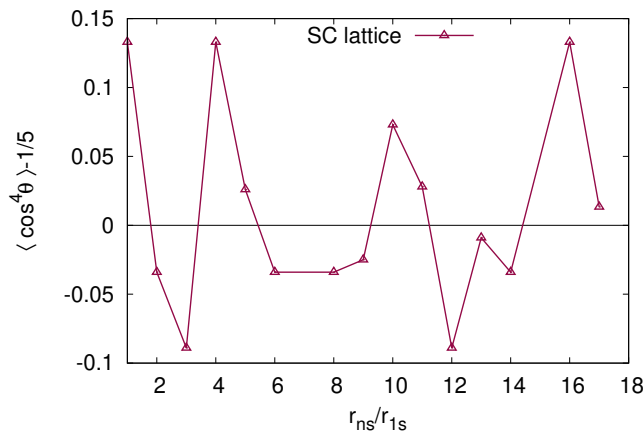


Рис. В.1. Перші декілька середніх значень  $\cos^4 \theta_{ij}$  для SC ґратки порівняні з усередненим значенням у випадку однорідного розподілу. Найбільші відхилення спостерігаються для порядкових номерів координаційних сфер у формі  $n = 4^n$ , що бідуть траплятися рідше зі зростом  $n$ .

що найбільше відхиляються від однорідного значення усереднення для номерів координаційних сфер  $n = 1, 4, 16$  або  $n = 4^n$ . Такі випадки траплятимуться все рідше з зростом  $n$ . Інші цікаві зауваження про поведінку розподілу точок на сфері SC ґратки можна знайти у [266]. Середні значення  $\cos^4 \theta_{ij}$  для деяких ґраток, до третьої координаційної сфери, можна бачити у Таб. В.1.

Цікаво, що для двовимірної 2D трикутної ґратки аналогічний результат  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/2$  можна легко отримати з властивості розподілу точок на координаційному колі. Власне кажучи, точки можна погрупувати у множини де вони будуть рівновіддалені між найближчими сусідами. Тобто, вони знаходяться у вершинах правильних  $n$ -кутників (у кожній групі). А для правильних многокутників

із  $N_{\text{ns}} \geq 3$  сторонами, середні можна представити так

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{\text{ns}} = \frac{1}{N_{\text{ns}}} \sum_{k=0}^{N_{\text{ns}}-1} \cos^2 (\theta_0 + 2\pi k/N_{\text{ns}}), \quad (\text{B.5})$$

де  $\theta_0$  довільний кут на який многокутник можна повернути навколо його центру.

Використовуючи формулу пониження степеня

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{\text{ns}} = \frac{1}{2N_{\text{ns}}} \sum_{k=0}^{N_{\text{ns}}-1} [1 + \cos (2\theta_0 + 4\pi k/N_{\text{ns}})], \quad (\text{B.6})$$

і замінюючи косинус через експоненту  $\cos \theta = \text{Re} e^{i\theta}$  легко отримати

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{\text{ns}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2N_{\text{ns}}} \text{Re} e^{i2\theta_0} \sum_{k=0}^{N_{\text{ns}}-1} q^k = 1/2. \quad (\text{B.7})$$

Де використано доданок геометричної прогресії у формі  $q = e^{4\pi/N_{\text{ns}}} \neq 1$  так, що  $q^{N_{\text{ns}}} = 1$ . Таксамо можна знайти і середнє для четвертої степені косинуса

$$\langle \cos^4 \theta \rangle_{\text{ns}} = \frac{3}{8} + \frac{1}{8N_{\text{ns}}} \text{Re} \sum_{k=0}^{N_{\text{ns}}-1} [e^{i4\theta_0} q^{2k} + 4e^{i2\theta_0} q^k], \quad (\text{B.8})$$

де  $q = e^{4\pi/N_{\text{ns}}}$ , так, що останній доданок дає нуль для  $N_{\text{ns}} \geq 3$ . Для трикутної ґратки, перший доданок в дужках також зникає, оскільки  $q^{2k} \neq 1$ , тому

$$\langle \cos^4 \theta \rangle_{\text{ns}}^{\text{triang.latt.}} = \frac{3}{8}. \quad (\text{B.9})$$

Якщо середнє в кожній групі однакове  $\sum_1/N_1 = \sum_2/N_2 = \dots = \alpha$ , то і для координаційного кола середні матимуть ті ж значення  $\frac{\sum_1 + \sum_2 + \dots}{N_1 + N_2 + \dots} = \alpha$ , оскільки  $\sum_i / \sum_1 = N_i/N_1 = \sigma_i$  і  $\frac{\sum_1 1 + \sigma_2 + \dots}{N_1 1 + \sigma_2 + \dots} = \frac{\sum_1}{N_1} = \alpha$ .

Для інших ґраток  $q^2$  може бути рівним одиниці, наприклад для квадратної ґратки, тоді  $N_{\text{ns}} = 4$ , а середнє значення четвертої степені косинуса буде залежати від номеру координаційного кола, як у тривимірному випадку.

## ДОДАТОК Г

# СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Magnetic energy and a shape factor of magneto-sensitive elastomer beyond the point dipole approximation / Yaremchuk D., Toshchevikov V., Ilnytskyi J., and Saphiannikova M. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020. Vol. 513. P. 167069.
2. Slyusarchuk A., Yaremchuk D., Ilnytskyi J. Adsorption of decorated nanoparticles on a liquid crystalline polymer brush: molecular dynamics study // *Mathematical Modeling and Computing*. 2020. Vol. 7, no. 2. P. 207–218.
3. Yaremchuk D., Patsahan T., Ilnytskyi J. Photo-switchable liquid crystalline brush as an aligning surface for liquid crystals: modelling via mesoscopic computer simulations // *Condensed Matter Physics*. 2022. Vol. 25, no. 3. P. 33601.
4. Aided- and self-assembly of liquid crystalline nanoparticles in bulk and in solution: computer simulation studies / Slyusarchuk A., Yaremchuk D., Lintuvuori J., Wilson M. R., Grenzer M., Sokołowski S., and Ilnytskyi J. // *Liquid Crystals*. 2023. Vol. 50, no. 1. P. 74–97.
5. Yaremchuk D., Toshchevikov V., Ilnytskyi J., Saphiannikova M. Effects of inhomogeneous bulk magnetization of magnetic particles on the magnetic energy of a magneto-sensitive elastomer // 46-st International Conference “Middle European Cooperation in Statistical Physics” (MECO46), Abstracts. Riga, Latvia, 11–13 May 2021. P. 73
6. Магнітна енергія і фактор форми еластомера з неоднорідно намагніченими

- частинками / D. Yaremchuk, V. Toshchevnikov, J. Ilnytskyi, M. Saphiannikova // XXI Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Тези доповідей. Львів, Україна, 11–12 жовтня 2021. С. 25
7. Вплив мікроструктури на макроскопічні властивості еластомеру (розподіл частинок і магнетострикція) / D. Yaremchuk, D. Ivaneyko, J. Ilnytskyi // XXII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Тези доповідей. Львів, Україна, 24–25 листопада 2022. С. 17
8. Yaremchuk D., Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. Modelling thermoresponsive polymer brush by mesoscale computer simulations // *ArXiv e-prints*. 2023. arXiv : cond-mat.soft/2304.07355v1.
9. Yaremchuk D., Ivaneyko D., Ilnytskyi J. Magnetostriction in the magneto-sensitive elastomers with inhomogeneously magnetized particles: pairwise interaction approximation // *ArXiv e-prints*. 2023. arXiv : cond-mat.soft/2304.04522v2.

## ДОДАТОК Д

# АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Результати досліджень були представлені на конференціях:

- 46-st International Conference “Middle European Cooperation in Statistical Physics” (MECO46) (Рига, 2021 р.)
- Конференція Ukrainian Research Association (Львів, 2021 р.)
- XXI, XXII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених (Львів, 2021 – 2022 рр.),

а також на семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України.