

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Фізико-математичний факультет
Кафедра фізики та методики її навчання

МОДЕЛЮВАННЯ ФОТОСТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ
У ПОЛІМЕРАХ

Кваліфікаційна робота
студента групи ФІм-24
ступінь вищої освіти магістр
спеціальності 014.08 Середня освіта
(Фізика та астрономія)
Вавринюка Артема Миколайовича

Керівник:
доктор фізико-математичних наук,
професор
Соловйов Володимир Миколайович

Кривий Ріг - 2025

ЗАПЕВНЕННЯ

Я, Вавринюк Артем Миколайович, розумію і підтримую політику Криворізького державного педагогічного університету з академічної доброчесності. Запевняю, що ця кваліфікаційна робота виконана самостійно, не містить академічного плагіату, фабрикації, фальсифікації. Я не надавав і не одержував недозволену допомогу під час підготовки цієї роботи. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають покликання на відповідне джерело.

Із чинним Положенням про запобігання та виявлення академічного плагіату в роботах здобувачів вищої освіти Криворізького державного педагогічного університету ознайомлений. Чітко усвідомлюю, що у разі виявлення у кваліфікаційній роботі порушення академічної доброчесності робота не допускається до захисту або оцінюється незадовільно.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ ФОТОСТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У ПОЛІМЕРАХ.....	10
1.1. Полімери: базові властивості та класифікація.....	10
1.2. Фотополімеризація. Історичний експурс.....	17
1.3. Нанополімери та наноструктури: етапи становлення та перші застосування.....	21
Висновки до розділу 1.....	23
РОЗДІЛ 2. СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО МОДЕЛЮВАННЯ ФОТОСТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У НАНОПОЛІМЕРАХ....	25
2.1. Орієнтаційні дефекти в полімерній системі акрилато-епоксидованої соєвої олії.....	25
2.2. Методи аналізу складних динамічних систем	30
2.3. Розрахунок потенціальних рельєфів для орієнтаційних дифектів методами функціонала електронної густини та машинних потенціалів.....	35
Висновки до розділу 2.....	50
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОСТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У НАНОПОЛІМЕРАХ.....	52
3.1. Енергії активації орієнтаційних дефектів в акрилато-епоксидованої соєвої олії	52
3.2. Розрахунок рекурентних мір складності для часових рядів для фізичного процесу фотополімеризації	61
3.3 Методичні підходи до моделювання фотоструктурних перетворень у нанополімерах на заняттях шкільного гуртка з фізики....	66

Висновки до розділу 3.....	72
ВИСНОВКИ.....	75
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	77
Додаток А.....	83

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

УФ – ультрафіолетове випромінювання

ACE (Atomic Cluster Expansion) – розширення атомного кластера

AEF (Atomic environment featurization) – атомна функціональність середовища

AESO (acrylated epoxidized soybean oil) – акрилат епоксидованої соєвої олії

AIMD (Ab Initio Molecular Dynamic) – метод молекулярної динаміки ab Initio

ASE (Atomic Simulation Environment) – середовище для моделювання атомних систем

DFT (Density Functional Theory) – теорія функціоналу густини

DLEn (Shannon Entropy of Diagonal Lines) – ентропія Шеннона діагональних ліній

DMPA – 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (фотоініціатор)

DRS (Dielectric Relaxation Spectroscopy) – Діелектрична релаксаційна спектроскопія

GAP (Gaussian Approximation Potentials) – потенціали з гаусівською апроксимацією

MACE (Machine-learned Atomic Cluster Expansion) – методи машинного навчання для побудови міжатомних потенціалів

MD (molecular dynamics) – молекулярна динаміка

ML (Machine Learning) – машинне навчання

MLIP (Machine Learning Interatomic Potentials) – міжатомні потенціали машиного навчання

VDM – vanillin dimethacrylate (Диметакрилат ваніліну)

ВСТУП

Полімерні матеріали, зокрема нанополімери та полімерні нанокомпозити, є основою сучасних технологій завдяки їхнім унікальним механічним, оптичним, діелектричним та термічним властивостям. Уведення наноструктур та нанонаповнювачів дозволяє суттєво змінювати та покращувати характеристики полімерних систем, розширюючи сфери їх застосування у фотоніці, мікроелектроніці, біомедицині та енергетиці.

Особливе місце серед полімерних систем займають фотоструктурні полімери, здатні змінювати свої властивості під дією світлового випромінювання. Такі матеріали відкривають перспективи для створення адаптивних оптичних елементів, світлочутливих сенсорів, фотонних структур та енергоефективних технологій. Тому проблема фотоструктурних перетворень у нанополімерах перебуває в активній розробці як вітчизняних, так і зарубіжних науковців [17, 29, 37].

Однак, незважаючи на значний прогрес у синтезі та експериментальному вивченні фотополімерів, залишається обмеженням розуміння механізмів фотоструктурних перетворень на атомно–молекулярному рівні. Це ускладнює цілеспрямований підбір складу та умов обробки для отримання матеріалів із прогнозованими властивостями.

Сучасні методи комп'ютерного моделювання, зокрема молекулярна динаміка, квантово-механічні підходи та новітні машинно-навчені міжатомні потенціали, відкривають можливості для глибокого дослідження процесів фотополімеризації та релаксації структурних дефектів у нанополімерах. Використання таких методів дозволяє не лише пояснювати експериментальні результати, але й передбачати поведінку нових систем, що робить їх незамінним інструментом у розробці матеріалів майбутнього.

Таким чином, дослідження фотоструктурних перетворень у нанополімерах методами моделювання є актуальним завданням сучасної науки про матеріали, оскільки воно поєднує потребу фундаментального розуміння процесів із перспективою створення нових функціональних матеріалів для високотехнологічних застосувань.

Метою магістерської роботи є моделювання фотоструктурних перетворень у нанополімерах із використанням методів машинного навчання, зокрема MLIP, для аналізу динаміки релаксаційних процесів та еволюції властивостей фотополімерів під дією електронного збудження.

Для досягнення поставленої мети необхідно розв'язати такі завдання:

- Проаналізувати літературу щодо будови та властивостей нанополімерів і нанокомпозитів, а також методів моделювання фотоструктурних процесів.
- Ознайомитися з методами аналізу складних систем і визначити їх придатність для опису фотоструктурних перетворень.
- Побудувати структурну модель полімерної системи AESO та обчислити енергетичні бар'єри обертання функціональних груп із використанням MLIP та DFT методів.
- Застосувати рекурентний аналіз часових рядів, динамічних характеристик фотополімеризації AESO.
- Порівняти результати моделювання, отримані методами DFT та MLIP, та оцінити їхню узгодженість
- Рекомендувати методичні підходи моделювання під час занять у шкільному гуртці з фізики.

Об'єкт дослідження – полімерна системи AESO та фотополімери, які зазнають фотоструктурних перетворень під дією зовнішнього електронного збудження.

Предметом дослідження є динаміка орієнтаційних дефектів у полімері в наслідок фотоструктурних перетворень та їх моделювання за допомогою машинно-навчених міжатомних потенціалів .

Для досягнення мети та завдань дослідження використано такі методи:

теоретичні – вивчення та аналіз наукової літератури з досліджуваної теми; *емпіричні* – метод моделювання, *математичні та статистичні методи*.

У якості елементів наукової новизни можна виділити таке:

1. Запропоновано підхід до аналізу релаксаційних процесів у фотополімерах на основі ентропійних характеристик та методів нелінійної динаміки.

2. Отримано нові результати щодо динаміки зміни властивостей фотополімерних систем під дією зовнішнього збудження, які дозволяють описати самоорганізацію дефектів та хаотичні режими у процесах фотополімеризації.

Практичне значення дослідження:

1. Отримані результати можуть бути у подальшому використані для прогнозування електричних властивостей фотополімерних матеріалів без необхідності дорогих експериментів.

2. Запропонований підхід до використання MLIP дозволяє моделювати великі полімерні системи з високою точністю та меншою обчислювальною складністю порівняно з квантово-механічними методами.

3. Результати дослідження можуть бути застосовані для оптимізації складу фотополімерних композицій, що використовуються у створенні оптичних, електронних та біомедичних матеріалів.

Апробація результатів магістерського дослідження здійснювалася шляхом участі у наукових конференціях різного рівня, а також підготовкою й представленням тез доповідей. Детальніше дивитися ДОДАТОК А

Структура роботи. Кваліфікаційна робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків до розділів, загальних висновків, списку використаної літератури, який нараховує 44 позиції. Повний обсяг дослідження 83 сторінки, з яких 76 сторінок основного тексту.

РОЗДІЛ 1

ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ ФОТОСТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У ПОЛІМЕРАХ

1.1. Полімери: базові властивості та класифікація

Полімери належать до класу високомолекулярних сполук, які складаються з повторюваних ланок – мономерів. Особливістю їхньої будови є значна довжина макроланцюгів, що надає полімерним матеріалам унікальних властивостей, відмінних від низькомолекулярних сполук. Саме структура макромолекул, їхня конфігурація та взаємодія між ланцюгами визначають механічні, теплові й електричні характеристики полімерів [18]. «Полімери (від грец. полі – багато, мерос – частина) – природні і синтетичні сполуки, молекули яких складаються з великої кількості однакових або різних за будовою атомних угруповань, що багаторазово повторюються, сполучених між собою хімічними або координаційними зв'язками в довгі лінійні або розгалужені ланцюги». [10, с. 7].

За В. Віленським, полімери – це високомолекулярні сполуки природного чи штучного походження, отримані в результаті хімічних технологій. Вони являють собою структури, сформовані з великої кількості (10^3 – 10^6) повторюваних ланок – мономерів, з'єднаних між собою хімічними зв'язками [3, с. 10].

Узагальнюючи наведені трактування, полімери можна визначити як природні або синтетичні високомолекулярні сполуки, макромолекули яких формуються шляхом багаторазового повторення структурних ланок (мономерів), з'єднаних між собою хімічними чи координаційними зв'язками. Такі сполуки вирізняються складною будовою, великою молекулярною масою та здатністю утворювати лінійні, розгалужені або інші форми

макромолекулярних ланцюгів, що зумовлює специфічні фізико-хімічні властивості та широке застосування полімерів у різних галузях науки й техніки.

Оскільки полімерні молекули вирізняються значними розмірами та великою молекулярною масою (як правило, $M > 5000-10000$), у науковій літературі їх прийнято називати макромолекулами, а самі полімери – високомолекулярними сполуками. Важливо підкреслити, що не кожна речовина з великою молекулярною масою може бути класифікована як полімер. До полімерів належать лише ті сполуки, структура яких сформована з повторюваних ланок, з'єднаних у ланцюгоподібну (макромолекулярну) архітектуру. Саме наявність лінійної, розгалуженої або просторової ланцюгової будови є визначальною ознакою, що відрізняє полімери від інших високомолекулярних речовин неорганічного або агрегованого походження [10, с. 7].

Багатогранність властивостей полімерів, різноманітність їх структур та функціональних характеристик зумовлюють той фактор, що на сьогодні єдиної загальноприйнятої точки зору на класифікацію полімерів не існує. У результаті класифікація полімерів залишається відносною і часто комбінує кілька ознак одночасно, що дозволяє точніше описати конкретну групу високомолекулярних сполук у контексті їхнього практичного застосування.

Здебільшого в науковій літературі полімери класифікують за кількома критеріями: за походженням, хімічною будовою ланцюга, способом утворення, просторовою структурою, характером термічної поведінки [10, с. 8 – 15].

За походженням полімери поділяють на *природні* (целюлоза, білки, нуклеїнові кислоти); *неорганічні* – такі речовини, як графіт та сірка; *синтетичні* – утворені синтезом з мономерів (поліетилен з етилену, поліпропілен з пропену, поліетилен, поліпропілен, епоксидні смоли) [3], [10].

Природні або натуральні полімери становлять велику й різноманітну групу високомолекулярних сполук, що формуються у біологічних або

геологічних процесах без прямого втручання людини. До них належать такі органічні полімери, як білки, крохмаль, целюлоза та натуральний каучук, що відіграють ключову роль у структурних та функціональних процесах живих організмів. Важливе місце серед природних полімерів займають також природні смоли та ненасичені рослинні масла – соєве, рапсове, конопляне, бавовняне тощо, які широко застосовуються як сировина для одержання біополімерів, лакофарбових матеріалів, композитів та інших екологічно орієнтованих продуктів. До природних полімерів відносять і низку неорганічних сполук, зокрема графіт та сірку, макроструктура яких формується за рахунок багаторазово повторюваних атомних фрагментів, що зумовлює їх специфічні фізичні властивості. У сукупності ця група полімерів демонструє значну різноманітність хімічних структур і функцій, що забезпечує їх широке використання в біотехнологіях, харчовій промисловості, фармації, текстильному виробництві, енергетиці та матеріалознавстві [3, с. 15].

Штучні полімери створюються з природних шляхом хімічних технологій. Так, полімери можуть бути отримані з природної сировини шляхом цілеспрямованих хімічних перетворень, які змінюють структуру вихідних макромолекул та надають матеріалам нових експлуатаційних властивостей. Класичним прикладом є вулканізація натуральної гуми: додавання сульфуру до сирого поліізопрену за підвищених температур спричиняє утворення міжланцюгових сірчаних містків, що перетворює м'який та липкий матеріал на еластичний і міцний поліізопреновий каучук, а також інші його модифікації з різними ступенями жорсткості та стійкості. Такий підхід демонструє, як природні полімери можуть набувати принципово нових характеристик унаслідок контрольованої хімічної обробки.

До напівсинтетичних полімерів належать матеріали, які отримують шляхом часткової модифікації природних полімерів без повного руйнування їх вихідної структурної основи. Серед найпоширеніших прикладів –

нітроцелюлоза та ацетилцелюлоза, що синтезуються шляхом нітрування або ацетилювання целюлози. Такі сполуки поєднують природну біорозкладаність і доступність сировини з покращеними властивостями, зокрема термопластичністю, розчинністю та механічною стабільністю, що робить їх затребуваними у виробництві плівок, лаків, покриттів, оптичних матеріалів та різноманітних технічних виробів.

Окремо виділяють класифікацію полімерів за хімічною структурою, сюди відносять *лінійні полімери, розгалужені полімери, лінійно змішані полімери, сітчасті полімери*.

Лінійні полімери – це полімери, у яких макромолекули представлені у вигляді довгих, нерозгалужених ланцюгів, що складаються з повторюваних мономерних одиниць однієї будови. Така структурна організація визначає їхні характерні фізико-хімічні властивості: лінійні полімери зазвичай мають меншу жорсткість порівняно з сітчастими або розгалуженими полімерними системами, але демонструють високу пластичність і здатність до деформацій. Молекулярна довжина та ступінь кристалічності ланцюгів впливають на механічну міцність, температуру склоподібного переходу та розчинність матеріалу, що робить лінійні полімери зручними для формування плівок, волокон, труб і інших виробів, де важливі гнучкість та технологічна оброблюваність. Крім того, лінійні макромолекули легко орієнтуються при витягуванні або екструзії, що дозволяє підвищувати міцнісні характеристики готових виробів.

Також виділяють такі підвиди: карболанцюгові, гетероланцюгові полімери. Карболанцюгові – коли мономерні є послідовністю карбонію ($-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$). Гетероланцюгові полімери – якщо в будові мономера присутні молекули іншої природи ($-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{COOH}$).

Розгалужені полімери – це ті, у яких від ланцюга головних валентностей відходять бічні ланцюги, при тому, що їх молекулярна маса і кількість не

обмежується. За В. Віленським, модель розгалуженого полімеру має такий вигляд (рис. 1.1):

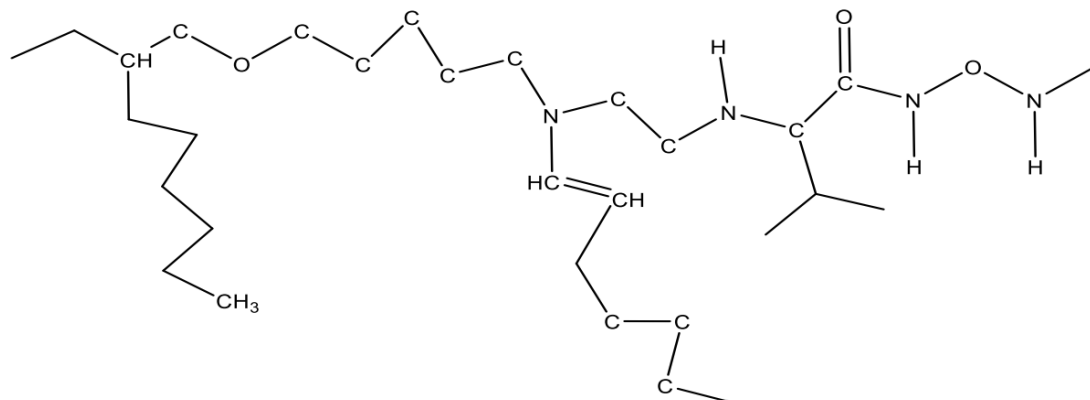


Рис. 1.1. Модель розгалуженого полімеру

Лінійно змішані полімери – це ті, у яких від ланцюга головних валентностей відходять бічні ланцюги. Якщо ж полімери, у яких від ланцюга головних валентностей відходять бічні ланцюги, і при цьому їх молекулярна маса і кількість не обмежується, то їх називають блоккополімери.

Сітчастими називаються полімери, макроланцюги яких утворюють просторову тривимірну структуру завдяки хімічним зв'язкам з оточуючими сусідніми ланцюгами. Така мережна організація забезпечує матеріалу підвищену механічну міцність, стійкість до деформацій та термостійкість порівняно з лінійними або розгалуженими полімерними системами. Крім того, сітчаста структура обумовлює низьку розчинність у звичайних розчинниках та визначає специфічні фізико-хімічні властивості, такі як пружність, еластичність і здатність до відновлення форми після зовнішнього впливу. Ці характеристики роблять сітчасті полімери незамінними в технологіях створення гуми, епоксидних смол, термореактивних композитів та інших високопродуктивних матеріалів для інженерних і промислових застосувань.

За способом утворення, розрізняють *полімери приєднання* (адитивні), що формуються без виділення побічних продуктів, та *полімери конденсації*, утворення яких супроводжується виділенням низькомолекулярних речовин

(вода, спирт тощо). Особливу увагу приділено радикальній полімеризації, зокрема стадії ініціювання, росту й обриву ланцюга. За характером термічної поведінки є термопластичні полімери при нагріванні розмякшуються і придатні до повторної переробки, тоді як термореактивні після затвердіння утворюють незворотну сітчасту структуру.

Сучасні науковці визначають властивості полімерів як за хімічною будовою, так і морфологією – співвідношенням кристалічних та аморфних ділянок [3], [18].

Виділяючи механічні властивості, дослідники підкреслюють, що полімери вирізняються особливим поєднанням відносної міцності та еластичності, що обумовлює їх здатність витримувати механічні навантаження при одночасному збереженні деформаційної гнучкості. Значною мірою ці властивості визначаються просторовою орієнтацією макроланцюгів: витягування полімерного матеріалу у певному напрямку сприяє впорядкуванню ланцюгів, що, зі свого боку, призводить до підвищення міцності на розтяг та жорсткості. Крім того, на механічні характеристики впливають такі фактори, як ступінь кристалічності, молекулярна маса та наявність домішок або пластифікаторів, що дозволяє керувати поведінкою полімерів під навантаженням.

Щодо теплових властивостей полімерів, ключовими параметрами є температура склоподібного переходу (T_g) та температура плавлення (T_m), які визначають характерні межі експлуатації матеріалу. Температура T_g відображає перехід аморфної частини полімеру зі склоподібного стану у більш рухливий, гумоподібний стан, тоді як T_m характеризує перехід кристалічних ділянок у рідкоподібний стан. Ці температурні межі визначають не лише умови експлуатації полімерних виробів, але й параметри їх термоформування, лиття, екструзії та інших технологічних процесів, що робить знання теплових властивостей критично важливим для проектування та застосування полімерних матеріалів у різних галузях промисловості.

Електричні властивості полімерів визначаються особливостями їхньої хімічної будови та просторової організації, і переважна більшість таких матеріалів характеризується діелектричною природою. Низька електропровідність полімерів зумовлює їх ефективність як електроізоляційних середовищ у кабельних системах, конденсаторах та інших конструктивних елементах електроніки. Водночас наявність у макромолекулах полярних функціональних груп сприяє зростанню діелектричної проникності та здатності матеріалу до поляризації під дією електричного поля. Це забезпечує можливість використання таких полімерів не лише як пасивних ізоляційних матеріалів, але й як функціональних компонентів у сенсорних системах, енергетичних накопичувачах та інших електротехнічних застосуваннях, де важливо контролювати реакцію матеріалу на електростатичну взаємодію.

Крім названих характеристик, варто зазначити, що значна кількість полімерів вирізняється оптичною прозорістю, що дозволяє їм ефективно взаємодіяти з електромагнітним випромінюванням у широкому спектральному діапазоні. Завдяки цьому такі матеріали можуть залучатися до фотополімеризаційних процесів, у яких світло виступає ініціатором або регулятором хімічних перетворень. Зазначена властивість зумовлює їхнє широке застосування у фотоніці, зокрема у створенні світловодів, оптичних елементів та сенсорних систем, а також в адитивних технологіях, де фотополімери використовуються як основа для високоточної 3D-друкованої продукції з контрольованими механічними та функціональними параметрами.

Таким чином, полімери утворюють універсальний клас матеріалів, що охоплює як традиційні конструкційні, так і високотехнологічні застосування. Саме завдяки цим властивостям вони стали базою для розвитку сучасних напрямів нанополімерів і полімерних нанокомпозитів, які будуть розглянуті у наступних підрозділах.

1.2. Фотополімеризація. Історичний експурс

Полімеризація є важливою реакцією формування високомолекулярних сполук, у процесі якої мономерні молекули поетапно приєднуються до активного центру, розташованого на кінці зростаючого полімерного ланцюга [10, с. 40]. Реакції полімеризації притаманні сполукам, що містять подвійні зв'язки, кількість і тип яких у структурі мономера можуть варіюватися. Цей процес не супроводжується утворенням побічних продуктів і, відповідно, відбувається без зміни елементарного складу вихідних речовин.

За дослідженням В. Віленського, витоки науки про полімери сягають XIX століття, та й сам термін «polymer» був упроваджений Дж.-Я. Берцеліусом у 1833 році [3, с. 10]. Так, у 30-х рр. XIX ст. Г. Браконнот, К. Шенбейн відкрили похідні натурального полімеру целюлози – целулоїд та ацетат целюлози, які і до сьогодні виробляються. У 40-х рр. Ф. Людерсдорф та Н. Хайворд незалежно відкрили, що додавання сірки до сирової натуральної гуми допомагає прибрати її липкість і надає твердість. Згодом Ч. Гудіір та Т. Хенкок у 1844 р. отримали патент США на вулканізацію натуральної гуми залученням сірки, чорного пігменту та тепла, внаслідок чого матеріал ставав твердим пружним і не плавким. У 1907 році Л. Бекеланд шляхом взаємодії термореактивного фенолу та формальдегіду отримав перший синтетичний пластик бакеліт [3, с. 10].

Як окрема галузь хімії полімерів фотополімеризація сформувалася у другій половині XX століття й отримала широке промислове впровадження в 1970–1980-х роках. Її поява була зумовлена потребою створювати матеріали, здатні швидко тверднути під дією світлового випромінювання без нагрівання або використання жорстких хімічних умов. У цей період було встановлено, що акрилатні олігомери й смоли здатні швидко тверднути під дією ультрафіолетового випромінювання, що відкрило можливості для створення нових технологічних процесів.

Такі науковці, як А. Коусааля, Б. Аялев, С. Пілла зазначають, що саме фотополімеризація мультифункціональних акрилатів стала основою низки високотехнологічних застосувань – зокрема, у покриттях, оптичних клеях, літографії та трафаретному друці, що було пов'язано з високою швидкістю затвердіння та низьким рівнем летких органічних сполук у процесі полімеризації [29].

У 1960–70-х роках з'явилися перші промислові фотополімеризаційні системи, які базувалися на використанні фотоініціаторів – сполук, що поглинають світло і запускають ланцюгову реакцію полімеризації. Як відзначають дослідники, саме розвиток класу бензоїнових ефірів і кетонів дав поштовх для широкого впровадження фотополімерів у поліграфії та оптичних технологіях [37].

Починаючи з кінця 1990-х років, у фотополімерній науці сформувався новий напрям – створення біоакрилатів на основі рослинних олій. Однією з таких сполук стала AESO, яка швидко привернула увагу через поєднання екологічності, низької токсичності та придатності до радикальної фотополімеризації. Як зазначено у дослідженні, ранні роботи з фотополімеризації рослинно-олійних акрилатів були поодинокими: лише кілька публікацій досліджували кінетику затвердіння таких матеріалів або пропонували методи контролю ступеня зшивання. AESO твердне швидше, ніж інші існуючі акрилати. Однак, водночас, зразок AESO не показав повного затвердіння за жодних умов.

Процес фотополімеризації представляє собою послідовність стадій ініціювання, радикального росту ланцюгів, гелеутворення, вітрифікації та завершення реакції. Для ініціювання використовувався фотоініціатор 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (DMPA), при поглинанні УФ-випромінювання (320–500 нм) розкладається з утворенням вільних радикалів, здатних атакувати подвійні зв'язки акрилатних фрагментів AESO.

Зокрема, зазначається, що DMPA характеризується надзвичайно швидким розпадом (100–200 пс), що зумовлює його високу реакційну здатність [33].

Після утворення радикалів відбувається автокаталітичне зростання полімерної сітки. Фотополімеризація AESO описується реакцією другого порядку з вираженою автокаталітичною поведінкою, що призводить до швидкого формування тривимірної полімерної структури вже на ранніх стадіях полімеризації. У міру збільшення частки релаксаційно здатних груп – конверсії, зростає в'язкість системи, зменшується рухливість вільних радикалів та функціональних груп, і процес переходить у дифузійно обмежений режим. Автори наголошують, що зниження рухливості фотонініціатора та фрагментів AESO призводить до різкого уповільнення реакції на пізніх стадіях, що є характерною ознакою систем із просторовою зшивкою.

Критично важливим етапом фотополімеризації AESO є вітрифікація – перехід реакційної суміші в склоподібний стан, у якому подальше збільшення ступеня конверсії стає неможливим. У склоподібному стані частина вільних радикалів «захоплюється» у щільній полімерній мережі та може залишатися реакційно здатною після вимкнення УФ-випромінювання. Це зумовлює явище темної полімеризації (dark cure), спричинене «cage effect», коли радикали, що не втратили активності, продовжують зшивання доступних акрилатних груп у локальному оточенні, але вже без зовнішнього опромінення.

Завершальна стадія фотополімеризації AESO включає комбінацію двох механізмів термінації – первинної втрати активності радикалів та термінації другого порядку внаслідок їх рекомбінації.

Усі кінетичні закономірності демонструють поступовий перехід від кінетично контрольованої до дифузійно обмеженої стадії. Зокрема, активаційна енергія зростає зі збільшенням ступеня конверсії, що є ознакою ускладнення молекулярної динаміки внаслідок ущільнення та зменшення сегментної рухливості полімерної матриці. Таким чином, фотополімеризація AESO є

складним багатоетапним процесом, у якому поєднуються швидка радикальна ініціація, автокаталітичне зшивання та суттєві дифузійні обмеження, що визначають кінцеву структуру матеріалу та неповну конверсію акрилатних груп.

Як вхідні матеріали для фотополімеризації науковці використовували вісім наборів в'язких розчинів, що містили акриловану епоксидовану соєву олію AESO та ванілін диметакрилат (VDM) у молярних співвідношеннях AESO:VDM 1:0, 1:0,25, 1:0,5 та 1:1. Кожен із розчинів готували у варіантах із додаванням та без додавання фотоініціатора 2,2-диметокси-2-фенілацетофенону DMPA [33].

Уведене VDM, що містить ароматичні кільця, спричиняє зменшенню локального вільного об'єму затверділої полімерної сітки (від 0,133 нм³ до 0,118 нм³), що мало наслідки для дифузійних властивостей полімеру. Іншим наслідком збільшення вмісту VDM стало зниження конверсії подвійних зв'язків у остаточно затверділих зразках, що характеризувалося за допомогою ближньої інфрачервоної спектроскопії.

Додавання фотоініціатора DMPA суттєво впливало на перебіг фотополімеризації та кінцеві властивості мережі AESO–VDM. Застосування DMPA забезпечувало значне прискорення процесу зшивання, що проявлялося у скороченні часу до досягнення максимального темпу полімеризації та загального часу формування полімерної сітки. У зразках із DMPA спостерігали вищу конверсію подвійних зв'язків, про що свідчили результати ближньої інфрачервоної спектроскопії; це вказувало на формування більш розвиненої зшитої структури. За даними позитронно-анігіляційної спектроскопії, присутність фотоініціатора приводила до зменшення локального вільного об'єму у затверділих полімерних зразках. Крім того, зразки, отримані з використанням DMPA, характеризувалися дещо вищою однорідністю зшивання та нижчими коефіцієнтами дифузії води, що пов'язано зі зменшенням розмірів локальних пор і компактнішим упакуванням полімерних ланцюгів. Таким

чином, застосування DMPA не лише прискорювало процес фотополімеризації, але й сприяло формуванню структурно більш щільних і менш дифузійно проникних полімерних мереж AESO:VDM [31].

Подальший прогрес був пов'язаний із появою двофотонної полімеризації та нових типів ініціаторів, здатних ефективно працювати у видимому та навіть інфрачервоному діапазоні. Це розширило сферу застосувань від виготовлення друкованих форм і покриттів – до медицини та 3D-друку.

На сучасному етапі фотополімеризація розглядається не лише як технологічний процес, а й як фундаментальний метод для створення наноструктурованих матеріалів. Зокрема, дослідження акрилатів рослинного походження, таких як акрилат епоксидованої соєвої олії, відкривають нові перспективи у створенні екологічно безпечних фотополімерних систем.

1.3. Нанополімери та наноструктури: етапи становлення та перші застосування

Ідея поєднання полімерних матеріалів із наноструктурними компонентами бере свій початок у 1980–1990-х роках, коли в межах розвитку нанотехнологій почали активно вивчати системи, здатні поєднувати у собі високу функціональність та оброблюваність полімерної матриці з унікальними властивостями наночастинок. Відмінність нанополімерів та нанокомпозитів від класичних полімерних матеріалів полягає у наявності нанооб'єктів (частинок, волокон чи шарів), розмір яких зазвичай не перевищує 100 нм, що забезпечує принципово нові фізико-хімічні характеристики.

Японські науковці провели фундаментальні дослідження на системах полімер–глинистих наночастинок, у результаті чого отримали гібридний полімер-глину – нанокомпозит на основі поліамідів та монтморилонітових

шарів [36]. Наноккомпозити продемонстрували суттєве підвищення механічної міцності та термостійкості порівняно з вихідними полімерними матрицями. Цей результат став відправною точкою для широкого вивчення впливу нанонаповнювачів на структуру і властивості полімерів. У подальшому аналогічні дослідження проводилися для епоксидних смол та поліетиленів, де додавання наночастинок кремнезему, оксидів металів та вуглецевих нанотрубок призвело до значного зростання модулів пружності, покращення бар'єрних властивостей та збільшення термостабільності.

Важливим аспектом цих перших робіт було усвідомлення ключової ролі інтерфазної області, тобто зони взаємодії між полімерною матрицею та нанонаповнювачем. Саме тут відбувалися структурні зміни, які зумовлювали незвичну комбінацію властивостей. На відміну від класичних мікрочастинкових композитів, у нанополімерних системах площа поверхні взаємодії суттєво збільшувалася, що давало змогу значно ефективніше передавати напруження та змінювати локальну структуру полімерних ланцюгів.

Паралельно з лабораторними дослідженнями почали з'являтися і перші практичні застосування. Одним із найбільш відомих прикладів стали поліамідні наноккомпозити, впроваджені у виробництво автомобільною компанією Toyota у 1990-х роках: вони використовувалися для виготовлення деталей підкапотного простору, оскільки поєднували легкість, термостійкість та підвищену міцність.

Іншим напрямом стало використання нанополімерних покриттів у пакувальній промисловості: введення глинистих наночастинок у поліетиленові плівки значно зменшувало проникність для газів, що підвищувало термін зберігання продуктів.

У галузі електроніки й оптики були створені прозорі нанополімери з поліпшеними механічними та бар'єрними характеристиками, які знайшли застосування як захисні покриття для дисплеїв та оптичних елементів. Особливе місце займають нанополімери у біомедицині: полімерні

нанокомпозити почали використовуватися як носії для контрольованого вивільнення лікарських речовин, матеріали для імплантів та систем тканинної інженерії.

Узагальнюючи, можна зазначити, що перші два десятиліття досліджень нанополімерів продемонстрували їхній значний потенціал як перехідної ланки від традиційних полімерних матеріалів до функціональних нанокомпозитів. Саме історичний розвиток цього напрямку заклав основу для сучасних досліджень, у яких акцент робиться не лише на підборі хімічного складу, а й на цілеспрямованому формуванні наноструктури та інтерфазних ефектів. Це дозволяє створювати матеріали з керованими властивостями, серед яких механічні, діелектричні та оптичні параметри, що мають ключове значення для застосувань у фотополімерах і нанополімерних системах нового покоління.

Висновки до розділу 1

У першому розділі було узагальнено фундаментальні теоретичні положення, що лежать в основі фотоструктурних перетворень у полімерних та нанополімерних системах. Показано, що полімери як високомолекулярні сполуки характеризуються складною макромолекулярною архітектурою, різноманітністю хімічної будови та значною варіативністю фізико-хімічних властивостей, що визначають їхню поведінку під дією зовнішніх чинників. Узагальнено сучасні підходи до класифікації полімерів, що дозволяє коректно виділяти групи матеріалів, релевантні для фотоструктурних процесів, зокрема акрилатні системи.

1. Розгляд історичного розвитку фотополімеризації засвідчив, що перехід до опромінюваних систем у другій половині XX століття став ключовою технологічною віхою, яка відкрила шлях до високошвидкісних, низькотемпературних та екологічно безпечних процесів затвердіння. Саме

фотополімеризація акрилатів та багатофункціональних смол забезпечила формування широкого спектра застосувань – від оптичних покриттів до 3D-друку, – що робить такі системи актуальним об'єктом як експериментальних, так і комп'ютерних досліджень.

2. Додавання домішків у полімерну матрицю суттєво змінює кінетику та механізми фотоструктурних перетворень. Нанорозмірні домішки та внутрішні наноструктури впливають на релаксаційні властивості, локальну рухливість ланцюгів та формування орієнтаційних дефектів.

3. Проведений теоретичний огляд показав, що фотоструктурні перетворення в полімерних матеріалах належать до класу складних ієрархічних процесів, для яких характерні нелінійність, самоорганізація та наявність дефектної динаміки. Ці особливості вимагають застосування сучасних методів дослідження – від спектроскопії до комп'ютерного моделювання.

РОЗДІЛ 2

СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО МОДЕЛЮВАННЯ ФОТОСТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У НАНОПОЛІМЕРАХ

2.1. Орієнтаційні дефекти в полімерній системі акрилато- епоксидованої соєвої олії

На сьогодні існують чотири основні методи синтезу полімерів: полімеризація, поліконденсація, ступенева полімеризація та реакції перетворення [10, с. 40]. Найбільш поширеними серед них є полімеризація та поліконденсація.

Полімеризація є процесом, у якому молекули мономерів поступово приєднуються до активного центру, розташованого на кінці зростаючого ланцюга. Цей метод є типовим для мономерів з подвійними зв'язками. Полімеризація проходить без утворення побічних продуктів, тому хімічний склад полімеру залишається таким же, як і у вихідних мономерів. Залежно від природи активного центру полімеризація поділяється на радикальну або іонну.

Поліконденсація ж являє собою реакцією, де високомолекулярні сполуки утворюються з кількох молекул мономерів різної чи однакової структури. Процес фотополімеризації є складним динамічним синергетичним процесом, дослідження якого потребує відповідного універсального інструментарію, яким є теорія складних систем. Вона включає, зокрема, ентропійні та кореляційні індикатори складності системи. Ідея використання таких індикаторів зводиться до динамічної оцінки їх значень для фрагмента послідовності (часового ряду), зміщуючи цей фрагмент із кроком і аналізуючи поведінку відповідних значень. Характерні зміни обраних індикаторів, враховуючи їх природу, слугують

ефективними показниками структурних і динамічних трансформацій у складних системах [28].

Показовим прикладом є фотополімеризація рідин AESO під дією ультрафіолетового випромінювання УФ в присутності відповідних фотоініціаторів. Для епоксидної смоли застосовували іонні катіонні ініціатори, тоді як для акрилатної радикальні. У результаті відбувалося швидке утворення полімерних мереж. Під час затвердіння фотоініціатор (діариліодонієва сіль) під дією УФ-випромінювання розкладався з утворенням довгоживучого суперкислотного агента, що каталізує ступінчасту полімеризацію епоксидів з формуванням поліетерних зв'язків. Важливо, що процес продовжувався навіть після припинення УФ-опромінення завдяки наявності суперкислотного агента.

У ході фотополімеризації поряд із ростом полімерної мережі спостерігаються релаксаційні процеси, що відображають поступове повернення системи до рівноважного стану після зовнішнього збурення. У полімерних матеріалах виділяють такі ключові типи релаксацій:

1. α -релаксація (первинна, склоподібна) пов'язана з колективними рухами сегментів головного ланцюга, що зумовлюють перехід полімеру у склоподібний стан при температурі T_g , де T_g – це температура склоподібного переходу. α -релаксація відображає кооперативні процеси, які визначають макроскопічні властивості, такі як еластичність, в'язкість і діелектрична проникність.

2. β -релаксація (вторинна, субсклоподібна) відповідає за локальні рухи бічних груп чи окремих ділянок ланцюга. На відміну від α -процесу, вона не потребує кооперативної участі всієї матриці, має арреніусівську температурну залежність та відбувається нижче T_g .

3. α/β -релаксація характеризує перехідний тип молекулярної рухливості, який поєднує риси як α -, так і β -процесів.

4. γ -релаксація відображає локалізовані рухи, такі як коливання та внутрішньомолекулярні обертання малих фрагментів – кінцевих груп, окремих диполів або частини функціональних груп.

5. δ -релаксація є найнижчоенергетичним типом релаксації та відповідає за надзвичайно локальні рухи, які ще більш обмежені, ніж у γ -процесі. Вона асоціюється з малими амплітудними коливаннями найдрібніших структурних елементів, наприклад легкими поворотами метильних ($-\text{CH}_3$)

Поданий нижче рис. 2.1 (а) демонструє релаксації на фрагменті AESO. Де VDM – це зшиваючий агент, тобто мономер з двома метакрилатними групами. Він вводиться до AESO для збільшення жорсткості, ступеня сшивки та в'язкості суміші. DMPA – це радикальний фотоініціатор, який під дією УФ випромінювання розпадається на вільні радикали.

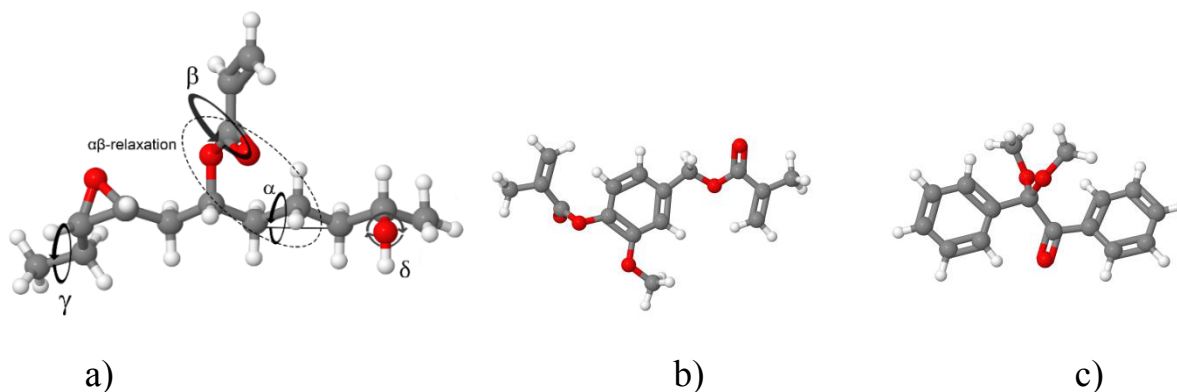


Рис. 2.1. а) Фрагмент акрилованої епоксидної соєвої олії, включаючи основні ланцюги та бічні ланцюги акрилату, гідроксильних та епоксидних груп (а), VDM (b) та DMPA (c)

Взаємозв'язок між α - і β -релаксаціями є визначальним для розуміння фотоструктурних перетворень: локальні β -процеси створюють умови для наступних колективних α -релаксацій, а разом вони визначають стабільність і функціональні властивості утворених полімерних мереж.

Орієнтаційні дефекти відіграють ключову роль у діелектричній релаксації полімерів типу AESO. Їхня поява пов'язана з локальним порушенням упорядкування молекулярних сегментів під дією фотозбудження [28]. Орієнтаційні дефекти – це локальні структурні порушення, які пов'язані не з розривами чи переміщенням атомів, а з їх обертанням, тобто зміною орієнтації певних груп, зв'язків або фрагментів молекули в межах локального середовища. Такі дефекти є мікроскопічними центрами, що спричиняють зміну локальної поляризації, енергії зв'язків та діелектричної сталої матеріалу. Їхня еволюція відображає перехід системи від хаотичного стану до впорядкованого, що може бути описано методами ентропійного та рекурентного аналізу.

Оскільки релаксація орієнтаційних дефектів безпосередньо впливає на спектр діелектричної відповіді матеріалу, для їх вивчення необхідні чутливі експериментальні методи, здатні реєструвати зміни поляризаційних процесів у широкому частотному діапазоні. Одним із найбільш інформативних і поширених підходів є діелектрична релаксаційна спектроскопія (DRS), яка дозволяє розділити внески локальних та колективних молекулярних рухів, а також простежити їхню еволюцію в процесі фотополімеризації. Взаємодоповнюючи моделювання та аналіз складних систем, DRS забезпечує експериментальне підтвердження динаміки орієнтаційних дефектів і дозволяє встановити їхній внесок у формування макроскопічних властивостей полімеру.

DRS є одним із найпотужніших та найбільш інформативних методів для аналізу мікроскопічної поведінки полімерних систем. Принцип методу ґрунтується на вимірюванні комплексної діелектричної проникності $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ у широкому діапазоні частот змінного електричного поля. Реальна частина $\epsilon'(\omega)$ характеризує здатність матеріалу накопичувати електричну енергію, а уявна $\epsilon''(\omega)$ відображає втрати енергії через релаксаційні процеси.

DRS дозволяє відстежувати різні типи молекулярних рухів у полімерах: від колективних сегментальних переміщень (α -релаксація, пов'язана зі склоподібним переходом) до локальних коливань бічних груп і коротких ланцюгових відрізків (β -релаксація). Саме завдяки чутливості до таких процесів метод є унікальним інструментом для вивчення динаміки склоподібного переходу, гетерогенності релаксацій та впливу факторів зовнішнього середовища.

Перевагою DRS є широкий діапазон частот (від мілігерц до гігагерц), що дозволяє охопити часові масштаби від наносекунд до сотень секунд. Це дає змогу відокремити α - і β -процеси та простежити їхню температурну залежність. Наприклад, у тонких плівках полі-метилметакрилаті та полівініловий ацетаті α -релаксація проявляється як піковий максимум у діелектричних втратах при температурах поблизу T_g , тоді як β -релаксація виявляється при нижчих температурах і пов'язана з обертанням бічних груп полі-метилметакрилатах.

Завдяки своїй високій чутливості, DRS активно застосовується не лише для фундаментальних досліджень склоподібних переходів та молекулярної динаміки, а й для прикладних задач – оптимізації складу фотополімерних композицій, оцінки стабільності матеріалів у процесах фотополімеризації, а також перевірки впливу наноструктурування на динамічні властивості полімерів.

Комплексна інтерпретація спектрів DRS часто потребує відтворення прихованої динаміки процесів, що не завжди проявляються у звичайних частотних залежностях. Для цього застосовують методи нелінійної динаміки, зокрема рекурентний аналіз, який дозволяє реконструювати фазовий простір системи та виявити її атракторну структуру.

Для моделювання конфігурації молекули AESO (рис. 2.1.) використовувався Jmol. Програма дозволяє редагувати розміщення орієнтаційних дифектів, змінювати кут повороту бічних відгалуджень, а також

оптимізувати розташування атомів у молекулі. Інтерфейс Jmol дозволяє інтерактивно аналізувати міжатомні відстані, кути і симетрію. Даний інтерфейс виконує роль початкового лише початкового етапу побудови моделей, забезпечуючи візуальну перевірку симетрії, координат атомів та топології дефектів.

2.2. Методи аналізу складних динамічних систем

Динаміка фотоструктурних перетворень у полімерних системах має нелінійний та багатокомпонентний характер, оскільки в процесі опромінення активуються різні типи молекулярних рухів. Зокрема, β -релаксація відповідає локальним коливанням бічних груп і коротких фрагментів ланцюгів, тоді як α -релаксація відображає колективні сегментальні переміщення, пов'язані зі склоподібним переходом та формуванням зшитої полімерної мережі. Перехід від локальної до колективної динаміки є ключовим етапом формування структури фотополімеру.

Для кількісного опису змін, що відбуваються під час фотополімеризації, доцільно застосовувати інструментарій аналізу складних систем. Зокрема, одним із інформативних показників є детермінованість, яка відображає ступінь впорядкованості часової поведінки системи. Зростання або зниження детермінованості може свідчити про появу нових релаксаційних режимів, зміни у взаємодії сегментів полімерного ланцюга та перебудову динамічних механізмів під дією ультрафіолетового випромінювання.

Активаційним релаксаційним процесам в полімерах властива яскраво виражена рекурентна поведінка, така, як періодичність або іррегулярна циклічність. Навіть саме мале збурення в складній динамічній системі може привести систему до експоненціального відхилення від її стану, через деякий

час система прагне повернутися до стану, деяким чином близького до попереднього.

У теорії складних систем динамічний стан об'єкта описується набором змінних $x_1(t), x_2(t), x_3(t) \dots x_d(t)$. Множина станів, до якої система з часом прямує і в межах якої надалі перебуває, описуючи свою стійку динаміку – називають атрактором. «Набір із d змінних стану у момент часу t складає вектор стану $x(t)$ в d -вимірному фазовому просторі. Даний вектор переміщається в часі в напрямі, визначеному його вектором швидкості $\delta \bar{x}(t) = \bar{F}(x)$. Послідовність векторів $x(t)$ утворює траєкторію у фазовому просторі, причому поле швидкості F дотичне до цієї траєкторії. Еволюція траєкторії описує динаміку системи і її атрактор. Знаючи F , можна одержати інформацію про стан системи в момент t . Форма траєкторії дозволяє судити про характер процесу (періодичні або хаотичні процеси мають характерні фазові портрети)» [15].

На практиці, однак, повна інформація про всі змінні стану зазвичай відсутня. У більшості експериментів спостерігають лише одновимірний часовий ряд $u(t_i)$, де $t_i = i \cdot \Delta t$. Інтервал спостереження Δt може бути як сталим, так і змінним.

Через велику кількість взаємодій у складних системах навіть спостереження за однією змінною стану може містити інформацію про динаміку всієї системи. Цей факт був експериментально підтверджений під час дослідження турбулентних процесів групою американських учених, що заклали підґрунтя для подальшого розвитку методів реконструкції фазового простору. Згідно з теоремою Такенса, фазову траєкторію, еквівалентну оригінальній багатовимірній системі, можна відновити навіть з одного спостереження – тобто з одного часового ряду. Для цього застосовують метод часових затримок, у якому будується вектор:

$$\widehat{X}(t) = (u_i, u_{i+\tau}, u_{i+2\tau}, \dots, u_{i+(m-1)\tau}),$$

де m – розмірність вкладення або іншими словами кількість координат, які використовуються для відновлення фазового простору системи з одного часового ряду, τ – це затримка у кількості відліків, тобто на скільки точок (елементів ряду) ми просуваємося вперед, вимірюється в одиницях індексу $i = 1, 2, 3 \dots$. Якщо дані вимірюються через певний часовий інтервал Δt у секундах, затримка визначатиметься як $T = \tau \cdot \Delta t$. Теорема Такенса показує, що для коректної реконструкції $m \geq 2d + 1$, де d – кількість незалежних змінних (розмірність атрактора). На практиці більшості випадків атрактор може бути відтворений і при $m \leq 2d$. Затримка, як правило, вибирається апіорно. Найчастіше значення m підбирають методом фальшивих найближчих сусідів (False Nearest Neighbours, FNN): розмірність збільшують доти, доки кількість точок, які помилково вважаються сусідніми, не перестає змінюватися. Це гарантує, що простір вкладення достатньо великий, щоб точно відобразити структуру атрактора без надлишкових вимірів.

У 1987 р. Екман і співавтори запропонували спосіб відображення m – вимірної фазової траєкторії станів системи $x(t)$ завдовжки N на двовимірну квадратну двійкову матрицю розміром $N \times N$, в якій 1 чорна точка відповідає повторенню стану при деякому часі i в деякий інший час j , а обидві координатні осі є осями часу. Таке представлення було назване рекурентною діаграмою. Математичний запис:

$$R_{i,j}^{m,\varepsilon} = \Theta(\varepsilon_i - \|\bar{x}_i - \bar{x}_j\|); \bar{x} \in R^m; i, j = 1, \dots, N,$$

де N – кількість даних станів, x_i , ε_i – розміри околиці точки $\bar{x}$, у момент i ,

$\|\bar{x}_i - \bar{x}_j\|$ – міра відстані між двома точками у фазовому просторі, Θ – функція

Хевісайда, якщо її аргумент ≥ 0 , то $\Theta = 1$, у при інших значень аргументу $\Theta = 0$.

Іншими словами, рекурентними є стани $\bar{x}_j$, які потрапляють в m -вимірну околицю з радіусом ϵ і центром в $\bar{x}_i$. Ці точки $\bar{x}_j$ називаються рекурентними точками.

Одним із ключових показників є DET (Determinism) – частка точок рекурентної діаграми, що утворюють діагональні структури.

$$DET = \frac{\sum_{ij} D_{ij}}{\sum_{ij} R_{ij}},$$

Де елементи R_{ij} рекурентної матриці дорівнює 1 лише тоді, коли два фрагменти траєкторії виявляються близькими в деякому просторі станів, у всіх інших випадках він дорівнює нулю. Елементи D_{ij} утворюють підмножину R_{ij} і позначають ті точки рекурентності, що лежать на діагональних лініях, які відображають повторювані та подібні еволюційні сегменти системи.

Високі значення DET вказують на наявність впорядкованих, повторюваних динамічних режимів, тоді як низькі – на хаотичність або шумові процеси.

Ентропія Шеннона діагональних ліній (DLEn) є одним із ключових показників рекурентного аналізу, що характеризує ступінь складності динаміки системи через статистику довжин діагональних структур у рекурентних діаграмах. DLEn обчислюється як ентропія Шеннона від нормованого розподілу довжин діагональних ліній $p(\ell)$, який відображає ймовірність того, що траєкторія системи залишатиметься в околі попереднього стану протягом ℓ часових кроків.

$$p(\ell) = \frac{P(\ell)}{\sum_{l=l_{min}}^N P(\ell)},$$

де $P(\ell)$ – це кількість діагональних ліній довжини ℓ у рекурентній діаграмі.

Високе значення ентропії вказує на широкий спектр довжин діагональних ліній, тобто на зростання структурної складності часових рекурентностей. Натомість низька ентропія свідчить про те, що більшість діагональних ліній мають подібну довжину або що в системі переважають дуже короткі сегменти, характерні для слабо детермінованої динаміки. Таким чином, показник $DLEn$ відображає ступінь різноманітності детермінованих структур у часовому перебігу системи. Чисто періодичні процеси зазвичай формують низьку ентропію, оскільки рекурентності повторюються з фіксованим періодом і породжують майже однакові діагоналі. Натомість хаотичні або багатомасштабні системи характеризуються підвищеною ентропією, що відображає широкий набір тривалостей, протягом яких траєкторія зберігає схожість із попередніми станами.

Хоча рекурентний аналіз дозволяє відтворити нелінійну динаміку системи на рівні вимірюваних макроскопічних характеристик, він не дає прямої інформації про мікроскопічні механізми, що лежать в основі цих змін. Повне розуміння перебудови полімерної сітки, енергетичних бар'єрів та природи міжмолекулярних взаємодій потребує квантово-механічного опису. Саме тому для інтерпретації фотоструктурних процесів доцільно доповнювати методи нелінійної динаміки підходами атомістичного моделювання, зокрема теорією функціоналу густини. Цей метод дозволяє розраховувати електронну структуру, енергетичні стани та конфігураційні зміни атомів, що робить його ефективним інструментом для аналізу фундаментальних процесів, які формують поведінку полімерної системи на молекулярному рівні.

2.3. Розрахунок потенціальних рельєфів для орієнтаційних дифектів методами функціонала електронної густини та машинних потенціалів.

У сучасному матеріалознавстві дедалі більшого значення набувають методи машинного навчання (ML) – напряму штучного інтелекту, що розробляє алгоритми, здатні самостійно виявляти закономірності в даних та будувати моделі для прогнозування властивостей систем без явного програмування фізичних рівнянь. Це важливо, оскільки класичні підходи молекулярної динаміка (MD) та теорії функціоналу густини (DFT) мають суттєві обмеження.

MD забезпечує моделювання великих часових і просторових масштабів, проте точність її результатів залежить від заздалегідь відібраних міжатомних потенціалів, що обмежує передбачуваність для нових систем.

Натомість DFT надає високу точність опису енергетики та електронної структури, але її обчислювальна складність масштабно зростає зі збільшенням кількості атомів, що робить практично неможливим моделювання великих полімерних систем.

DFT-аналіз виник у наслідок спроб уникнути розв'язати рівняння Шредінгера. Знаючи енергію основного стану, ми отримуємо доступ до стабільності, структури, сил, реакційних бар'єрів і електронних властивостей системи.

Основна задача – обчислення енергії основного стану системи атомів.

У наближенні Борно–Оппенгеймера, для нерелятивістського випадку, рівняння Шредінгера має вигляд:

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_i^N \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|},$$

де Гамільтоніан $\hat{H}$ складається з трьох доданків:

1. Кінетична енергія електронів $\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2$,
2. Взаємодії з зовнішнім потенціалом – взаємодія електронів з атомними ядрами. $\hat{V}_{ext}$,
3. та взаємодія електрон-електрон $\sum_{i<j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}$.

Гамільтоніан описує повну енергію електронної системи через оператори, що відповідають кінетичній енергії, взаємодії з ядрами та взаємодії між електронами. Проте розв'язати рівняння Шредінгера з таким багаточастинковим оператором аналітично неможливо, оскільки хвильова функція Ψ залежить від координат усіх електронів одночасно.

Щоб уникнути цього, у теорії функціоналу густини застосовують наближення Кона–Шема, у якому багаточастинкову задачу замінюють на еквівалентну задачу для системи невзаємодіючих електронів, що мають таку саму густину. У цьому наближенні повна енергія системи виражається як функціонал від електронної густини:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + V_{ext}(\rho) + V_H(\rho) + E_{xc}(\rho),$$

де $T_s(\rho)$ – кінетична енергія не взаємодіючих електронів, $V_{ext}(\rho)$ – взаємодія електронів із зовнішнім потенціалом, $V_H(\rho)$ – класична кулонівська взаємодія, $E_{xc}(\rho)$ – обмінно-кореляційна енергія, яка враховує квантові ефекти обміну та кореляції.

Функція хвиль Ψ має бути антисиметричною відносно перестановки двох електронів. Найнижче власне значення енергії E_0 відповідає основному стану системи.

Очікуване значення енергії для довільної пробної функції Ψ :

$E|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$ з теореми варіацій випливає: $E|\psi\rangle \geq E_0$, тобто лише істинна хвильова функція мінімізує енергію

Істинна хвильова функція – це та, яка точно задовольняє рівняння Шредінгера для конкретної системи. Вона відповідає найнижчій енергії основного стану.

Пробна хвильова функція – це будь-яка інша наближена форма (наприклад, у методі Гартрі–Фока або DFT ми підбираємо апроксимацію). Хвильова функція апроксимується як антисиметричний детермінант одноелектронних орбіталей (детермінант Слейтера). Це виводить до рівнянь Гартрі–Фока (SCF-рівнянь), у яких враховується кулонівська взаємодія і обмінна енергія, але не кореляція. Проте такі методи дуже дорогі обчислювально. Оскільки оператор Гамільтоніана складається з одноелектронних та двоелектронних взаємодій, тобто операторів, що залежать лише від координат одного чи двох електронів, то для обчислення повної енергії нам не обов'язково знати всю $3N$ -вимірну хвильову функцію Ψ . Достатньо мати інформацію про двоелектронну густину, яка визначає ймовірність знайти електрон у точці r_1 та інший електрон у точці r_2 .

Фундаментальна ідея, яка лежить в основі DFT полягає у визначенні енергії основного стану навіть без знання двоелектронної густини. Достатньо знати тільки електронну густину $\rho(r)$, яка є діагональними елементами першої щільнісної матриці та визначає ймовірність знайти електрон у точці простору r , описуючи розподіл електронної хмари. Це обґрунтовується теоремами Гоенберга–Кона:

1. Перша теорема: Електронна густина визначає зовнішній потенціал з точністю до адитивної сталої.

Таким чином, маючи густину, можна в принципі відтворити гамільтоніан, хвильову функцію Ψ (усіх станів) та всі властивості системи.

Густина електронів має особливу поведінку в точках, де розташовані ядра. Це означає, що достатньо уважно дослідити густину, щоб однозначно визначити положення та заряди ядер. А отже, гамільтоніан визначається тривіально [25].

У підсумку повна енергія є функціоналом густини $E[\rho]$. У подальших спрощеннях цей зв'язок узагальнюється у вигляді міжатомного потенціалу – ефективної функції від координат атомів, що дозволяє відтворювати сили та енергії без необхідності прямого розв'язання рівняння Шредінгера.

Друга теорема Гоенберга–Кона: принцип варіації для густини. Теорема стверджує, що правильна густина мінімізує енергію функціонала і при цьому значення цього функціонала відповідає енергії основного стану системи.

З двох теорем випливає підсумкове формулювання DFT, який формулюється як умова мінімуму енергійного функціонала:

$$\delta(E[\rho] - \mu(\int \rho(r)dr - N)) = 0,$$

де μ – хімічний потенціал (множник Лагранжа для збереження числа електронів).

Інакше кажучи: існує універсальний функціонал $E[\rho]$, який при мінімізації дає точну густину та енергію основного стану. На основі результатів розрахунків у рамках DFT можна визначити широкий спектр параметрів, зокрема: електронну густину, власні енергії орбіталей Кона–Шема, сили на атомах, частотні та спектральні характеристики, діелектричну проникність, поляризованість, магнітні моменти, енергетичні бар'єри реакцій та коефіцієнти дифузії.

Причина успіху DFT полягає у поєднанні високої точності з відносною обчислювальною ефективністю. Цей підхід забезпечує достовірне відтворення широкого спектра властивостей матеріалів – атомної та електронної структури, енергій зв'язку, модулів пружності, фононних спектрів, магнітних і оптичних характеристик – із точністю, прийнятною для практичних досліджень.

Обчислювальні витрати при цьому зростають значно повільніше, ніж у методах, що базуються на повній багаточастинковій хвильовій функції (таких як Гартрі–Фок, MP2 чи CCSD), що робить DFT придатною для аналізу систем, які містять сотні або навіть тисячі атомів.

Разом із тим, DFT не є завершеною теорією. Її обмеження зумовлені тим, що точна форма обмінно-кореляційного функціонала $E_{xc}(\rho)$, що є частиною енергійного функціонала $E[\rho]$, залишається невідомою. Тому прогрес у застосуваннях DFT значною мірою залежить від розвитку нових наближень для цього функціонала.

Застосування DFT передбачає низку послідовних етапів. На першому етапі задається геометрична конфігурація досліджуваної системи – окремої молекули, полімерного фрагмента або елементарної кристалічної комірки. Далі здійснюється вибір функціонала обмінно-кореляційної енергії, що визначає рівень наближення до реальної електронної взаємодії. У практиці розрахунків застосовуються локальні, узагальнені градієнтні та гібридні функціонали.

Наступним етапом є вибір базисного набору, який використовується для представлення хвильових функцій електронів. У залежності від постановки задачі можуть застосовуватись базиси плоских хвиль, гаусових орбіталей або інші типи базисних функцій. Після задання базису розв'язуються рівняння Кона–Шема, що забезпечує знаходження власних значень енергій і просторового розподілу електронної густини системи. На основі отриманих результатів виконуються подальші обчислення – визначаються енергія основного стану, градієнти сил для оптимізації структури, а також бар'єри активації та спектральні характеристики (інфрачервоні, ультрафіолетові спектри, діелектрична функція тощо).

Інакше кажучи, існує універсальний функціонал $E[\rho]$, який при мінімізації дає точну електронну густину та енергію основного стану системи. На основі

результатів розрахунків у рамках DFT можна визначити широкий спектр параметрів [25].

На основі отриманих енергетичних залежностей можна побудувати міжатомний потенціал – функцію, що описує потенціальну енергію системи від просторових координат атомів.

$$F_i = - \frac{\delta U}{\delta R_i}$$

Міжатомний потенціал відповідає поверхні потенціальної енергії, що відображає зміну повної енергії системи при різних конфігураціях атомів. Такі дані часто використовуються як еталонні для навчання міжатомних потенціалів машинного навчання.

У полімерній науці теорія функціонала густини дозволяє визначати енергетичні бар'єри α - та β -релаксаційних процесів, пов'язаних з обертанням дієдральних кутів у полімерних ланцюгах, а також досліджувати механізми структурних релаксацій і локальні зміни зв'язків. DFT також дає змогу аналізувати фотоструктурні перетворення (зокрема у системах AESO : VDM : DMPA), під дією опромінення, а отримані результати можуть бути використані як еталон для моделей машинного навчання.

Наприклад, для фотополімерів AESO:VDM:DMPA моделі на основі глибинних нейронних мереж дозволяють досліджувати енергетичні бар'єри обертання бічних груп та формування орієнтаційних дефектів. Такі дефекти істотно впливають на діелектричні та механічні властивості матеріалу, проте їхнє моделювання за допомогою стандартного DFT є надзвичайно ресурсомістким. MLIP надають змогу описати ці процеси з адекватною точністю, зменшуючи витрати часу та обчислювальних ресурсів на кілька порядків.

Згідно з підходами DFT, повний опис багаточастинкової системи вимагає знання хвильової функції Ψ у просторі $3N$ координат, що є обчислювально

надзвичайно дорогим завданням. Використання наближень на основі електронної густини $\rho(r)$ значно спрощує задачу, але точність результатів обмежується вибором обмінно-кореляційного функціонала. Це створює потребу у нових методах, здатних відтворювати точність DFT за значно менших ресурсних витрат.

Саме таку нішу займають машинно-навчені міжатомні потенціали (MLIP) – інтелектуальні моделі, створені за допомогою методів машинного навчання, які відтворюють енергію та сили у системах із великою кількістю атомів. Вони застосовуються для швидкого й точного моделювання поведінки речовин, зокрема для розрахунку потенційних енергій, сил, релаксаційних процесів у полімерних матеріалах та прогнозування їхніх властивостей.

У випадку фотополімерів (наприклад, системи AESO:VDM) особливу роль відіграють орієнтаційні дефекти, що визначають діелектричні та механічні характеристики матеріалу. Їх квантово-механічне моделювання методами стандартного DFT потребує значних обчислювальних ресурсів, тоді як MLIP дозволяють отримати ті самі параметри (енергії, сили, бар'єри активації) у багато разів швидше. Для роботи MLIP навколишнє середовище кожного атома подається у вигляді набору чисел – дескрипторів (ознаки атомного оточення, AEF – atomic environment featurization), які описують геометрію та хімічне оточення атома. Такі дескриптори слугують вхідними даними для моделей машинного навчання, що навчаються узагальнювати закономірності в даних і швидко передбачати енергії та сили в нових конфігураціях. Дескриптори повинні задовольняти певні симетрії: бути інваріантними до переносу, обертання та перестановки атомів одного типу. Серед найпоширеніших підходів до побудови дескрипторів можна виділити симетричні функції Бехлера–Парринелло, розклади атомних кластерів (Atomic Cluster Expansion, ACE), а також графові представлення, які лягли в основу моделей на базі нейронних мереж графового типу.

Для побудови та обчислення дескрипторів у роботі використано середовище Atomic Simulation Environment (ASE) – універсальну бібліотеку Python, яка забезпечує інтерфейс між квантово-механічними обчисленнями та методами машинного навчання. ASE дозволяє генерувати атомні конфігурації, проводити оптимізацію геометрії, обчислювати енергії, сили й напруження методами *ab initio* (зокрема DFT), а також зберігати ці результати у форматах, придатних для подальшої побудови дескрипторів. У випадку полімерів AESO молекулярна структура розміщується в періодичній комірці моделювання, що дозволяє точно моделювати об’ємні властивості та усунути поверхневі ефекти. ASE полегшує побудову комірки моделювання, забезпечуючи належну обробку періодичних зображень та застосування періодичних граничних умов під час моделювання.

У цій роботі застосовувалося обмеження FixAtoms, яке дозволяє фіксувати певні атоми в структурі AESO, зберігаючи загальну геометрію полімерної матриці та водночас забезпечуючи обертання підструктур, що моделюють орієнтаційні дефекти. Це дає змогу досліджувати енергетичні ландшафти локальних перебудов без небажаних деформацій решти структури.

Для оптимізації геометрії та мінімізації потенційної енергії використовувався алгоритм FIRE – Fast Inertial Relaxation Engine, який поєднує переваги інерційних та градієнтних методів, забезпечуючи швидке та стабільне збіження до локальних мінімумів енергії. У контексті MLIP-підходів ASE виступає ключовою ланкою між обчисленнями на рівні електронної структури та процедурою тренування моделі, забезпечуючи єдиний стандарт даних і відтворюваність моделювання. Після обчислення дескрипторів вони подаються на вхід моделі машинного навчання. Залежно від обраної архітектури, це можуть бути нейронні мережі (як у DeepMD або SchNet), гаусові процеси (як у GAP), регресійні моделі з базисними функціями ACE чи графові нейронні мережі (CHGNet, M3GNet, MACE). На виході модель відтворює енергію

системи, а сили атомів визначаються як градієнти цієї енергії за координатами. Таким чином забезпечується консистентність між енергетичним описом і динамікою частинок.

Перевага такого підходу полягає в тому, що він дозволяє досягати точності, близької до DFT, але з обчислювальними витратами, порівнянними з класичними потенціалами. Це відкриває можливість проводити молекулярно-динамічні симуляції великих систем, які включають десятки чи навіть сотні тисяч атомів, а також аналізувати процеси на часових масштабах у наносекунди та більше.

Розвиток MLIP призвів до появи різноманітних підходів, які відрізняються як способом побудови дескрипторів, так і моделлю, що виконує апроксимацію поверхні потенціальної енергії. Найбільш відомими та поширеними серед них є методи ACE, GAP, DeepMD, а також сучасні графові нейронні мережі (GNN).

Метод Atomic Cluster Expansion (ACE) ґрунтується на систематичному розкладі атомного оточення у вигляді базисних функцій, які враховують багаточастинкові кореляції. Такий підхід забезпечує контрольовану збіжність і дозволяє досягати високої точності навіть у складних хімічних системах. ACE поєднує гнучкість у виборі базисів з хорошою інтерпретованістю моделі, що робить його придатним для фундаментальних досліджень матеріалів.

Потенціали тензора моментів описує локальне оточення атома за допомогою моментів тензорного типу, що компактно зберігають інформацію про просторову симетрію. Завдяки ефективному представленню атомних конфігурацій тензори виявилися особливо корисними для моделювання великих систем, де потрібне поєднання точності та швидкодії.

Метод Gaussian Approximation Potentials (GAP) базується на використанні гаусових процесів для апроксимації залежності енергії від атомного оточення. У ролі дескрипторів зазвичай застосовується Smooth Overlap of Atomic Positions (SOAP), який дозволяє ефективно враховувати локальні симетрії. Перевагою

GAP є висока точність, близька до DFT, однак обчислювальні витрати при збільшенні розміру системи залишаються значними, що обмежує масштабованість методу.

Метод Deep Potential Molecular Dynamics (DeepMD) реалізує підхід глибинних нейронних мереж для апроксимації енергії та сил. Завдяки високій виразності таких архітектур, DeepMD здатний відтворювати складні нелінійні залежності у багатокомпонентних системах. Цей метод набув широкого поширення в дослідженнях конденсованих фаз, включаючи рідини, аморфні матеріали та полімери.

Останнім часом значного поширення набули MLIP на основі графових нейронних мереж, де атоми розглядаються як вершини графа, а міжатомні взаємодії – як ребра. Прикладами таких моделей є M3GNet, CHGNet та MACE. Вони демонструють виняткову універсальність, оскільки здатні узагальнювати інформацію на широкі класи матеріалів і працювати з великими наборами елементів. M3GNet охоплює понад 80 хімічних елементів і дозволяє досліджувати складні багатокомпонентні системи. CHGNet орієнтований на опис матеріалів із перехідними металами, що важливо для енергетичних застосувань. MACE-MP0 є фундаментальною моделлю, натренованою для десятків хімічних елементів, яка показує найкращі результати у задачах пошуку стабільних матеріалів.

Подальший розвиток цього напрямку зумовив появу універсальних MLIP (U-MLIP), які орієнтовані не на одну конкретну речовину, а на широкий клас матеріалів. На відміну від вузькоспеціалізованих моделей, що натреновані на обмежених наборах даних, універсальні потенціали натреновані на великих і різноманітних базах структур, що охоплюють десятки хімічних елементів та типів хімічного зв'язку. Завдяки цьому вони здатні узагальнювати знання й забезпечувати передбачення для нових систем без додаткового тренування або з мінімальною донавчанням.

Серед найбільш відомих представників універсальних MLIP можна виділити моделі M3GNet, CHGNet та MACE-MP0, які демонструють різні архітектурні підходи та рівень узагальнення даних.

Модель M3GNet належить до першого покоління універсальних графових нейронних мереж, призначених для прогнозування властивостей широкого спектра матеріалів. Вона охоплює 89 хімічних елементів і може описувати як кристалічні, так і аморфні системи. M3GNet добре зарекомендував себе в задачах структурної оптимізації та прогнозування енергетичної стабільності, проте його продуктивність поступається новішим моделям, особливо у випадку великих систем.

Модель CHGNet була розроблена для покращеного опису матеріалів з перехідними металами та складною електронною структурою. Використовуючи графову архітектуру з багаторівневим кодуванням взаємодій, вона забезпечує високу точність у задачах, де класичні потенціали або навіть стандартні MLIP часто демонструють недостатню надійність. CHGNet особливо цінний для дослідження енергетичних матеріалів і систем з вираженою багатотільною взаємодією.

Найновішим представником U-MLIP є фундаментальна модель MACE-MP0, побудована на архітектурі Many-Body Attention with Cluster Expansion (MACE). Вона охоплює десятки елементів і демонструє виняткову здатність відтворювати дані DFT з високою точністю. У порівнянні з іншими універсальними моделями MACE-MP0 досягає нижчих значень середньої абсолютної похибки енергії (MAE) та показує найкращі результати у задачах відкриття нових стабільних матеріалів. Важливою перевагою є здатність MACE-MP0 одночасно забезпечувати точність квантових розрахунків і масштабованість молекулярної динаміки.[38]

Універсальні MLIP набули значення як інструмент високопродуктивного скринінгу матеріалів, адже дають можливість швидко оцінювати стабільність і

властивості систем без потреби у створенні окремого потенціалу для кожного нового класу сполук. Разом із тим, варто підкреслити, що традиційні DFT-розрахунки, на яких ґрунтується навчання таких моделей, зазвичай виконуються для добре визначених конфігурацій, наприклад, у кристалічному стані або для невеликих молекулярних кластерів. Це означає, що поведінка полімерів у проміжних фазових станах, характерних для процесу фотополімеризації (частково затверділі, аморфні або рідко подібні структури), може залишатися недостатньо охопленою. Саме в цьому контексті універсальні MLIP виявляються корисними: вони дозволяють поширювати отриману квантово-механічну інформацію на більш складні та динамічні системи, наближені до реальних умов, забезпечуючи баланс між точністю і можливістю моделювати великі атомні ансамблі. Це відкриває шлях до більш глибокого аналізу орієнтаційних дефектів і релаксаційних процесів у системах на основі AESO:VDM, де пряме застосування DFT практично неможливе через обчислювальні обмеження.

Для моделювання фотоструктурних перетворень у системі AESO : VDM : DMPA доцільно застосовувати напівуніверсальні міжатомні потенціали машинного навчання (SU-MLIP), оптимізовані для органічних і макромолекулярних сполук. Такі моделі (зокрема MACE, ANI-2x та AIMNet2) охоплюють до 14 хімічних елементів (C, H, O, N, S, F, Cl тощо) та враховують короткодіапазонні корекції ван дер Ваальса і далекодіапазонні електростатичні взаємодії. Основною перевагою цих потенціалів є здатність точно відтворювати ковалентні зв'язки та локальну динаміку легких елементів (C, H, O, N), характерних для полімерів на основі AESO. Завдяки цьому SU-MLIP забезпечують високу точність прогнозування енергетичних і структурних характеристик за значно нижчих обчислювальних витрат порівняно з універсальними моделями (U-MLIP). Застосування цих моделей до полімерних

систем показало можливість точного відтворення локальних енергетичних мінімумів, пов'язаних із орієнтаційними дефектами [27].

MLIP-моделі забезпечують узгодженість між енергіями та силами, отриманими з *ab initio* розрахунків, і дозволяють візуалізувати динаміку релаксаційних процесів на атомістичному рівні. Крім того, напівуніверсальні потенціали демонструють лінійне зростання обчислювальної складності зі збільшенням числа атомів, зберігаючи точність для обмеженого набору елементів (C, H, O, N, S), що є типовим для органічних систем. На відміну від них, U-MLIP орієнтовані на широкий спектр матеріалів і забезпечують кращу масштабованість за кількістю елементів, проте втрачають точність у спеціалізованих задачах, де потрібен детальний опис локальної динаміки.

Під час фотополімеризації система AESO : VDM : DMPA переходить із рідкого у твердий стан, однак її хімічна природа залишається органічною. Змінюється лише топологія зв'язків – утворюються зшивки між функціональними групами, але типи атомів і характер ковалентних взаємодій залишаються сталими. У такому разі SU-MLIP, натреновані на великих наборах органічних конфігурацій, зберігають адекватність і можуть коректно описувати як рідкі, так і частково затверділі чи аморфні фази полімерів.

Моделі ANI-2x та AIMNet2 дають змогу аналізувати енергетичні бар'єри локальних обертань функціональних груп, α - та β -релаксаційні процеси, а також відстежувати формування орієнтаційних дефектів і стабілізацію полімерної сітки під дією УФ-опромінення. Таким чином, SU-MLIP забезпечують фізично обґрунтоване та обчислювально ефективне моделювання всіх стадій фотополімеризації системи AESO, зберігаючи баланс між точністю і масштабованістю.

Таким чином, сучасний арсенал MLIP охоплює як методи зі строгим математичним підґрунтям (ACE, GAP), так і моделі на основі глибинного навчання та графових структур (DeerMD, GNN). Кожен із підходів має власні

переваги та обмеження, однак їх поява дозволила значно розширити можливості комп'ютерного моделювання матеріалів, включаючи складні полімерні системи.

Завдяки сформованій системі дескрипторів MLIP поєднують точність DFT з ефективністю класичних міжатомних потенціалів, забезпечуючи високу швидкість і масштабованість моделювання.

Розвиток машинно-навчених міжатомних потенціалів супроводжується не лише вдосконаленням архітектур, а й різними підходами до представлення атомного оточення. Залежно від способу, яким описується локальна структура атомів, MLIP поділяють на приховані та явні.

Під MLIP з явною AEF розуміють MLIP, що визначає явний набір ознак для кожного елемента. Явні AEF – це машинні потенціали, які домінували у розвитку MLIP до недавнього часу. Цільові значення для тренування моделі зазвичай включають набір енергій, сил і напружень. Ці цілі можуть бути отримані з будь-якого джерела, але майже завжди беруться з великого набору обчислень на основі *ab initio*, наприклад DFT. Будь-яке обчислення в рамках DFT, що надає цільові дані, включно з стабільними структурами, структурами, отриманими під час атомного релаксу, та структурами, отриманими під час молекулярної динаміки на основі AIMD, потенційно може бути використане.

На відміну від них MLIP з прихованою AEF визначає набір ознак або хімічних дескрипторів, які навчені, а не попередньо задані. Приховані AEF дають змогу отримати навчені ознаки (іноді їх називають «вбудовування» – *embeddings*), що стосуються атомів і зв'язків у матеріалі. Зазвичай MLIP з прихованими AEF мають більш складну архітектуру і можуть бути важчими або повільнішими у використанні, тренуванні та виконанні. Особливо важливо, що до недавнього часу [29] навчені ознаки з прихованих AEF масштабуються набагато ефективніше, тобто моделі зі зростанням кількості атомів, молекул або різновидів елементів у системі, працюють без різкого зростання обчислювальних витрат чи втрати точності результатів. Тому цю категорію

прихованих АЕФ майже завжди використовують для моделювання багатьох елементів. Масштабування у контексті MLIP – це здатність моделі зберігати точність при переході до більших розмірів систем (число атомів, довжина симуляції) та складніших умов (різні елементи, різні фази, різні температури і тиски). Ще однією перевагою MLIP з прихованою АЕФ – це змога заощадити на обчислювальних витратах.

Явні та неявні (імпліцитні) MLIP фактично є різними проявами одного й того ж загального підходу. Явні АЕФ базуються на локальних описах атомів із врахуванням сусідів у межах порогової відстані, тоді як неявні – рекурсивно передають інформацію про атоми, що знаходяться далі, через механізм передачі повідомлень.

Щоб одночасно використовувати явні та неявні MLIP, їх можна інтегрувати у спільний модельний підхід, комбінуючи переваги обох, наприклад: гібридна модель, мультишаровий підхід, ітеративне оновлення та об'єднання у єдину архітектуру.

Гібридна модель: Спершу використовують явні АЕФ для швидкого локального опису атомів і визначення основних характеристик системи, а потім передають цю інформацію до неявної мережі (наприклад, графової нейронної мережі), яка виконує додаткову обробку та враховує довготривалі або складні взаємодії.

Мультишаровий підхід – створюється модель з кількома рівнями: перший рівень є явним, що фокусується на локальних описах, другий – неявним, що обробляє глобальні або більш складні взаємодії. Обидва рівні працюють разом і обмінюються інформацією.

Завдяки ітеративному оновленню модель поступово уточнює зв'язок між мікроскопічною геометрією атомного оточення та макроскопічними властивостями матеріалу, забезпечуючи більш фізично обґрунтоване відтворення енергетичного ландшафту. Об'єднана у єдину архітектуру, модель

має компоненти і явного і неявного типу, і навчати її слід одночасно, щоб вона могла гнучко і комплексно враховувати різні аспекти системи.

Така класифікація є важливою, оскільки поєднання явних і неявних підходів дозволяє використовувати гібридні MLIP-моделі, які одночасно зберігають фізичну інтерпретованість і гнучкість глибинних нейронних мереж, що є особливо корисним для моделювання складних органічних систем, таких як фотополімери AESO : VDM : DMPA.

Висновки до розділу 2

У цьому розділі було розглянуто еволюцію методів моделювання полімерних систем: від класичних підходів MD та квантово-механічних методів DFT до сучасних машинно-навчених MLIP. Кожен із цих методів має власні переваги та обмеження. MD дозволяє аналізувати великі часові та просторові масштаби, однак точність її результатів визначається якістю параметризації потенціалів. DFT забезпечує фундаментальний опис електронної структури, проте його обчислювальна складність робить мало реалістичним застосування до великих полімерних систем.

1. MLIP виникли як компромісне рішення, що поєднує точність квантово-механічних методів із продуктивністю класичних потенціалів. Завдяки використанню дескрипторів атомного оточення та алгоритмів машинного навчання вони здатні відтворювати поверхні потенціальної енергії і сили з високою точністю, відкриваючи можливість моделювати великі ансамблі атомів. Окрему увагу було приділено універсальним MLIP, таким як M3GNet, CHGNet і MACE, які завдяки широким тренувальним базам охоплюють десятки хімічних елементів і можуть застосовуватися до нових класів матеріалів без необхідності повного перенавчання.

2. Застосування MLIP до полімерних систем, зокрема до фотополімерів AESO:VDM, демонструє перспективність цього підходу для аналізу релаксаційних процесів та орієнтаційних дефектів, які визначають діелектричні й механічні властивості матеріалів. Водночас варто підкреслити, що навчальні дані для MLIP зазвичай отримуються для добре визначених конфігурацій (твердих структур або невеликих кластерів), тоді як полімери в умовах фотополімеризації часто перебувають у проміжних станах, що ускладнює їхнє точне відтворення. Це ставить завдання валідації MLIP на основі експериментальних даних і подальшої адаптації моделей до нерівноважних умов.

3. Динаміка фотополімеризації та орієнтаційних дефектів у полімерній матриці характеризується властивістю рекурентності, тобто поверненням системи до станів, близьких за структурними параметрами. Це свідчить про наявність у системі детермінованої компоненти, яка проявляється через періодичні або квазіперіодичні структури в часових рядах релаксаційних характеристик. Водночас у процесі фотополімеризації зберігається і стохастична складова, що вказує на детерміновано-стохастичний характер еволюції полімеру, властивий складним системам.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОСТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У НАНОПОЛІМЕРАХ

3.1. Енергії активації орієнтаційних дефектів в акрилато-епоксидованій соєвої олії

Для дослідження локальних релаксаційних процесів у молекулярній структурі полімерної системи було побудовано енергетичні профілі внутрішньомолекулярних обертань навколо характерних σ -зв'язків. Розглянуто чотири типи рухів, що відповідають класичним релаксаційним процесам полімерів: α -, β -, γ - та δ -релаксаціям, які визначають динаміку сегментної та локальної мобільності полімерного ланцюга. Для кожного процесу наведено порівняння результатів DFT із MACE, що дозволяє оцінити точність MLIP у відтворенні енергетичного ландшафту конформаційних переходів.

За допомогою діелектрично релаксаційної спектроскопії було отримано теоретичні данні, що стали підґрунтям для визначення енергій активації орієнтаційних дефектів в акрилат-епоксидованій соєвої олії.

Нижче наведено графік α -релаксацій (Рис.3.1).

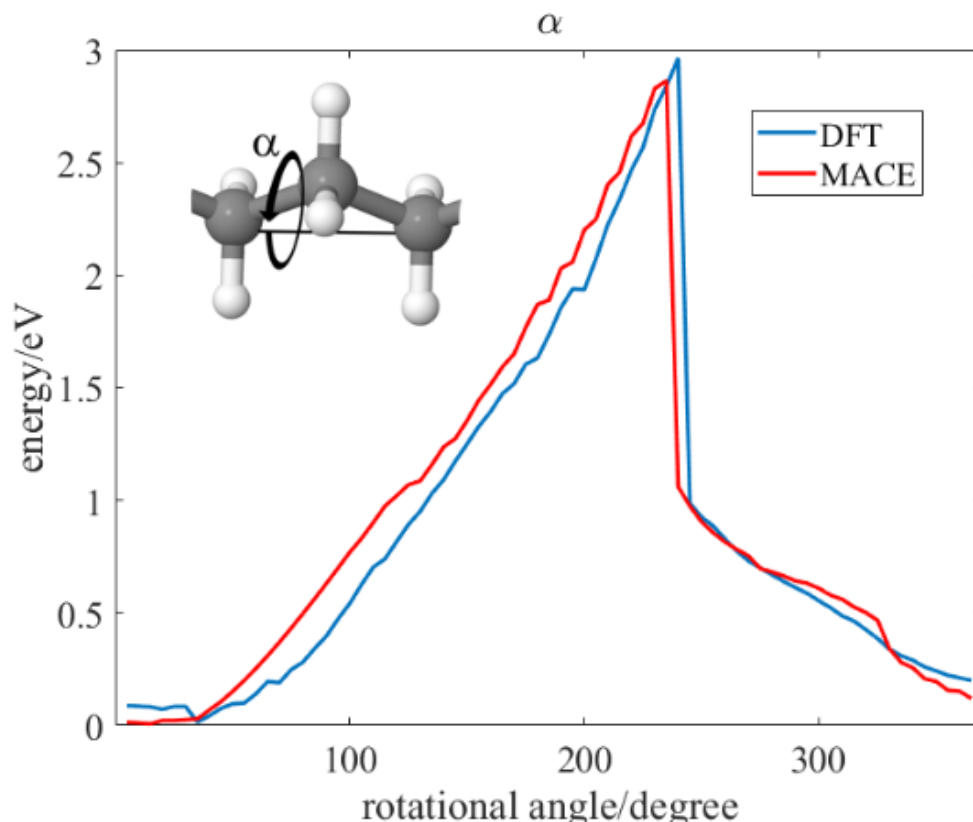


Рис.3.1. Профіль обертальної енергії AESO для сегментних рухів великих ділянок полімерного ланцюга. Опорні дані DFT та прогнози MACE показані як функція двогранного кута.

Показаний на рисунку профіль обертальної енергії відповідає α -релаксації, тобто кооперативному обертанню великого сегмента полімерного ланцюга навколо σ -зв'язку C–C. Такий тип руху є найбільш енергетично затратним серед локальних внутрішньомолекулярних перебудов і відображає фундаментальні процеси, пов'язані зі склоподібним переходом та макроскопічною сегментною мобільністю полімеру.

Обчислення DFT демонструють поступове зростання енергії при зміні двогранного кута, що свідчить про постійний опір системи до деформації великого сегмента ланцюга. Поступове підняття енергетичного профілю між 0°

та $\sim 200^\circ$ відображає накопичення внутрішньої напруги при наближенні до конформацій із сильним стеричним взаємним перекриванням груп. Найвищий бар'єр, що сягає майже 3 eV, свідчить про значну стабільність вихідної геометрії та труднощі переходу до альтернативних конфігурацій.

Подальше різке падіння енергії після максимуму відповідає переходу системи у нову, більш стабільну конформацію, яка реалізується після подолання критичного торсійного бар'єра. Це узгоджується з природою α -процесу, коли після значного кооперативного зсуву сегмент полімеру перебудовується у нову локальну мінімальну структуру.

Модель MACE якісно відтворює загальну форму енергетичного ландшафту, включно з монотонним підняттям енергії, положенням глобального максимуму та подальшим спадом. Спостерігається близьке узгодження MLIP і DFT у ділянках плавної зміни кута, що вказує на здатність машинно-навченого потенціалу коректно описувати сегментні конформаційні деформації. Водночас для області поблизу максимального бар'єра помітні деякі відмінності в абсолютних значеннях енергії та у крутизні піку. Це пов'язано з тим, що α -релаксація є складним кооперативним рухом, чутливим до багатоточкових взаємодій, що традиційно становить найбільшу складність для MLIP-моделей.

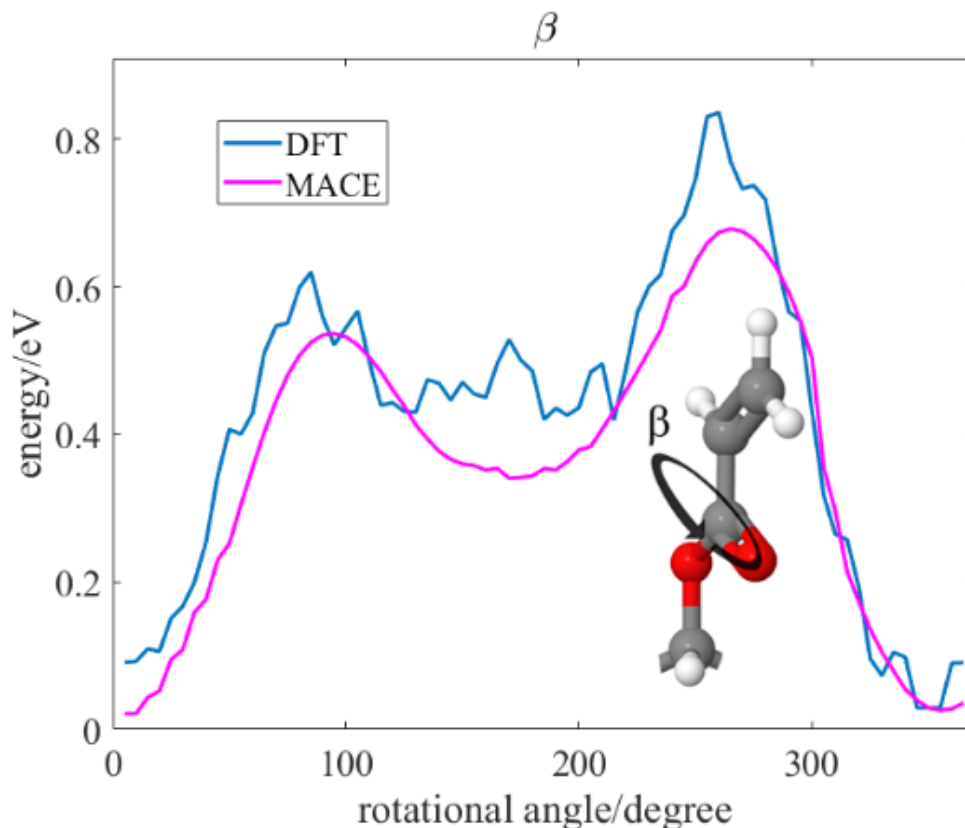


Рис.3.2. Профіль обертальної енергії AESO для локального внутрішньомолекулярного обертання бічної групи навколо зв'язку C–O/C–C, яке охоплює невелику кількість атомів і не потребує колективного руху полімерного сегмента. Опорні дані DFT та прогнози MACE показані як функція двогранного кута.

Енергетичний профіль, отриманий методом DFT, демонструє складну багатопікову структуру, що вказує на наявність кількох метастабільних конформацій та високої чутливості локального оточення до зміни двогранного кута. Це типовий прояв внутрішньої динаміки бічних груп, де стеричні взаємодії та локальна електронна структура визначають форму потенціальної енергетичної поверхні. Висота бар'єрів у межах 0.5–0.8 eV відображає відносно помірну енергетичну вартість переходів між локальними мінімумами, що характерно для β -релаксації у полімерних системах.

Модель MACE загалом відтворює контури DFT-профілю та передає його основні особливості, включно з положенням глобальних максимумів і мінімумів. Хоча MLIP-крива є більш згладженою та демонструє знижений рівень високочастотних коливань, вона зберігає правильну топологію і динаміку зміни енергії. β -релаксація демонструє локальний характер внутрішньомолекулярних перебудов, які визначають короткодіапазонну мобільність полімерного фрагмента.

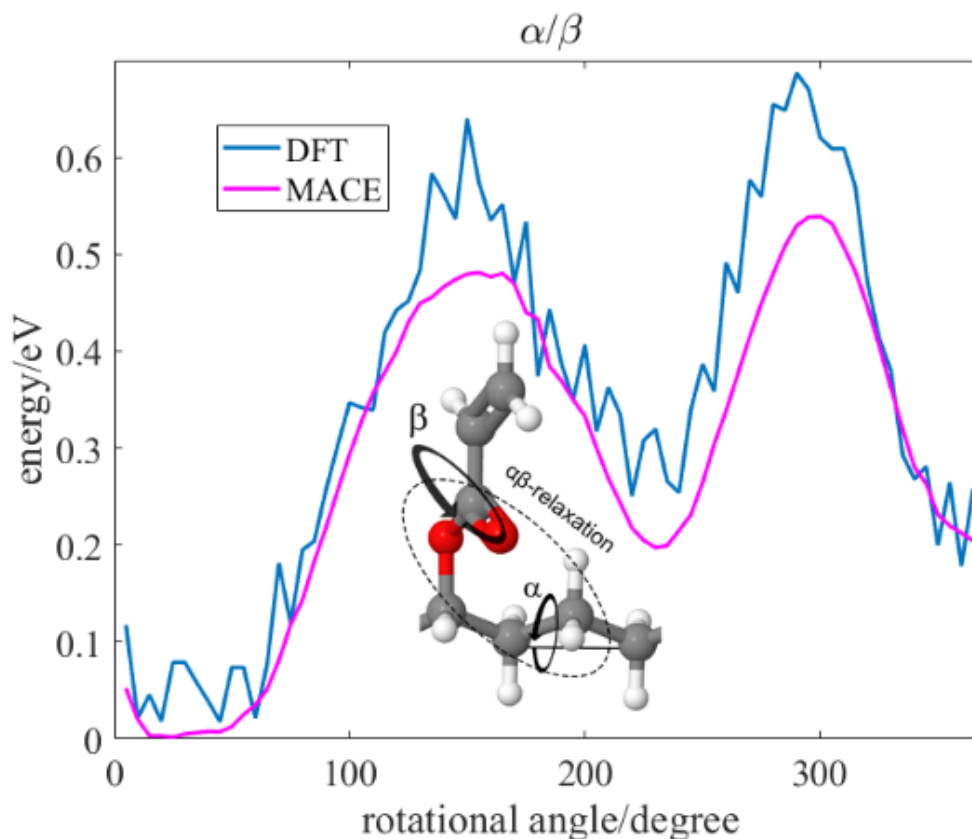


Рис.3.3. Графік α/β демонструє локальне обертання бічної групи (β -рух) і часткове обертання сегмента основного ланцюга (α -рух) відбуваються одночасно. Така комбінована ротація є моделлю взаємозв'язку між β - та α -релаксаціями, характерного для полімерних систем із сильно пов'язаними внутрішніми ступенями свободи.

Графік α/β -релаксації відображає енергетичний профіль змішаного внутрішньомолекулярного обертання, у якому поєднуються два типи локальних рухів:

- обертання бічної групи навколо зв'язку C–O/C–C (β -рух)
- часткове обертання фрагмента основного ланцюга навколо σ -зв'язків C–C (α -рух).

Енергетичний профіль за даними DFT демонструє виражену багатомодальність із декількома локальними максимумами, що відображає наявність кількох конкурентних конформацій та суттєву залежність енергії від взаємного орієнтування як бічної групи, так і прилеглих фрагментів ланцюга. Значний розкид енергії та наявність крутих бар'єрів свідчать про високу чутливість α -компоненти до просторових перебудов.

Модель MACE у цілому якісно відтворює форму енергетичного ландшафту, включно з основними мінімумами та загальною тенденцією зростання енергії в області кооперативного руху. Проте порівняно з DFT MLIP-аналіз показує гладкіший профіль, з менш вираженими високочастотними коливаннями. Це типовий ефект для MLIP, який частково усереднює локальні енергетичні флуктуації, зберігаючи при цьому правильну топологію енергетичної поверхні. Близькість кривих MACE і DFT свідчить, що MLIP здатний коректно відтворювати конформаційні переходи, у яких поєднуються локальні та частково кооперативні рухи, хоча точність зменшується для режимів із найбільш різкими бар'єрами.

Оскільки α/β -релаксація інтегрує рухи різної природи, її енергетичний профіль має проміжні характеристики між чистими β - та α -процесами:

- бар'єри суттєво вищі, ніж у β -релаксації;
- але нижчі та менш різкі, ніж при повноцінній α -сегментній динаміці.

Таким чином, отримані результати вказують на те, що α/β -комбінація є проміжною формою внутрішньої динаміки, яка може відігравати важливу роль

у формуванні орієнтаційних дефектів та локальних конформаційних змін у полімері.

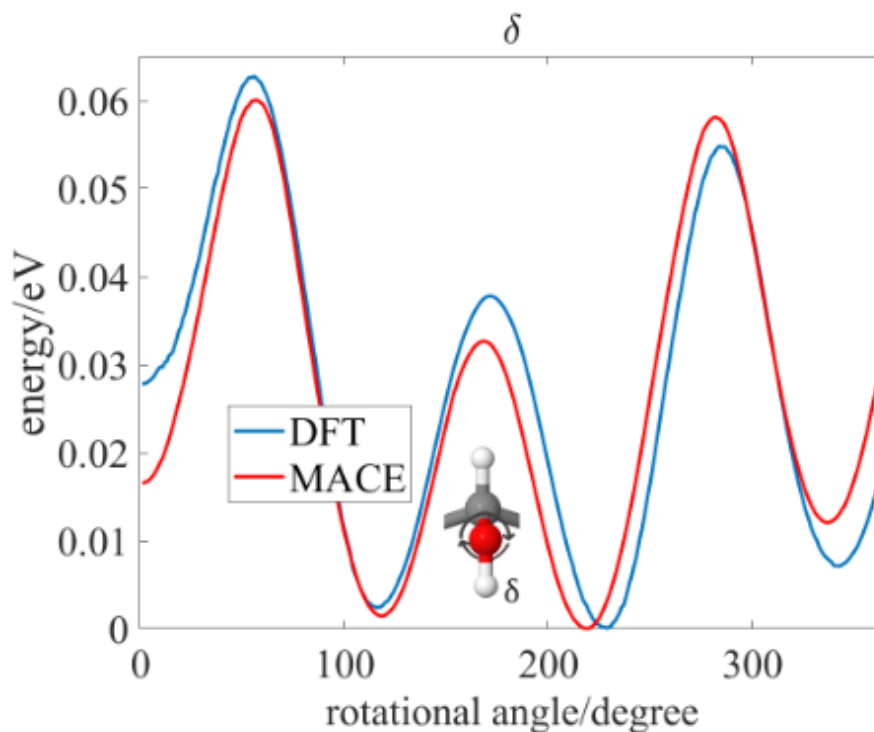


Рис.3.4. Енергетичний профіль δ -релаксації, що відповідає локальному обертанню гідроксильної групи ($-\text{OH}$) навколо σ -зв'язку $\text{C}-\text{O}$; порівняння результатів DFT та MACE.

Енергетичний профіль, отриманий за допомогою DFT, демонструє періодичний характер потенційної поверхні з відносно низькими бар'єрами ($\sim 0.02\text{--}0.06$ eV). Це відповідає майже вільному або слабо hindered обертанню гідроксильної групи, для якого електронно-стеричні взаємодії є мінімальними і не призводять до значних енергетичних перепадів. Такі низькоенергетичні процеси типово асоціюються з високочастотною молекулярною динамікою та проявляються у діапазоні δ -релаксацій на діелектричних спектрах.

Модель MACE якісно і кількісно відтворює DFT-профіль: форма потенціальної кривої, періодичність та положення локальних мінімумів

практично збігаються, а відхилення за амплітудою залишаються мінімальними. Водночас MLIP-траєкторія є дещо гладкішою порівняно з DFT, що відображає властиве машинним потенціалам часткове усереднення локальних високочастотних флуктуацій. Проте такі відмінності не впливають на коректність опису рухів з низьким бар'єром, де взаємодії мають переважно короткодіапазонний характер.

Загальний збіг між DFT та MACE свідчить про те, що машинно-навчені потенціали здатні точно описувати найменші внутрішні ступені свободи, включно з торсійними модами, які визначають δ -релаксацію. Високий рівень відповідності є важливим, оскільки саме низькоенергетичні локальні рухи часто накопичуються у статистичну множину конфігурацій, що впливають на рівноважні та динамічні властивості полімерів.

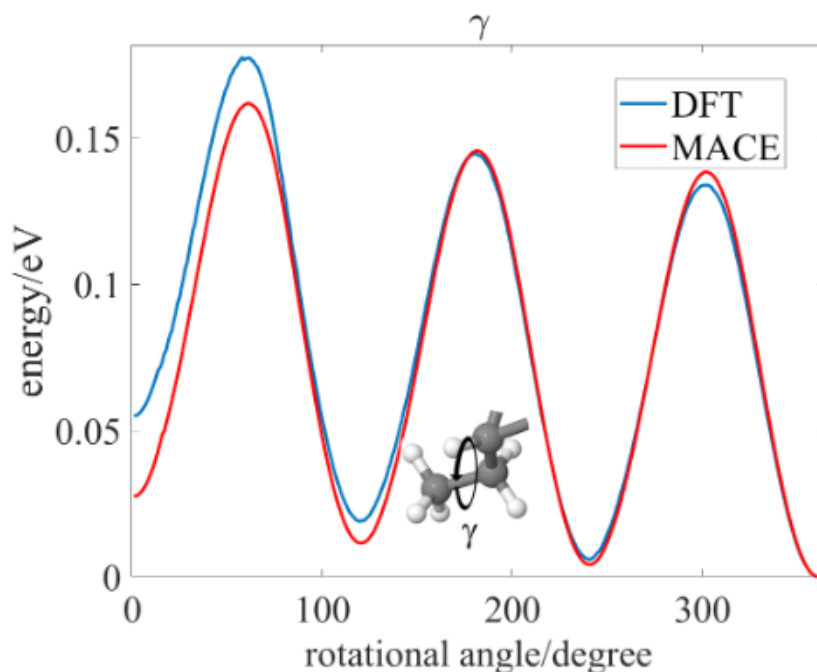


Рис.3.5. Енергетичний профіль γ -релаксації, що відповідає локальному обертанню метильної групи ($-\text{CH}_3$) навколо σ -зв'язку C–C; порівняння результатів DFT та MACE.

Профіль, отриманий методом DFT, демонструє чітко виражену **триразову періодичність**, що відповідає симетрії метильної групи. Це характерний результат для торсійного обертання $-\text{CH}_3$, де кожні $\sim 120^\circ$ система повертається у конфігурацію з мінімальною енергією. Амплітуда енергетичних бар'єрів становить приблизно 0.12–0.18 eV, що вказує на наявність помірних стеричних взаємодій між атомами метильної групи та сусідніми фрагментами молекули. Таким чином, γ -релаксація належить до класу локальних рухів середньої енергетичної складності та здійснюється за рахунок обертання окремої групи без суттєвих змін геометрії інших частин молекули.

Модель MACE надзвичайно точно відтворює енергетичний ландшафт DFT: положення максимумів і мінімумів збігаються, а форма потенціальної поверхні повторює квантово-механічну криву з мінімальними відхиленнями. Дещо знижена амплітуда піків у MACE порівняно з DFT є типовою для машинно-навчених моделей, які частково згладжують високочастотні флуктуації. Однак загальна відповідність вказує на дуже високу точність MLIP у відтворенні торсійних рухів із добре визначеною симетрією.

Порівняння обчислень DFT та MLIP показує, що сучасні моделі, зокрема MACE, здатні з високою точністю відтворювати енергетичні профілі внутрішньомолекулярних обертань, які традиційно визначаються квантово-механічними методами. Для локальних рухів із низькими та середніми енергетичними бар'єрами (γ - та δ -релаксації) MLIP практично повністю збігається з DFT, точно передаючи форму потенціальної поверхні та положення конформаційних мінімумів. Для більш складних та кооперативних процесів (α - та змішані α/β -релаксації) MLIP відтворює загальні тенденції та топологію енергетичного ландшафту, хоча й частково згладжує високочастотні флуктуації та занижує висоту найбільших бар'єрів. Це свідчить, що MLIP забезпечує оптимальний компроміс між точністю та обчислювальною ефективністю: зберігаючи близькість до DFT на рівні енергетичних залежностей, він дозволяє

моделювати значно більші системи і довші часові масштаби, недоступні для квантово-механічних методів.

3.2. Розрахунок рекурентних мір складності для часових рядів для фізичного процесу фотополімеризації

Експериментальна установка представляла собою спеціально сконструйовану камеру, у якій зразок полімерної композиції розташовувався між джерелом УФ-випромінювання (LED 365–370 нм) та фотодетектором. Така геометрія дозволяє одночасно реєструвати температуру зразка (за допомогою зовнішньої термопари) та інтенсивність світла, що проходить крізь полімер.

Дослідження проводилося у режимах безперервного та переривчастого опромінення як для системи з фотоініціатором, так і без нього. Отримані температурні та оптичні ряди тривалістю до 100 000 секунд використовувалися як основа для аналізу, рекурентних діаграм та розрахунку ентропійних показників складності динаміки фотоструктурних перетворень.

Нижче подаємо графік часової еволюції інтенсивності та ентропії діагональних ліній DLE_n , отриманих у ковзному вікні рекурентного аналізу під час періодичних циклів УФ-ввімкнення/вимкнення для зразка AESO:VDM (1:0.5) з фотоініціатором (Рис. 3.6).

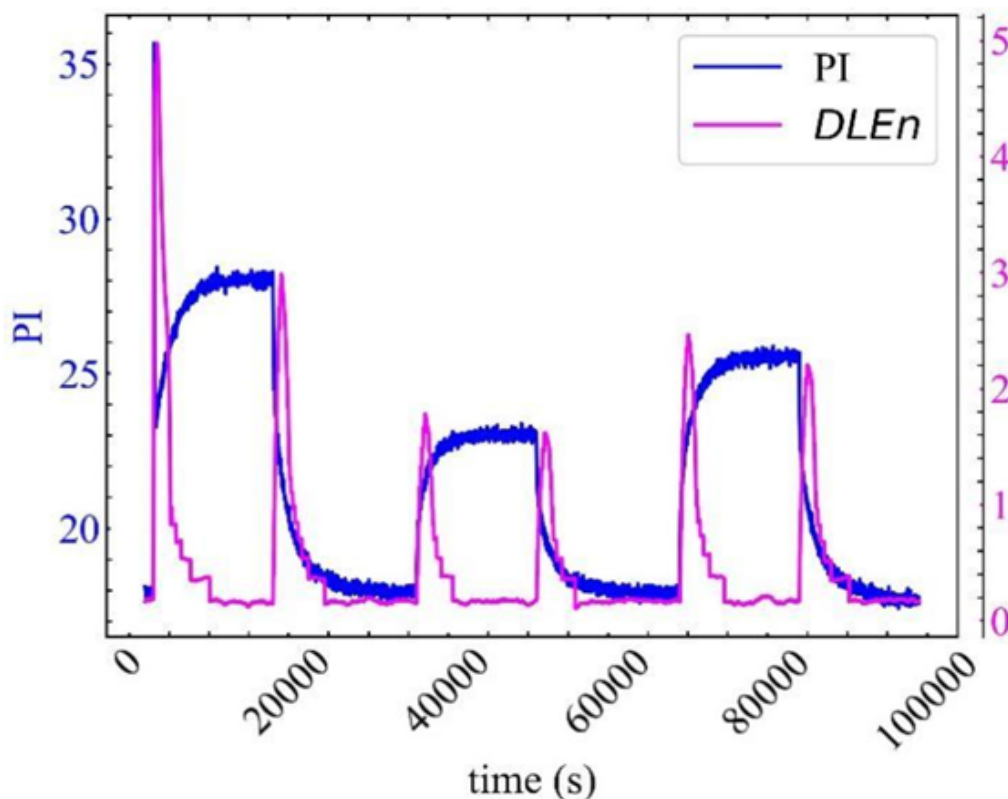


Рис.3.6. Часовий ряд температурна крива (PI), отримана з термопары під час фотополімеризації ентропії діагональних ліній (DLEn).

Графік на рис.3.6 відображає одночасну часову еволюцію температурна кривої (PI) та показника детермінованості DET, розрахованого в рамках Recurrence Quantification Analysis для температурного сигналу, отриманого під час циклічних режимів УФ-опромінення зразка AESO:VDM (1:0.5) у присутності фотонініціатора. Порівняння цих двох кривих дозволяє ідентифікувати основні стадії фотополімеризації, термоструктурних змін і релаксацій, а також виявити характерні переходи між різними кінетичними режимами, спричиненими світловими імпульсами.

Синя крива (PI) демонструє часову структуру теплової реакції полімерної системи. У фазі увімкнення світла PI зростає внаслідок генерації вільних радикалів, активації фотонініціатора, екзотермічних реакцій та часткового ущільнення мережі. Після вимкнення освітлення PI закономірно знижується, що

відповідає охолодженню матеріалу та поступовому вирівнюванню температури під дією теплопровідності та внутрішніх релаксаційних процесів.

Рожева крива (DET) містить принципово іншу інформацію – вона відображає ступінь впорядкованості та повторюваності динаміки. DET характеризує частку рекурентних точок, що формують діагональні структури у рекурентній матриці, і тим самим вказує на те, наскільки передбачувано система еволюціонує в короткочасному часовому вікні.

Аналіз DET показує чіткі піки, що практично збігаються з моментами вмикання й вимикання УФ-світла. У ці моменти спостерігається майже монотонна динаміка – різке нагрівання або охолодження – яка створює тривалі діагональні лінії на рекурентній діаграмі. У таких умовах система демонструє високу детермінованість (DET наближається до 1), оскільки локальні траєкторії в часовому просторі є дуже подібними: система проходить через той самий напружений режим зміни температури при кожному переключенні світлового стимулу.

На відміну від цього, під час стаціонарних фаз – як на освітлених плато, так і в темряві – DET різко зменшується. Це свідчить про більш хаотизовану та дрібноструктурну поведінку, коли домінують мікрофлуктуації, зумовлені в'язкоеластичними процесами, дифузійним обмеженням вільних радикалів, частковим насиченням фотонініціатора та локально неоднорідними змінами в полімерній матриці. У цих режимах траєкторії швидко розходяться, не утворюючи довгих послідовних діагоналей, що характерно для систем зі зниженою короткочасною передбачуваністю.

Таким чином, графік демонструє, що детермінованість системи різко зростає лише в моменти динамічних переходів між режимами, тоді як у проміжках між ними домінує більш складна, слабкодетермінована поведінка. Узгодження поведінки DET із еволюцією PI підтверджує, що УФ-вмикання та вимикання створюють сильні кінетичні збурення, які тимчасово організують

динаміку системи, тоді як під час усталених фаз реакції система переходить у режим зі зменшеною організованістю та підвищеною мікроскопічною складністю.

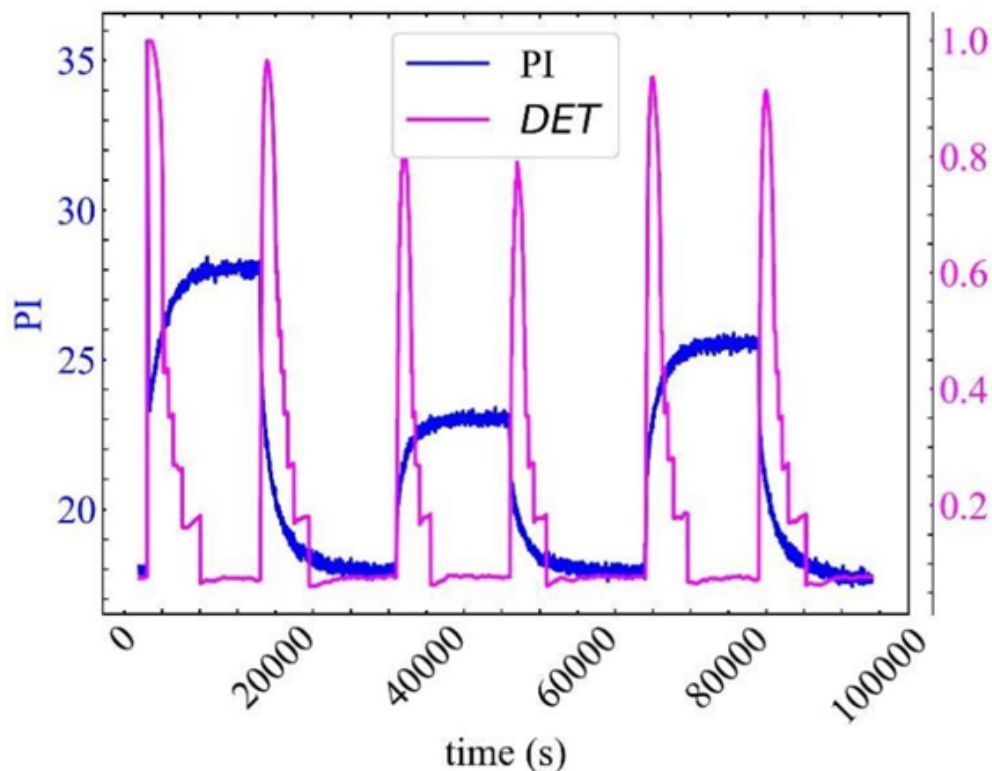


Рис.3.7. Часове зростання PI та DET, отриманих у ковзному вікні з кроком в 2000 с рекурентним аналізом під час періодичних циклів УФ-ввімкнення/вимкнення для зразка AESO:VDM (1:0.5) з фотонініціатором.

Обидві криві відображають різні рівні організації та складності динамічних процесів, які відбуваються в матеріалі під час фотостимульованих хімічних реакцій і подальших термоструктурних релаксацій.

Синя крива (PI) характеризує зміни фізичного параметра системи, пов'язаного з внутрішньою еволюцією зразка під дією УФ-опромінення. Під час кожного циклу включення та виключення інтенсивність зростає внаслідок активації фотонініціатора і формування вільних радикалів, що ініціюють полімеризацію та спричиняють екзотермічне нагрівання. Після вимкнення

світла PI поступово зменшується, відображаючи перехід до стадії охолодження і домінування релаксаційних процесів у полімерній матриці. Такі квазіперіодичні піки PI свідчать про повторювані актуаційні зміни в системі, характерні для світлозалежних полімерних реакцій.

Рожева крива (DLEn) відображає статистичну складність динаміки за допомогою ентропії довжин діагональних ліній у рекурентній матриці. Високі значення DLEn виникають щоразу, коли часовий інтервал аналізу містить момент переходу між режимами включення та вимкнення. У ці моменти система проходить через нерівноважний режим, який поєднує швидкі монотонні процеси (різке нагрівання або охолодження) з одночасними короткочасними мікро флуктуаціями. Така суперпозиція різних часових масштабів створює широкий спектр довжин діагональних ліній у рекурентній структурі, що й проявляється у значному зростанні ентропії. Навпаки, на стабільних ділянках — як під час тривалого опромінення, так і в темряві — DLEn різко зменшується. Це вказує на спрощення динаміки: у системі домінує однотипна, ламінарна поведінка, що характеризується короткими та більш однорідними діагональними структурами в рекурентному просторі.

Узгоджений аналіз PI та DLEn демонструє, що початок та завершення УФ-опромінення є «режимними точками», у яких відбувається перебудова кінетики фотополімеризації та термодинамічних процесів. Перехідні стани супроводжуються підвищеною складністю і багатомасштабністю динаміки, тоді як стаціонарні фази характеризуються нижчим рівнем організованої активності. Така поведінка підтверджує, що циклічне УФ-опромінення викликає у полімерній мережі квазіфазові переходи, а RQA-метрики, зокрема DLEn, можуть служити чутливими індикаторами цих переходів, пов'язаних із структурно-функціональною еволюцією матеріалу.

3.3. Методичні підходи до моделювання фотоструктурних перетворень у нанополімерах на заняттях шкільного гуртка з фізики

Зауважимо, що гурток – ефективна форма групової позакласної роботи. Перевага його в тому, що заняття проводяться систематично за певним планом при постійному складі учнів. Це дає можливість учителю глибше розкрити проблемні питання науки про фізику, зацікавити учнів. Саме позитивне ставлення до дисципліни педагогіка і психологія називають однією із психологічних передумов засвоєння знань.

Організації гуртка повинна передувати велика підготовча робота. Ефективною, за нашими спостереженнями, є проблемна організація навчальної роботи з фізики, коли на уроці вчитель аналізує ту чи ту проблему і пропонує знайти її розв'язання на заняттях гуртка. Оскільки моделювання фотоструктурних перетворень у нанополімерах не передбачено чинними програмами з фізики, а тема є актуальною, то вважаємо доцільним її розглянути на заняттях гуртка.

Після загальної організації роботи гуртка та створення проблемної ситуації важливо запропонувати учням інтелектуально посильні, але водночас науково змістовні форми діяльності, що відображають сучасні підходи до моделювання фізичних процесів. У цьому контексті робота з часовими рядами фотоструктурних перетворень у нанополімерах є цінним дидактичним інструментом. Такі дані дозволяють продемонструвати учням, як у сучасній науці поєднуються експеримент, обчислення й цифрові методи аналізу.

Дидактично важливо, що обробка цих даних може відбуватися у середовищі Python, який уже активно використовується у позакласній STEM-освіті та є доступним для учнів старших класів. Використання Python під час гурткових занять не передбачає глибоких математичних перетворень, властивих науковим методам складних систем, але дає змогу продемонструвати

базові принципи цифрової обробки експериментальних сигналів: читання даних, побудову графіків, порівняння різних режимів освітлення, виявлення моментів різкої зміни температури чи інтенсивності. Такий формат роботи є цілком посилюючим для учнів і водночас дозволяє відкрити їм практичне значення програмування в сучасній фізиці та матеріалознавстві.

Оскільки методи аналізу складних систем не входять до змісту шкільного курсу фізики, їх застосування в межах гуртка має оглядовий та пропедевтичний характер. Учні не виконують математичних обчислень, пов'язаних із цими методами, але знайомляться з ідеєю того, що сучасні матеріали описуються не тільки формулами класичної фізики, а й спеціальними інструментами аналізу складних процесів. Під час заняття можна продемонструвати побудовані заздалегідь рекурентні діаграми чи ентропійні криві, пояснивши їх якісний фізичний зміст: зміна режимів, прояви впорядкованості чи хаотичності, реакція полімеру на цикли «світло–темрява». Такий підхід не перевантажує учнів математично, але формує уявлення про реальні наукові підходи та стимулює інтерес до STEM-напрямів.

Важливо, що моделювання фотоструктурних перетворень має виражену міждисциплінарну складову: фізика (оптика та термодинаміка), хімія (структура полімерів), інформатика (елементи коду, робота в середовищі Python). Інтеграція цих елементів у гурткову діяльність сприяє розвитку дослідницьких умінь, цифрової грамотності та розуміння природи складних фізичних процесів. Для учнів старших класів це стає прикладом того, як сучасна наука реально працює з даними та як цифрові технології допомагають інтерпретувати експеримент.

Нижче, наведено одне з занять для гуртка.

План-конспект заняття на гуртку

Кривий Ріг – 2025

Клас (10-11)

Дата _____

Тема: Штучний інтелект і наука

Мета:

Навчальна: сформувати уявлення про сучасні технології ШІ та їх роль у дослідженні матеріалів. Познайомити учнів із тим, як працюють ML-моделі та як вони застосовуються в науці, медицині та побуті.

Розвивальна: заохочувати інтерес до STEM-дисциплін, розвивати критичне мислення та навички аналізу інформації.

Виховна: розвивати інтерес до наукової діяльності, виховувати відповідальне ставлення до використання технологій.

Місце проведення: дистанційно

Форма проведення: Змішана форма

Обладнання: презентація див за покликанням:

https://docs.google.com/presentation/d/15P-XnwqBGaSGXukJYtge7tmX8lPAmdxzh_A4gvxRLWQ/edit?usp=sharing.

План проведення

I. Організаційний момент (не більше 1 хв.)

II. Обговорення різних ШІ(15 хв);

III. Конкурс ШІ.(15 хв)

IV. Інформаційний блок(10 хв)

V. Рефлексія (5 хв)

Зміст позакласного заходу

I. Організаційний момент (не більше 1 хв.)

Привітання, оголошення теми. Мотивація:

Чи замислювалися ви, як комп'ютер може передбачити поведінку матеріалів, створити новий полімер або навіть знайти ліки? Сьогодні ми торкнемось саме цього.

II. Обговорення (10 хв)

[2]

1. Коли мова йде про штучний інтелект що ви згадуєте? (GPT, gemeni, Claude, та інш.)

2. Чи знаєте який з ШІ підходить краще для тої чи іншої задачі? (приклад: GPT – якісь загальні питання, поради. Claude - гарний для написання коду)

[3-6]

III. Конкурс ШІ (15 хв)

3. Попросіть 3 різних ШІ згенерувати картинку, який з них краще справився. Оцініть генерацію картинок від 1- 5.

4. Попросіть 3 різних ШІ згенерувати Поради для здоров'я, яка з них краще справився. Оцініть результат від 1- 5.

[7]

5. Попросіть згенерувати програмний код для стимуляції фізичного явища, який ШІ впорався краще? (Показати як впорався з симуляцією фіз явищ, одне з цікавих)

Ось наприклад, що в мене вийшло з допомогою ШІ. Не поганий результат, але потрібно було допрацьовувати симуляції

[8]

Опитування у гугл формі.

[9]

V. Інформаційний блок(20 хв)

Певно ви чули, що ШІ може використовуватися у науці.

Чи відомі якісь приклади? (опитування)

[9]

За оглядом Artificial intelligence in healthcare (2024), сучасні алгоритми штучного інтелекту розпізнають деякі захворювання на медичних знімках (МРТ КТ, рентген знімки...) точніше, ніж досвідчені лікарі-радіологи.

Наприклад, ШІ здатний:

виявити пневмонію, пухлини, мікротріщини кісток або ранні ознаки раку, помічати деталі, які людське око інколи пропускає через втому або складність зображення.

[10]

Команда в Stanford University (спільно з Arc Institute) використала модель штучного інтелекту(EVO), яка створила геноми вірусів-бактеріофагів – тобто вірусів, що атакують бактерії.

Було згенеровано сотні варіантів геномів; декілька з них реально зібрали та протестували в лабораторії – 16 варіантів виявилися здатні інфікувати бактерії і вбивали їх.

[11] У нашому КДПУ ведуться дослідження з використанням ШІ. Наприклад в одній із таких робіт досліджується фізичні властивості полімерів, за їхньою молекулярною структурою . Роль ШІ допомагати передбачувати такі властивості, для попередньо змодельованих молекул.

Більш конкретний приклад: Дослідження Орієнтаційних дефектів у полімері AESO. Ця речовина полімеризується під дією світла. Механічні властивості, такі як гнучкість, пружність... за рахунок складності процесів встановлюються різними.

Цікаво дослідникам дослідити як ці параметри залежать від заплутаності гілки, що відходять від основного ланцюга полімеру.

Ці гілки можуть обертатись навколо певних осей, в момент полімеризації вони можуть застигнути в різних положеннях - це і буде орієнтованими дефектами.

Як взагалі їх “побачити”, вчені визначають їхню присутність за енергетичними бар’єрами обертання бічних груп.

Також за енергіями можна було б обчислити з допомогою страшних рівнянь Шредінгера, проте цей процес складний і дорогий, на додачу ще й те що не кожне таке рівняння можна розв’язати.

ШІ може спостити цю задачу. Йому скормлюють багато даних по різних варіацій молекул і їх потенціальні енергії, ШІ Вчиться на них для себе виділяє якісь закономірності, які люди нараз не можуть побачити, чи з ШІ -шки дістати. ШІ намагається побачити щось, що дозволить йому стверджувати що тут буде саме ця потенціальна енергія.

Після тренувань йому надають нову молекулу, яку він в житті не бачив, і на основі свого досвіду він намагається для неї зробити обчислення. Таке виконується за наступним алгоритмом:

1. Моделюється молекула у Jmol
2. В ASE - вона підготовлюється для подачі до ШІ
3. ШІ прогнозує характеристики
4. Отримуємо результат.

[12] ШІ може помилятись:

1. Неправильні або неповні дані (Якщо модель навчалась на даних із помилками)
2. Занадто складний або неоднозначний запит
3. Вигадування фактів (галюцинації)

4. Не знає оновленої інформації

Як і чому можна йому довіряти, після вищенаведеного?

Штучному інтелекту довіряють у науці тому, що він працює на основі великих масивів перевірених даних і показує високу точність у вузьких, чітко визначених завданнях. У матеріалознавстві, медицині, хімії чи фізиці моделі навчають на експериментальних вимірюваннях, стандартизованих зображеннях та достовірних дослідницьких базах, тому їхні передбачення можна перевірити та відтворити. Більше того, ШІ не приймає рішень самостійно: його результати розглядають як підказку або інструмент аналізу, який доповнює роботу науковця.

Висновки до розділу 3

У третьому розділі було здійснено комплексне моделювання фотоструктурних перетворень у полімерній системі AESO:VDM із використанням сучасних квантово-механічних та машинно-навчених підходів. Зокрема:

1. Розрахунок енергій активації орієнтаційних дефектів дозволив встановити, що локальні конформаційні перебудови в бічних групах полімеру (насамперед обертання навколо C–C та C–O зв'язків) є ключовими мікроскопічними механізмами релаксаційних процесів. Отримані енергетичні профілі виявили узгодженість із типовими бар'єрами для органічних полімерних систем, що підтверджує коректність застосованих обчислювальних методів.

2. Порівняння між DFT-обчисленнями та прогнозами моделей MLIP продемонструвало високу відтворюваність енергетичних поверхонь машинно-навченими потенціалами. MLIP-моделі (зокрема MACE), навчені на

узагальнених конфігураційних просторах органічних молекул, коректно відтворюють як рівноважні геометрії, так і бар'єри переорієнтації, забезпечуючи значне скорочення обчислювальної складності порівняно з DFT. Це підтверджує перспективність застосування MLIP для моделювання великомасштабних полімерних систем, що були б недоступні для повноцінного квантово-механічного аналізу.

3. Проведений рекурентний аналіз температурних часових рядів, отриманих під час фотополімеризації системи AESO:VDM за протоколом періодичного увімкнення/вимкнення світла, дозволив виявити чіткі нелінійні закономірності перебігу реакції. DET та DLEn продемонстрували високу чутливість до моментів різкої зміни кінетики, що відбуваються при кожному перемиканні світла. Зростання DET майже до одиниці свідчить про формування когерентних структур у часовій динаміці – характерних для швидкого нагрівання після вмикання та керованого охолодження після вимкнення світла. Паралельне зростання DLEn у ці моменти вказує на появу широкого спектра часових масштабів передбачуваності, зумовлених поєднанням спрямованих теплових процесів і релаксаційних мікрофлуктуацій. На світлих і темних плато обидва показники знижуються, що відображає перехід системи до квазістаціонарного режиму зі зменшенням варіативності локальної динаміки, обмеженням рухливості та стабілізацією структури полімерної мережі. Таким чином, рекурентний аналіз ефективно перетворює первинні температурні сигнали на дієві індикатори стадій фотополімеризації.

4. У дидактичній частині розділу запропоновано методичну модель використання елементів комп'ютерного моделювання у шкільному гуртку з фізики. Це дозволяє інтегрувати сучасні наукові підходи – молекулярне моделювання, аналіз складних систем, візуалізацію енергетичних поверхонь – у навчальний процес, сприяючи формуванню дослідницьких компетентностей учнів та інтересу до природничих наук.

Таким чином, результати третього розділу підтверджують ефективність поєднання MLIP-моделювання, DFT-підходів і ентропійно-кореляційного аналізу для дослідження фотоструктурних перетворень у нанополімерах. Використані методи дозволяють розкрити мікроскопічні механізми релаксації, кількісно описати складність динаміки системи та забезпечити інструментальну базу для як фундаментальних, так і дидактичних застосувань.

ВИСНОВКИ

У магістерській роботі проведено комплексне теоретичне та комп'ютерне дослідження фотоструктурних перетворень у нанополімерах на прикладі AESO з диметакрилатом ваніліну VDM. Використані сучасні методи моделювання – квантово-механічні розрахунки у межах DFT, молекулярно-динамічні підходи та машинно-навчені міжатомні потенціали MLIP – дозволили отримати нові результати щодо енергетики, динаміки та самоорганізації орієнтаційних дефектів у процесі фотополімеризації.

У результаті дослідження ми прийшли до таких висновків:

1. Проаналізовано фізико-хімічні властивості полімерів, нанополімерів і їх структурно-динамічні особливості, зокрема процеси фотополімеризації, релаксаційні явища та роль бічних груп у формуванні локальної рухливості. Узагальнено сучасні підходи до класифікації полімерів і розглянуто особливості фотоструктурних перетворень у УФ-чутливих полімерних системах.

2 Сформовано теоретичну базу для моделювання складних полімерних систем: охарактеризовано методи нелінійної динаміки, ентропійного та кореляційного аналізу, які є ефективними інструментами для опису релаксаційних процесів, хаотичних режимів та самоорганізаційних ефектів у фотополімерах.

3 Встановлено, що орієнтаційні дефекти є ключовими мікроскопічними елементами динаміки фотополімеризації AESO. Обчислені енергії активації показують, що переорієнтація бічних груп (акрилатних, епоксидних, гідроксильних фрагментів) є домінуючим механізмом локальних релаксацій. Отримані бар'єри узгоджуються з характерними величинами для подібних органічних систем, що підтверджує коректність моделювання.

4 Проведено порівняння DFT-розрахунків із прогнозами MLIP. Показано, що MLIP забезпечують близьку до DFT точність при суттєво нижчій

обчислювальній складності. Це дозволило моделювати енергетичні поверхні та сили у більших системах AESO, що недоступно для повноцінних DFT-обчислень.

5 Рекурентний аналіз часових рядів температурної динаміки в процесі фотополімеризації показав, що система проходить послідовні режими організації, пов'язані зі зміною джерел кінетичної активності. Різкі піки детермінованості DET та DLEn у моменти перемикавання світла відображають появу домінантних, добре впорядкованих теплових траєкторій, характерних для стадій ініціації та автоакселерації. Подальше зниження цих показників на стаціонарних ділянках сигналу свідчить про пригнічення колективних процесів і перехід системи до локалізованої, ламінарної динаміки після формування полімерної мережі. Така поведінка рекурентних метрик підтверджує наявність самоорганізаційних ефектів та нелінійної релаксації, що супроводжують фотоструктурні перетворення у полімерних матеріалах.

6. Розроблено дидактичну модель впровадження елементів комп'ютерного моделювання у шкільні заняття на гуртку з фізики, що демонструє можливості використання MLIP, DFT та аналізу складних систем у формуванні дослідницьких умінь старшокласників. Запропонована методика поєднує фундаментальну фізику з сучасними цифровими технологіями.

Подальший розвиток досліджень може бути спрямований на глибше вивчення нелінійної динаміки фотоструктурних процесів у полімерних системах, а також на інтеграцію рекурентного аналізу з іншими комп'ютерними та спектроскопічними методами. Зазначено перспективність використання рекурентного аналізу та комплексних мережевих підходів для побудови режимних карт полімеризації, розпізнавання стадій ініціації, автоакцелерації, гелеутворення та релаксації, а також для створення систем автоматизованого контролю процесів фотополімеризації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бутолін К. Д. Застосування методу мультифрактального аналізу під час дослідження процесів фотополімеризації учнів : магістерська робота студента групи ФІм-23 / науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, професор Соловйов В. М. Кривий Ріг : КДПУ, 2024. 85 с. URL : <https://elibrary.kdpu.edu.ua/xmlui/handle/123456789/11125>
2. Вакуленко М., Вакуленко О. Фізичний тлумачний словник, 2023. URL : https://chtyvo.org.ua/authors/Vakulenko_Maksym/Fizychnyi_tlumachnyi_slovnyk/
3. Віленський В. О. Полімери: синтез, модифікація, дослідження : навч. посібник. Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2024. – 348 с.
4. Геворкян Е. С., Семченко Г. Д., Тимофеева Л. А., Нерубацький В. П. Нові матеріали та технології їх отримання : підручник. Харків : УкрДУЗТ, 2015. 341 с.
5. Гуменецький Т. В. Фізико-хімія полімерів: навч. посібник. Львів : Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. 240 с.
6. Дербенцев В. Д., Сердюк О. А., Соловйов В. М., Шарапов О. Д. Синергетичні та еконофізичні методи дослідження динамічних та структурних характеристик економічних систем: монографія. Черкаси : Брама-Україна, 2010. 287 с. DOI: <https://doi.org/10.31812/0564/1045>.
7. Захарченко М. І., Середенко В. В., Тараненко І. М. Хімія полімерів : навч. посібник. Харків : Нац. аерокосм. Ун-т «Харк. авіац. ін.-т», 2008. 47 с.
8. Курта С. А., Курганський В. С. Хімія і технологія високомолекулярних сполук : навч. посібник. Івано-Франківськ : Видавництво «Плай» ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2010. 291 с.

9. Масленнікова Л. Д., Іванов С. В., Фабуляк Ф. Г., Грушак З. В.. Фізико-хімія полімерів : підручник. Київ : Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ–друк», 2009. 312 с.
10. Мельник Л. І. Хімія і фізика полімерів : навч. посібник. Київ : НТУУ «КПІ», 2016. 161 с.
11. Мікульонюк І. О. Технологічні основи перероблення полімерних матеріалів : навч. посібник. 2-ге вид., переробл. та доповн. ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 292 с. URL : <https://ela.kpi.ua/server/api/core/bitstreams/a01b3f86-c11f-49e8-8dc5-49c03b765a0e/content>
12. Невлюдов І., Стрілець Р., Близнюк Д. Забезпечення якісних показників фотополімерного 3D-друку за допомогою математичного моделювання і тестових моделей. Сучасний стан наукових досліджень та технологій в промисловості. 2024. № 2(28). DOI : <https://doi.org/10.30837/2522-9818.2024.2.096>. Р. 96–107.
13. Нові матеріали та технології їх отримання : гідручник / Е. С. Геворкян, Г. Д. Семченко, Л. А. Тимофєєва та ін. Харків : УкрДУЗТ, 2015. 341 с.
14. Овсянкіна В. О. Особливості впливу фізичних полів на процеси структуроутворення і властивості полімерних систем. Полімерний журнал. 2015. Т. 37, № 3. С. 219–228.
15. Соловйов В. М., Белінський А. О. Моделювання складних систем у Python : навч.-метод. посібник для самостійного вивчення дисципліни. Черкаси : Видавець Третяков О. М., 2024. 620 с. URL : <https://butman2099.github.io/Complex systems-book/>
16. Соловйов В. М. Математична економіка : навч.-метод. посіб. для самостійного вивчення дисципліни. Черкаси : Видавництво ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2008. 136 с.

17. Соловйов В. М., Сердюк О. А., Данильчук Г. Б. Моделювання складних систем : навч.-метод. посібник для самостійного вивчення дисципліни. Черкаси : Видавець О. Ю. Вовчок, 2016. 204 с.
18. Суберляк, П. І., Баштанник; Ін-т інновац. технологій і змісту освіти М-ва освіти і науки України. Львів : 2007. 376 с
19. Фізика і астрономія. Навчальні програми для 10–11 класів закладів загальної середньої освіти (рівень стандарту, профільний рівень). URL : https://osvita.ua/school/program/program-10-11/58913/#google_vignette
20. Фізика (рівень стандарту) : підруч. для 10 кл. закл. загал. серед. освіти / В. Г. Бар'яхтар та ін. ; за ред. В. Г. Бар'яхтара, С. О. Довгого. Харків : Вид-во «Ранок», 2018. 272 с.
21. Фізика (рівень стандарту) : підруч. для 11 кл. закл. загал. серед. освіти / В. Г. Бар'яхтар та ін. ; за ред. В. Г. Бар'яхтара, С. О. Довгого. Харків : Вид-во «Ранок», 2019. 272 с.
22. Baranwal J., Barse B., Fais A., Delogu G. L., Kumar A. Biopolymer : A Sustainable Material for Food and Medical Applications. Polymers. 2022. Vol. 14, № 983. DOI : <https://doi.org/10.3390/polym14050983>.
23. Basak T, Basak T, Shukla A (2021) Graphene quantum dots with a Stone-Wales defect as a topologically tunable platform for visible-light harvesting. Phys Rev B 103:235420. URL : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.235420>
24. Batatia I, Kermode JR, Csányi G (2023) A foundation model for atomistic materials chemistry. arXiv:2401.00096. URL : <https://doi.org/10.48550/arXiv.2401.00096>.
25. Harrison N. M. An Introduction to Density Functional Theory. URL : https://www.imperial.ac.uk/media/imperial-college/research-centres-and-groups/computational-materials-science/teaching/DFT_NATO.pdf

- 26.Handoko A., R. Made. Artificial Intelligence and Generative Models for Materials Discovery : A Review
- 27.Jangizehi A, Schmid F, Besenius P, Kremer K, Seiffert S (2020) Defects and defect engineering in soft matter. *Soft Matter* 16:10809. URL : <https://doi.org/10.1039/d0sm01371d>
- 28.Kiv A. E., Soloviev V. N., A.V. Tuzhykov, Kavetsky T. S., Šauša O., Bielinskyi A. O., Slusarenko M. A. Machine learning interatomic potentials and orientational defects in polymers. Тези доповідей VII Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології в освіті, науці і техніці» (ІТОНТ-2024), (Черкаси, 23-24 травня 2024 р.). Черкаси : ЧДТУ, 2024. 349 с.
- 29.Kousaalya A., Ayalew B., Pilla S. Photopolymerization of Acrylated Epoxidized Soybean Oil: A Photocalorimetry-Based Kinetic Study. DOI : 10.1021/acsomega.9b02680 *ACS Omega* 2019, 4, 21799–21808
- 30.Kovács DP, Moore JH, Browning NJ, Batatia I, Horton JT, Kapil V, Witt WC, Magdău IB, Cole DJ, Csányi G (2023) MACE-OFF23: transferable machine learning force fields for organic molecules. arXiv:2312.15211. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2312.15211>
- 31.Královič DP, Cifraničová K, Švajdlénková H, Hronský V, Kožíšek Z, Csomorová K, Mosnáček J, Šauša O (2024) Effect of aromatic rings in AESO-VDM biopolymers on the local free volume and diffusion properties of polymer matrix. *J Polym Environ* 32:2336-2349. URL : <https://doi.org/10.1007/s10924-023-03097-1>
- 32.Kushnir Oleg. IX Ukrainian-Polish Conference on Electronics and Information Technologies. МЕТОД DFA ДЛЯ АНАЛІЗУ ДОВГОСЯЖНИХ КОРЕЛЯЦІЙ У ЧАСОВИХ ПОСЛІДОВНОСТЯХ. ЛЬВІВ, 2024.

- 33.Lang M., Hirner S., Wiesbrock F., Fuchs P. A Review on Modeling Cure Kinetics and Mechanisms of Photopolymerization. *Polymers*. 2022. Vol. 14, № 10. P. 2074. DOI : <https://doi.org/10.3390/polym14102074>.
- 34.Li Y., Wang D., Sun X. S. Epoxidized and Acrylated Epoxidized Camelina Oils for Ultraviolet-Curable Wood Coatings
- 35.Mishra RK, Verma K, Singh DS (2024) Defect engineering in nanomaterials: impact, challenges, and applications. *Smart Mater Manuf* 2 : 100052. URL : <https://doi.org/10.1016/j.smmf.2024.100052>
- 36.Okada A., Usuki A. The chemistry of polymer–clay hybrids. *Materials Science and Engineering*. November, 1995, P. 109–115. URL : [sciencedirect.com/science/article/pii/0928493195001107](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0928493195001107)
- 37.Phillips R. Photopolymerization. *Journal of Photochemistry*, 25 (1984) 79–82.
- 38.Popov FK, Tarnopolsky G (2023) Magic angles in equal-twist trilayer graphene. *arXiv*:2303.15505. URL : <https://doi.org/10.48550/arXiv.2303.15505>
- 39.Morrow JD, Ugwumadu C, Drabold DA, Zhang S, Biswas P (2024) Understanding defects in amorphous silicon with – million-atom simulations and machine learning. *Angew Chem Int Ed* 63:e202403842. URL : <https://doi.org/10.1002/anie.202403842>
- 40.Nie W, Blancon JC, Neukirch AJ, Appavoo K, Tsai H, Chhowalla M, Alam MA, Sfeir MY, Katan C, Even J, Tretiak S, Crochet JJ, Gupta G, Mohite AD (2016) Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells. *Nat Commun* 7:11574. URL : <https://doi.org/10.1038/ncomms11574>
- 41.Guénolé J, Nöhring WG, Vaid A, Houllé F, Xie Z, Prakash A, Bitzek E (2020) Assessment and optimization of the fast inertial relaxation engine (FIRE) for energy minimization in atomistic simulations and its implementation in LAMMPS. *Comput Mater Sci* 175:109584. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109584>

42. Smith G., Bedrov D. Relationship Between the α - and β -Relaxation Processes in Amorphous Polymers: Insight From Atomistic Molecular Dynamics Simulations of 1,4-Polybutadiene Melts and Blends. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. DOI: 10.1002/polb.21064
43. Strobl G. *The Physics of Polymers : Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*. 3rd ed. Berlin : Springer, 2007. DOI : <https://doi.org/10.1007/978-3-540-68411-4>.
44. Woodward WHH (2021) Broadband dielectric spectroscopy – a practical guide. *ACS Symp Ser* 1375:3-59. URL : <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1375.ch001>

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Апробація результатів дослідження здійснювалася шляхом участі в наукових конференціях, публікацій у фахових виданнях та подання тез доповідей.

1. Участь у конференціях

- Восьма міжнародна конференція молодих учених «Харківський природничий форум» (м. Харків, 14–15 травня 2025 р.). URL: <http://hnpu.edu.ua/uk/shchorichna-mizhnarodna-konferenciya-molodyh-uchenyh-harkivskyuy-prirodnychyuy-forum>

2. Тези доповідей

- МОДЕЛЮВАННЯ ФОТОСТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У НАНОПОЛІМЕРАХ. Криворізький державний педагогічний університет (Україна) 84: МАТЕРІАЛИ XVIII МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВО-ПРАКТИЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ URL: https://drive.google.com/drive/folders/1UL2wAF-FqCCUrep7GrAK_4aFUGS7mSVp