

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Fizyki

Rozprawa doktorska

**Wieloblokowe i jonowo-podobne stopy  
kopolimerów blokowych badane za pomocą  
symulacji molekularnych**

**Michał Dzięcielski**

Promotor: prof. dr hab. Michał Banaszak

Promotor pomocniczy: dr Piotr Knychala

Poznań, 2016

*Rozprawę dedykuję moim Rodzicom*

---

# Oświadczenie

---

Ja, niżej podpisany, Michał Dzięcielski, doktorant Wydziału Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oświadczam, że przedkładaną rozprawę doktorską pt: *Wieloblokowe i jonowo-podobne stopy kopolimerów blokowych badane za pomocą symulacji molekularnych*

napisałem samodzielnie. Oznacza to, że przy pisaniu rozprawy, poza niezbędnymi konsultacjami, nie korzystałem z pomocy innych osób, a w szczególności nie zlecałem opracowania rozprawy lub jej części innym osobom, ani nie odpisywałem tej rozprawy lub jej części od innych osób. Oświadczam również, że egzemplarz rozprawy doktorskiej w formie wydruku komputerowego jest zgodny z egzemplarzem rozprawy doktorskiej w formie elektronicznej. Jednocześnie przyjmuję do wiadomości, że gdyby powyższe oświadczenie okazało się nieprawdziwe, decyzja o nadaniu mi stopnia naukowego doktora zostanie cofnięta.

Data

Podpis autora rozprawy

---

# Podziękowania

---

Serdecznie dziękuję Panu Profesorowi Michałowi Banaszakowi za opiekę nad moim rozwojem naukowym i rozbudzenie zainteresowania fizyką polimerów. Dziękuję za przekazanie znaczącej wiedzy oraz wielu mądrości, także tych życiowych. Jestem niezmiernie wdzięczny za okazaną mi cierpliwość i życzliwość oraz mobilizację do pracy. Pragnę również podziękować Piotrowi Knychale za wiele owocnych dyskusji i cennych rad. Dziękuję za wsparcie, na które mogłem zawsze liczyć oraz za przekazanie mi szerokiej wiedzy na temat wieloblokowych kopolimerów jonowych. Duże znaczenie miała dla mnie współpraca z Sebastianem Wołoszczukiem, któremu dziękuję za poświęcony mi czas i pomoc w zrozumieniu zachowania kopolimerów trójblokowych. Chciałbym podziękować Panu dr. hab. Andrzejowi Koperowi za wiele konstruktywnych rozmów i cennych uwag dotyczących teorii pola oraz fizyki cieczy. Pragnę także podziękować władzom Wydziału Fizyki, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza i kierownikom Zakładu Fizyki Kwantowej za stworzenie doskonałych warunków do pracy. Dziękuję też Panu Profesorowi Walde-  
marowi Ratajczakowi oraz moim rodzicom i bliskim za to, że nieustannie mnie wspierali i pomagali w każdy możliwy sposób.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/07/N/ST4/00293. Praca została wykonana z wykorzystaniem Infrastruktury PL-Grid.

---

# Spis treści

---

<b>Spis treści</b>	<b>5</b>
<b>Streszczenie</b>	<b>7</b>
<b>Abstract</b>	<b>9</b>
<b>1 Wstęp</b>	<b>11</b>
1.1 Polimery . . . . .	11
1.2 Kopolimery neutralne . . . . .	12
1.3 Kopolimery trójblokowe . . . . .	13
1.4 Wieloblokowe kopolimery jonowe . . . . .	15
1.5 Cele rozprawy . . . . .	15
<b>2 Symulacje molekularne</b>	<b>17</b>
2.1 Model polimeru . . . . .	19
2.2 Dynamika molekularna . . . . .	22
2.2.1 Suma Ewalda . . . . .	24
2.2.2 Metody kontroli temperatury . . . . .	26
2.2.3 Równania ruchu . . . . .	28
2.3 Metoda Monte Carlo . . . . .	35
2.4 Teoria samozgodnego pola średniego . . . . .	37
<b>3 Wyniki</b>	<b>42</b>
3.1 Silnie asymetryczne kopolimery trójblokowe . . . . .	42
3.2 Wieloblokowe kopolimery jonowo-podobne . . . . .	48

<i>SPIS TREŚCI</i>	6
3.3 Asymetryczne kopolimery jonowe . . . . .	54
3.3.1 Sekwencja SAS . . . . .	55
3.3.2 Sekwencja ASA . . . . .	65
3.4 Symetryczne kopolimery jonowe . . . . .	69
3.4.1 Sekwencja SAS . . . . .	69
3.4.2 Sekwencja ASA . . . . .	74
<b>4 Podsumowanie i wnioski</b>	<b>77</b>
<b>Dodatek A</b>	<b>86</b>
SCFT dla kopolimerów wieloblokowych . . . . .	86
<b>Dodatek B</b>	<b>88</b>
Pakiet obliczeniowy GROMACS . . . . .	88
<b>Dodatek C</b>	<b>94</b>
Czynnik struktury . . . . .	94
<b>Bibliografia</b>	<b>96</b>
<b>Spis rysunków</b>	<b>107</b>
<b>Spis tabel</b>	<b>114</b>
<b>Dorobek naukowy</b>	<b>116</b>

---

# Streszczenie

---

Przedmiot rozprawy to symulacje molekularne stosowane do badania układów składających się z kopolimerów wieloblokowych. Sprawdzone wpływ asymetrii na zachowanie neutralnych kopolimerów trójblokowych. Następnie, oprócz asymetrii, zbadano także wpływ oddziaływań elektrostatycznych na powstawanie nanostruktur w układach kopolimerów sześcioblokowych. Dokonano porównania wyników eksperymentalnych z rezultatami symulacji molekularnych (dynamiką molekularną, metodą Monte Carlo i obliczeniami samozgodnego pola średniego - SCFT).

W badaniach dotyczących kopolimerów trójblokowych, na podstawie profili gęstości, sprawdzano wpływ asymetrii łańcucha na lokowanie się krótkich bloków  $A_1$  w domenie  $B$ . Stworzono odpowiedni diagram fazowy. Wyniki obliczeń samozgodnego pola średniego porównano z rezultatami symulacji Monte Carlo. Okazało się, że proces lokowania się krótkich bloków  $A_1$  w domenie  $B$  nie był wynikiem fluktuacji gęstości merów. Przyczyną był wzrost entropii (spowodowany delokalizacją), który był silniejszy od procesów związanych z minimalizacją energii wewnętrznej.

Następny etap badań poświęcono jonowym kopolimerom wieloblokowym, których zachowanie obserwowane w eksperymentach, znacząco odbiegało od przewidywań teoretycznych. Układy te w przypadku kopolimerów symetrycznych tworzyły struktury, których nie obserwowano w przypadku analogicznych kopolimerów neutralnych (cylindry i żyroidy). Natomiast jonowe układy asymetryczne, zamiast wcześniej wspomnianych cylindrów, tworzyły struktury warstwowe. W celu zbadania wpływu fluktuacji na powstawanie nanostruktur podjęto próbę porównania wyników uzyskanych w ramach obliczeń teorii pola samozgodnego z rezultatami eksperymentów i symulacji Monte Carlo. W badaniach wykorzystano jonowo-podobny parametr  $\chi N$  zaczerpnięty z modelu sieciowe-

go, uwzględniającego oddziaływania tylko z najbliższymi sąsiadami (bez sumy Ewalda). Parametr ten odpowiadał oddziaływaniom jonowym, których wielkość była wyznaczona eksperymentalnie. Wynikiem badań był diagram fazowy dla stałej długości bloku AS oraz profile gęstości dla wybranych temperatur. Rezultaty pozwalały stwierdzić, że obliczenia SCFT przeprowadzone dla kopolimerów jonowo-podobnych potwierdziły zasadność wykorzystywania parametrów oddziaływania uzyskanych eksperymentalnie.

Model kopolimerów jonowo-podobnych stosował nieoczywiste uproszczenie zakładające krótkozasięgowy charakter oddziaływań. W związku z tym, dla wybranych sekwencji kopolimerów przeprowadzono symulacje metodą dynamiki molekularnej uwzględniające elektrostatyczne oddziaływania dalekozasięgowe. Dokonano tego, aby podjąć próbę porównania wyników eksperymentalnych z rezultatami różnych molekularnych technik obliczeniowych. W pierwszej kolejności badania poświęcono kopolimerom asymetrycznym, których neutralny blok B był znacznie dłuższy od bloku jonowego AS. Okazało się, że symulacje dynamiką molekularną potwierdziły zaskakujące zachowanie asymetrycznych kopolimerów. Badany układ tworzył struktury warstwowe. Ponadto stwierdzono, że zmiana sekwencji merów A i S w bloku sulfonowanym wpływa na zachowanie fazowe kopolimeru. Identyfikacji powstających nanostruktur dokonano na podstawie czynnika struktury, profili gęstości i graficznej wizualizacji badanych układów. Dzięki temu można było wyznaczyć temperaturę przejścia porządek-nieporządek i porównać ją z rezultatami symulacji Monte Carlo i SCFT. Analogiczne badania przeprowadzono także dla kopolimerów symetrycznych. Rezultaty także były bardzo interesujące, ponieważ obserwowano głównie fazę perforowanych warstw oraz struktury ciągłe. Znowu stwierdzono zachowanie odmienne od tego, które zachodziło dla kopolimerów neutralnych i było zgodne z tym co obserwowano w eksperymentach i symulacjach molekularnych.

Wyniki symulacji i obliczeń przeprowadzonych w ramach rozprawy jakościowo potwierdziły zaskakujące zachowanie kopolimerów jonowych, które obserwowane było w eksperymentach. Rezultaty ponadto sugerują, iż zasadne może być stosowanie prostych symulacji Monte Carlo (bez oddziaływań dalekozasięgowych) do badania układów jonowych. Obliczenia te były kilka tysięcy razy szybsze od dynamiki molekularnej z oddziaływaniem dalekozasięgowym.

---

# Abstract

---

The aim of this study is to check phase behaviour of the multiblock copolymers using molecular dynamic simulations and self-consistent field theory (SCFT) and compare results of those simulations with that obtained by Monte Carlo simulations as well as experiments. First of all, the effect of asymmetry of triblock copolymers is examined. Next, the self-assembly of hexablock copolymers is studied using the model with electrostatic interactions.

In case of triblock copolymers study, the localization of short blocks A in domain of type B is examined for different asymmetry of chain using density profiles. The phase diagram is created and compared with results of Monte Carlo simulations. The location of short A blocks in domain B is not related with density fluctuations. The reason of this behavior was low enthalpic penalty relative to the associated entropic gain.

Next part of research refer to ionic-like multiblocks copolymers which are compared with ionic diblock copolymers. The phase behavior of the latter which was examined by experiment was not consistent with theory of diblock copolymers. This copolymers self-assembly in non-lamellar nanostructures in case of symmetric chain and in lamellar nanophases in case assymmetric case. The results of SCFT are compared with Monte Carlo simulations as well as experiments. The influence of fluctuations (which are absent in SCFT) is examined. The phase diagram in term of volume fraction of block B as well as density profiles are presented. Results of self-consistent field theory calculations are qualitatively consistent with Monte Carlo simulations and experiment.

It is not obvious to use models with short range interactions to investigate behaviour of ionic polymers. For this reason, the molecular dynamics simulations with long range interactions are conducted for selected microarchitectres of ionic chains. First of all,

simulations of asymmetric chain is examined. The type of nanostructures and order-disorder temperature are defined using structure factor, density profiles, and snapshots from the simulations. In this case, the lamellar phases are observed which is consistent with other methods. The type of nanostructures obtained in simulations can depend on sequence of A and S segments. The results of this simulations are compared with results of minimal lattice Monte Carlo simulations as well as experiments. Next, the same simulations are made for symmetric diblock copolymer. Surprisingly the non-lamellar nanostructures are observed but it is qualitatively consistent with results of Monte Carlo simulations and experiments.

In conclusion, the results of SCFT calculations and molecular dynamic simulation are qualitatively consistent with minimal lattice Monte Carlo simulations as well as experiments. It can be assumed that using minimal lattice model to examine phase behavior ionic copolymers can be justified. The great advantage of this simple model of simulation is calculation speed.

# Rozdział 1

---

## Wstęp

---

### 1.1 Polimery

Polimery to związki chemiczne o dużej masie cząsteczkowej, składające się z wielokrotnie powtarzających jednostek zwanych merami. Zazwyczaj kojarzone są z tworzywami sztucznymi, które dzięki swojej plastyczności potocznie zaczęto określać mianem "plastików". Polimery syntetyczne wykorzystywane do budowy takich tworzyw nie występują naturalnie. Są one w całości otrzymywane ze związków chemicznych określanych mianem monomerów, do których zaliczyć można:

- etylen, z którego otrzymuje się polietylen (PE), wykorzystywany do produkcji folii, artykułów gospodarstwa domowego mających styczność z żywnością, zbiorników na wodę, protez ortopedycznych,
- propylen stanowiący podstawę polipropylenu (PP), służącego do budowy naczyń laboratoryjnych, strzykawek, materiałów izolacyjnych, opakowań, wykładzin, elementów mebli i samochodów,
- styren będący monomerem polistyrenu (PS) mający zastosowanie przede wszystkim w budownictwie, chłodnictwie i produkcji opakowań (elementy styropianowe).

Tworzywa sztuczne, podzielić można na:

- duromery posiadające cechy metalu lub ceramiki - twarde, nieelastyczne, wytrzymałe mechanicznie (kewlar, kleje w postaci żywic epoksydowych),

- elastomery - czyli gumy, posiadające zdolność wielokrotnego rozciągania i powrotu do poprzednich wymiarów (kauczuk syntetyczny),
- plastomery mające właściwości pośrednie między duromerami i elastomerami (tworzywa sztuczne, farby, lakiery, laminaty).

Polimery znajdują się także w organizmach żywych. Wchodzą w skład komórek, są też budulcem w obszarach międzykomórkowych. Określa się je mianem biopolimerów. Przykładami takich polimerów naturalnych mogą być: białka, kwasy nukleinowe (DNA oraz RNA) i węglowodany (celuloza, skrobia, chityna).

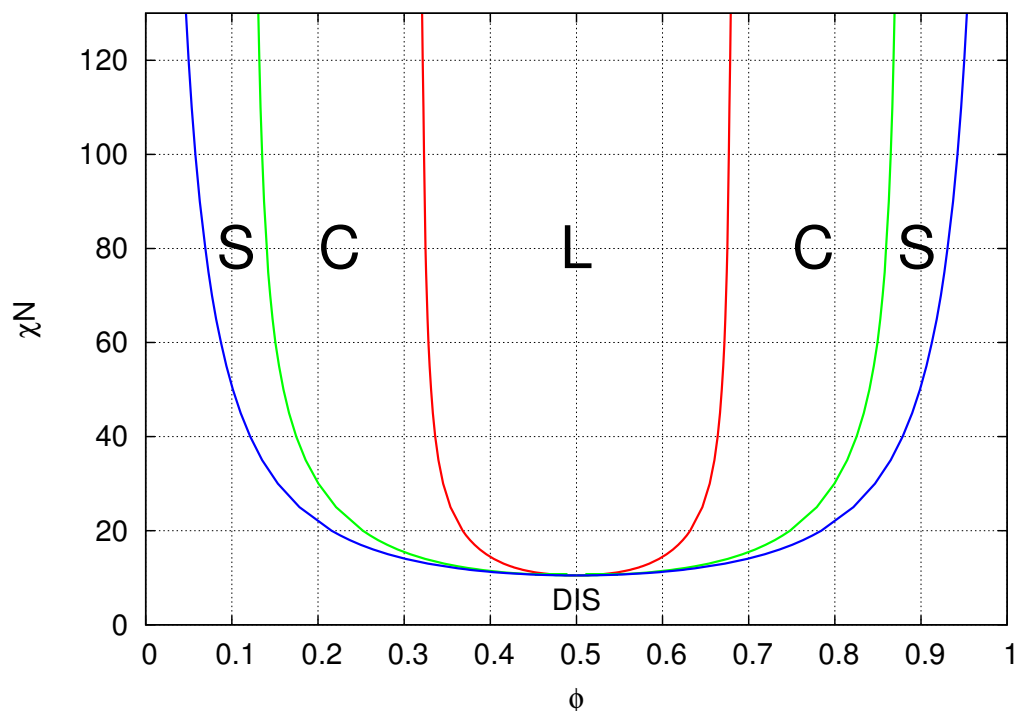
## 1.2 Kopolimery neutralne

Polimery, których łańcuchy zawierają dwa lub więcej rodzajów merów określane są mianem kopolimerów. Posiadają one szczególne właściwości fizyczne, których nie obserwuje się dla homopolimerów. Fascynującą cechą kopolimerów jest ich zdolność do samoorganizacji w przestrzennie uporządkowane nanostruktury [1].

Mogą tworzyć między innymi: sfery oznaczane skrótem (S), cylindry oznaczane skrótem (C) oraz warstwy oznaczane skrótem (L). Proces samoorganizacji kontrolowany jest przez parametr niekompatybilności Flory'ego  $\chi$  [2], długość łańcucha  $N$  i wartość ułamka objętościowego jednego z jego składników  $\phi$ . Parametry te wykorzystuje się do tworzenia diagramów fazowych. Można z nich odczytać, w jakich warunkach dany kopolimer będzie w stanie utworzyć termodynamicznie stabilne nanostruktury o określonym typie.

Na rysunku (1.1) zaprezentowano diagram fazowy neutralnego stopu kopolimeru dwublokowego (bez rozpuszczalnika) uzyskanego za pomocą teorii samozgodnego pola średniego. Zauważyć można, że struktury cylindryczne powstaną zarówno dla  $\phi = 0.3$ , jak i  $\phi = 0.7$ . Oznacza to, że jeżeli przyjmie się, że segmenty o tożsamości A będą oznaczone kolorem żółtym, a B na czerwono, to dla  $\phi = 0.3$  uzyska się żółte cylindry znajdujące się w czerwonej matrycy. Natomiast dla  $\phi = 0.7$  powstaną czerwone cylindry, umieszczone w żółtej matrycy. Analogiczna sytuacja występuje w przypadku struktur sferycznych.

Warunki, w których kopolimer nie będzie w stanie utworzyć żadnych nanostruktur oznacza się za pomocą symbolu DIS. Na rysunku (1.1) linią niebieską zaznaczono granicę

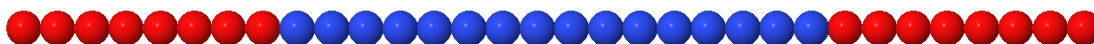


Rysunek 1.1: Diagram fazowy stopu kopolimeru dwublokowego w przestrzeni parametru niekompatybilności -  $\chi$ , długości łańcucha -  $N$  ułamka objętościowego jednego ze składników łańcucha -  $\phi$ . Poszczególne nanostruktury zostały oznaczone następująco: L - warstwa, C - cylinder, S - sfera. Fazę nieuporządkowaną oznaczono za pomocą symbolu DIS.

przejścia porządek-nieporządek (ang. order-disorder transition, ODT), która oddziela stabilne nanostruktury od fazy nieuporządkowanej.

### 1.3 Kopolimery trójblokowe

Kopolimery trójblokowe stanowią klasę kopolimerów wieloblokowych, które porządkują się w podobne struktury jak kopolimery dwublokowe, ale mają odmienne właściwości mechaniczne. Kopolimery  $A_1 - B - A_2$  cieszą się dużym zainteresowaniem naukowców. Dzięki swojej elastyczności są wszechobecne na rynku nowoczesnych technologii [3, 4, 5, 6]. Wykorzystywane są między innymi jako przewody w giętkich urządzeniach elektronicznych [7], membrany w urządzeniach magazynujących energię [8] oraz nanokompozyty wykorzystywane do budowy sensorów [9]. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się silnie niesymetryczne kopolimery trójblokowe  $A_1 - B - A_2$  (jeden z bloków  $A$  jest znacznie

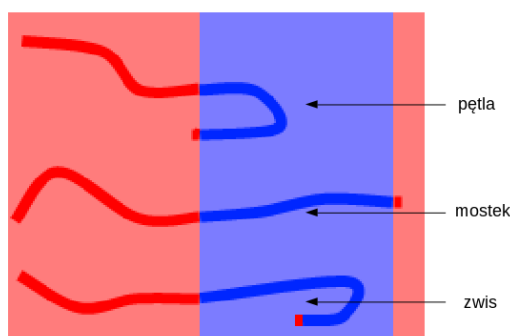


Rysunek 1.2: Model kopolimeru  $A_1 - B - A_2$  składającego się z 8 segmentów  $A_1$ , 16 segmentów  $B$  i 8 segmentów  $A_2$ ; oznaczany skrótem 8-16-8.



Rysunek 1.3: Model silnie asymetrycznego kopolimeru  $A_1 - B - A_2$  składającego z 2 segmentów  $A_1$ , 16 segmentów  $B$  i 14 segmentów  $A_2$ ; oznaczany skrótem 2-16-14.

krótszy niż pozostałe dwa bloki). W czasie eksperymentów dotyczących kopolimerów trójblokowych zauważono, że skracanie długości jednego z bloków  $A$ , powoduje zwiększenie jego udziału w domenie  $B$  [10]. Efekt ten spowodowany jest rywalizacją entropii i entalpii. Krótkie bloki  $A$  znajdują się w domenie  $B$ , ponieważ zwiększenie entalpii jest względnie małe wobec odpowiadającego jej wzrostu entropii. Takie zachowanie było przewidziane teoretycznie [11] i obserwowane w symulacjach Monte Carlo [12], a konfiguracje łańcuchów polimerowych, które odpowiadają temu przypadkowi nazywane są zwisami (ang. dangles). W sytuacji, gdy krótki blok  $A$  znajduje się w tej samej domenie, co długi blok tego samego typu, w układzie tworzą się pętle. Natomiast gdy krótki blok znajduje się w innej domenie  $A$ , mamy do czynienia z powstawaniem mostków.



Rysunek 1.4: Możliwe konformacje łańcucha kopolimeru trójblokowego.

## 1.4 Wieloblokowe kopolimery jonowe

Dużym zainteresowaniem w ostatnich latach cieszą się także kopolimery, zawierające bloki cechujące się przewodnictwem jonowym. Mogą być one wykorzystywane jako materiały do budowy wydajnych akumulatorów [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23]. W tym przypadku, jeden z bloków kopolimeru gwarantuje dobre własności mechaniczne, natomiast drugi zapewnia efektywny transport jonów. Mogą się one składać z następujących związków: polistyren sulfonowany zapisywany skrótem - PSS, polimetylobutadien oznaczany jako - PMB, polistyren - PS, polietylen - PE oraz politlenek etylenu - PEO. Do budowy membran w akumulatorach stosuje się następujące kopolimery: PSS-PMB, PS-PEO i PSS-PE [24, 25, 26, 27, 28]. Kopolimery te mogą samoorganizować się w przestrzennie uporządkowane nanostruktury.

Zachowanie fazowe neutralnych kopolimerów jest całkiem dobrze znane i zbadane teoretycznie [29, 30], eksperymentalnie [31] i z pomocą symulacji komputerowych [32, 33]. Jednak żadna z dotychczasowych teorii [34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41] dotyczących kopolimerów dwublokowych nie przewidywała takiego zachowania jak to przedstawione w pracy [13]. W eksperymencie tym, dla  $\phi_B = 0.75$  zaobserwowano warstwy, natomiast dla  $\phi_B = 0.5$  występowały żyroidy, cylindry i perforowane warstwy. Takie zachowanie znacząco różniło się od tego, które obserwowane jest dla kopolimerów neutralnych. Odmienne zachowanie kopolimerów jonowych zaobserwowano także w innych pracach [42, 43, 44, 45, 46, 47, 48].

W następujących artykułach [49, 50, 51, 52] badano to niezwykle zachowanie fazowe kopolimerów za pomocą sieciowych symulacji Monte Carlo z wykorzystaniem prostego modelu określanego mianem Minimal Lattice Model.

## 1.5 Cele rozprawy

Zachowanie fazowe kopolimerów blokowych badane jest ze względu na fascynującą zdolność tego typu układów do samoorganizacji. Rosnące zapotrzebowanie na wytwarzanie nowych materiałów o określonych właściwościach sprawia, że tworzy się kolejne kopolimery i stara zrozumieć ich własności fizyczne i chemiczne. Jak się okazuje dotychczasowe teorie i badania nie wyjaśniają w pełni wielu aspektów związanych z zachowaniem kopoli-

merów blokowych, w szczególności kopolimerów jonowych. Cele rozprawy są następujące:

- Określenie wpływu asymetrii neutralnego łańcucha na lokowanie się krótkich bloków w domenie obcej, które obserwowane jest dla kopolimeru trójblokowego.
- Sprawdzenie, czy obliczenia SCFT wykonywane dla kopolimerów jonowo-podobnych potwierdzą zasadność stosowania parametrów oddziaływania uzyskanych eksperymentalnie.
- Określenie, czy w układach jonowych badanych za pomocą dynamiki molekularnej nanostruktury warstwowe pojawią się dla kopolimeru asymetrycznego i czy dla łańcucha symetrycznego pojawią się innego rodzaju nanostruktury.
- Przeprowadzenie symulacji wieloblokowych kopolimerów jonowych z dalekozasięgowym oddziaływaniem elektrostatycznym w celu sprawdzenia, czy do tego rodzaju układów można stosować metody Monte Carlo z uproszczonym modelem oddziaływań (ang. Minimal Lattice Model).
- Sprawdzenie, czy wyniki symulacji i obliczeń będą zgodne z rezultatami eksperymentów.
- Identyfikacja powstających faz w celu wyznaczenia przejścia porządek-nieporządek.
- Obliczenie temperatur przejść porządek-nieporządek uzyskiwanych w wyniku symulacji dynamiką molekularną, metodą Monte Carlo i SCFT, w celu porównania tych wartości otrzymywanych różnymi metodami molekularnymi.
- Stwierdzenie, czy sekwencja merów w jonowym łańcuchu ma wpływ na typ powstających nanostruktur w badaniach metodą dynamiki molekularnej.

## Rozdział 2

---

# Symulacje molekularne

---

Odkrywanie i rozumienie praw rządzących otaczającym nas światem było zawsze jednym z podstawowych pragnień ludzkości. Na początku człowiek przeprowadzał eksperymenty. Następnie tworzył teorie, które miały wytłumaczyć zjawiska, które obserwował. Wraz z rozwojem nauki i techniki - pojawiały się nowe możliwości przeprowadzania eksperymentów i w związku z tym poprawiane też były teorie. Jednak niektóre procesy zachodzące w przyrodzie były tak skomplikowane, że nie można ich było wytłumaczyć za pomocą analitycznych formuł. Dopiero w drugiej połowie XX wieku, do tych problemów, które nie mogły być rozwiązane w prosty sposób teoretycznie - zaczęto stosować symulacje komputerowe. Stały się one pewnego rodzaju pomostem między teorią a eksperymentem. Główne zalety symulacji komputerowych to:

- możliwość rozwiązywania bardzo złożonych problemów naukowych,
- prowadzenie badań w warunkach wykraczających poza możliwości aparatury doświadczalnej,
- zazwyczaj znacznie niższy koszt - w porównaniu z eksperymentami laboratoryjnymi,
- możliwość prowadzenia badań w warunkach nie zagrażających życiu i zdrowiu.

Natomiast do ograniczeń można zaliczyć:

- brak uniwersalnych reguł pozwalających na rozstrzygnięcie o poprawności modelu,

- fakt, iż uzyskiwane wyniki są tylko pewnym opisem działania natury, a nie rzeczywistymi odkryciami,
- w wielu przypadkach - konieczność stosowania dużych mocy obliczeniowych i pamięciowych,
- niską precyzję obliczeń powodujących czasami propagację błędów.

Symulacje komputerowe aktualnie wykorzystywane są w takich dziedzinach nauki jak: fizyka, astronomia, chemia, biologia, geografia, kognitywistyka i ekonomia. Wykorzystuje się je między innymi w badaniach dotyczących:

- oszacowywania wytrzymałości budynków i mostów,
- planowania sieci transportowych,
- projektowania samolotów, statków, samochodów i robotów,
- prognozowania pogody.

Mają też znaczenie w edukacji. Służą do ilustrowania wielu zjawisk i wykorzystywane są w symulatorach służących szkoleniu między innymi pilotów samolotów. Na uwagę zasługuje także fakt, iż w 2013 roku za stworzenie algorytmów umożliwiających komputerowe modelowanie przebiegu reakcji chemicznych przyznano Nagrodę Nobla [53]. Szczególną klasę symulacji komputerowych stanowią symulacje molekularne. Są to techniki obliczeniowe traktujące badane układy jako zbiory dużych ilości atomów. Dzięki nim można poznać właściwości pojedynczych cząsteczek lub też układów składających się z ogromnej liczby molekuł. Wykorzystywane są między innymi do:

- konstruowania nowych materiałów nanotechnologicznych,
- projektowania nowoczesnych leków,
- poznawania struktury i dynamiki różnych związków chemicznych,
- badania katalizy enzymów i stabilności białek.

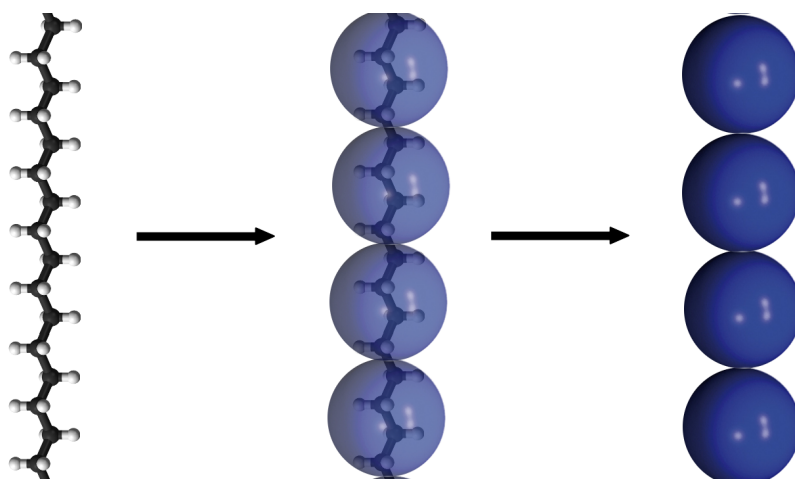
Do molekularnych technik obliczeniowych można zaliczyć symulacje metodami: dynamiki molekularnej oraz Monte Carlo, a także obliczenia wykonywane w ramach samozgodnego

pola średniego. Techniki te opisane są w kolejnych rozdziałach niniejszej pracy. Ciekawe informacje na temat symulacji molekularnych można znaleźć w książkach, których autorami są: Allen i Tildesley [54], Frenkel i Smit [55], Landau i Binder [56], Rapaport [57], Haile [58] oraz Newman i Barkema [59].

Badania tymi metodami byłyby niemożliwe bez odpowiednich komputerów. Symulacje molekularne dużych układów trwają czasami wiele miesięcy i wymagają ogromnych mocy obliczeniowych. Dlatego zaawansowane badania prowadzi się na specjalnych klastrach obliczeniowych składających się przeważnie z wielu tysięcy rdzeni (w komputerach domowych zwykle znajdują się 2 lub 4 rdzenie). Aktualnie, największą moc obliczeniową według listy TOP500 [60] ma chiński superkomputer Tianhe-2, składający się z ponad 3 milionów rdzeni obliczeniowych. Warto też wspomnieć, że zgodnie z tą listą - Polska znajduje się w pierwszej 10-ce krajów świata pod względem ilości superkomputerów. Największe zasoby obliczeniowe w naszym kraju oferują klastry: Prometheus (w Krakowie), Tryton (w Gdańsku), Bem (we Wrocławiu), Interdyscyplinarne Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego Uniwersytetu Warszawskiego oraz Poznańskie Centrum Superkomputerowo-Sieciowe. Badania prowadzone w ramach niniejszej rozprawy odbywały się z wykorzystaniem superkomputerów znajdujących się w Poznaniu, Krakowie i Wrocławiu (dzięki inicjatywie PL-Grid), a także aparaturze zakupionej w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki.

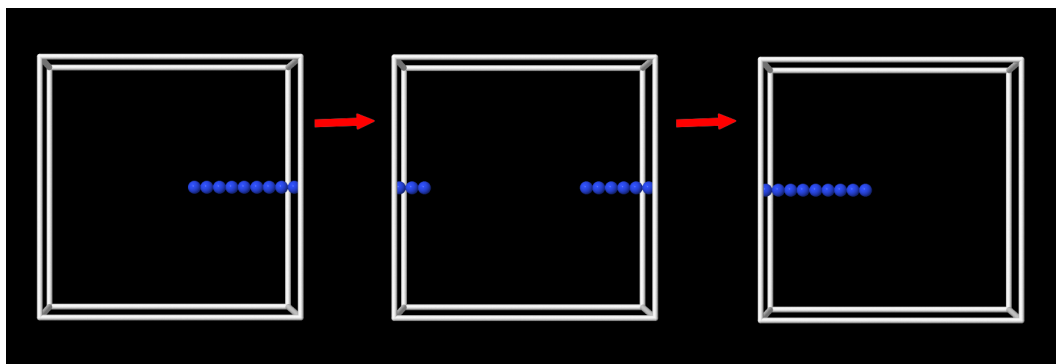
## 2.1 Model polimeru

Eksperyment komputerowy rozpoczyna się od stworzenia modelu, w którym badany obiekt przedstawiany jest w sposób znacznie uproszczony w stosunku do jego wyglądu w rzeczywistości. W symulacjach polimerów stosuje się model gruboziarnisty (ang. coarse-grained), w którym poszczególne grupy atomów zastępowane są pojedynczymi segmentami. Przykładem może być polietylen, którego pojedynczy mer ( $C_2H_4$ ) składa się z 6 atomów, a kilka takich merów może być w modelu gruboziarnistym przedstawionych w formie pojedynczego segmentu (kuli). Takie uproszczenia są uzasadnione, ponieważ bardzo dobrze odzwierciedlają rzeczywiste zachowanie się polimerów. Następnie mery połączone już w łańcuchy, umieszcza się w pudełku symulacyjnym, którego



Rysunek 2.1: Przykład przechodzenia od modelu uwzględniającego wszystkie atomy do modelu gruboziarnistego (dla polietylenu).

wymiary powinny być dobrane tak, aby nie wpływały na zachowanie polimerów. Warto zaznaczyć, że segmenty nie oddziałują ze ścianami pudełka, gdyż stosuje się okresowe warunki brzegowe. Oznacza to, że w przypadku, gdy łańcuch będzie przesuwając się w daną stronę pudełka symulacyjnego i napotka na ścianę, to opuści pudełko z tej strony i wejdzie do niego ze strony przeciwnej. Sytuację tę pokazano na rysunku (2.2).



Rysunek 2.2: Okresowe warunki brzegowe - łańcuch przesuwając się w prawą stronę pudełka napotyka na ścianę, więc kolejne segmenty pojawiają się z lewej strony pudełka i przesuwają się do jego środka.

Okresowe warunki brzegowe powodują, że dana molekula nie oddziałuje tylko na mery znajdujące się w jej pobliżu, ale także na te znajdujące się w sąsiednich pudełkach symulacyjnych. Można sobie wyobrazić, że łańcuch przesuwający się w daną stronę pudełka i napotykający na ścianę - pojawia się z przeciwnej strony sąsiedniego pudełka i proces ten może powtarzać się nieskończoną ilość razy. Dzięki temu, nie trzeba przepro-

wadzać symulacji z wielką liczbą molekuł w bardzo dużych pudełkach symulacyjnych.

Aby zwiększyć uniwersalność symulacji komputerowych wykorzystuje się jednostki zredukowane. Pozwalają one uniknąć pracy z bardzo dużymi (lub małymi) liczbami, które wpływają na dokładność obliczeń. Dzięki jednostkom zredukowanym, wykorzystując pojedynczy model - można badać różne zagadnienia w rozmaitych warunkach. Wyniki symulacji mogą być przeskalowane do odpowiednich jednostek fizycznych, w których przeprowadzane są eksperymenty laboratoryjne. Przykładowe wzory wielkości fizycznych wyrażonych w jednostkach zredukowanych:

- gęstość:

$$\rho^* = \rho\sigma^3, \quad (2.1)$$

gdzie  $\sigma$  może być interpretowana jako rozmiar molekuly.

- temperatura:

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}, \quad (2.2)$$

gdzie  $k_B$  to stała Boltzmanna, a  $\epsilon$  reprezentuje siłę z jaką oddziałują na siebie odpowiednie molekuly.

- energia:

$$E^* = \frac{E}{\epsilon}, \quad (2.3)$$

- ciśnienie:

$$P^* = \frac{P\sigma^3}{\epsilon}, \quad (2.4)$$

- czas:

$$t^* = t\sqrt{\frac{\epsilon}{m\sigma^2}}, \quad (2.5)$$

gdzie  $m$  to masa molekuly.

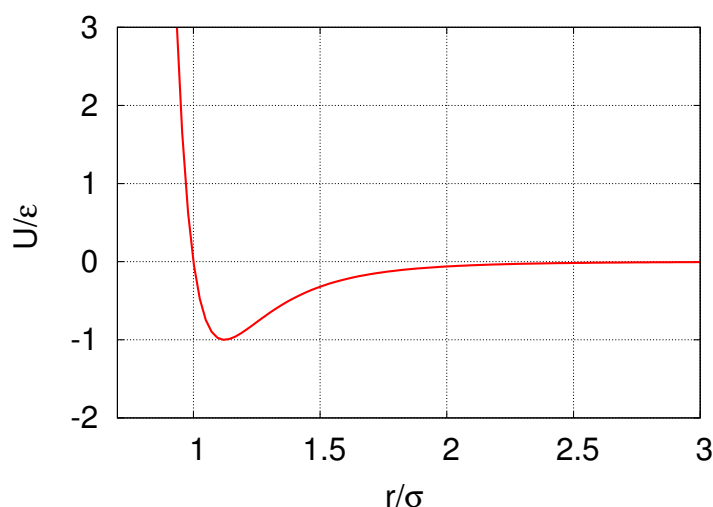
## 2.2 Dynamika molekularna

Metoda dynamiki molekularnej służy do obliczania własności układu fizycznego poprzez rozwiązywanie równań ruchu - zgodnie z II zasadą dynamiki Newtona. Symulacje rozpoczyna się od nadania molekułom początkowych położeń i prędkości. Mogą one odpowiadać konkretnej temperaturze, w której mają być przeprowadzane badania. Następnie, na podstawie zadanych potencjałów oddziaływań  $U$ , oblicza się siły  $F$  powstające pomiędzy poszczególnymi atomami, zgodnie ze wzorem:  $F = -\nabla U$ .

Podczas symulacji układów polimerowych najczęściej uwzględnia się oddziaływania van der Waalsa, które reprezentowane są przez potencjał Lennarda-Jonesa [61], wyrażony wzorem:

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.6)$$

gdzie  $r$  to odległość między molekułami. Badania prowadzone w niniejszej rozprawie

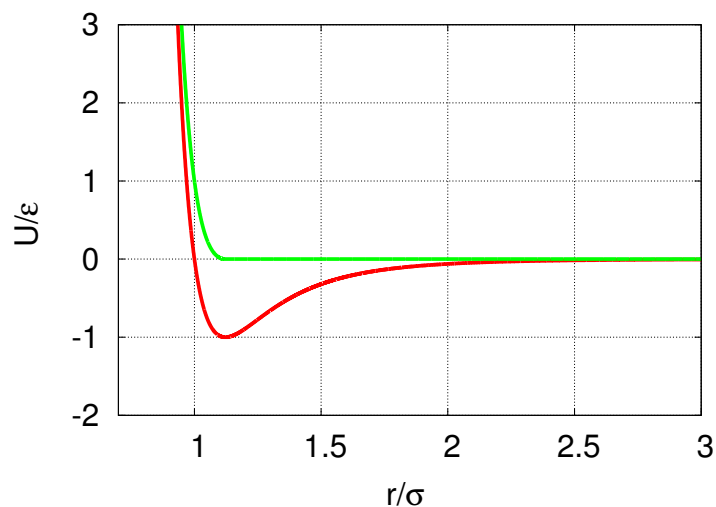


Rysunek 2.3: Ilustracja potencjału Lennarda-Jonesa.

wykorzystywały pewną odmianę potencjału Lennarda-Jonesa, w której uwzględnione jest tylko oddziaływanie odpychające. Potencjał WCA (od nazwisk jego twórców: Weeks, Chandler, Andersen) [62], bo o nim mowa, wyrażony jest następującym wzorem:

$$U_{WCA} = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \varepsilon & \text{gd } r < 2^{1/6}\sigma \\ 0 & \text{gd } r \geq 2^{1/6}\sigma \end{cases}$$

Dzięki niemu molekuły nie mogą na siebie nachodzić - zapewniona jest tak zwana wyłączona objętość łańcucha polimerowego.

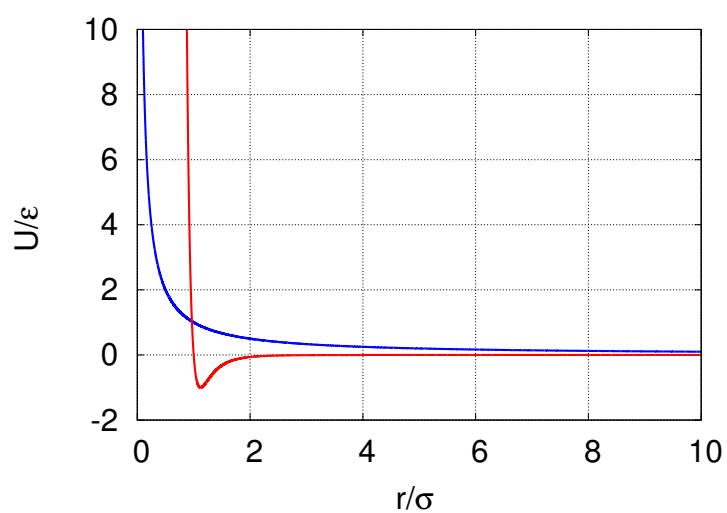


Rysunek 2.4: Porównanie potencjałów: Lennarda-Jonesa (linia czerwona) oraz WCA (linia zielona).

W modelu zastosowano także elektrostatyczny potencjał Coulomba  $U_C$  wyrażony następującym wzorem:

$$U_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{Q}{r}, \quad (2.7)$$

gdzie:  $Q$  to ładunek elektryczny,  $\epsilon_0$  to przenikalność elektryczna próżni, a  $\epsilon_r$  to stała elektryczna ośrodka.



Rysunek 2.5: Porównanie potencjałów: Lennarda-Jonesa (linia czerwona) oraz Coulomba (linia niebieska).

Potencjał elektrostatyczny zapewnia zarówno przyciąganie molekuł (gdy znaki ładunków są przeciwne), jak i ich wzajemne odpychanie (gdy znaki są jednakowe). Jak widać na rysunku (2.5) - potencjał elektrostatyczny jest dalekozasięgowy. Jego wartość wraz ze wzrostem odległości zanika bardzo wolno (szczególnie, w porównaniu z potencjałem LJ). Aby wyniki symulacji układów zawierających ładunki były dokładne - stosuje się sumę Ewalda [63, 54, 64], a szczególnie wersję PME (ang. Particle Mesh Ewald), pozwalającą znacznie przyspieszyć obliczenia [65].

### 2.2.1 Suma Ewalda

Istota metody Ewalda polega na otoczeniu każdego ładunku punktowego  $q$  przez rozkład ładunków  $\rho_r(r)$  o tej samej wielkości, ale przeciwnym znaku. Dla wygody przyjmuje się, że rozkład ten jest Gausowski:

$$\rho_r(r) = -q_i \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r^2}, \quad (2.8)$$

gdzie parametr  $\alpha$  definiuje szerokość rozkładu, natomiast  $r$  wyznacza jego środek. Dzięki temu uzyskuje się potencjał ekranowania pomiędzy sąsiednimi ładunkami. Oddziaływanie staje się więc krótkozasięgowe. Energię ekranowanego układu oblicza się w przestrzeni rzeczywistej na podstawie następującego równania:

$$U_{screen} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij})}{r_{ij}} \quad (2.9)$$

gdzie  $q$  to ładunek,  $N$  odpowiada ilości molekuł,  $r_{ij}$  to odległość między molekułami, natomiast funkcja błędu -  $\operatorname{erfc}(x)$  opisana jest wzorem:

$$\operatorname{erfc}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-u^2} du \quad (2.10)$$

Następnie wprowadza się poprawkę polegającą na dodaniu kompensującego rozkładu ładunków  $\rho_k$  o przeciwnym znaku w stosunku do  $\rho_r$ , ale tym samym kształcie:

$$\rho_k(r) = q_i \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r^2}. \quad (2.11)$$

Ten wkład do energii całkowitej jest już dalekozasięgowy. Jednak łatwo można go policzyć w przestrzeni odwrotnej:

$$U_{long} = \frac{1}{2L^3} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} \rho(\mathbf{k})^2 e^{\frac{-k^2}{4\alpha}}, \quad (2.12)$$

gdzie  $L$  jest długością krawędzi kubicznego pudełka symulacyjnego,  $\mathbf{k}$  to wektory falowe w przestrzeni Fouriera opisane wzorem:

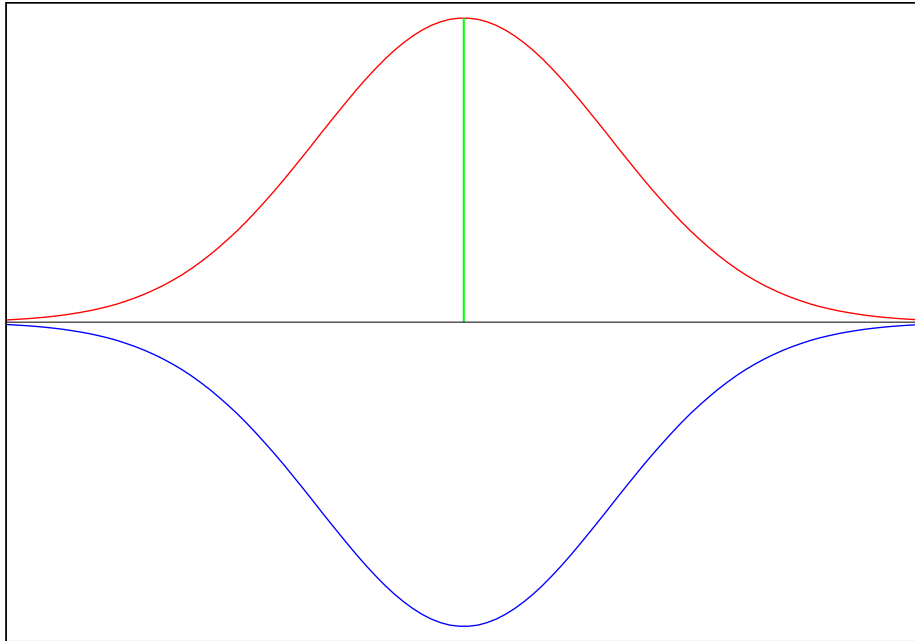
$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{l} \quad (2.13)$$

gdzie  $\mathbf{l} = (l_x + l_y + l_z)$ , natomiast człon  $\rho(\mathbf{k})$  opisany jest wzorem:

$$\rho(\mathbf{k}) \equiv \sum_{i=1}^N q_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \quad (2.14)$$

Na koniec należy też usunąć oddziaływania rozkładu kompensującego samego ze sobą, który wyraża się następująco:

$$U_{self} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (2.15)$$



Rysunek 2.6: Graficzna ilustracja metody sumy Ewalda. Linia zielona odpowiada ładunkowi  $q$ , na czerwono zaznaczono rozkład  $\rho_k$ , natomiast linia niebieska przedstawia rozkład  $\rho_r$ .

Podsumowując, całkowita energia potencjalna ( $U_{tot}$ ) układu jonowego znajdującego się w pudełku o okresowych warunkach brzegowych jest sumą krótkozasięgowej energii ekranowanej  $U_{screen}$  i energii dalekozasięgowej obliczanej w przestrzeni odwrotnej  $U_{long}$ , od której odejmuje się człon odpowiedzialny za oddziaływanie rozkładu samego ze sobą  $U_{self}$ :

$$U_{tot} = U_{screen} + U_{long} - U_{self} \quad (2.16)$$

czyli:

$$U_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij})}{r_{ij}} \quad (2.17)$$

$$+ \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} \rho(\mathbf{k})^2 e^{-\frac{k^2}{4\alpha}}$$

$$- \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2. \quad (2.18)$$

W celu połączenia ze sobą molekuł należących do jednego łańcucha polimerowego stosuje się potencjał harmoniczny [66] lub FENE (ang. finitely extensible nonlinear elastic) [67]. W związku z tym, że pozwalają one na zerwanie się wiązań - mogą być stosowane tylko do badania układów w temperaturach znacząco niższych od przejścia porządek-nieporządek. Aby przeprowadzać symulacje w wyższych temperaturach - należy użyć więzy na połączenia molekularne. Można to uzyskać przez wykorzystanie takich algorytmów jak SHAKE [68] lub LINCS [69].

Oczywiście istnieje także wiele innych potencjałów oddziaływań, które można stosować do symulacji metodą dynamiki molekularnej. Na stronie internetowej popularnego pakietu obliczeniowego LAMMPS, można znaleźć ponad 100 różnych potencjałów oddziaływań między molekułami [70].

## 2.2.2 Metody kontroli temperatury

Po obliczeniu sił działających na molekuły, można uwzględnić działanie termostatu (w zespole statystycznym o stałej liczbie cząstek, objętości i temperaturze - NVT) oraz barostatu (w zespole statystycznym o stałej liczbie cząstek, ciśnieniu i temperaturze - NPT). Działanie termostatu i barostatu objawia się podczas symulacji - zmianą prędkości i przyspieszeń cząstek znajdujących się w układzie. Do najczęściej stosowanych termostatów należą algorytmy, które stworzyli: Berendsen [71], Andersen [72], Nose i Hoover [73, 74] oraz Parrinello [75]. Natomiast twórcami najpopularniejszych barostatów są: Berendsen [71] oraz Parrinello i Rahman [76]

## Termostat Berendsena

Temperatura w symulacjach dynamiką molekularną kojarzona jest ze średnią energią kinetyczną układu (prędkością cząsteczek). Idea termostatu Berendsena polega na skalowaniu prędkości cząsteczek w taki sposób aby temperatura kinetyczna  $T_{kin}$  (wynikająca z ruchu molekuł) odpowiadała temperaturze termodynamicznej  $T$  (mierzonej w skali Kelvina). Prędkości w kolejnym kroku czasowym  $\mathbf{v}_i(t + \Delta t)$  oblicza się według wzoru:

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \sqrt{\left(1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T}{T_{kin}} - 1\right)\right)} \mathbf{v}_i(t) \quad (2.19)$$

gdzie  $\Delta t$  to wielkość kroku czasowego, a  $\tau$  jest stałą sprzężenia termostatu z układem. W wyniku działania tego termostatu nie otrzymuje się rozkładu kanonicznego (fluktuacje energii są niewłaściwe). Jest on jednak bardzo przydatny w sytuacji gdy istnieje potrzeba szybkiego doprowadzenia układu do stanu równowagi.

## Termostat Andersena

Metoda Andersena polega na zamianie prędkości losowo wybranej cząstki na prędkość należącą do rozkładu Maxwella-Boltzmannna w określonej temperaturze:

$$\rho(\mathbf{v}_i) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T}} \exp\left(\frac{-m_i \mathbf{v}_i^2}{2k_B T}\right) \quad (2.20)$$

Taki zabieg ma odpowiadać losowym zderzeniom cząsteczek znajdujących się w wirtualnym rezerwuarze o zadanej temperaturze  $T$ . Algorytm ten zawiera więc element stochastyczny. Ponadto zderzenia nie są dokonywane w każdym kroku czasowym, tylko z pewną częstotliwością  $\nu$ . Decyduje ona o stopniu sprzężenia układu z rezerwuaem. Ważną cechą metody Andersena jest fakt, iż generuje prawidłowy rozkład w układzie kanonicznym (NVT).

## Termostat Nosego-Hoovera

W klasycznym kartezjańskim układzie Hamiltonian  $H$  przyjmuje następującą formę

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

Metoda Nose-Hoovera polega na dodaniu dodatkowego stopnia swobody  $s$ , który ma odpowiadać rezerwurowi cieplnemu. Pojawia się także pęd  $p_s$  sprzężony z rezerwuarem. Dodatkowo uwzględnia się także człon  $Q$  związany z  $s$ , który może być interpretowany jako masa rezerwaru ( $p_s = Q \frac{ds}{dt}$ ). Zakłada się, że:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}Q\xi^2 + 3Nk_B T \ln(s) \quad (2.22)$$

gdzie  $\xi = p_s s / Q$  to relacja zaproponowana przez Hoovera, często też interpretowana jako współczynnik tarcia. Równania ruchu w tej metodzie rozwiązywane są za pomocą następujących wzorów:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad (2.23)$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \xi \mathbf{v}_i, \quad (2.24)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{Q} \left( \sum_i^N \mathbf{v}_i^2 m_i - 3Nk_B T \right), \quad (2.25)$$

$$\frac{d \ln(s)}{dt} = \xi. \quad (2.26)$$

Algorytm Nosego-Hoovera w przeciwieństwie do metody Andersena jest deterministyczny. Dodatkowo generuje prawidłowy rozkład w układzie NVT. Występuje w wielu popularnych pakietach przeznaczonych do symulacji metodą dynamiki molekularnej. Istnieją także odmiany metody Nosego-Hoovera oparte na temperaturze konfiguracyjnej [77] oraz na względnych prędkościach [78].

### 2.2.3 Równania ruchu

Następnym krokiem, który przeprowadza się w metodzie dynamiki molekularnej jest całkowanie równań ruchu - czyli obliczanie położeń i prędkości oddziałujących molekuł w funkcji czasu. Procedura ta może być dokonywana za pomocą metod, które stworzyli: Verlet [79], Beeman [80] lub algorytmu przeskokowego (ang. leap-frog) [81]. Wszystkie kroki powtarzamy do czasu uzyskania stanu równowagowego w badanym układzie. W

przypadku układów polimerowych składających się z kilkunastu tysięcy molekuł potrzebne są dziesiątki lub setki milionów kroków.

W zespole mikrokanonicznym metoda dynamiki molekularnej polega na rozwiązaniu równań ruchu Newtona dla  $N$  cząsteczek ( $i = 1, \dots, N$ ):

$$m\ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}_i \quad (2.27)$$

które we współrzędnych kartezjańskich wyglądają następująco:

$$m\ddot{x}_i = F_i^x \quad (2.28)$$

$$m\ddot{y}_i = F_i^y \quad (2.29)$$

$$m\ddot{z}_i = F_i^z \quad (2.30)$$

Siłę  $\vec{F}_i$  przedstawia się jako następującą sumę:

$$\vec{F}_i = \sum_{j=1; j \neq i}^N \vec{F}_{ij} \quad (2.31)$$

gdzie  $\vec{F}_{ij}$  wyznacza się z energii oddziaływania Lennarda-Jonesa:

$$\vec{F}_{ij}(\vec{r}_{ij}) = -4\epsilon \nabla \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.32)$$

Działanie operatora  $\nabla$  na pierwszy wyraz powyższego wyrażenia wygląda następująco:

$$\nabla \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} = -12\sigma^{12} r_{ij}^{-13} \nabla r_{ij} = -12\sigma^{12} r_{ij}^{-13} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} = -12\sigma^{-2} \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} \vec{r}_{ij}$$

natomiast w przypadku drugiego członu uzyskuje się:

$$\nabla \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 = -6\sigma^{-2} \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \vec{r}_{ij}$$

W związku z tym:

$$\vec{F}_{ij}(\vec{r}_{ij}) = 4\epsilon\sigma^{-2} \left[ 12 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - 6 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] \vec{r}_{ij} \quad (2.33)$$

We współrzędnych kartezjańskich równanie to wygląda następująco:

$$F_{ij}^x(\vec{r}_{ij}) = 4\epsilon\sigma^{-2} \left[ 12 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - 6 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] x_{ij} \quad (2.34)$$

$$F_{ij}^y(\vec{r}_{ij}) = 4\epsilon\sigma^{-2} \left[ 12 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - 6 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] y_{ij} \quad (2.35)$$

$$F_{ij}^z(\vec{r}_{ij}) = 4\epsilon\sigma^{-2} \left[ 12 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - 6 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] z_{ij} \quad (2.36)$$

Wykorzystując równanie (2.31), można obliczyć siłę działającą na cząstkę  $i$ :

$$F_i^x = 4\epsilon\sigma^{-2} \sum_{j=1; j \neq i}^N \left[ 12 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - 6 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] x_{ij} \quad (2.37)$$

$$F_i^y = 4\epsilon\sigma^{-2} \sum_{j=1; j \neq i}^N \left[ 12 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - 6 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] y_{ij} \quad (2.38)$$

$$F_i^z = 4\epsilon\sigma^{-2} \sum_{j=1; j \neq i}^N \left[ 12 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - 6 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] z_{ij} \quad (2.39)$$

Równania ruchu (2.28) przyjmują więc następującą postać:

$$m\ddot{x}_i = 4\epsilon\sigma^{-2} \sum_{j=1; j \neq i}^N \left[ 12 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - 6 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] x_{ij} \quad (2.40)$$

$$m\ddot{y}_i = 4\epsilon\sigma^{-2} \sum_{j=1; j \neq i}^N \left[ 12 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - 6 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] y_{ij} \quad (2.41)$$

$$m\ddot{z}_i = 4\epsilon\sigma^{-2} \sum_{j=1; j \neq i}^N \left[ 12 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - 6 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] z_{ij} \quad (2.42)$$

po przekształceniu:

$$\ddot{x}_i = 24 \frac{\epsilon}{m\sigma} \sum_{j=1; j \neq i}^N \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] \frac{x_{ij}}{\sigma} \quad (2.43)$$

$$\ddot{y}_i = 24 \frac{\epsilon}{m\sigma} \sum_{j=1; j \neq i}^N \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] \frac{y_{ij}}{\sigma} \quad (2.44)$$

$$\ddot{z}_i = 24 \frac{\epsilon}{m\sigma} \sum_{j=1; j \neq i}^N \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] \frac{z_{ij}}{\sigma} \quad (2.45)$$

Celem algorytmu Verleta jest wyznaczenie położenia w następnym kroku czasowym  $x(t + \Delta t)$  na podstawie aktualnej wartości  $x(t)$ , oraz  $x(t - \Delta t)$ . Rozwinięcie  $x(t + \Delta t)$  w szereg Taylora prowadzi do następującej formuły:

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{1}{1!} \dot{x}(t)(\Delta t)^1 + \frac{1}{2!} \ddot{x}(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!} \ddot{\ddot{x}}(t)(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4) \quad (2.46)$$

analogicznie, dla  $x(t - \Delta t)$ :

$$x(t - \Delta t) = x(t) - \frac{1}{1!} \dot{x}(t)(\Delta t)^1 + \frac{1}{2!} \ddot{x}(t)(\Delta t)^2 - \frac{1}{3!} \ddot{\ddot{x}}(t)(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4) \quad (2.47)$$

W wyniku dodania równań (2.46) i (2.47) uzyskuje się:

$$x(t + \Delta t) + x(t - \Delta t) = 2x(t) + \ddot{x}(t)(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4) \quad (2.48)$$

Po uogólnieniu równania (2.48) na trzy współrzędne kartezjańskie otrzymuje się dla  $i$ -tej cząsteczki:

$$x_i(t + \Delta t) + x_i(t - \Delta t) = 2x_i(t) + \ddot{x}_i(t)(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4) \quad (2.49)$$

$$y_i(t + \Delta t) + y_i(t - \Delta t) = 2y_i(t) + \ddot{y}_i(t)(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4) \quad (2.50)$$

$$z_i(t + \Delta t) + z_i(t - \Delta t) = 2z_i(t) + \ddot{z}_i(t)(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4) \quad (2.51)$$

Korzystając z równań: (2.43), (2.44) i (2.45), a także pomijając wyrazy  $O((\Delta t)^4)$  występujące w równaniach: (2.49), (2.50) i (2.51) uzyskuje się:

$$x_i(t + \Delta t) - x_i(t - \Delta t) = 2x_i(t) + 24 \frac{\epsilon}{m\sigma} \sum_{j=1; j \neq i}^N \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] \frac{x_{ij}}{\sigma} (\Delta t)^2 \quad (2.52)$$

$$y_i(t + \Delta t) - y_i(t - \Delta t) = 2y_i(t) + 24 \frac{\epsilon}{m\sigma} \sum_{j=1; j \neq i}^N \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] \frac{y_{ij}}{\sigma} (\Delta t)^2 \quad (2.53)$$

$$z_i(t + \Delta t) - z_i(t - \Delta t) = 2z_i(t) + 24 \frac{\epsilon}{m\sigma} \sum_{j=1; j \neq i}^N \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] \frac{z_{ij}}{\sigma} (\Delta t)^2 \quad (2.54)$$

po przekształceniu:

$$\frac{x_i(t + \Delta t) - x_i(t - \Delta t)}{\sigma} = 2 \frac{x_i(t)}{\sigma} + 24 \frac{\epsilon(\Delta t)^2}{m\sigma^2} \sum_{j=1; j \neq i}^N \frac{x_{ij}(t)}{\sigma} \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] \quad (2.55)$$

$$\frac{y_i(t + \Delta t) - y_i(t - \Delta t)}{\sigma} = 2 \frac{y_i(t)}{\sigma} + 24 \frac{\epsilon(\Delta t)^2}{m\sigma^2} \sum_{j=1; j \neq i}^N \frac{y_{ij}(t)}{\sigma} \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] \quad (2.56)$$

$$\frac{z_i(t + \Delta t) - z_i(t - \Delta t)}{\sigma} = 2 \frac{z_i(t)}{\sigma} + 24 \frac{\epsilon(\Delta t)^2}{m\sigma^2} \sum_{j=1; j \neq i}^N \frac{z_{ij}(t)}{\sigma} \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] \quad (2.57)$$

Poprzez dyskretyzację czasu wprowadza się bezwymiarowe zmienne:

$$x_i^k \equiv \frac{x_i(k\Delta t)}{\sigma} \quad (2.58)$$

$$y_i^k \equiv \frac{y_i(k\Delta t)}{\sigma} \quad (2.59)$$

$$z_i^k \equiv \frac{z_i(k\Delta t)}{\sigma} \quad (2.60)$$

$$x_{ij}^k \equiv x_i^k - x_j^k \quad (2.61)$$

$$y_{ij}^k \equiv y_i^k - y_j^k \quad (2.62)$$

$$z_{ij}^k \equiv z_i^k - z_j^k \quad (2.63)$$

$$r_{ij}^k \equiv \frac{r_{ij}(t)}{\sigma} \quad (2.64)$$

$$(r_{ij}^k)^2 \equiv (x_{ij}^k)^2 + (y_{ij}^k)^2 + (z_{ij}^k)^2 \quad (2.65)$$

w wyniku czego otrzymuje się:

$$x_i^{k+1} = 2x_i^k + 24 \frac{\epsilon(\Delta t)^2}{m\sigma^2} \sum_{j=1; j \neq i}^N x_{ij}^k [2(r_{ij}^k)^{-14} - (r_{ij}^k)^{-8}] - x_i^{k-1} \quad (2.66)$$

$$y_i^{k+1} = 2y_i^k + 24 \frac{\epsilon(\Delta t)^2}{m\sigma^2} \sum_{j=1; j \neq i}^N y_{ij}^k [2(r_{ij}^k)^{-14} - (r_{ij}^k)^{-8}] - y_i^{k-1} \quad (2.67)$$

$$z_i^{k+1} = 2z_i^k + 24 \frac{\epsilon(\Delta t)^2}{m\sigma^2} \sum_{j=1; j \neq i}^N z_{ij}^k [2(r_{ij}^k)^{-14} - (r_{ij}^k)^{-8}] - z_i^{k-1} \quad (2.68)$$

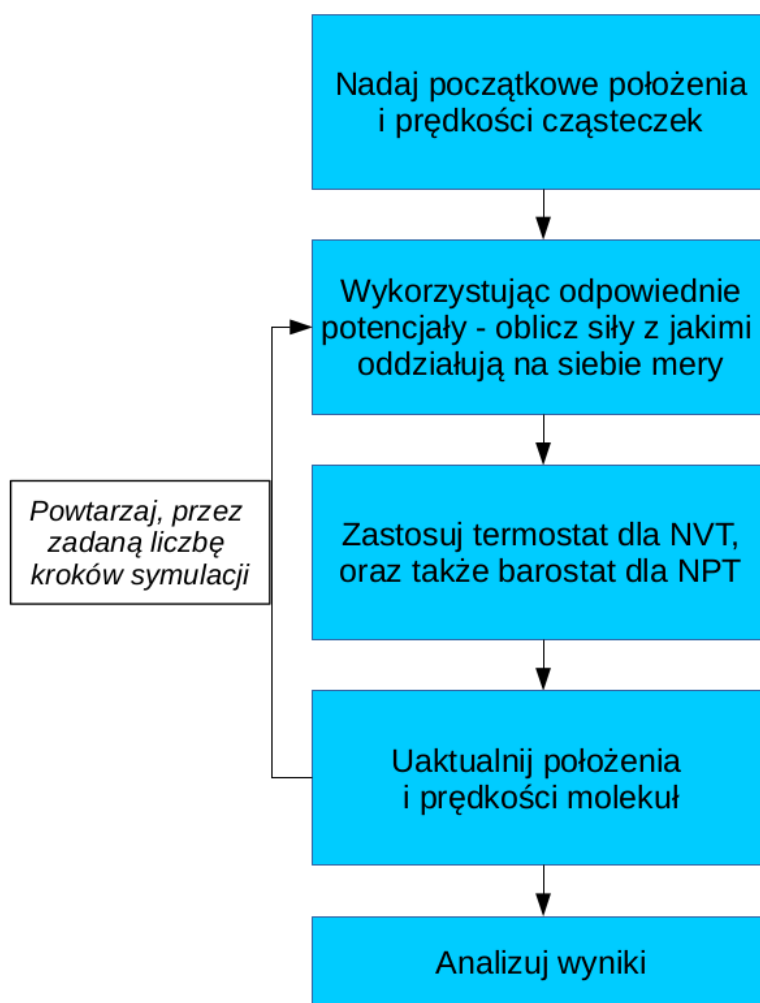
Warto też w tym momencie zastosować we wzorach naturalną jednostkę czasu  $\tau = \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$  i bezwymiarowy krok czasowy  $\Delta t^* = \Delta t/\tau$

$$x_i^{k+1} = 2x_i^k + 24(\Delta t^*)^2 \sum_{j=1; j \neq i}^N x_{ij}^k [2(r_{ij}^k)^{-14} - (r_{ij}^k)^{-8}] - x_i^{k-1} \quad (2.69)$$

$$y_i^{k+1} = 2y_i^k + 24(\Delta t^*)^2 \sum_{j=1; j \neq i}^N y_{ij}^k [2(r_{ij}^k)^{-14} - (r_{ij}^k)^{-8}] - y_i^{k-1} \quad (2.70)$$

$$z_i^{k+1} = 2z_i^k + 24(\Delta t^*)^2 \sum_{j=1; j \neq i}^N z_{ij}^k [2(r_{ij}^k)^{-14} - (r_{ij}^k)^{-8}] - z_i^{k-1} \quad (2.71)$$

Ideę metody dynamiki molekularnej podsumowano na rysunku (2.7) w formie schematu blokowego.



Rysunek 2.7: Kolejność operacji wykonywanych podczas symulacji metodą dynamiki molekularnej.

## Zastosowanie metody

Dynamika molekularna służy do wyznaczania zarówno wielkości statycznych, jak i dynamicznych badanych układów. Wykorzystywana jest między innymi do obliczania:

- promienia bezwładności (ang. radius of gyration),
- czynnika struktury,
- funkcji korelacji,
- współczynnika dyfuzji,
- ciśnienia.

Metoda ta wykorzystywana jest między innymi do badania:

- przejść fazowych: pierwszego i drugiego rzędu, współistnienia faz, parametrów porządku, zjawisk krytycznych,
- cieczy złożonych: struktury i dynamiki szkielet, cieczy molekularnych, roztworów wodnych, ciekłych kryształów, cieczy jonowych,
- polimerów: procesów samoorganizacji, relaksacji, procesów transportu, funkcji korelacji
- molekuł biologicznych: struktury i dynamiki białek, procesów fałdowania,
- dynamiki płynów: przepływu laminarnego, reologii płynów neniutonowskich.

Badania wykonywane tą metodą przeprowadzane są w przestrzeni ciągłej, więc zaniebywane są sztuczne efekty związane z symulacjami przeprowadzanymi na sieci. Należy jednak zdawać sobie sprawę z tego, że metoda dynamiki molekularnej ma także wiele wad. Należy do nich przede wszystkim bardzo długi czas obliczeń i przez to ograniczenie wielkości badanych układów do maksymalnie kilkudziesięciu tysięcy atomów. Eksperymenty komputerowe trwające czasem po kilka miesięcy odpowiadają procesom zachodzącym w przyrodzie, które trwają nanosekundy lub mikrosekundy. Kolejną wadą jest znaczna ilość parametrów symulacji. Aby obliczenia odzwierciedlały rzeczywiste procesy należy odpowiednio dobrać między innymi: krok czasowy symulacji, długość listy sąsiedztwa i liczbę molekuł.

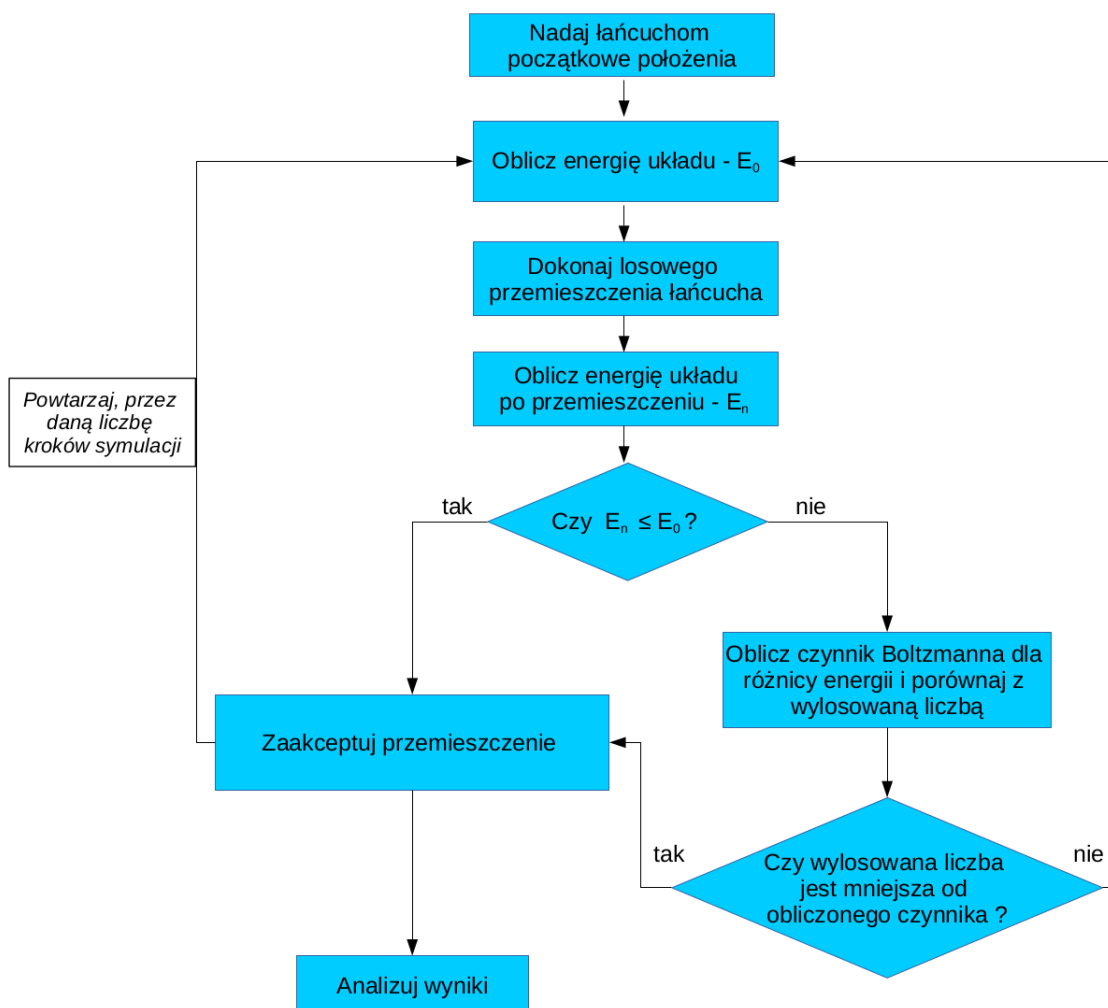
## 2.3 Metoda Monte Carlo

Kolejną techniką wykorzystywaną do badania polimerów jest metoda Monte Carlo. Jest to przykład metody stochastycznej, która w odróżnieniu od dynamiki molekularnej wykorzystuje generatory liczb pseudolosowych zamiast równań ruchu i dzięki temu przyspiesza obliczenia. Innym uproszczeniem stosowanym często w symulacjach Monte Carlo jest wykorzystanie sieci, dzięki czemu ogranicza się w znaczny sposób ilość obliczeń zmienno-przecinkowych, które spowalniają symulację. Segmenty nie mogą jednocześnie zajmować tych samych węzłów - gwarantuje to wyłączoną objętość merów.

W symulacjach Monte Carlo zazwyczaj wykorzystuje się algorytm Metropolis [82]. Badania rozpoczyna się od nadania łańcuchom położeń początkowych. W przeciwieństwie do dynamiki molekularnej - cząsteczkom nie nadaje się prędkości. Następnym krokiem jest obliczenie energii całego układu. Oddziaływania pomiędzy poszczególnymi merami opisane są przy pomocy parametru  $\epsilon$ . Jeżeli  $\epsilon > 0$ , to segmenty odpychają się. Gdy  $\epsilon < 0$  - następuje przyciąganie. W przypadku gdy  $\epsilon = 0$  - cząsteczki nie oddziałują ze sobą.

Po obliczeniu energii początkowej układu ( $E_0$ ), dokonuje się losowego przemieszczenia łańcucha i liczy się energię dla nowego stanu ( $E_n$ ). Ruch ten jest akceptowany bezwarunkowo, gdy  $E_n < E_0$ . W przypadku, gdy ruch łańcucha powoduje wzrost energii układu, dokonuje się obliczenia czynnika Boltzmanna  $e^{-\beta(E_n - E_0)}$ , w którym stała  $\beta$  jest odwrotnie proporcjonalna do temperatury układu w skali bezwzględnej. W związku z tym, zmieniając temperaturę można zwiększać lub zmniejszać prawdopodobieństwo akceptowania przemieszczeń podwyższających energię układu. W wyższych temperaturach energia oddziaływań pomiędzy cząstkami jest niższa niż energia termiczna układu. Następnym krokiem jest losowanie liczby należącej do przedziału  $\langle 0; 1 \rangle$ . Gdy jest ona mniejsza od czynnika Boltzmanna to przemieszczenie jest akceptowane. W przeciwnym przypadku łańcuch powraca do konfiguracji początkowej. Procedura akceptacji lub odrzucenia wygenerowanego przemieszczenia jest powtarzana przez zadaną liczbę kroków symulacji. Na rysunku (2.8) przedstawiono schemat blokowy pokazujący kolejne etapy obliczeń metodą Monte Carlo wykorzystującą algorytm Metropolis.

Algorytm ten pozwala na osiągnięcie stanu równowagi termodynamicznej i pozostawanie w nim w czasie symulacji. Metoda Monte Carlo oparta jest na losowych procesach



Rysunek 2.8: Schemat blokowy symulacji Monte Carlo z algorytmem Metropolisa dla łańcuchów polimerowych.

Markowa, których charakterystyczną cechą jest to, że stan układu w następnym kroku symulacji wynika jedynie ze stanu aktualnego. Nie jest on w żaden sposób uzależniony od stanów układu występujących w przeszłości. Konformacje łańcuchów są podobne do tych otrzymywanych w dynamice molekularnej. Jednak w tym przypadku są one generowane z wykorzystaniem liczb losowych w oparciu o rachunek prawdopodobieństwa i mechanikę statystyczną.

Dodatkowo, aby układ nie pozostawał w lokalnych minimach energetycznych, stosuje się udoskonalenia algorytmu Metropolisa, do których można zaliczyć metodę wymiany replik (ang. replica exchange lub parallel tempering) [83, 84, 85, 86, 87]. Polega ona na równoległej symulacji wielu replik układu w różnych temperaturach. Następnie, w losowej

kolejności, podejmuje się próby zamiany stanu układu dla każdej sąsiadującej pary replik z określonym prawdopodobieństwem. Dzięki temu konfiguracje łańcucha w lokalnym minimum energetycznym mogą przejść do wyższej temperatury i osiągnąć minimum globalne. Dodatkowo do optymalizacji rozkładu temperatur stosuje się metodę feedback-optimized parallel tempering, która wpływa na przyspieszenie obliczeń [88, 89].

W przypadku gęstych stopów polimerowych pojawia się jeszcze problem generowania kolejnych stanów układu na sieci. Jedną z efektywniejszych metod symulacji tego typu układów jest algorytm ruchów kooperatywnych opracowany przez T. Pakułę [90, 91]. Istnieje także dynamiczna wersja tej metody, autorstwa tego samego naukowca, nazywana algorytmem dynamicznej cieczy sieciowej [92]. Pozwala ona na badanie dynamicznych własności polimerów.

## 2.4 Teoria samozgodnego pola średniego

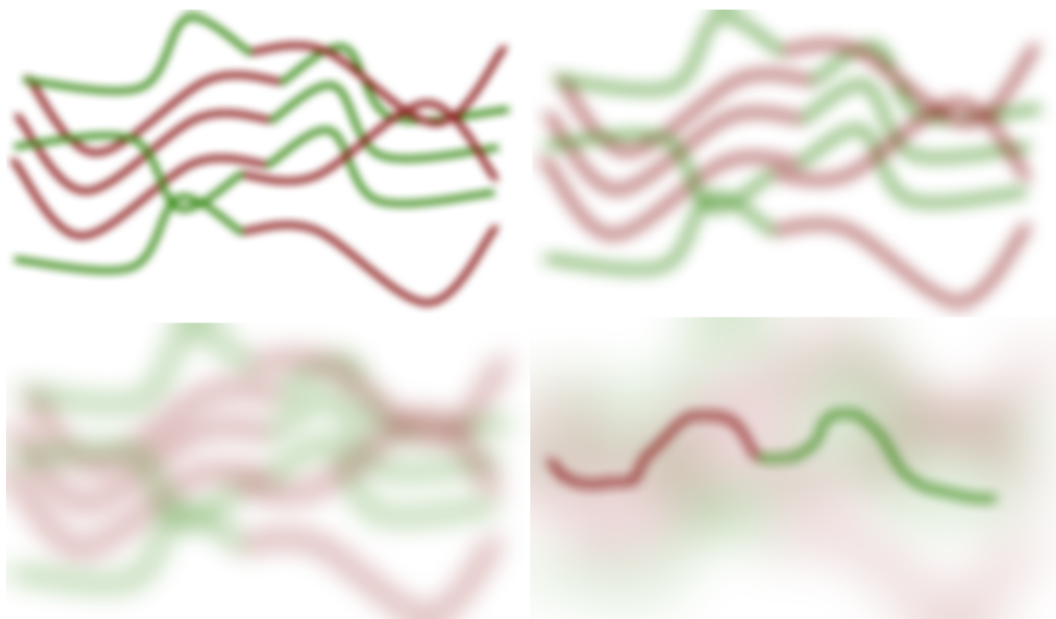
Oprócz metod symulacyjnych opisanych w poprzednich podrozdziałach - do badania zachowania polimerów stosuje się także obliczenia wykonywane w ramach teorii pola średniego oznaczanych skrótem SCFT (ang. self-consistent field theory).

Jest to metoda przybliżona, w której łańcuchy polimerowe przedstawiane są w postaci pól. Efekt ten uzyskuje się dzięki zmodyfikowanemu równaniu dyfuzji:

$$\frac{\partial q(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \frac{1}{6} N a^2 \nabla^2 q(\mathbf{r}, s) - W(\mathbf{r}) q(\mathbf{r}, s), \quad (2.72)$$

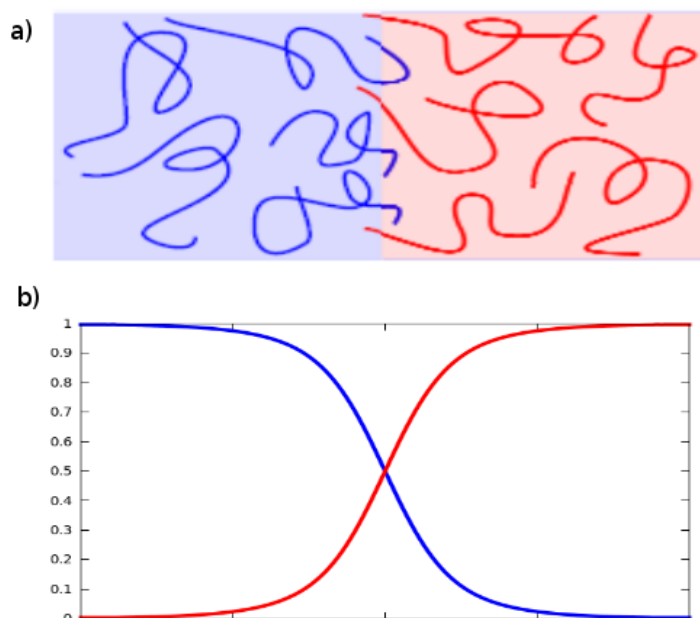
w którym:  $q$  to propagator, który służy do określenia jakie jest prawdopodobieństwo, że łańcuch znajduje się w położeniu  $r$ , w czasie  $s$ . Ilość segmentów polimerowych wyrażona jest przez  $N$ , natomiast ich rozmiar przez  $a$ . Zewnętrzne pole, które na nie oddziałuje zapisuje się za pomocą  $W$ . Równanie dyfuzji można rozwiązać za pomocą schematu Cranka-Nicolsona [93] i uzyskać pole pojedynczego łańcucha polimerowego, które oddziałuje z polem utworzonym przez wiele innych łańcuchów. Schematycznie zaprezentowano to na rysunku (2.9).

Obliczenia rozpoczyna się od nadania wartości początkowych profilom gęstości  $\phi$ , które uzyskuje się ze wspomnianych wcześniej propagatorów  $q$ . W przypadku kopolimerów dwublokowych A-B można do tego wykorzystać funkcje cosinus. Na rysunku (2.10)



Rysunek 2.9: Graficzna ilustracja idei polegającej na przejściu od łańcuchów do pól.

zaprezentowano wygląd przykładowego profilu gęstości i jego porównanie do układu składającego się z łańcuchów polimerowych. Segmenty o tożsamości A zaznaczono kolorem niebieskim, natomiast dla B użyto koloru czerwonego.



Rysunek 2.10: a) łańcuchy polimerowe, b) ich reprezentacja w postaci profilu gęstości.

W obszarze, dominacji łańcuchów niebieskich, profil gęstości  $\phi_A$  (czyli prawdopo-

dobieństwo wystąpienia segmentów) ma wartość zbliżoną do 1. Natomiast w obszarze dominacji łańcuchów czerwonych ( $\phi_B$ ) prawdopodobieństwo to jest równe 0. Następnie nadaje się wartości początkowe zewnętrznym polom  $W_A$  i  $W_B$  oddziałującym na odpowiednie segmenty:

$$W_A(\mathbf{r}) = N\chi\phi_A(\mathbf{r}) + \Psi(\mathbf{r}), \quad (2.73)$$

$$W_B(\mathbf{r}) = N\chi\phi_B(\mathbf{r}) + \Psi(\mathbf{r}). \quad (2.74)$$

Funkcja  $\Psi$  występująca w powyższych wzorach gwarantuje nieściśliwość kopolimeru - czyli zapewnia, stałą wartość sumy profili gęstości ( $\phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}) = 1$ ). Natomiast  $\chi N$  to parametr odpowiedzialny za energię oddziaływania między segmentami. Jest on proporcjonalny do długości łańcucha  $N$  i odwrotnie proporcjonalny do temperatury.

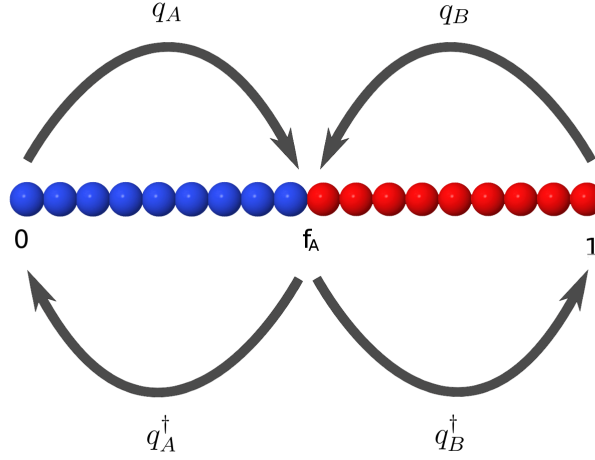
Po uzyskaniu wartości zewnętrznych pól, rozwiązuje się wspomniane wcześniej równanie dyfuzji (2.72). W jego wyniku uzyskuje się: propagator postępowy  $q$  (ang. forward chain propagator) oraz propagator wsteczny  $q^\dagger$  (ang. backward chain propagator). Propagator  $q$  jest rezultatem rozwiązywania równania dyfuzji, które liczone jest od początku łańcucha, natomiast  $q^\dagger$  to wynik uzyskiwany z obliczeń rozpoczynanych od segmentów końcowych. Propagatory te służą do obliczenia nowych profili gęstości:

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \frac{V}{Q} \int_0^{f_A} ds q_A(\mathbf{r}, s) q_A^\dagger(\mathbf{r}, s), \quad (2.75)$$

$$\phi_B(\mathbf{r}) = \frac{V}{Q} \int_{f_A}^1 ds q_B(\mathbf{r}, s) q_B^\dagger(\mathbf{r}, s), \quad (2.76)$$

gdzie  $V$  to objętość, w której znajdują się polimery natomiast  $Q$  to ich suma statystyczna. Całki oznaczone we wzorach (2.75) i (2.76) posiadają granice od 0 do  $f_A$  (w przypadku segmentów A) i od  $f_A$  do 1 (segmenty B). Widać to dobrze na rysunku (2.11), gdzie znajdują się także propagatory  $q$  i  $q^\dagger$ .

Na podstawie nowych profili gęstości oblicza się kolejne zewnętrzne pola  $W$ , które wykorzystuje się do oszacowania wartości następnych propagatorów, służących do stworzenia kolejnych profili. Procedurę tę powtarza się tak długo, aż profile przestaną zmieniać swoją wartość. Uzyskuje się wtedy warunek samouzgodnienia (punkt siodłowy) i można przejść do liczenia energii swobodnej badanego układu. Jej wartość (w jednostkach  $k_B T$ ), w przypadku aproksymacji komórką elementarną [94] uzyskuje się ze



Rysunek 2.11: Graficzna ilustracja propagatorów wstecznych i postępowych.

wzoru:

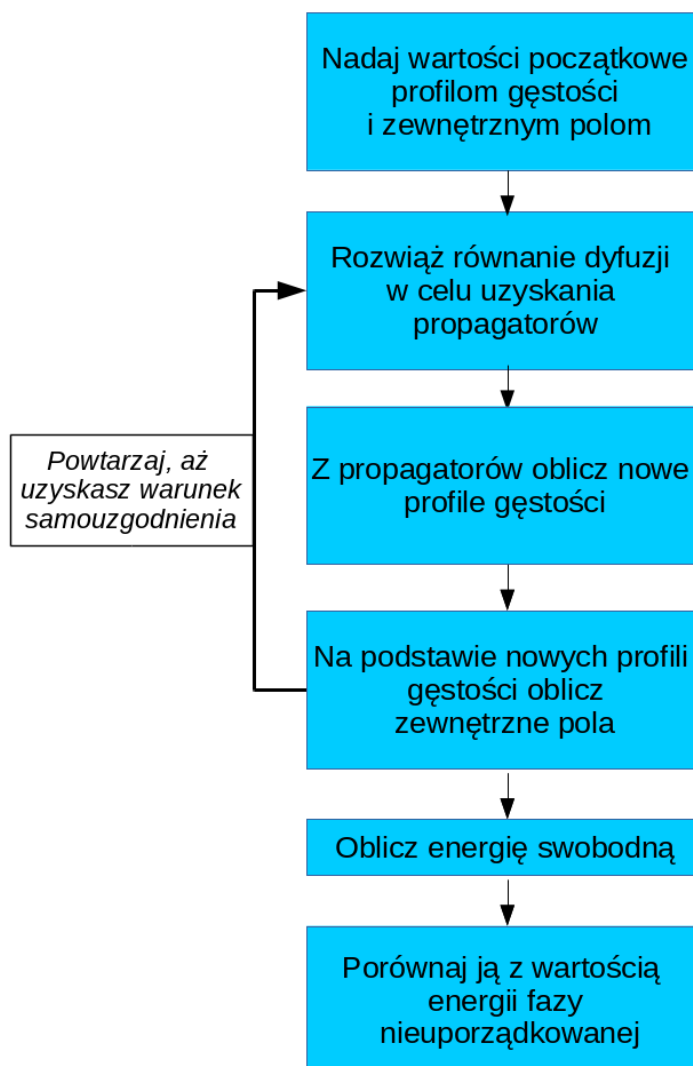
$$\frac{F(R, D)}{nk_B T} \equiv -\ln \frac{Q}{V} + \frac{D}{R^D} \int_0^R r^{D-1} [N\chi[\overline{\phi}_A(r)\overline{\phi}_B(r) - \overline{W}_A(r)[\overline{\phi}_A(r) - \overline{W}_B(r)\overline{\phi}_B(r)]]dr. \quad (2.77)$$

gdzie:  $R$  - to promień komórki o wymiarze  $D$ ,  $n$  - ilość łańcuchów. Profile gęstości i zewnętrzne pola spełniające warunek samouzgodnienia oznaczono następująco:  $\overline{\phi}_A(r), \overline{\phi}_B(r), \overline{W}_A(r), \overline{W}_B(r)$

Następnie dokonywane jest porównanie wartości  $F(R, D)$  z energią swobodną fazy nieuporządkowanej  $F_d$ :

$$\frac{F_d}{nk_B T} = N\chi f(1 - f). \quad (2.78)$$

Jeżeli wartość energii swobodnej w punkcie siodłowym jest mniejsza od wartości  $F_d$  to znaczy, że w danych warunkach powstają stabilne nanostruktury. Wymiar, dla którego otrzymuje się najniższe energie, dodatkowo określa rodzaj nanostruktur ( $D = 1$  to warstwy,  $D = 2$  to cylindry,  $D = 3$  to sfery). Kolejność kroków wykonywanych w ramach obliczeń samozgodnego pola średniego pokazano na rysunku (2.12). Formalizm matematyczny tej metody bardzo dobrze opisany jest w pracy [94]. Teoria samozgodnego pola średniego z powodzeniem była stosowana do badania diagramów fazowych stopów kopolimerowych [95, 96, 97], których wygląd odpowiada tym, otrzymywanym doświadczalnie [31]. Obliczenia SCFT wykorzystywane były do badania zachowania kopolimerów półelastycznych [98, 99], a także tych znajdujących się w selektywnym rozpuszczalni-



Rysunek 2.12: Kolejność kroków wykonywanych w ramach obliczeń metodą samozgodnego pola średniego.

ku [100, 101]. Istnieją także prace, w których badano kooperatywną samoorganizację mieszanin kopolimerów dwublokowych [102]. Teorię pola średniego stosuje się zarówno w przestrzeni rzeczywistej [103, 104, 105], jak i przestrzeni Fouriera [106, 107, 108]. W przestrzeni odwrotnej teoria SCFT jest bardziej skuteczna w przewidywaniu wyglądu diagramu fazowego kopolimeru dwublokowego. Widoczne jest to w szczególności jeżeli chodzi o stabilność nieklasycznych nanofaz żyroidalnych. Należy także pamiętać, że teoria pola samozgodnego jest metodą przybliżoną, w której dominujący wkład do sumy statystycznej pochodzi tylko od pojedynczej konfiguracji spełniającej warunek punktu siodłowego i w związku z tym zaniedbuje fluktuacje gęstości łańcuchów.

## Rozdział 3

---

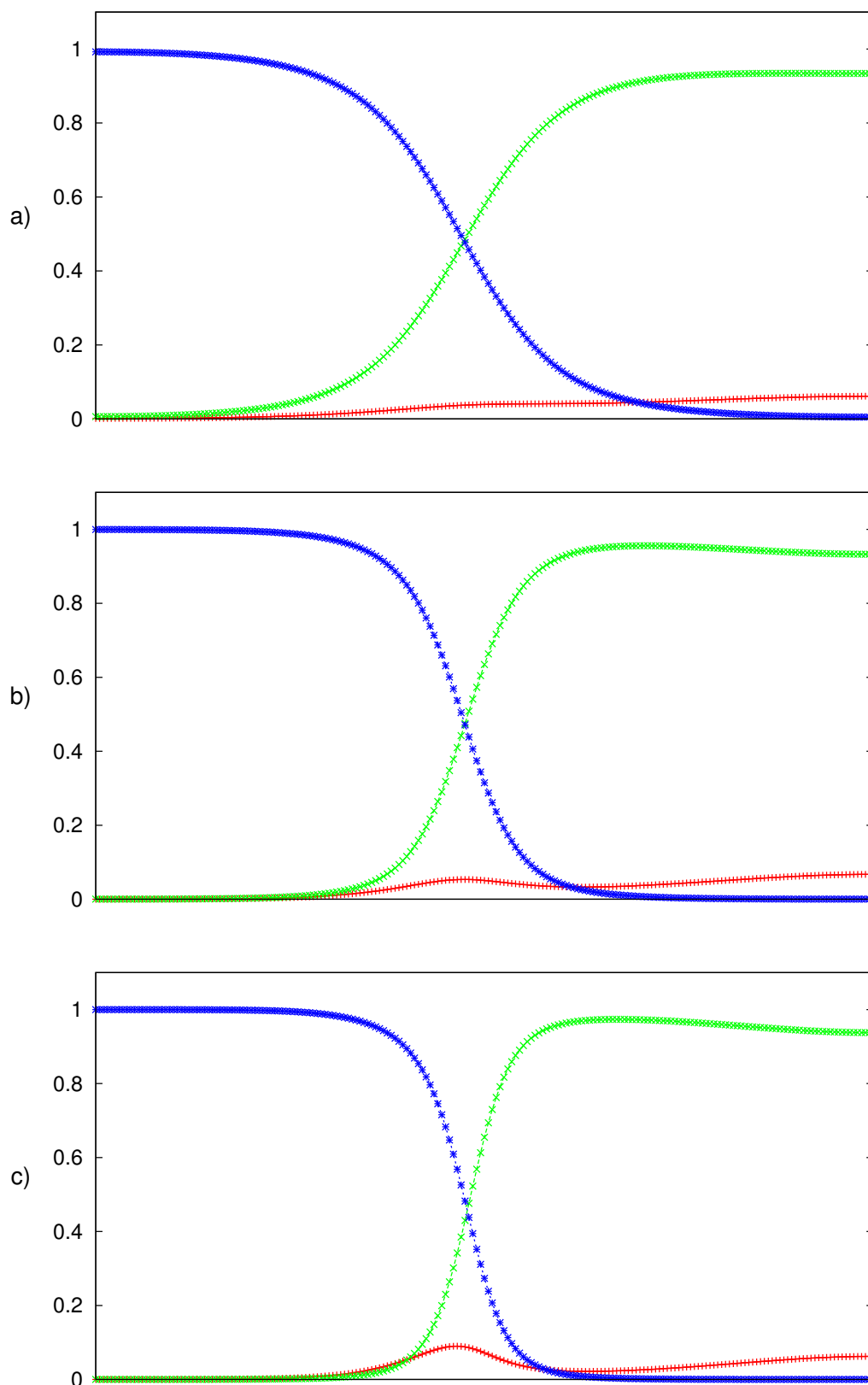
### Wyniki

---

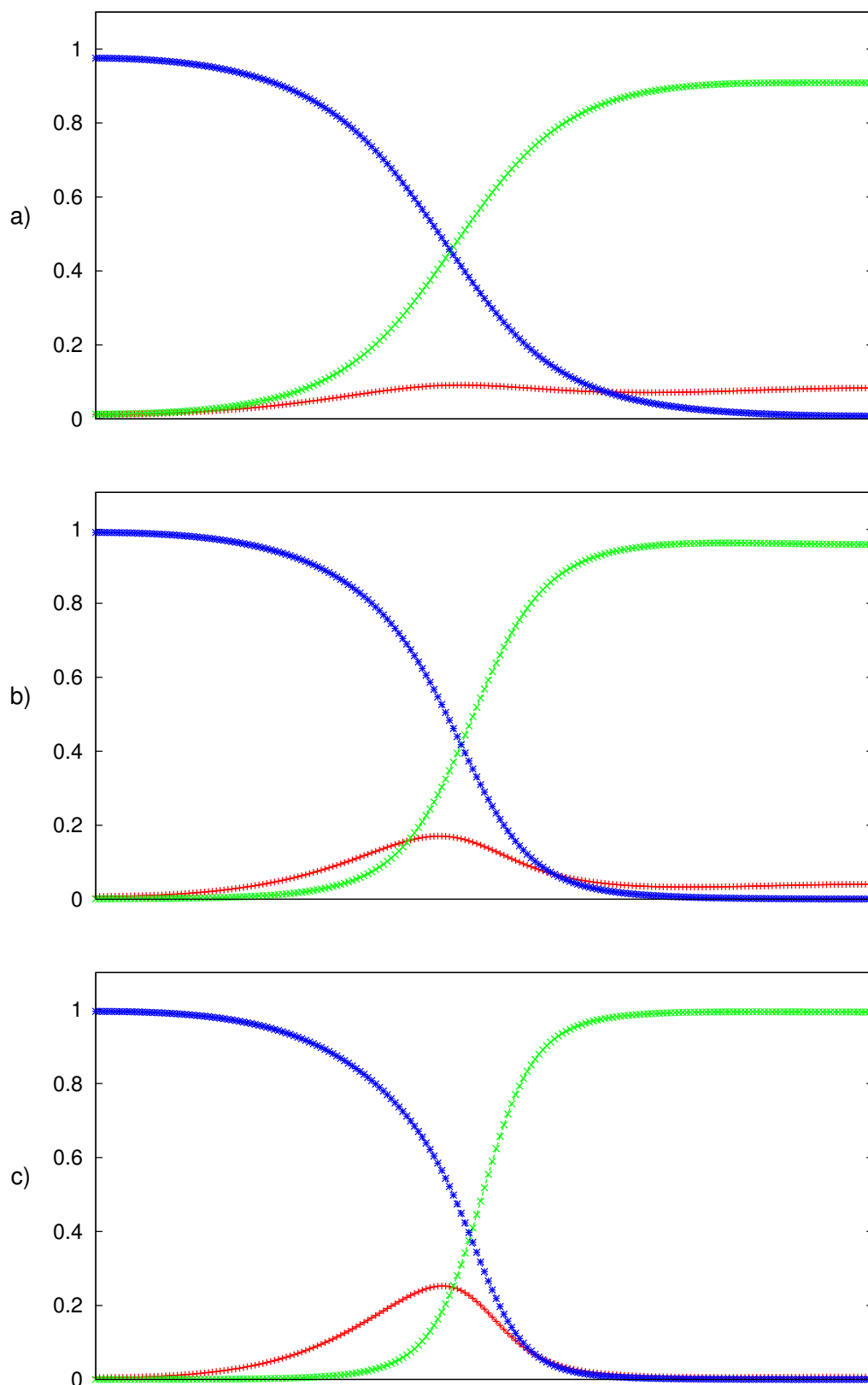
#### 3.1 Silnie asymetryczne kopolimery trójblokowe

Badania dotyczące kopolimerów wieloblokowych rozpoczęto od obliczeń poświęconych kopolimerom trójblokowym  $A_1$ - $B$ - $A_2$ . W ramach rozprawy badano kopolimery trójblokowe za pomocą teorii pola samozgodnego. W pierwszych badaniach zakładano, że długość bloku B zawsze stanowi połowę długości całego łańcucha:  $f_B = 0.5$ . Zmieniana była tylko długość bloku  $A_1$  i  $A_2$  zgodnie ze wzorem  $f_{A_1} + f_{A_2} = 0.5$ . Badania rozpoczęto od sprawdzenia wyglądu profili gęstości uzyskiwanych dla łańcucha o składzie:  $f_{A_1} = 1/32$ ,  $f_B = 16/32$  i  $f_{A_2} = 15/32$  (konfiguracja 1-16-15). Obliczenia przeprowadzono dla parametru  $\chi N$  przyjmującego wartości: 30, 60 i 100. Wyniki pokazano na rysunku (3.1). Zauważyć można, że zmiana parametru  $\chi N$  nie ma wpływu na wygląd profili gęstości. Jest to zachowanie zaskakujące, ponieważ wraz ze wzrostem parametru Flory'ego (zmniejszaniem temperatury), blok  $A_1$  powinien się przemieszczać w pobliże domeny tożsamej - czyli  $A_2$ , a nie pozostawać w rejonie obcym (domenie  $B$ ).

Następne badania przeprowadzono dla konfiguracji 2-16-14 i parametru  $\chi N$  przyjmującego znów te same wartości: 30, 60 i 100. W wyniku obliczeń, uzyskano profile pokazane na rysunku (3.2). Widać, że wraz ze wzrostem parametru Flory'ego, zmniejsza się udział bloków  $A_1$  w domenie  $B$ . Kopolimer zachowuje się więc zgodnie z oczekiwaniami.



Rysunek 3.1: Profile gęstości uzyskane dla kopolimeru trójblokowego o konfiguracji łańcucha 1-16-15 oraz parametrów:  $\chi N = 30$  (a),  $\chi N = 60$  (b),  $\chi N = 100$  (c). Bloki zostały oznaczone następującymi kolorami:  $A_1$  - czerwony,  $B$  - zielony,  $A_2$  - niebieski.



Rysunek 3.2: Profile gęstości uzyskane dla kopolimeru trójblokowego o konfiguracji łańcucha 2-16-14 oraz parametrów  $\chi N = 30$  (a),  $\chi N = 60$  (b),  $\chi N = 100$  (c). Bloki zostały oznaczone następującymi kolorami:  $A_1$  - czerwony,  $B$  - zielony,  $A_2$  - niebieski.

Następnym krokiem było porównanie wyników uzyskiwanych w ramach SCFT z profilami gęstości będącymi rezultatami symulacji Monte Carlo. Obie metody wzajemnie się uzupełniają. Teoria samozgodnego pola średniego w przeciwieństwie do MC nie jest obciążona takimi ograniczeniami jak: niska długość łańcuchów polimerowych, geometria sieci czy długie czasy relaksacji. Natomiast symulacje Monte Carlo nie są tylko metodą przybliżoną i dzięki temu pozwalają na sprawdzenie wpływu fluktuacji gęstości na powstające nanostruktury. W badaniach wykorzystano łańcuchy o długości  $N = 32$  (konfiguracja 1-16-15). Obliczenia przeprowadzono dla następujących temperatur  $T^*$ : 8.2, 4.8 i 2.5. W badaniach wykorzystano następujący związek parametru  $\chi N$  ze zredukowaną temperaturą  $T^*$ :

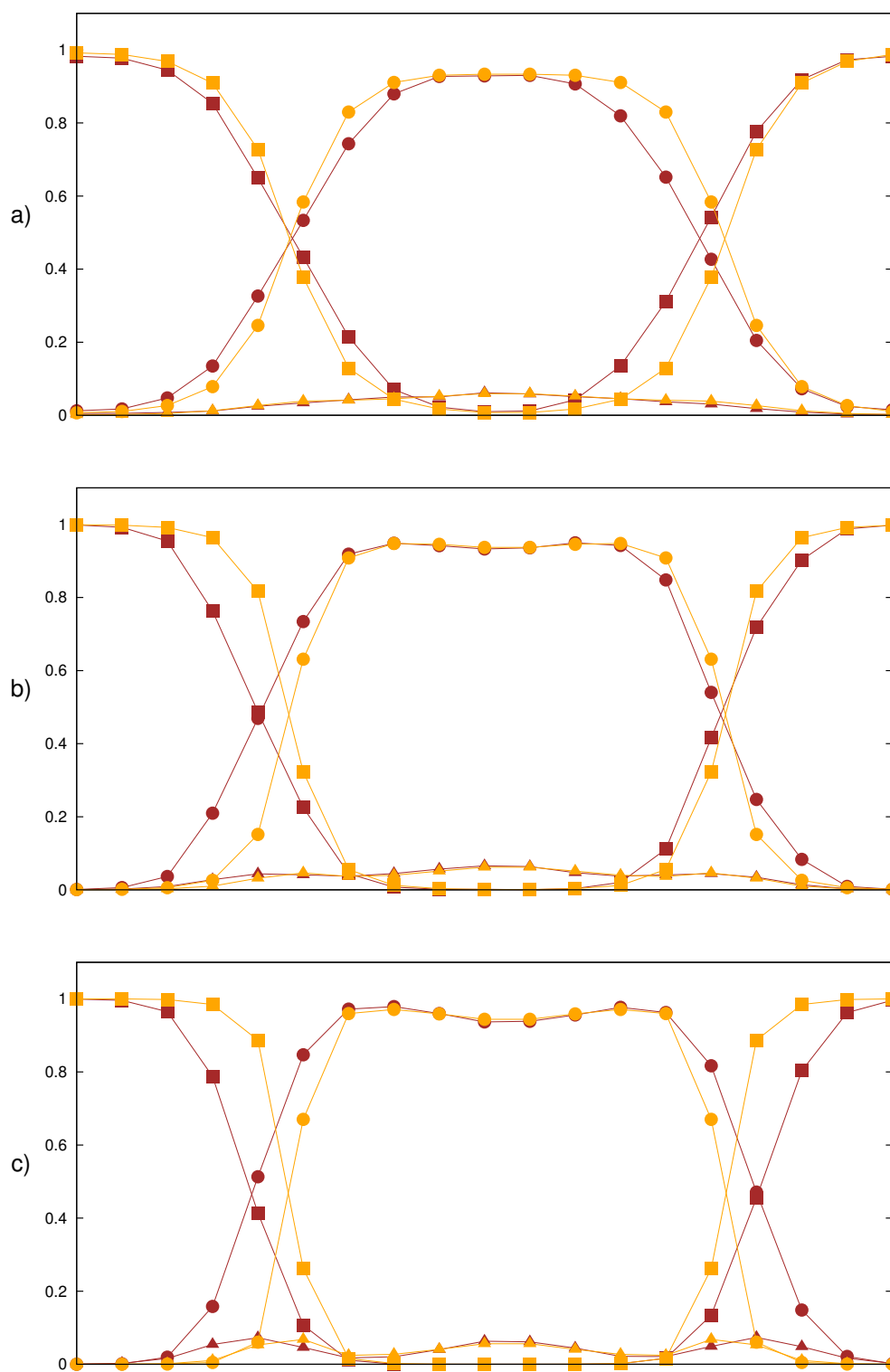
$$T^* = \frac{N\zeta}{\chi N}, \quad (3.1)$$

gdzie parametr  $\zeta$  przyjmował wartość 7.5 (na podstawie pracy [50]).

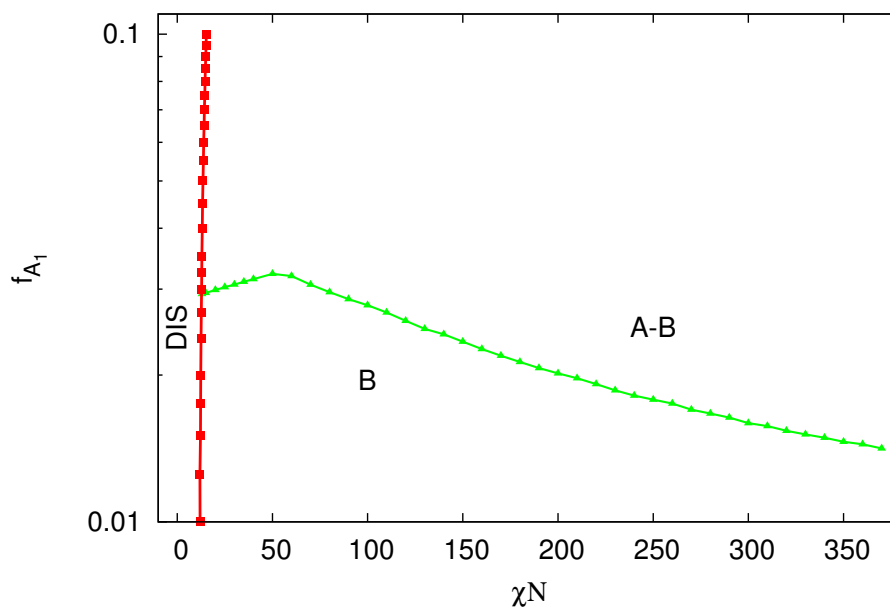
Na rysunku (3.3) pokazano profile gęstości będące wynikiem obliczeń. Zauważyć można zgodność wyników uzyskanych z teorii pola średniego i symulacji Monte Carlo. Proces lokowania się krótkich bloków A w domenie B nie jest więc wynikiem fluktuacji gęstości (SCFT zaniedbuje ten efekt). Przyczyną jest wzrost entropii (spowodowany delokalizacją), który jest silniejszy od procesów związanych z minimalizacją energii wewnętrznej.

Kolejnym krokiem było określenie granicy między dominacją bloków  $A_1$  w domenie B i w przestrzeni międzyfazowej, w zależności od wartości parametru  $\chi N$  i konfiguracji łańcucha. Wynik tych badań z wykorzystaniem SCFT zaprezentowano na rysunku (3.4). Zaznaczono na nim także czarnym kolorem linie przejścia porządek - nieporządek. Następnie porównano wyniki otrzymane w ramach teorii pola średniego z rezultatami symulacji Monte Carlo. Znaleźć je można na rysunku (3.5). Widać dużą zgodność wyników. Minimalne różnice zauważyć można dla przejść porządek - nieporządek. Tłumaczyć to można dużymi fluktuacjami gęstości, których SCFT nie uwzględnia.

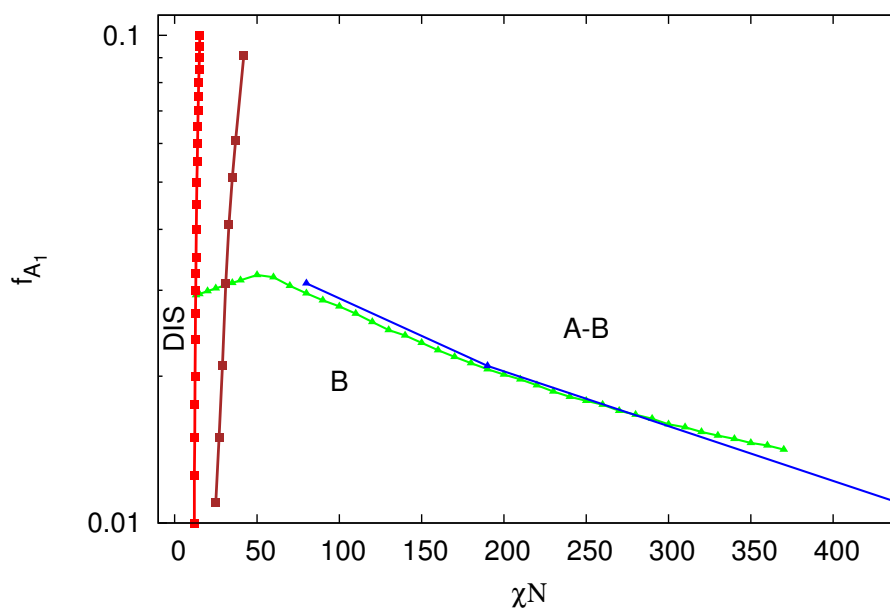
Jak można zauważyć w przypadku neutralnych kopolimerów trójblokowych, asymetria łańcucha (zwłaszcza w przypadku krótkich bloków) wpływała na zachowanie fazowe tego typu układów. W kolejnej części rozprawy zaprezentowano wpływ asymetrii łańcucha na zachowanie nie neutralnych, ale jonowych kopolimerów wieloblokowych.



Rysunek 3.3: Profile gęstości uzyskane dla kopolimeru trójblokowego o konfiguracji łańcucha 1-16-15. Na podstawie obliczeń SCFT (kolor pomarańczowy) i symulacji Monte Carlo (kolor brązowy). Bloki oznaczono następująco:  $A_1$  - trójkąty,  $B$  - koła,  $A_2$  kwadraty. Wyniki przedstawiono dla: a)  $T^* = 8.2$  (odpowiada  $\chi N = 29$ ), b)  $T^* = 4.8$  (odpowiada  $\chi N = 49$ ), c)  $T^* = 2.5$  (odpowiada  $\chi N = 96$ ).



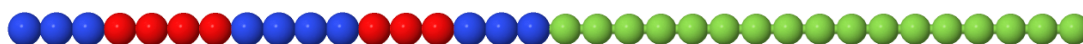
Rysunek 3.4: Granica dominacji krótkich bloków  $A_1$  (linia zielona) w przestrzeni międzyfazowej ( $A - B$ ) oraz w domenie obcej ( $B$ ) w zależności od długości bloku  $f_{A_1}$  i wartości parametru  $\chi N$ . Przejście porządek - nieporządek ( $DIS$ ) oznaczono linią czerwoną. Wyniki uzyskano wykorzystując obliczenia SCFT.



Rysunek 3.5: Porównanie granic dominacji krótkich bloków  $A_1$  w przestrzeni międzyfazowej ( $A - B$ ) oraz w domenie obcej ( $B$ ) uzyskanych metodą SCFT (kolor zielony) i Monte Carlo (kolor niebieski). Wyniki zaprezentowano w zależności od długości bloku  $f_{A_1}$  i wartości parametru  $\chi N$ . Przejście porządek - nieporządek ( $DIS$ ) uzyskane metodą SCFT oznaczono linią czerwoną, natomiast metodą Monte Carlo linią brązową.

## 3.2 Wieloblokowe kopolimery jonowo-podobne

Następny etap badań poświęcono jonowym kopolimerom wieloblokowym, których zachowanie fazowe obserwowane w eksperymentach, znacząco odbiegało od przewidywań teoretycznych. Układy te w przypadku kopolimerów symetrycznych tworzyły struktury (między innymi cylindry i żyroidy), których nie obserwowano w przypadku kopolimerów neutralnych. Natomiast układy asymetryczne, zamiast wcześniej wspomnianych cylindrów, tworzyły struktury warstwowe. Podobne zachowanie zaobserwowano w przypadku symulacji prowadzonych metodą Monte Carlo (MC) [49]. W celu zbadania wpływu fluktuacji na powstawanie nanostruktur podjęto próbę porównania wyników uzyskanych w ramach obliczeń teorii pola samozgodnego (SCFT) z rezultatami eksperymentów i symulacji Monte Carlo. W obliczeniach wykorzystano jonowo-podobny parametr  $\chi N$  (stąd nazwa modelu) zaczerpnięty z symulacji MC uwzględniających oddziaływania tylko z najbliższymi sąsiadami (bez sumy Ewalda). Parametr ten został wyznaczony w eksperymentalnych badaniach kopolimerów jonowych [14] na podstawie teorii kopolimerów losowych [109], rozmiarów domen i profili faz nieuporządkowanych, otrzymanych podczas rozpraszania neutronów.



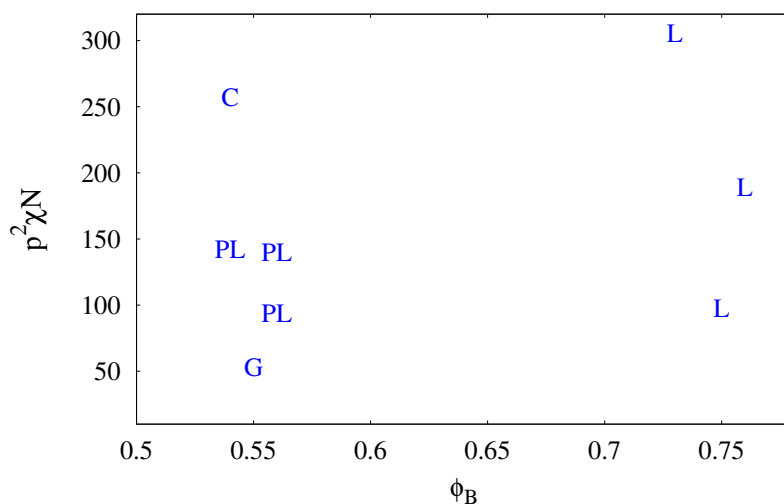
Rysunek 3.6: Łańcuch polimerowy składający się z bloków: S (polistyren sulfonowany) - kolor niebieski, A (polistyren) - kolor czerwony, B (metylobutylen) - kolor zielony. Ułamek objętościowy bloków neutralnych  $\phi_B = 0.5$ .

W obliczeniach SCFT wykorzystano prosty łańcuch kopolimeru sześcioblokowego, składający się z segmentów typu A, S i B odpowiadających odpowiednio styrenowi (PS), sulfonowanemu styrenowi (PSS) i metylobutylenowi (PMB). Poziom sulfonowania  $p$  - czyli ilość segmentów S podzielonych przez sumę segmentów A i S był stały i wynosił 0.588. Zmieniano tylko wartość ułamka objętościowego neutralnego bloku B ( $\phi_B$ ) i wartość parametru  $\chi N$ . Obliczenia pomijały oddziaływania dalekiego zasięgu, ponieważ styren oraz metylobutylen cechują się niską stałą dielektryczną i w badanym układzie tworzyły się pary jonowe, a oddziaływania dalekozasięgowe były ekranowane [110]. Do porównania rezultatów otrzymanych z obliczeń SCFT i symulacji MC z badaniami eks-

perymentalnymi zastosowano efektywny parametr oddziaływań pomiędzy blokami sulfonowanymi i niesulfonowanymi -  $p^2\chi N$ , wynikający z teorii kopolimerów losowych. W obliczeniach przyjęto następujące wartości parametrów oddziaływania:  $\epsilon_{AB} = 0.042\epsilon$ ,  $\epsilon_{BS} = 0.792\epsilon$ ,  $\epsilon_{AS} = \epsilon$ ,  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = \epsilon_{SS} = 0$ .

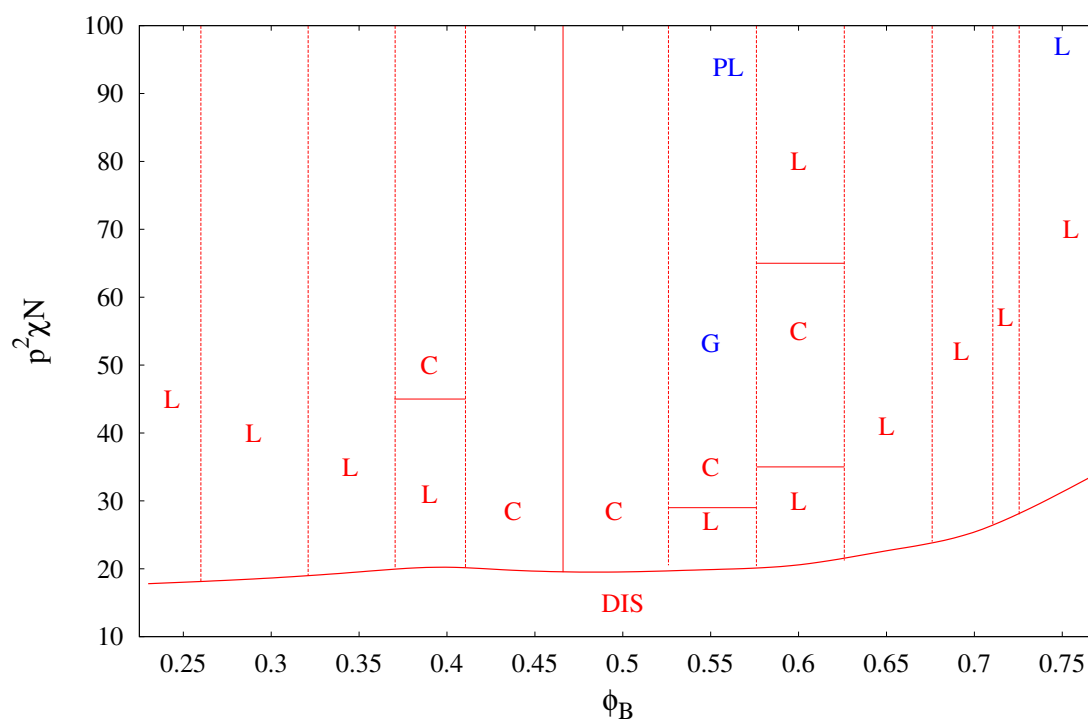
$\phi_B$	Konfiguracja
0.23	SSSAAAASSSSAAASSS-05B
0.29	SSSAAAASSSSAAASSS-07B
0.35	SSSAAAASSSSAAASSS-09B
0.39	SSSAAAASSSSAAASSS-11B
0.43	SSSAAAASSSSAAASSS-13B
0.50	SSSAAAASSSSAAASSS-17B
0.55	SSSAAAASSSSAAASSS-21B
0.60	SSSAAAASSSSAAASSS-25B
0.65	SSSAAAASSSSAAASSS-31B
0.70	SSSAAAASSSSAAASSS-39B
0.72	SSSAAAASSSSAAASSS-43B
0.73	SSSAAAASSSSAAASSS-47B
0.77	SSSAAAASSSSAAASSS-57B

Tabela 3.1: Konfiguracje łańcuchów kopolimerów jonowo-podobnych uwzględniające różne wartości ułamka objętościowego bloku neutralnego  $\phi_B$ .



Rysunek 3.7: Nanofazy uzyskane eksperymentalnie (L - warstwy, PL - warstwy perforowane, G - żyroidy, C - cylindry) dla wieloblokowych kopolimerów jonowych przy różnych wartościach ułamka objętościowego bloku neutralnego  $\phi_B$  oraz parametru niekompatybilności  $p^2\chi N$  - na podstawie prac [13, 14].

Na rysunku (3.7) widoczne są nanofazy (L - warstwy, PL - warstwy perforowane, G - żyroidy, C - cylindry) uzyskane eksperymentalnie dla kopolimeru PSS-PMB [13, 14]. Wyniki pokazane są w przestrzeni ułamka objętościowego  $\phi_B$  oraz iloczynu: poziomu sulfonowania  $p$ , parametru niekompatybilności  $\chi$  i długości łańcucha  $N$ . Widać, że dla kopolimeru symetrycznego (lewa strona rysunku 3.7) wraz ze wzrostem parametru  $p^2\chi N$  otrzymywane są kolejno: żyroidy, warstwy perforowane i struktury cylindryczne. Wynik jest zaskakujący, ponieważ neutralne kopolimery dwublokowe w tym rejonie diagramu fazowego zawsze tworzyły warstwy. Zachowanie to było bardzo dobrze zbadane eksperymentalnie, teoretycznie i symulacyjnie. Zaskakujące jest także powstawanie struktur warstwowych dla kopolimeru asymetrycznego (prawa strona rysunku 3.7). Kopolimery neutralne w tym obszarze zawsze tworzyły struktury cylindryczne.

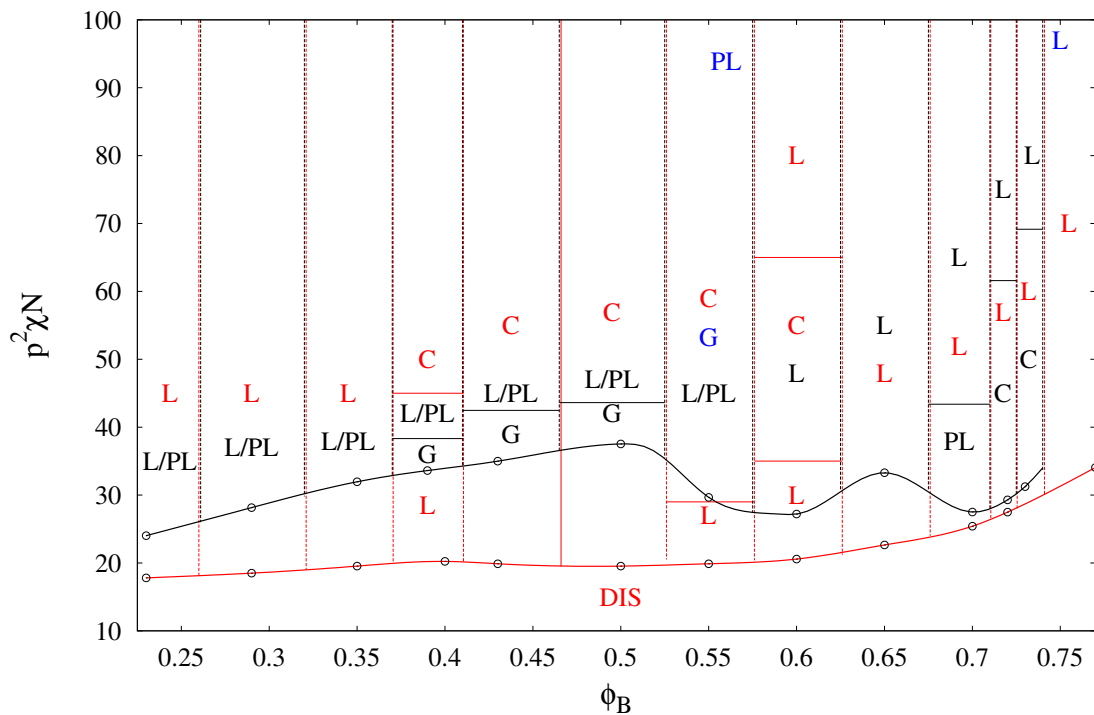


Rysunek 3.8: Diagram fazowy uzyskany z obliczeń SCFT (kolor czerwony) i wyniki eksperymentów (kolor niebieski) pochodzące z prac [13, 14]. Fazy oznaczono następującymi skrótami: L - warstwy, PL - warstwy perforowane, G - żyroidy, C - cylindry, DIS - faza nieuporządkowana.

W związku z tym, wykorzystując obliczenia SCFT, postanowiono stworzyć diagram fazowy i porównać go z wynikami eksperymentów pochodzących z prac [13, 14]. Rezultaty tych badań zaprezentowano na rysunku (3.8). Zauważyć można, że dla  $\phi_B > 0.625$

z obliczeń SCFT uzyskiwane są tylko struktury warstwowe. Zachowanie to jest zgodne z tym zaobserwowanym eksperymentalnie. Ciekawe zjawisko następuje także dla regionu  $0.525 < \phi_B < 0.625$ . W tym przypadku struktury nielamelarne (cylindry) uzyskane w wyniku obliczeń SCFT występują w obszarze obserwacji struktur żyroidalnych uzyskanych eksperymentalnie.

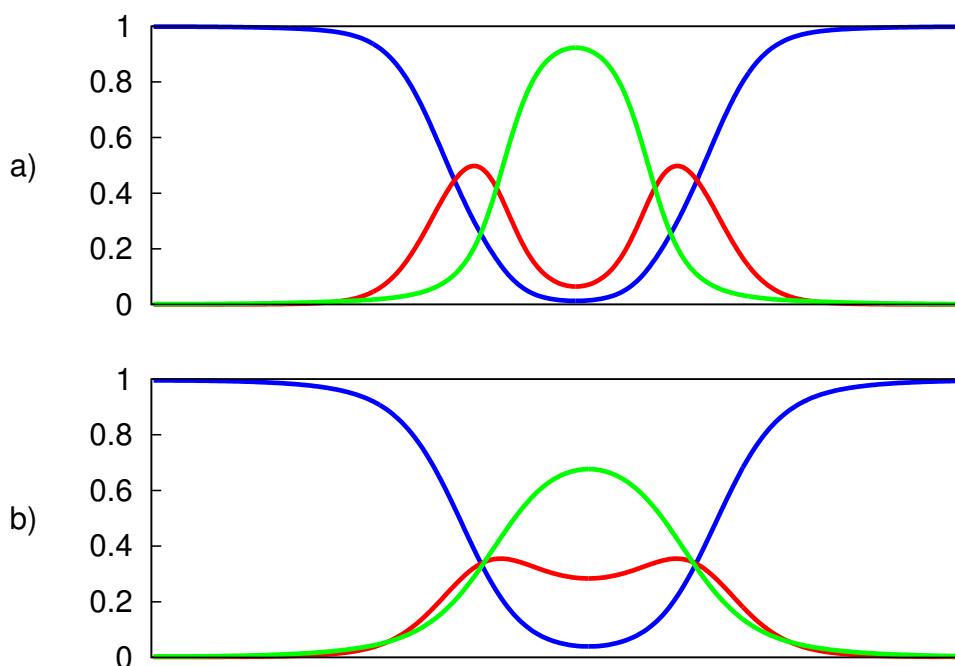
Można więc stwierdzić, że obliczenia samozgodnego pola średniego, przeprowadzone dla kopolimerów jonowo-podobnych, potwierdzają zasadność wykorzystywania parametrów oddziaływania uzyskanych eksperymentalnie. W wyniku ich zastosowania dla kopolimeru symetrycznego otrzymano struktury nielamelarne, natomiast dla łańcuchów asymetrycznych uzyskano fazy lamelarne.



Rysunek 3.9: Porównanie diagramów fazowych uzyskanych z obliczeń SCFT (kolor czerwony), symulacji Monte Carlo (kolor czarny, na podstawie pracy [51]) i nanofaz eksperymentalnych (kolor niebieski, na podstawie prac [14, 13]). Fazy oznaczono następującymi skrótami: L - warstwy, PL - warstwy perforowane, G - żyroidy, C - cylindry, DIS - faza nieuporządkowana. Parametr niekompatybilności oznaczono symbolem  $p^2\chi N$ , natomiast ułamek objętościowy bloku neutralnego oznaczono symbolem  $\phi_B$ .

Kolejnym krokiem było porównanie diagramów fazowych uzyskanych z obliczeń SCFT i symulacji Monte Carlo. Wyniki zaprezentowano na rysunku (3.9). Zauważyć można,

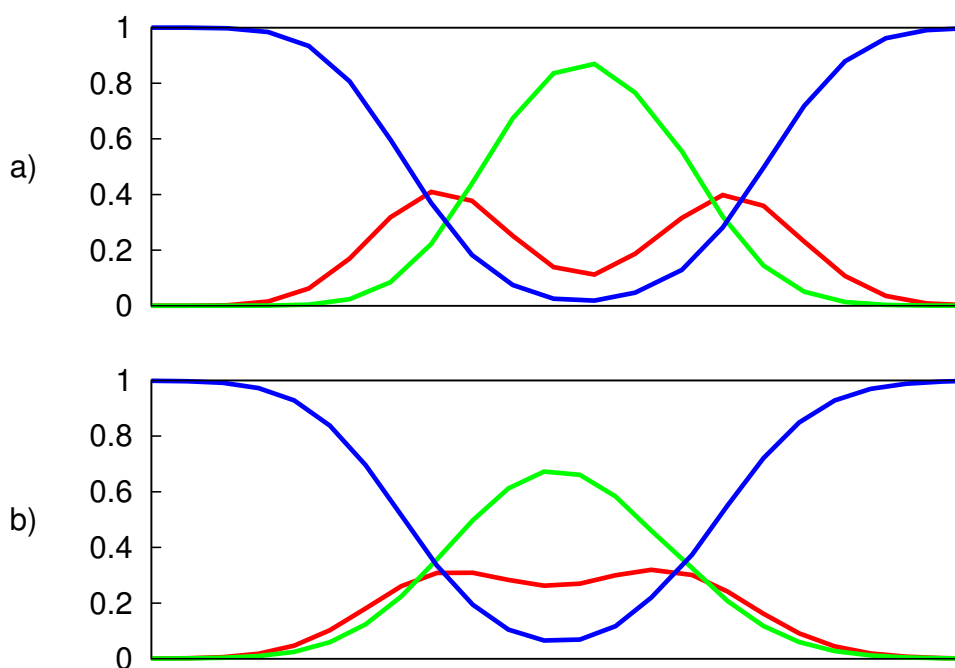
że w przypadku obliczeń i symulacji, dla  $\phi_B < 0.37$  tworzą się struktury warstwowe. Analogiczna sytuacja występuje dla  $\phi_B > 0.625$ . Natomiast w przypadku  $\phi_B > 0.71$ , wyniki badań przeprowadzonych metodą Monte Carlo wskazują, iż pierwszą stabilną fazą są dodatkowo cylindry. Dla symulacji MC, w regionie  $0.42 < \phi_B < 0.525$ , obserwowane jest powstawanie struktur żyroidalnych. Wyniki obliczeń SCFT w tym obszarze również wskazują na powstawanie struktur nielamelarnych. Dla  $0.525 < \phi_B < 0.625$  obliczenia teorii pola samozgodnego wskazują na występowanie struktur cylindrycznych. Nanofazy te nie są jednak obserwowane w tym obszarze dla metody MC. Linia przejścia porządek-nieporządek uzyskana z obliczeń SCFT znajduje się zawsze poniżej linii uzyskanej metodą Monte Carlo. Przyczyną takiego zachowania jest nie uwzględnianie fluktuacji gęstości w metodzie SCFT.



Rysunek 3.10: Profile gęstości uzyskane z obliczeń w ramach teorii pola samozgodnego dla łańcucha z  $\phi_B = 0.7$  w temperaturze  $T^* = 2.47$  (a) i  $T^* = 3.5$  (b). Segmenty o tożsamości A oznaczono na czerwono, B - na niebiesko, S na zielono.

Ostatnim etapem badań nad kopolimerami jonowo-podobnymi było sprawdzenie wyglądu profili gęstości w różnych temperaturach. Na rysunku (3.10) przedstawiono wyniki uzyskane z obliczeń SCFT dla łańcucha z  $\phi_B = 0.7$  w temperaturach  $T^* = 2.47$  i  $T^* = 3.5$ . Zauważyć można, że w niższych temperaturach, bloki A lokują się między blokami

S i B. Sytuacja ta zmienia się w wyższych temperaturach. Co ciekawe, to samo zjawisko, dla identycznej kompozycji łańcucha, zaobserwowane zostało również podczas symulacji metodą Monte Carlo. Widoczne jest to na rysunku (3.11). Fragment profilu gęstości pochodzi z pracy [51].



Rysunek 3.11: Profile gęstości uzyskane w wyniku symulacji metodą Monte Carlo dla łańcucha z  $\phi_B = 0.7$  w temperaturze  $T^* = 1.59$  (a) i  $T^* = 2.47$  (b). Segmenty o tożsamości A oznaczono na czerwono, B - na niebiesko, S na zielono. Fragment profilu gęstości pochodzi z pracy [51].

### 3.3 Asymetryczne kopolimery jonowe

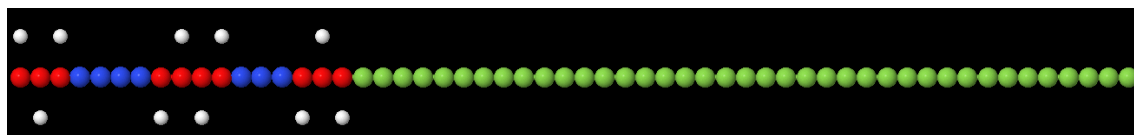
Zaproponowany wcześniej model kopolimerów jonowo-podobnych stosuje nieoczywiste uproszczenie polegające na uwzględnieniu oddziaływań tylko z najbliższymi sąsiadami. Dlatego, dla wybranych sekwencji kopolimerów przeprowadzono symulacje metodą dynamiki molekularnej uwzględniające oddziaływania dalekozasięgowe. Dokonano tego, aby podjąć próbę porównania wyników otrzymanych różnymi metodami. Łańcuch polimerowy składał się z neutralnych segmentów  $A$  i  $B$  oraz merów  $S_+$  posiadających ładunek ( $q = 1$ ). Dodatkowo w pudełku symulacyjnym znajdowały się jony  $S_-$  o ładunku przeciwnym ( $q = -1$ ). Ich ilość odpowiadała liczbie segmentów  $S_+$ . Dzięki temu cały układ był neutralny.

Badania odbywały się z wykorzystaniem termostatu (NVT) autorstwa Noosego i Hoovera. Równania ruchu rozwiązywane były za pomocą algorytmu przeskokowego (ang. leap-frog) będącego jedną z odmian algorytmu Verleta. Wyłączona objętość była zapewniona dzięki potencjałowi WCA. Przyciąganie oraz odpychanie segmentów odbywało się poprzez dalekozasięgowe oddziaływanie elektrostatyczne (zgodnie z prawem Coulomba). W badaniach nie wykorzystywano parametrów oddziaływania uzyskanych eksperymentalnie, które były stosowane w przypadku obliczeń SCFT i symulacji Monte Carlo. Stosowano parametr  $\epsilon = 1$  oraz  $\sigma = 1$ . Wykorzystano sumę Ewalda (wersję Particle Mesh Ewald), ponieważ badania odbywały się w pudełku symulacyjnym z periodycznymi warunkami brzegowymi. Aby połączyć ze sobą segmenty należące do jednego łańcucha wykorzystano równania z więzami realizowane przez algorytm LINCS (prostsza wersja algorytmu SHAKE). Dzięki temu wiązania nie ulegały zerwaniu. Pudełko symulacyjne zawierało łańcuchy kopolimerowe i przeciwjony o łącznej gęstości zredukowanej  $\rho^* = 0.5$ . Podczas doprowadzania układu do stanu równowagi termodynamicznej posługiwano się krokiem czasowym  $dt = 0.001$ . Stosowano proces hartowania - czyli symulacje dla każdej temperatury rozpoczynały się od stanu, w którym molekuly znajdujące się w pudełku symulacyjnym były rozmieszczone całkowicie losowo. Powyższe parametry były stosowane we wszystkich symulacjach metodą dynamiki molekularnej dla kopolimerów jonowych (rozdziały 3.3 i 3.4).

### 3.3.1 Sekwencja SAS

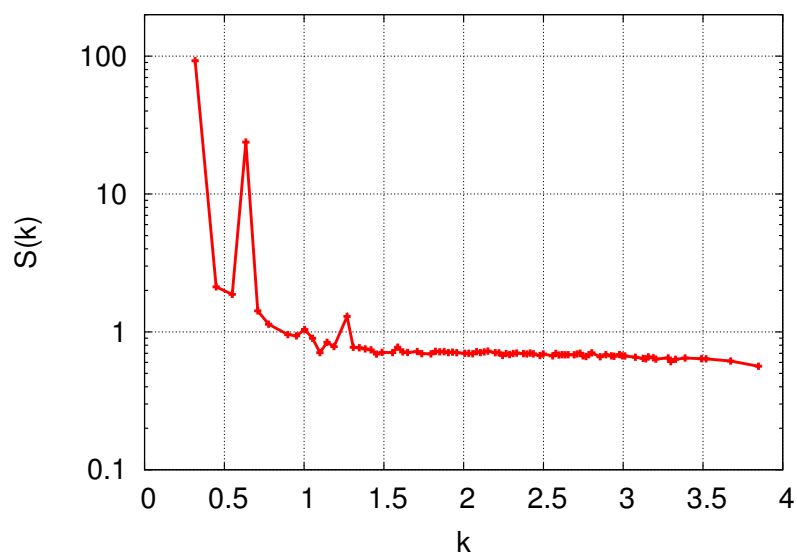
W pierwszej kolejności postanowiono zbadać kopolimery asymetryczne, których zaskakujące zachowanie było wcześniej zauważone podczas eksperymentów, symulacji Monte Carlo i obliczeń SCFT. Dla neutralnych kopolimerów dwublokowych, obserwowano fazę cylindryczną, natomiast w przypadku kopolimerów jonowych dostrzeżono fazy lamelarne i perforowane warstwy.

W badaniach metodą dynamiki molekularnej wykorzystano łańcuchy o sekwencji merów  $S_+S_+S_+AAAAS_+S_+S_+S_+S_+S_+AAAAS_+S_+S_+ - 39B$  (określono ją skrótem SAS). Wykorzystywana była ona także wcześniej w symulacjach Monte Carlo i obliczeniach samozgodnego pola średniego. W pudełku symulacyjnym znajdowały się także przeciwjony  $S_-$ . Dzięki temu cały układ był neutralny. Poziom sulfonowania  $p$  wynosił 0.588. Na rysunku (3.12) przedstawiono pojedynczy kopolimer wraz z przeciwjonami. Segmenty  $A$  oznaczono kolorem niebieskim,  $B$  - zielonym,  $S_+$  - czerwonym, natomiast jony  $S_-$  kolorem białym.

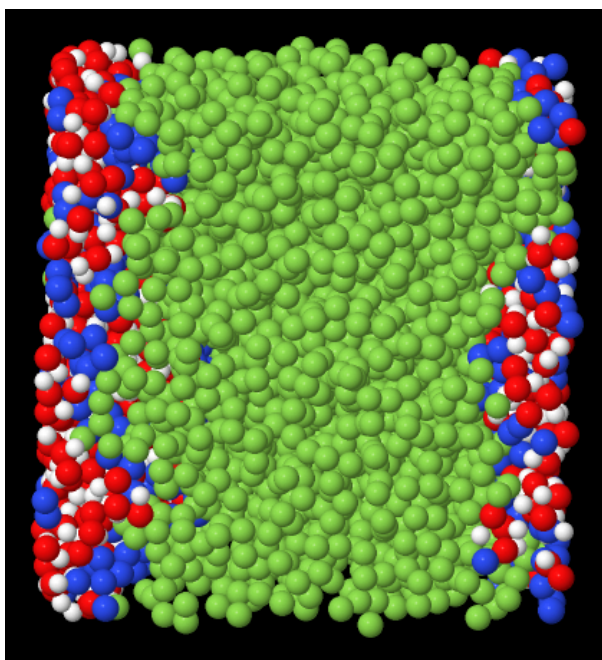


Rysunek 3.12: Asymetryczny łańcuch polimerowy składający się z merów  $A$  (kolor niebieski),  $S_+$  (kolor czerwony) i  $B$  (kolor zielony) oraz jonów  $S_-$  (kolor biały). Przyjęto sekwencję SAS.

Identyfikacja nanostruktur uzyskiwanych w wyniku symulacji była możliwa dzięki obliczeniu czynnika struktury (opisanego w dodatku C), profili gęstości i wizualizacji stanu układu. W tej części rozprawy zaprezentowano czynniki struktury  $S(k)$  uzyskane dla poszczególnych faz, które tworzył kopolimer SSSAAAASSSSAAASSS-39B. Na rysunku (3.13) przedstawiono wyniki uzyskane dla  $T^* = 0.042$ . Widoczne są piki, świadczące o tym, że układ utworzył fazę uporządkowaną. Pierwszy pik  $k^*$  uzyskiwany jest dla wartości 0.317. Kolejne piki pojawiają się dla  $k/k^* = 2$  oraz  $k/k^* = 4$ . Wartości całkowite wyrażen  $k/k^*$  świadczą o tworzeniu przez kopolimer struktury warstwowej. Zaprezentowano ją na rysunku (3.14).

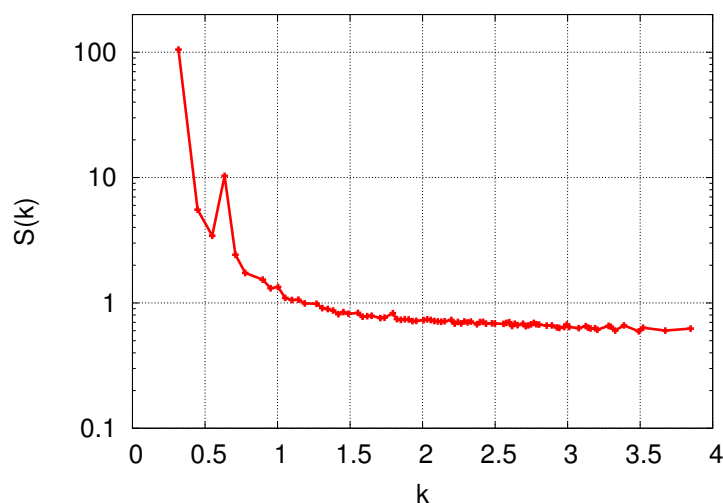


Rysunek 3.13: Czynniki struktury obliczone dla warstwy, zaprezentowanej na rysunku (3.14). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w  $T^* = 0.042$ .

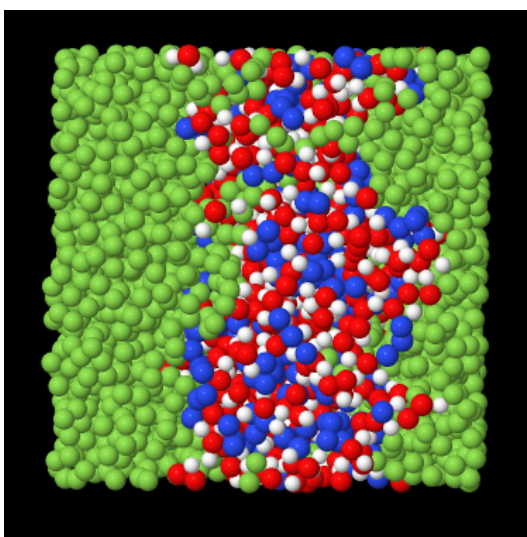


Rysunek 3.14: Warstwa, dla której obliczono czynniki struktury zaprezentowany na rysunku (3.13). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w  $T^* = 0.042$ .

Kolejny czynnik struktury obliczono dla  $T^* = 0.084$ . W tym przypadku widoczne są tylko piki dla  $k/k^* = 1$  i  $k/k^* = 2$ . Wartości całkowite tych wyrażeń znów wskazują na fakt, iż powstała struktura warstwowa. Jest ona zaprezentowana na rysunku (3.16). Brak kolejnych pików wyższego rzędu może świadczyć o tym, że przestrzeń międzyfazowa struktury lamelarnej nie jest jeszcze idealnie ukształtowana, ponieważ układ badany jest w pobliżu przejścia porządek-nieporządek.

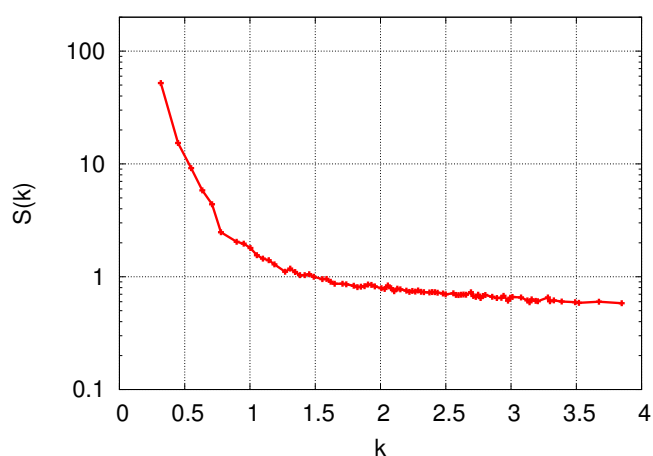


Rysunek 3.15: Czynnik struktury obliczony dla warstwy zaprezentowanej na rysunku (3.16). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w  $T^* = 0.084$ .

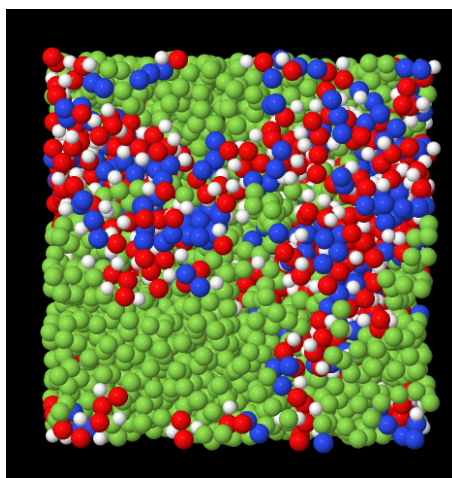


Rysunek 3.16: Warstwa, dla której obliczono czynnik struktury zaprezentowany na rysunku (3.15). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w  $T^* = 0.084$ .

Następny wykres  $S(k)$  zaprezentowano dla asymetrycznych kopolimerów w  $T^* = 0.12$ . W tym przypadku piki wyższego rzędu nie są obserwowane. W związku z tym układ nie utworzył żadnej uporządkowanej przestrzennie nanostruktury. Widoczny jest jedynie wyraźny skok intensywności  $S(k)$ . Może to świadczyć o zbliżeniu się do granicy przejścia porządek-nieporządek. Prawdopodobnie w układzie powstają załączki periodycznej struktury, ale fluktuacje strukturalne są zbyt wysokie. Powstałą fazę nieuporządkowaną przedstawiono na rysunku (3.18)

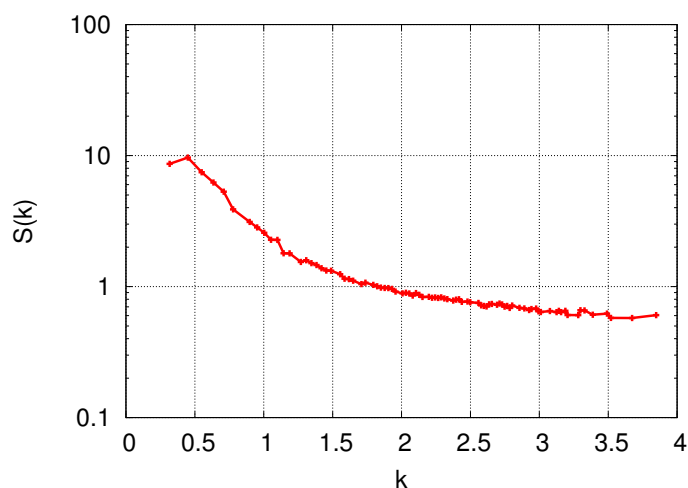


Rysunek 3.17: Czynn timer struktury obliczony dla fazy nieuporządkowanej, zaprezentowanej na rysunku (3.18). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w  $T^* = 0.12$ .

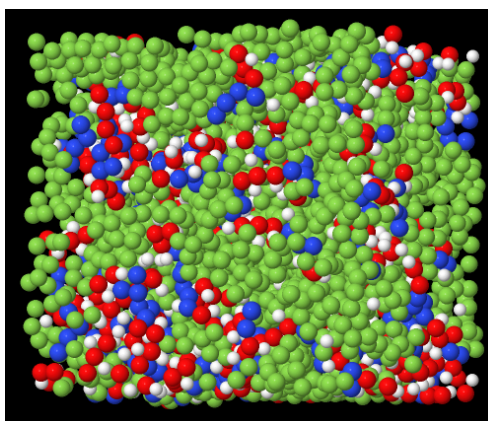


Rysunek 3.18: Faza nieuporządkowana, dla której obliczono czynnik struktury zaprezentowany na rysunku (3.17). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w  $T^* = 0.12$ .

Ostatni wykres czynnika struktury zaprezentowano dla  $T^* = 0.18$ . W tym przypadku także nie obserwowano pików wyższego rzędu, a intensywność  $S(k)$  była stosunkowo niewielka. Kopolimer nie tworzył żadnej uporządkowanej fazy i był daleko od granicy przejścia porządek-nieporządek.



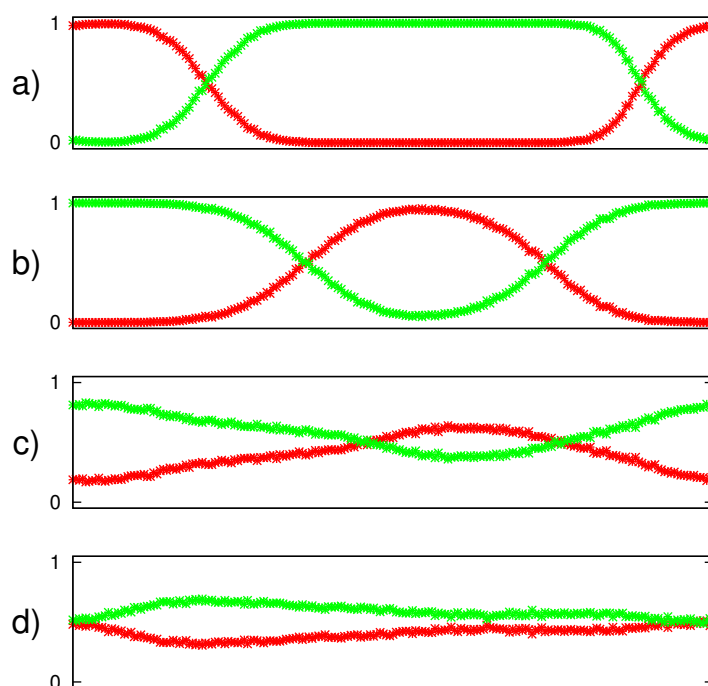
Rysunek 3.19: Czynniki struktury obliczone dla fazy nieuporządkowanej, zaprezentowanej na rysunku (3.20). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w  $T^* = 0.18$ .



Rysunek 3.20: Struktura nieuporządkowana, dla której obliczono czynnik struktury zaprezentowany na rysunku (3.19). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w  $T^* = 0.18$ .

Na rysunku (3.21) przedstawiono profile gęstości wyznaczone dla sulfonowanego kopolimeru SSSAAAASSSSAAASSS-39B w tych samych temperaturach co prezentowane wcześniej wykresy  $S(k)$ . Profile te potwierdzają przedstawione wcześniej wnioski. Dla

$T^* = 0.042$  obserwuje się separację fazową do nanostruktury warstwowej, której przestrzeń międzyfazowa jest stosunkowo wyraźna. Dla  $T^* = 0.084$  widoczny jest profil charakterystyczny dla fazy lamelarniej jednakże ze stosunkowo rozmytą przestrzenią międzyfazową. Na rysunku (3.21c) przedstawiono profil gęstości dla  $T^* = 0.12$  liczony w tym samym kierunku (prostopadłym do kierunku tworzenia się warstwy). Pokazuje on, że faza dopiero zaczyna się kształtować, ponieważ brak jeszcze wyraźnego rozseparowania boków sulfonowanych i niesulfonowanych. W  $T^* = 0.18$  profil gęstości średnio fluktuuje wokół wartości 0.6 (niezależnie od kierunku, w którym jest liczony). Wartość ta odpowiada ułamkowi objętościowemu segmentów B w układzie (bez przeciwjonów profil oscylowałby wokół wartości 0.7, ponieważ taki był udział bloków B w łańcuchu). Warto zaznaczyć, że periodyczność fazy warstwowej w każdym przypadku była równa rozmiarowi pudełka stąd także problem z zaobserwowaniem całego piku  $k^*$  na wykresach  $S(k)$ .



Rysunek 3.21: Profile gęstości uzyskane dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS. Kolorem zielonym oznaczono segmenty B, natomiast A i S oznaczono kolorem czerwonym. Wyniki zaprezentowano dla: a)  $T^* = 0.042$  (warstwa pokazana na rysunku (3.14)), b)  $T^* = 0.084$  (warstwa pokazana na rysunku (3.16)), c)  $T^* = 0.12$  (struktura nieuporządkowana pokazana na rysunku (3.18)), d)  $T^* = 0.18$  (struktura nieuporządkowana pokazana na rysunku (3.20)).

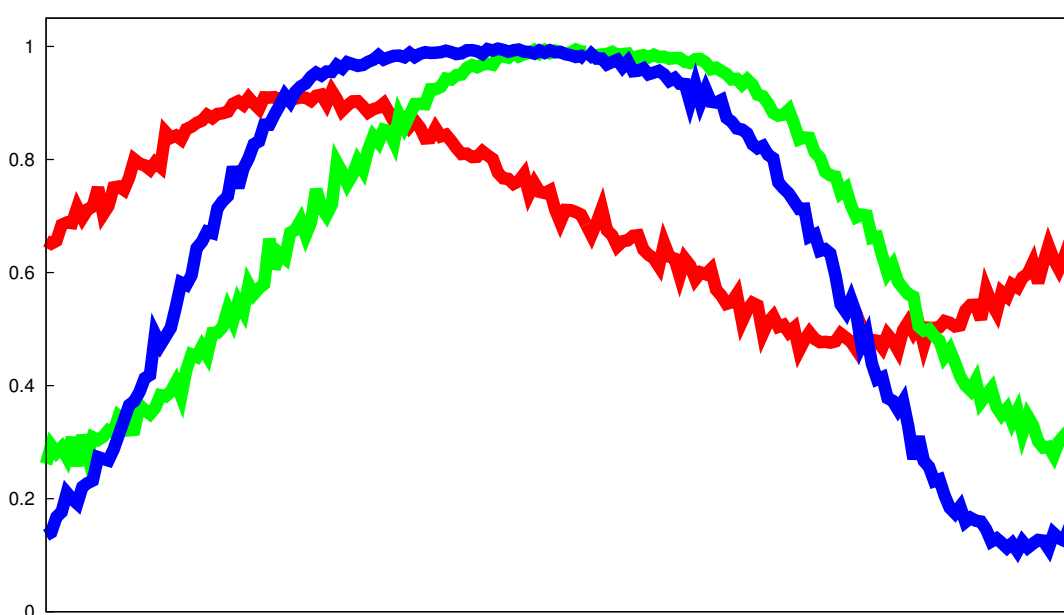
Fazy powstające w wyniku symulacji metodą dynamiki molekularnej dla asymetrycznych kopolimerów o sekwencji łańcucha SAS zebrano w tabeli (3.2). Należy podkreślić, że symulacje kopolimerów jonowych uwzględniających oddziaływania dalekozasięgowe są o wiele bardziej czasochłonne niż symulacje metodą Monte Carlo z wykorzystaniem modelu uproszczonego. W opisywanym przypadku wykonano 8 milionów kroków symulacji dla każdej temperatury. Rezultaty znów potwierdzają zaskakujące zjawisko obserwowane podczas eksperymentów i symulacji Monte Carlo. Dla asymetrycznego łańcucha dominują struktury warstwowe, których nigdy nie obserwowano w tym regionie w przypadku kopolimerów neutralnych. Otrzymane wyniki są jakościowo zgodne z wynikami symulacji MC, SCFT oraz eksperymentem. We wszystkich tych przypadkach obserwowano warstwy, a także perforowane warstwy (dla których nie dało się określić przestrzennej organizacji perforacji).

$T^*$	Struktura
0.042	Warstwa
0.048	Warstwa
0.054	Warstwa perforowana
0.060	Warstwa perforowana
0.066	Warstwa perforowana
0.072	Warstwa
0.078	Warstwa
0.084	Warstwa
0.090	Warstwa perforowana
0.096	Warstwa
0.102	Warstwa
0.108	Nieporządek
0.114	Nieporządek
0.120	Nieporządek
0.180	Nieporządek

Tabela 3.2: Struktury uzyskane dla jonowych łańcuchów asymetrycznych o sekwencji merów SAS w zależności od temperatury zredukowanej  $T^*$ .

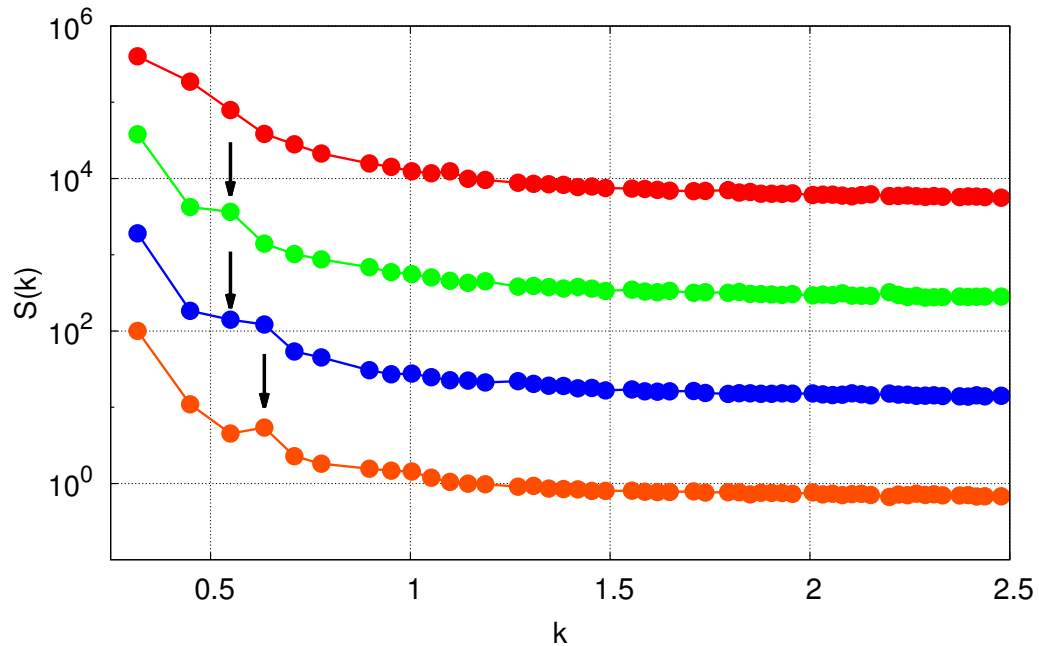
Na podstawie wykonanych symulacji podjęto próbę wyznaczenia temperatury przejścia porządek-nieporządek ( $T_{ODT}^*$ ). Dokonano tego na podstawie analizy graficznych wizualizacji stanu układu, profili gęstości, a przede wszystkim czynnika struktury. Pojawienie się pików wyższego rzędu na wykresie  $S(k)$  świadczy o przestrzennym uporządkowaniu układu. Przejście między fazą nieuporządkowaną a uporządkowaną zaobserwowano

między temperaturami  $T^* = 0.108$  oraz  $T^* = 0.102$ . Widoczne jest ono na profilach gęstości zaprezentowanych na rysunku (3.22) oraz czynnikach struktury pokazanych na rysunku (3.23). Dla  $T^* = 0.108$  kształt  $S(k)$  jest charakterystyczny dla fazy nieuporządkowanej. Widoczny jest brak pików wyższego rzędu, a pik  $k^*$  ma stosunkowo łagodny kształt. Dla  $T^* = 0.102$  oraz  $0.096$  pojawia się słabo ukształtowany pik drugiego rzędu, który staje się bardziej wyraźny dla  $T^* = 0.090$ . Wyniki te potwierdzają także profile gęstości przedstawione na rysunku (3.22).



Rysunek 3.22: Profile gęstości segmentów B dla  $T^* = 0.108$  (kolor czerwony),  $T^* = 0.102$  (kolor zielony),  $T^* = 0.96$  (kolor niebieski). Wyniki zaprezentowano dla jonowych łańcuchów asymetrycznych o sekwencji merów SAS

Dokonano także porównania temperatur przejść ODT ( $T_{ODT}^*$ ) uzyskiwanych metodami: Monte Carlo, dynamiką molekularną i teorią pola samozgodnego. Wyniki przedstawiono w tabeli (3.3). Następnie postanowiono porównać wyniki badań z rezultatami symulacji Monte Carlo i obliczeń SCFT. Należy zaznaczyć, że w symulacjach MD zdecydowanie częściej pojawiała się faza warstw. W symulacjach Monte Carlo obserwowano najpierw przejście do fazy perforowanych warstw, a później do fazy warstwowej, natomiast w dynamice molekularnej sytuacja była odwrotna. Podczas obliczeń SCFT obserwowano przejście do warstw, jednak nie można było stwierdzić czy posiadały one perforacje. W przypadku teorii pola samozgodnego przyczyną różnicy w wartości  $T_{ODT}^*$  jest



Rysunek 3.23: Czynniki struktury obliczone dla  $T^* = 0.108$  (kolor czerwony),  $T^* = 0.102$  (kolor zielony),  $T^* = 0.96$  (kolor niebieski),  $T^* = 0.90$  (kolor pomarańczowy). Wykresy dla każdej z temperatur zostały przesunięte w pionie dla poprawienia czytelności. Wyniki zaprezentowano dla jonowych łańcuchów asymetrycznych o sekwencji merów SAS.

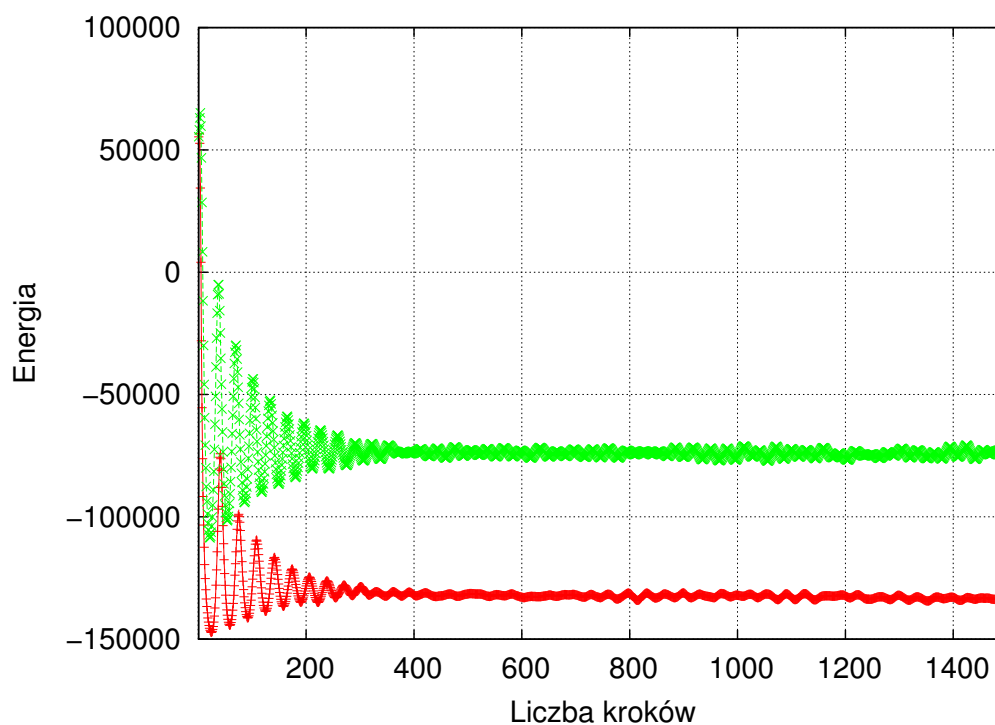
nie uwzględnianie fluktuacji, które stabilizują fazę nieuporządkowaną i przesuwają ODT w stronę wyższych temperatur. Natomiast w przypadku symulacji dynamiką molekularną różnica wartości temperatur przejścia porządek-nieporządek wynika z zastosowania odmiennych modeli. Metoda Monte Carlo nie uwzględniała oddziaływań dalekozasięgowych, które mają istotny wkład do temperatury.

Metoda	$T_{ODT}^*$	Fazy
Monte Carlo	4.200	DIS-PL-L
Dynamika molekularna	0.105	DIS-L-PL
Teoria pola samozgodnego	5.710	DIS-L

Tabela 3.3: Porównanie temperatur przejść porządek-nieporządek ( $T_{ODT}^*$ ) w zależności od metody. Oznaczenie faz jest następujące: DIS oznacza nieporządek, L to warstwy, PL to warstwy perforowane. Badania przeprowadzono dla jonowych łańcuchów asymetrycznych o sekwencji merów SAS.

Na rysunku (3.24) przedstawiono zmianę energii całkowitej układów, wraz ze wzrostem ilości kroków symulacji. Wyniki uzyskano dla 59 łańcuchów asymetrycznych o sekwencji merów SAS. Zauważyć można, że układy osiągną stan równowagi termodyna-

micznej stosunkowo szybko (wystarczy tylko 400 kroków symulacji). Relaksacja strukturalna układu następuje jednak o wiele później. W przypadku badanych w tym rozdziale układów, wymagana była liczba kilku milionów kroków symulacyjnych. Ponadto układ, w którym tworzą się warstwy osiąga znacznie niższą energię całkowitą niż ten, w którym obserwowana jest faza nieuporządkowana. Oscylacje energii są skutkiem działania termostatu Nosego-Hoovera.



Rysunek 3.24: Energia całkowita układu w funkcji ilości kroków symulacji. Kolorem zielonym oznaczono dane uzyskane dla fazy nieuporządkowanej w wysokiej temperaturze, natomiast czerwony kolor odpowiadał temperaturze, w której uzyskano strukturę warstwową. Badano 59 łańcuchów asymetrycznych o sekwencji merów SAS.

W celu pokazania zasadniczej różnicy w rzeczywistych czasach symulacji Monte Carlo i dynamiką molekularną postanowiono zbadać ten sam układ za pomocą obu metod i następnie sprawdzić kiedy dojdzie do separacji fazowej w struktury warstwowe. W badanym układzie obserwowano czynnik struktury, dla którego pojawienie się pików wyższego rzędu świadczy o uporządkowaniu fazy. Do badań wykorzystano asymetryczne kopolimery blokowe o sekwencji merów SAS. W tabeli (3.3.1) przedstawiono zestawienie czasów symulacji dla obu metod. W przypadku dynamiki molekularnej warstwy uzyskano po

wykonaniu 2100000 kroków symulacyjnych, co odpowiadało 820800 sekundom czasu rzeczywistego. Symulacje metodą Monte Carlo trwały 80000 kroków co odpowiadało 120 sekundom czasu rzeczywistego. Oznacza to, że dynamika molekularna była prawie 7000 razy wolniejsza od symulacji Monte Carlo.

Metoda	Czas obliczeń [s]
Dynamika molekularna	820800
Monte Carlo	120

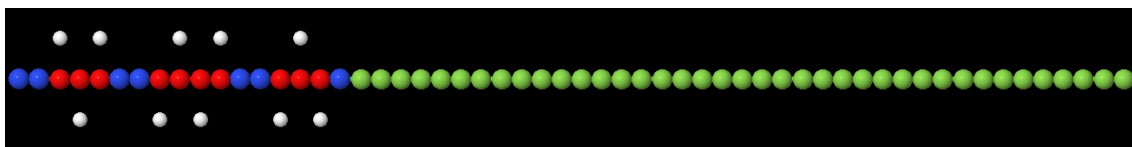
Tabela 3.4: Porównanie czasów symulacji wykonywanych dynamiką molekularną i metodą Monte Carlo.

Drastyczna różnica w czasach symulacji wynikała przede wszystkim z faktu uwzględnienia oddziaływań dalekozasięgowych (metody Ewalda) w dynamice molekularnej. Zostało na to wykorzystane ponad 80% wszystkich prowadzonych obliczeń. W tym przypadku widać zasadniczą przewagę symulacji metodą Monte Carlo nad dynamiką molekularną.

### 3.3.2 Sekwencja ASA

Badania metodą Monte Carlo z wykorzystaniem modelu uproszczonego sugerują, że sekwencja monomerów jonowych w kopolimerach sulfonowanych może mieć wpływ na ich zachowanie fazowe. Wskazują na to także badania eksperymentalne ponieważ rodzaj uzyskiwanych nanostruktur w przypadku kopolimerów sulfonowanych nie zależy tylko od ułamka objętościowego bloków AS i B, ale także poziomu sulfonowania i długości łańcucha. Chcąc sprawdzić wpływ sekwencji monomerów A i S na zachowanie fazowe przeprowadzono symulacje nieco innego kopolimeru asymetrycznego. Wykorzystano łańcuchy złożone z bloku sulfonowanego  $AS$  składającego się z 17 segmentów oraz bloku neutralnego  $B$  złożonego z 39 segmentów. Łańcuch ten określono mianem asymetrycznego. Jego konfiguracja była następująca:  $AAS_+S_+S_+AAS_+S_+S_+S_+AAS_+S_+S_+A - 39B$ . W dalszych częściach pracy jest określana mianem konfiguracji ASA. Na rysunku (3.25) przedstawiono badany układ. Segmenty  $A$  oznaczono kolorem niebieskim,  $B$  - zielonym,  $S_+$  czerwonym, natomiast jony  $S_-$  kolorem białym.

W tabeli (3.5) zaprezentowano fazy uzyskane dla 59 łańcuchów asymetrycznego kopolimeru jonowego o sekwencji merów ASA. Podobnie jak w poprzednim przypad-



Rysunek 3.25: Asymetryczny łańcuch polimerowy składający się z merów o tożsamości  $A$  (kolor niebieski),  $S_+$  (kolor czerwony) i  $B$  (kolor zielony), oraz jony  $S_-$  (kolor biały). Przyjęto sekwencję ASA.

$T^*$	Struktura
0.018	Warstwa perforowana
0.024	Warstwa perforowana
0.030	Warstwa perforowana
0.036	Warstwa perforowana
0.042	Warstwa perforowana
0.048	Warstwa perforowana
0.054	Warstwa
0.060	Warstwa
0.066	Warstwa perforowana
0.072	Warstwa perforowana
0.078	Warstwa perforowana
0.084	Warstwa perforowana
0.090	Warstwa perforowana
0.096	Warstwa perforowana
0.102	Warstwa perforowana
0.108	Nieporządek

Tabela 3.5: Nanofazy uzyskane dla 59 asymetrycznych kopolimerów jonowych o sekwencji merów ASA.

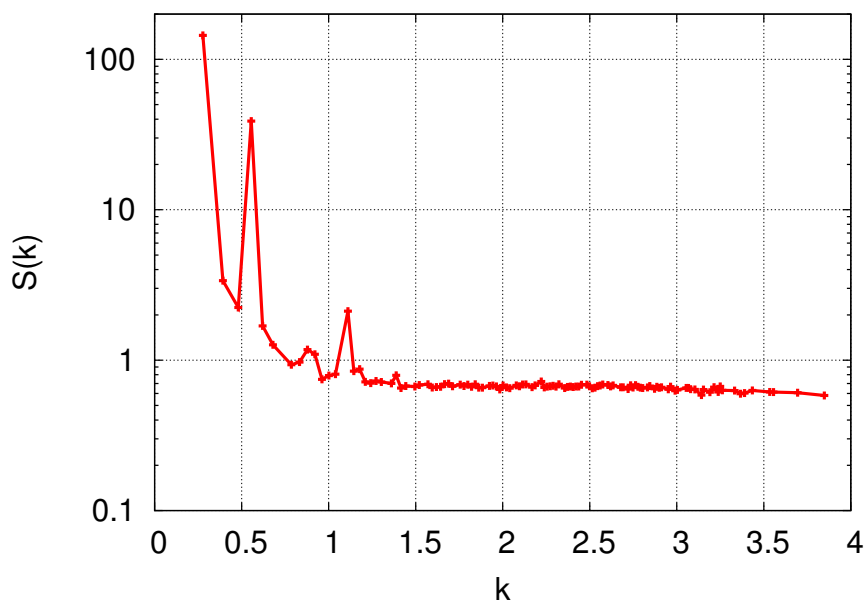
ku wykonano co najmniej 8 milionów kroków symulacji (w pojedynczych przypadkach symulacja była wydłużana do nawet 21 milionów kroków). Podobnie jak w przypadku sekwencji SAS, tutaj także obserwowano struktury lamelarne, jednakże ze zdecydowaną przewagą perforowanych warstw. Określenie przestrzennej organizacji perforacji było niemożliwe. Należy znów podkreślić, że zachowanie jest zaskakujące, ponieważ kopolimery neutralne nie tworzą faz warstwowych w tym obszarze diagramu fazowego. Podobne efekty zaobserwowano podczas eksperymentów i symulacji Monte Carlo.

Chcąc sprawdzić wpływ wielkości pudełka symulacyjnego na wynik badań dla wybranych punktów temperaturowych przeprowadzono symulacje większych układów. Składały się one z 89 łańcuchów kopolimerów asymetrycznych o sekwencji merów ASA. Uzyskane fazy zaprezentowano w tabeli (3.6). W tym przypadku także dominowały struktury

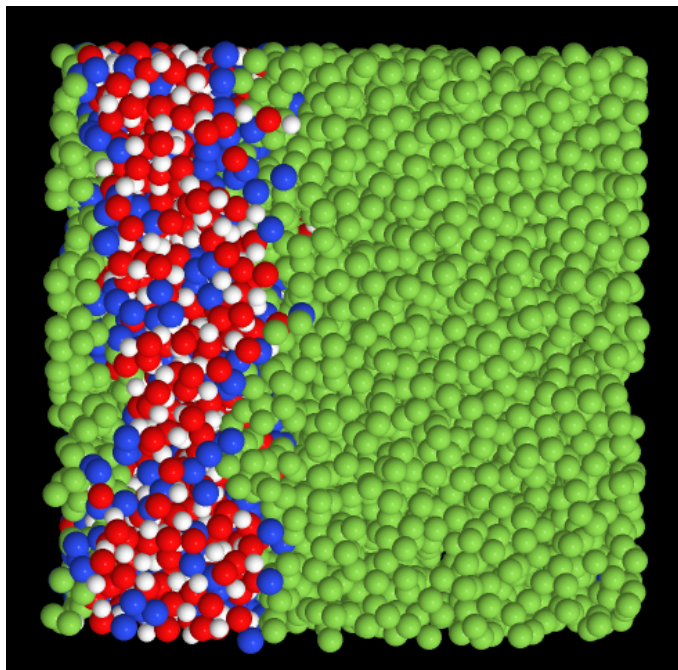
warstwowe. Na rysunku (3.26) zaprezentowano czynnik struktury dla układu znajdującego się w  $T^* = 0.042$ . W tym przypadku piki widoczne są dla  $k/k^* = 1$ ,  $k/k^* = 2$  oraz  $k/k^* = 4$ . Wartości całkowite tych wyrażeń znów wskazują na fakt, iż powstała struktura warstwowa. Jest ona zaprezentowana na rysunku (3.27). Także profil gęstości potwierdza, że otrzymana nanostruktura to warstwa, której periodyczność jest równa rozmiarowi pudełka symulacyjnego.

$T^*$	Struktura
0.030	Warstwa perforowana
0.042	Warstwa
0.060	Warstwa
0.084	Warstwa

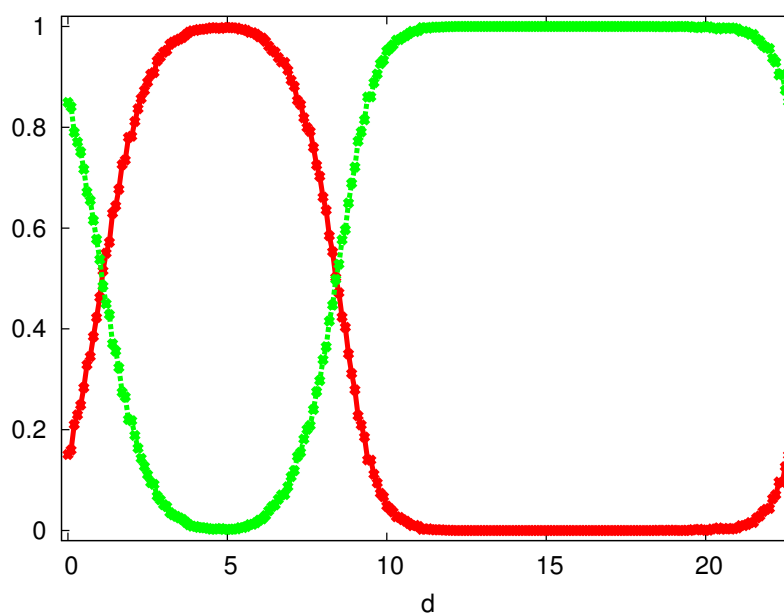
Tabela 3.6: Struktury uzyskane dla 89 asymetrycznych kopolimerów jonowych o sekwencji merów ASA w zależności od temperatury zredukowanej  $T^*$ .



Rysunek 3.26: Czynnik struktury  $S(k)$  obliczony dla warstwy zaprezentowanej na rysunku (3.27). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów ASA.



Rysunek 3.27: Warstwa, dla której obliczono czynnik struktury zaprezentowany na rysunku (3.26). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów ASA w  $T^* = 0.042$ .



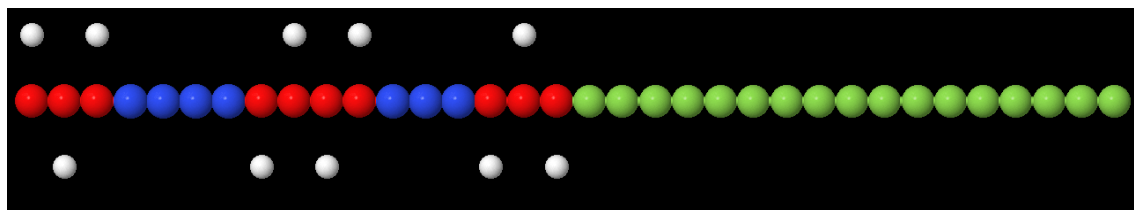
Rysunek 3.28: Profil gęstości obliczony dla nanostruktury warstwowej zaprezentowanej na rysunku (3.27). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów ASA w  $T^* = 0.042$ .

### 3.4 Symetryczne kopolimery jonowe

Podobnie do asymetrycznych kopolimerów jonowych, zachowanie fazowe symetrycznych łańcuchów także okazuje się interesujące i zaskakujące. W przypadku klasycznych neutralnych kopolimerów dwublokowych, których ułamek objętościowy jednego z bloków wynosi 0.5 obserwuje się nanostruktury warstwowe zarówno w badaniach eksperymentalnych, symulacyjnych, jak i teorii. Dla symetrycznych kopolimerów jonowych w badaniach eksperymentalnych oraz symulacjach Monte Carlo obserwowano szereg innych nanofaz m.in. warstwy, perforowane warstwy, struktury żyroidalne i cylindry. Powstawanie faz nielamelarnych dla tego typu polimerów jest szczególnie zaskakujące. Chcąc zweryfikować tę teorię, przeprowadzono badania metodą dynamiki molekularnej wykorzystującą takie same parametry symulacji, jak w przypadku jonowych kopolimerów symetrycznych (rozdział 3.3).

#### 3.4.1 Sekwencja SAS

Badania rozpoczęto od symulacji 56 jonowych kopolimerów symetrycznych o sekwencji łańcucha  $S_+S_+S_+AAAAS_+S_+S_+S_+S_+AAAS_+S_+S_+ - 17B$ . Została ona zaprezentowana na rysunku (3.29). Sekwencję tę oznaczono skrótem SAS. W pudełku symulacyjnym znajdowały się także przeciwjony.  $S_-$ . Dzięki temu cały układ był neutralny.



Rysunek 3.29: Symetryczny łańcuch kopolimerowy składający się z merów  $A$  (kolor niebieski),  $S_+$  (kolor czerwony) i  $B$  (kolor zielony) oraz jonów  $S_-$  (kolor biały). Przyjęto sekwencję SAS.

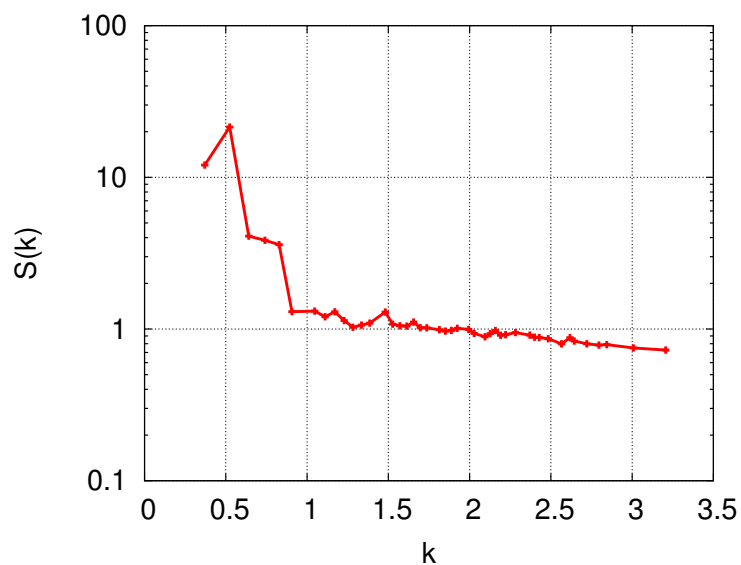
Zestawienie nanofaz uzyskiwanych w wyniku symulacji dla opisywanej sekwencji SAS zebrano po 8 milionach kroków czasowych i przedstawiono w tabeli (3.7). Zauważyć można, że wśród uzyskanych struktur dominuje faza perforowanych warstw oraz struktura ciągła. Jest to wynik zaskakujący i jednocześnie zgodny jakościowo z tym co obser-

wowano w eksperymentach oraz w symulacjach Monte Carlo wykorzystujących model uproszczony (Minimal Lattice Model) bez oddziaływań dalekozasięgowych. W obliczeniach SCFT obserwowano fazę cylindryczną dla takiego typu układu. Jednakże warto zaznaczyć, że teoria pola samozgodnego w przestrzeni rzeczywistej pozwalała na wyznaczenie energii swobodnej jedynie dla trzech podstawowych struktur: warstw, cylindrów i sfer.

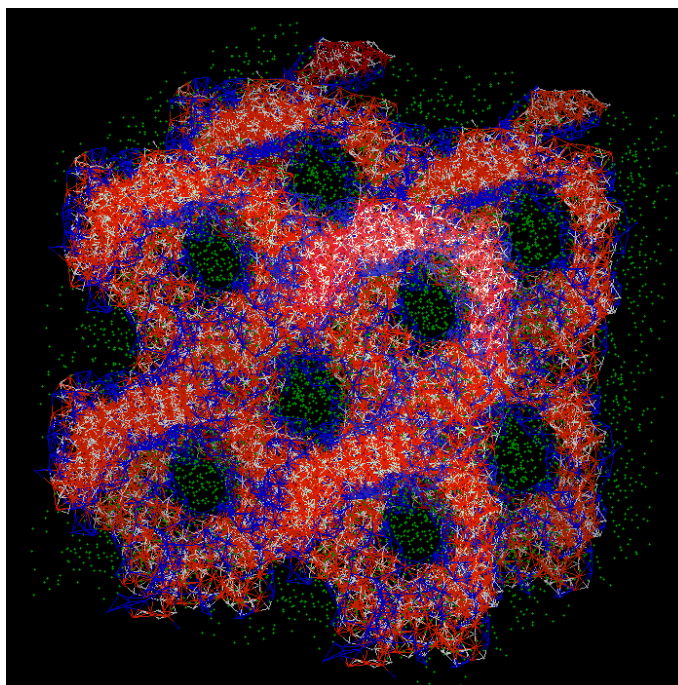
<b>T*</b>	<b>Struktura</b>
0.018	Struktura ciągła
0.024	Struktura ciągła
0.030	Warstwa perforowana
0.036	Warstwa perforowana
0.042	Warstwa perforowana
0.048	Warstwa
0.054	Warstwa perforowana
0.060	Warstwa perforowana
0.066	Nieporządek
0.072	Nieporządek
0.078	Nieporządek

Tabela 3.7: Fazy uzyskane dla symetrycznych łańcuchów kopolimerów jonowych o sekwencji merów SAS, w zależności od temperatury zredukowanej  $T^*$ .

Chcąc zidentyfikować otrzymaną strukturę ciągłą pojawiającą się w niskich temperaturach wyznaczono czynnik struktury dla  $T^* = 0.018$ , który zaprezentowano na wykresie (3.30). Widać na nim pik  $k^* = 0.523599$ , szeroki drugi pik przypadający dla  $k = 0.75$  oraz słaby pik dla  $k = 1.480961$ . Na tej podstawie można wyznaczyć jedynie stosunek trzeciego z pików względem pierwszego ( $k/k^* = \sqrt{8}$ ). Jest to wartość charakterystyczna dla nanostruktury pojedynczego żyroidu, nazywanego także fazą G Schoena, którą zaprezentowano na rysunku (3.31). Brak możliwości wyznaczenia innych pików wyższego rzędu wynika z rozdzielczości wektora falowego, która jest bezpośrednio powiązana z rozmiarem pudełka. Problem ten był opisywany także w przypadku sieciowych symulacji Monte Carlo [111]. Pozostałych pików nie widać prawdopodobnie dlatego, że badano układ składający się z niewielkiej ilości molekuł, które dodatkowo znajdowały się w małym pudełku symulacyjnym.

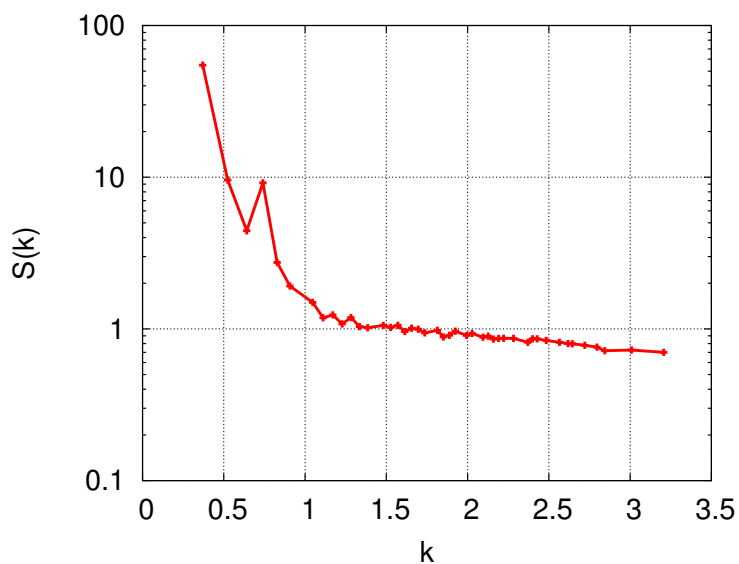


Rysunek 3.30: Czynniki struktury obliczone dla fazy ciągłej zaprezentowanej na rysunku (3.31). Wynik uzyskano dla symetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w  $T^* = 0.018$ .

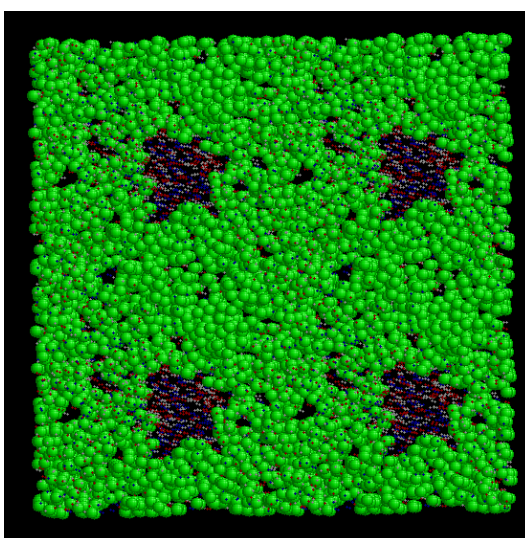


Rysunek 3.31: Faza ciągła, dla której obliczono czynniki struktury zaprezentowany na rysunku (3.30). Wynik uzyskano dla symetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w  $T^* = 0.018$ . Pudełko zostało po zakończeniu symulacji powielone dwukrotnie w każdym kierunku.

W przypadku warstwy perforowanej uzyskiwanej w wyniku symulacji widoczne są piki dla  $k = 1$  i  $k = 2$ . Odpowiadają one tym pikom, które obserwuje się dla zwykłych warstw, ponieważ perforacje nie są zorganizowane przestrzennie.

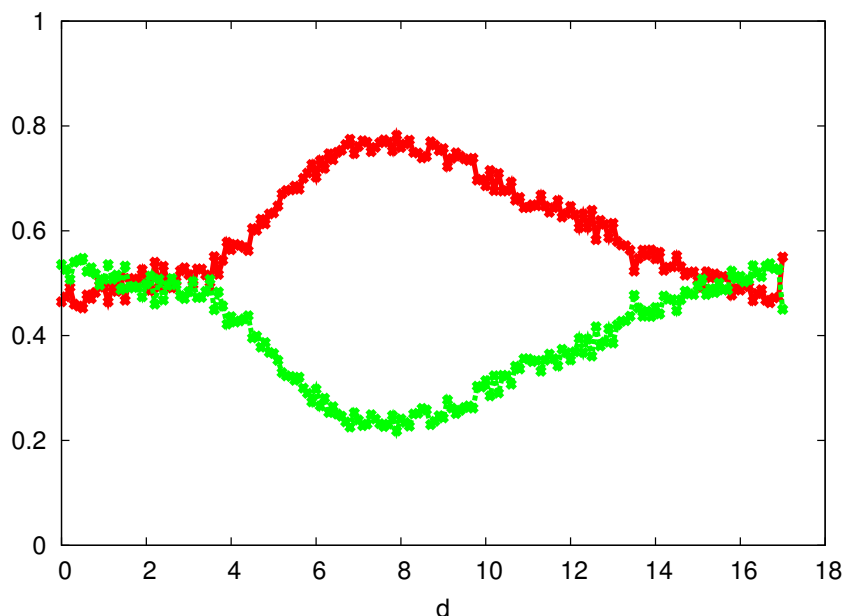


Rysunek 3.32: Czynnik struktury obliczony dla perforowanej warstwy zaprezentowanej na rysunku (3.33). Wynik uzyskano dla symetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w  $T^* = 0.036$ .



Rysunek 3.33: Perforowana warstwa, dla której obliczono czynnik struktury zaprezentowany na rysunku (3.32). Wynik uzyskano dla symetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w  $T^* = 0.036$ . Pudełko zostało po zakończeniu symulacji powielone dwukrotnie w każdym kierunku.

Występującą w tym przypadku perforację można zaobserwować na profilu gęstości przedstawionym na rysunku (3.34). Widoczny jest tam spadek ilości merów o tożsamości B dla  $d$  w przedziale od 4 do 16.



Rysunek 3.34: Profil gęstości uzyskany dla perforowanej warstwy zaprezentowanej na rysunku (3.33). Kolorem zielonym oznaczono profil gęstości dla segmentów B. Profil gęstości merów A i S oznaczono kolorem czerwonym. Wynik uzyskano dla symetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w  $T^* = 0.036$ .

W tabeli (3.8) przedstawiono porównanie temperatur przejścia porządek-nieporządek uzyskanych metodami: Monte Carlo, dynamiką molekularną i teorią samozgodnego pola średniego.

Metoda	$T_{ODT}^*$	Fazy
Monte Carlo	1.860	DIS-G-PL
Dynamika molekularna	0.063	DIS-PL/L
Teoria pola samozgodnego	7.434	DIS-C

Tabela 3.8: Porównanie temperatur przejść porządek-nieporządek ( $T_{ODT}^*$ ) w zależności od metody. Oznaczenie faz jest następujące: DIS oznacza nieporządek, L to warstwy, PL to warstwy perforowane, G to struktura żyroidalna, C - to cylindry. Badania przeprowadzono dla symetrycznego kopolimeru jonowego o sekwencji merów SAS.

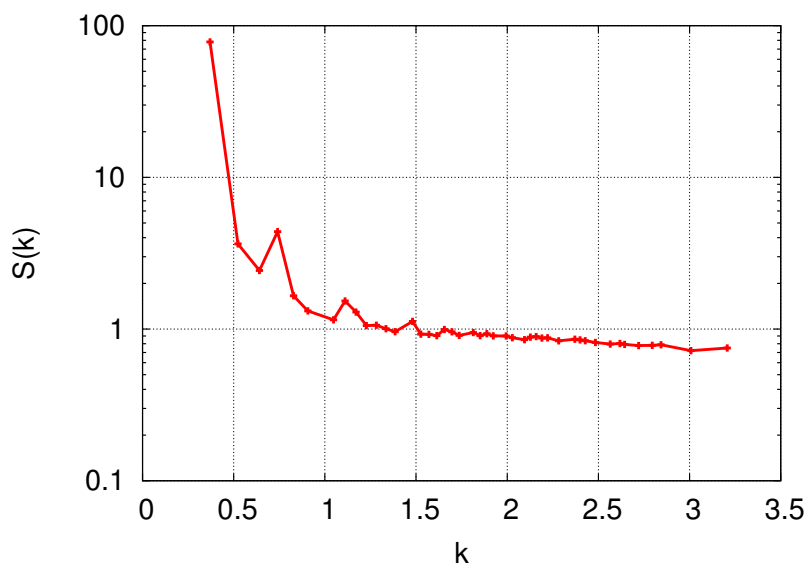
Zauważyć można, że w przypadku symulacji Monte Carlo i dynamiki molekularnej  $T_{ODT}^*$  dla kopolimeru symetrycznego jest niższa od  $T_{ODT}^*$  uzyskiwanej dla kopolimeru



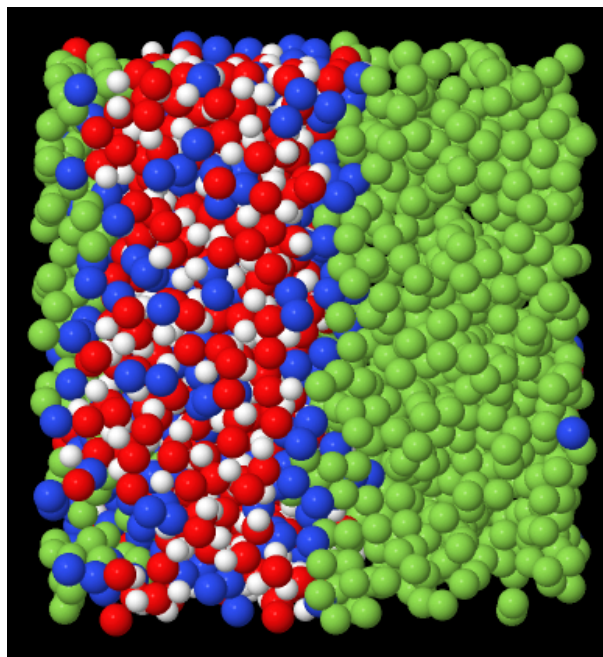
$T^*$	Struktura
0.018	Struktura ciągła
0.024	Warstwa perforowana
0.030	Warstwa
0.036	Warstwa
0.042	Warstwa
0.048	Warstwa
0.054	Warstwa
0.060	Warstwa
0.066	Warstwa perforowana
0.072	Warstwa perforowana
0.078	Nieporządek
0.084	Nieporządek
0.090	Nieporządek

Tabela 3.9: Struktury uzyskane dla 56 łańcuchów symetrycznego jonowego kopolimeru o sekwencji merów ASA, w zależności od temperatury zredukowanej  $T^*$ .

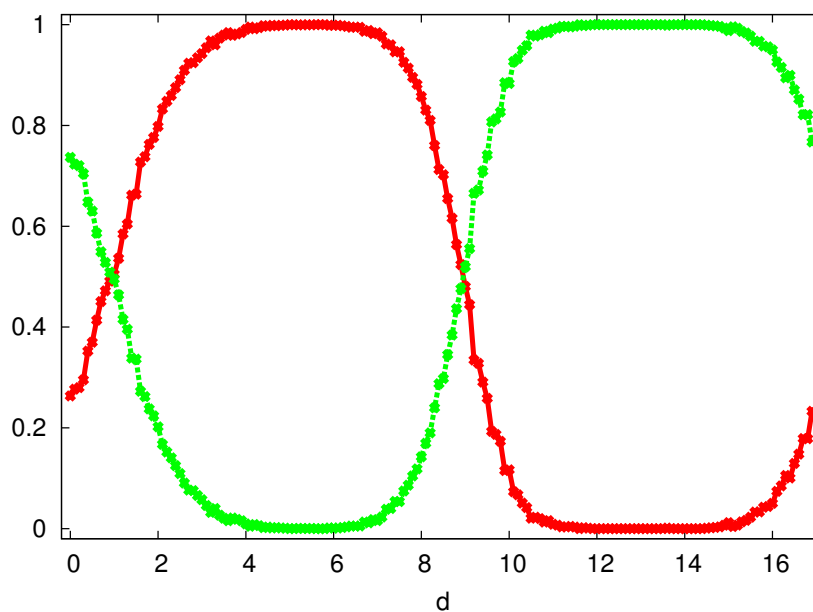
ku (3.37). Także profil gęstości pokazany na rysunku (3.38) potwierdza, że otrzymana nanostruktura to warstwa, której periodyczność jest równa rozmiarowi pudełka symulacyjnego.



Rysunek 3.36: Czynnik struktury obliczony dla warstwy zaprezentowanej na rysunku (3.37). Wynik uzyskano dla symetrycznych łańcuchów o sekwencji merów ASA w  $T^* = 0.03$ .



Rysunek 3.37: Warstwa, dla której obliczono czynnik struktury zaprezentowany na rysunku (3.36). Wynik uzyskano dla symetrycznych łańcuchów o sekwencji merów ASA w  $T^* = 0.03$ .



Rysunek 3.38: Profil gęstości uzyskany dla warstwy zaprezentowanej na rysunku (3.37). Kolorem zielonym oznaczono profil gęstości dla segmentów B. Profil gęstości merów A i S oznaczono kolorem czerwonym. Wynik uzyskano dla symetrycznych łańcuchów o sekwencji merów ASA w  $T^* = 0.03$ .

## Rozdział 4

---

# Podsumowanie i wnioski

---

### Kopolimery trójblokowe

Badania dotyczące kopolimerów wieloblokowych rozpoczęto od obliczeń poświęconych trójblokom  $A_1 - B - A_2$ . Za pomocą teorii pola samozgodnego (SCFT) badano kopolimery trójblokowe, w których długość bloku  $B$  zawsze stanowiła połowę długości całego łańcucha:  $f_B = 0.5$ . Zmieniana była tylko długość bloku  $A_1$  i  $A_2$  zgodnie ze wzorem  $f_{A_1} + f_{A_2} = 0.5$ . Obliczenia rozpoczęto od sprawdzenia wyglądu profili gęstości uzyskiwanych dla łańcucha o składzie:  $f_{A_1} = 1/32$ ,  $f_B = 16/32$  i  $f_{A_2} = 15/32$ . Wyniki uzyskane dla tej konfiguracji wskazywały na to, że zmiana parametru niekompatybilności nie ma wpływu na wygląd profili gęstości. Było to zachowanie zaskakujące, ponieważ wraz ze spadkiem temperatury, blok  $A_1$  powinien się przemieszczać w poblizę domeny tożsamej - czyli  $A_2$ , a nie pozostawać w rejonie obcym czyli w domenie  $B$ . Kolejne obliczenia przeprowadzono dla konfiguracji 2-16-14. W rezultacie uzyskano profile gęstości, na których było widać, że wraz ze wzrostem parametru  $\chi N$ , zmniejszał się udział bloków  $A_1$  w domenie  $B$ . Kopolimer zachowywał się więc zgodnie z oczekiwaniami.

Następnym krokiem było porównanie profili gęstości uzyskiwanych w ramach teorii samozgodnego pola średniego z wynikami symulacji Monte Carlo (MC). Dokonano tego, ponieważ obie metody badań wzajemnie się uzupełniają. Teoria SCFT w przeciwieństwie do MC nie jest obarczona takimi ograniczeniami jak: niska długość łańcuchów polimerowych, geometria sieci czy długie czasy relaksacji. Natomiast symulacje Monte Carlo nie są tylko metodą przybliżoną i dzięki temu pozwalają na oszacowanie wpływu

fluktuacji gęstości na powstające nanofazy. W badaniach wykorzystano łańcuchy o konfiguracji 1-16-15. Wyniki uzyskane obiema metodami były zgodne. Proces lokowania się krótkich bloków  $A$  w domenie  $B$  nie był więc wynikiem fluktuacji gęstości merów (teoria samozgodnego pola średniego zaniedbuje ten efekt). Przyczyną był wzrost entropii (spowodowany delokalizacją), który był silniejszy od procesów związanych z minimalizacją energii wewnętrznej. Kolejnym krokiem było stworzenie diagramu przedstawiającego granicę między dominacją bloków  $A_1$  w przestrzeni międzyfazowej i w domenie  $B$ , w zależności od konfiguracji łańcucha i wartości parametru  $\chi N$ . Wynik tych badań z wykorzystaniem SCFT porównano z rezultatami symulacji Monte Carlo. Dostrzeżono dużą zgodność wyników. Niewielkie różnice pojawiły się dla przejść porządek-nieporządek. Tłumaczyć to można dużymi fluktuacjami gęstości obserwowanymi tuż przed przejściem fazowym.

Jak można zauważyć w przypadku neutralnych kopolimerów trójblokowych, asymetria łańcucha (zwłaszcza w przypadku krótkich bloków) wpływała na zachowanie fazowe tego typu układów. W kolejnej części rozprawy zaprezentowano wpływ asymetrii łańcucha na zachowanie nie neutralnych, ale jonowych kopolimerów wieloblokowych.

## Kopolimery jonowo-podobne

Badania prowadzone w tej części pracy poświęcono jonowym kopolimerom wieloblokowym, których zachowanie zaobserwowane eksperymentalnie, znacząco odbiegało od tego, które uzyskiwano dla układów neutralnych. Układy te w przypadku kopolimerów symetrycznych tworzyły struktury (między innymi cylindry i żyroidy), których nie obserwowano w przypadku kopolimerów neutralnych. Natomiast układy asymetryczne, zamiast wcześniej wspomnianych cylindrów, tworzyły struktury warstwowe. Podobne zachowanie zaobserwowano w przypadku symulacji prowadzonych metodą Monte Carlo. W celu zbadania wpływu fluktuacji na powstawanie nanostruktur podjęto próbę porównania wyników uzyskanych w ramach obliczeń teorii pola samozgodnego z rezultatami eksperymentów i symulacji Monte Carlo. W obliczeniach wykorzystano jonowo-podobny parametr  $\chi N$  (stąd nazwa modelu) zaczerpnięty z symulacji MC uwzględniających oddziaływanie tylko z najbliższymi sąsiadami (bez sumy Ewalda). Parametr ten został wyznaczony w eksperymentalnych badaniach kopolimerów jonowych na podstawie teorii

kopolimerów losowych, rozmiarów domen i profili faz nieuporządkowanych, otrzymanych podczas rozpraszania neutronów. W obliczeniach SCFT wykorzystano prosty łańcuch kopolimeru sześcioblokowego, składający się z segmentów typu A,S i B odpowiadających odpowiednio styrenowi (PS), sulfonowanemu styrenowi (PSS) i metylobutylenowi (PMB). Poziom sulfonowania  $p$  - czyli ilość segmentów S podzielonych przez sumę segmentów A i S był stały i wynosił 0.588. Zmieniano tylko wartość ułamka objętościowego neutralnego bloku B ( $\phi_B$ ) i wartość parametru  $\chi N$ .

Zauważyć można było, że dla  $\phi_B > 0.625$  z obliczeń SCFT uzyskiwane były tylko struktury warstwowe. Zachowanie to było zgodne z tym zaobserwowanym eksperymentalnie. Ciekawe zjawisko następowało także dla regionu  $0.525 < \phi_B < 0.625$ . W tym przypadku struktury nielamelarne (cylindry) uzyskane w wyniku obliczeń SCFT występowały w obszarze obserwacji struktur żyroidalnych uzyskanych eksperymentalnie. Można więc było stwierdzić, że obliczenia samozgodnego pola średniego, przeprowadzone dla kopolimerów jonowo-podobnych, potwierdzały zasadność wykorzystywania parametrów oddziaływania uzyskanych eksperymentalnie. W wyniku ich zastosowania dla kopolimeru symetrycznego otrzymano struktury nielamelarne, natomiast dla łańcuchów asymetrycznych uzyskano fazy lamelarne.

Kolejnym krokiem było porównanie diagramów fazowych uzyskanych z obliczeń SCFT i symulacji Monte Carlo. Zaobserwowano, że w przypadku obliczeń i symulacji, dla  $\phi_B < 0.37$  tworzą się struktury warstwowe. Analogiczna sytuacja występowała dla  $\phi_B > 0.625$ . Natomiast, w przypadku  $\phi_B > 0.71$ , wyniki badań przeprowadzonych metodą Monte Carlo wskazywały, iż pierwszą stabilną fazą są dodatkowo cylindry. Nie obserwowano tego dla obliczeń SCFT. Dla symulacji MC, w regionie  $0.42 < \phi_B < 0.525$ , obserwowane było powstawanie struktur żyroidalnych. Wyniki obliczeń SCFT w tym obszarze również wskazywały na powstawanie struktur nielamelarnych. Linia przejścia porządek-nieporządek uzyskana z obliczeń SCFT znajdowała się zawsze poniżej linii uzyskanej metodą Monte Carlo. Przyczyną takiego zachowania jest nie uwzględnianie fluktuacji gęstości w metodzie SCFT.

Ostatnim etapem badań nad kopolimerami jonowo-podobnymi było sprawdzenie wyglądu profili gęstości w różnych temperaturach. Wyniki uzyskane z obliczeń SCFT dla łańcucha z  $\phi_B = 0.7$  w temperaturach  $T^* = 2.47$  i  $T^* = 3.5$  wskazywały na to, że w

niższych temperaturach, bloki A lokują się między blokami S i B. Odwrotna sytuacja następowała w wyższych temperaturach. Co ciekawe, to samo zjawisko, dla identycznej kompozycji łańcucha, zaobserwowane zostało również podczas symulacji Monte Carlo.

Można więc stwierdzić, że obliczenia SCFT przeprowadzone dla kopolimerów jonowo-podobnych potwierdzają zasadność wykorzystywania parametrów oddziaływania uzyskanych eksperymentalnie. W wyniku ich zastosowania dla kopolimeru symetrycznego otrzymano struktury nielamelarne, natomiast dla łańcuchów asymetrycznych uzyskano fazy lamelarne.

### Asymetryczne kopolimery jonowe

Uproszczony model kopolimerów jonowo-podobnych, który zaprezentowano we wcześniejszej części pracy stosował nieoczywiste uproszczenie zakładające krótkozasięgowy charakter oddziaływań. W związku z tym, dla wybranych sekwencji kopolimerów przeprowadzono symulacje metodą dynamiki molekularnej uwzględniające elektrostatyczne oddziaływania dalekozasięgowe. Dokonano tego, aby podjąć próbę porównania wyników otrzymanych różnymi metodami. Tym razem zastosowano łańcuch polimerowy składający się z neutralnych segmentów  $A$  i  $B$  oraz merów  $S_+$  posiadających ładunek ( $q = 1$ ). W pudełku symulacyjnym znajdowały się także jony  $S_-$  o ładunku przeciwnym ( $q = -1$ ). Ich ilość odpowiadała liczbie segmentów  $S_+$ . Dzięki temu cały układ był neutralny.

W pierwszej kolejności uwagę poświęcono kopolimerom asymetrycznym, których neutralny blok B był znacznie dłuższy od bloku jonowego AS. Dla takich asymetrycznych układów podczas eksperymentów, symulacji Monte Carlo i obliczeń metodą SCFT obserwowano fazy lamelarne i perforowane warstwy. Zachowanie to było zaskakujące, ponieważ żadna dotychczasowa teoria nie przewidywała takich wyników. Dla neutralnych kopolimerów dwublokowych, w tym przypadku, zawsze obserwowano fazę cylindryczną. W badaniach dynamiką molekularną wykorzystano łańcuch o konfiguracji  $S_+S_+S_+AAAAS_+S_+S_+S_+S_+AAAS_+S_+S_+ - 39B$  (określanej też mianem SAS ze względu na kolejność merów). Poziom sulfonowania  $p$  wynosił 0.588.

Okazało się, że symulacje potwierdziły zaskakujące zachowanie asymetrycznych kopolimerów. Badany układ tworzył struktury warstwowe. Identyfikacji powstających nanostruktur dokonano na podstawie czynnika struktury, profili gęstości i graficznej wizuali-

zacji badanych układów. Pokazano także w jaki sposób zmienia się wygląd  $S(k)$  podczas przechodzenia od fazy uporządkowanej do fazy nieuporządkowanej. Przedstawiono też w jaki sposób proces porządkowania się układu można zaobserwować na profilach gęstości.

Na podstawie wykonanych symulacji podjęto się próby wyznaczenia temperatury przejścia porządek-nieporządek ( $T_{ODT}^*$ ). Dokonano tego na podstawie analizy graficznych wizualizacji stanu układu, profili gęstości, a przede wszystkim czynnika struktury. Pojawienie się pików wyższego rzędu na wykresie  $S(k)$  świadczyło o przestrzennym uporządkowaniu układu. Przejście między fazą nieuporządkowaną a uporządkowaną zaobserwowano między temperaturami  $T^* = 0.108$  i  $T^* = 0.102$ . Dla  $T^* = 0.108$  kształt  $S(k)$  był charakterystyczny dla fazy nieuporządkowanej. Widoczny był brak pików wyższego rzędu, a pik  $k^*$  miał stosunkowo łagodny kształt. Dla  $T^* = 0.102$  oraz  $T^* = 0.096$  pojawił się słabo ukształtowany pik drugiego rzędu, który stawał się bardziej wyraźny dla  $T^* = 0.09$ . Wyniki te znalazły potwierdzenie także na wykresach profili gęstości.

Po wyznaczeniu  $T_{ODT}^*$ , postanowiono porównać wyniki badań metodą dynamiki molekularnej z rezultatami symulacji Monte Carlo i obliczeń SCFT. Należy zaznaczyć, że w symulacjach MD zdecydowanie częściej pojawiała się faza warstw. W symulacjach Monte Carlo obserwowano najpierw przejście do fazy perforowanych warstw, a później do fazy warstwowej, natomiast w dynamice molekularnej sytuacja była odwrotna. Podczas obliczeń SCFT obserwowano przejście do warstw, jednak nie można było stwierdzić czy posiadały one perforacje. W przypadku teorii pola samozgodnego przyczyną różnicy w wartości  $T_{ODT}^*$  jest nie uwzględnianie fluktuacji, które stabilizują fazę nieuporządkowaną i przesuwają ODT w stronę wyższych temperatur. Natomiast w przypadku symulacji dynamiką molekularną różnica wartości temperatur przejścia porządek-nieporządek wynika z zastosowania odmiennych modeli. Metoda Monte Carlo nie uwzględniała oddziaływań dalekozasięgowych, które mają istotny wkład do temperatury.

W celu pokazania zasadniczej różnicy w rzeczywistych czasach symulacji Monte Carlo i dynamiką molekularną postanowiono zbadać ten sam układ za pomocą obu metod i następnie sprawdzić kiedy dojdzie do separacji fazowej w warstwy. Sprawdzano kiedy na czynniku struktury pojawią się piki wyższego rzędu świadczące o periodycznym uporządkowaniu układu w przestrzeni. Okazało się, że dynamika molekularna była kilka tysięcy razy wolniejsza od symulacji Monte Carlo. Drastyczna różnica w czasach symulacji wy-

nikała przede wszystkim z faktu uwzględniania oddziaływań dalekozasięgowych (metody Ewalda) w dynamice molekularnej. Zostało na to wykorzystane ponad 80% wszystkich prowadzonych obliczeń. W tym przypadku widać było zasadniczą przewagę symulacji metodą Monte Carlo nad dynamiką molekularną.

Badania metodą Monte Carlo z wykorzystaniem modelu uproszczonego sugerowały, że sekwencja monomerów jonowych w kopolimerach sulfonowanych może mieć wpływ na ich zachowanie fazowe. Wskazywały na to także badania eksperymentalne, ponieważ rodzaj uzyskiwanych nanostruktur nie zależał tylko od ułamka objętościowego bloków AS i B, ale także od poziomu sulfonowania i długości łańcucha. Chcąc sprawdzić wpływ sekwencji merów A i S na zachowanie fazowe przeprowadzono symulacje nieco innego kopolimeru asymetrycznego. Wykorzystano układy składające się z łańcuchów o sekwencji merów ASA ( $AAS_+S_+S_+AAS_+S_+S_+S_+AAS_+S_+S_+A - 39B$ ). Podobnie jak w przypadku sekwencji SAS, tutaj także obserwowano struktury lamelarne, jednakże ze zdecydowaną przewagą perforowanych warstw. Określenie przestrzennej organizacji perforacji było niemożliwe.

Należy znów podkreślić, iż zachowanie było zaskakujące, ponieważ kopolimery neutralne nie tworzyły faz warstwowych w tym obszarze diagramu fazowego. Podobne efekty zaobserwowano podczas eksperymentów i symulacji Monte Carlo. Chcąc sprawdzić wpływ wielkości pudełka symulacyjnego na wynik badań, dla wybranych punktów temperaturowych, przeprowadzono symulacje układów złożonych z większej ilości łańcuchów. W tym przypadku także dominowały struktury warstwowe.

## Symetryczne kopolimery jonowe

Podobnie do asymetrycznych kopolimerów jonowych, zachowanie fazowe symetrycznych łańcuchów także jest interesujące i zaskakujące. W przypadku symetrycznych neutralnych kopolimerów dwublokowych, obserwowano nanostruktury warstwowe zarówno w badaniach eksperymentalnych, symulacyjnych, jak i teorii. Natomiast dla symetrycznych kopolimerów jonowych obserwowano w badaniach eksperymentalnych jak i symulacjach Monte Carlo szereg różnych nanofaz m.in. warstwy, perforowane warstwy, struktury żyroidalne i cylindry (które były widoczne także w przedstawionych wcześniej obliczeniach SCFT). Powstawanie faz nielamelarnych dla tego typu polimerów

jest szczególnie zaskakujące. Chcąc zweryfikować to zachowanie przeprowadzono symulację metodą dynamiki molekularnej kopolimeru symetrycznego o sekwencji SAS:  $S_+S_+S_+AAAAS_+S_+S_+S_+S_+S_+AAAS_+S_+S_+ - 17B$ .

Rezultaty były bardzo interesujące, ponieważ dla opisywanej sekwencji obserwowano głównie fazę perforowanych warstw oraz struktury ciągłe. Nie dało się określić przestrzennej organizacji perforacji w warstwach, a także jednoznacznie zidentyfikować fazy ciągłej. Należy jednak podkreślić iż kopolimery neutralne w tym obszarze zawsze tworzyły tylko struktury warstwowe.

Aby zidentyfikować strukturę ciągłą wyznaczono czynnik struktury dla wybranego punktu temperaturowego. Widać na nim było pik  $k^* = 0.52$ , szeroki drugi przypadający dla  $k = 0.75$  oraz słaby pik dla  $k = 1.48$ . Na tej podstawie można wyznaczyć jedynie stosunek trzeciego z pików względem pierwszego ( $k/k^* = \sqrt{8}$ ). Jest to wartość charakterystyczna dla nanostruktury pojedynczego żyroidu, nazywanego także fazą G Schoena. Brak możliwości wyznaczenia innych pików wyższego rzędu wynikał z rozdzielczości wektora falowego, która jest bezpośrednio powiązana z rozmiarem pudełka. Problem ten był opisywany także w przypadku sieciowych symulacji Monte Carlo. Pozostałych pików nie widać prawdopodobnie dlatego, że badano układ składający się z niewielkiej ilości molekuł, które dodatkowo znajdowały się w małym pudełku symulacyjnym. Dla warstwy perforowanej widoczne były piki dla  $k = 1$  i  $k = 2$ . Odpowiadały one tym pikom, które obserwuje się dla zwykłych warstw, ponieważ perforacje nie są zorganizowane przestrzennie.

Następnie przedstawiono porównanie temperatur przejścia porządek-nieporządek uzyskanych metodami: Monte Carlo, dynamiką molekularną i teorią samozgodnego pola średniego. Zauważyć można było, że w przypadku symulacji Monte Carlo i dynamiki molekularnej  $T_{ODT}^*$  uzyskiwana dla kopolimeru symetrycznego była niższa od  $T_{ODT}^*$  otrzymanej dla kopolimeru asymetrycznego. Wynikało to z faktu, iż łańcuch symetryczny był krótszy. Analogicznie jak w przypadku łańcuchów asymetrycznych dla SCFT przyczyną różnicy w wartości  $T_{ODT}^*$  było nie uwzględnianie fluktuacji, które stabilizują fazę nieuporządkowaną i przesuwają granicę ODT w stronę wyższych temperatur. Natomiast w przypadku symulacji dynamiką molekularną różnica  $T_{ODT}^*$  wynikała z zastosowania odmiennych modeli. Metoda Monte Carlo nie uwzględnia oddziaływań dalekozasięgowych,

które mają istotny wkład do temperatury.

Podobnie jak w przypadku kopolimerów asymetrycznych wykonano także symulacje dla innej sekwencji merów A i S w bloku sulfonowanym. Wykorzystano łańcuchy o sekwencji ASA:  $AAS_+S_+S_+AAS_+S_+S_+S_+AAS_+S_+S_+A - 17B$ . Pierwszą stabilną fazą były struktury ciągłe, których jednoznaczna identyfikacja była trudna. Analogiczne zjawisko obserwowano w przypadku symulacji Monte Carlo. Wraz ze wzrostem temperatury w wyniku symulacji dynamiką molekularną uzyskiwano warstwy i warstwy perforowane.

## Wnioski

- Asymetria łańcucha kopolimeru trójblokowego A-B-A i temperatura mają wpływ na lokowanie się krótkich bloków A w domenie B. Przyczyną takiego zachowania jest wzrost entropii (spowodowany delokalizacją), który jest silniejszy od procesów związanych z minimalizacją energii wewnętrznej.
- Obliczenia SCFT przeprowadzone dla kopolimerów jonowo-podobnych potwierdzają zasadność stosowania parametrów oddziaływania uzyskanych eksperymentalnie. W wyniku ich zastosowania dla kopolimeru symetrycznego otrzymano struktury nielamelarne, natomiast dla łańcuchów asymetrycznych uzyskano fazy lamelarne.
- Symulacje metodą dynamiki molekularnej, uwzględniającą oddziaływania dalekozasięgowe potwierdziły zaskakujące zachowanie obserwowane eksperymentalnie. W przypadku asymetrycznych kopolimerów, badany układ tworzył struktury warstwowe, natomiast dla łańcuchów symetrycznych obserwowano fazy ciągłe i perforowane warstwy. W związku z tym można też stwierdzić, że proste symulacje Monte Carlo uwzględniające oddziaływania krótkozasięgowe, mogą być stosowane do badania układów jonowych.
- Na podstawie czynników struktury, profili gęstości oraz graficznej wizualizacji badanych układów udało się określić jakie fazy były uzyskiwane w wyniku symulacji metodą dynamiki molekularnej. Dzięki temu można było wyznaczyć temperatury przejść porządek-nieporządek.

- Dostrzeżono różnice w temperaturach przejść porządek-nieporządek uzyskiwanych w wyniku symulacji dynamiką molekularną, metodą Monte Carlo i obliczeń samozgodnego pola średniego. W przypadku teorii pola samozgodnego przyczyną było nie uwzględnianie fluktuacji, które stabilizują fazę nieuporządkowaną i przesuwają ODT w stronę wyższych temperatur. Natomiast w przypadku symulacji dynamiką molekularną różnica wartości temperatur przejścia porządek-nieporządek wynikała z zastosowania odmiennych modeli. Metoda Monte Carlo nie uwzględniała oddziaływań dalekozasięgowych, które mają istotny wkład do temperatury.
- Okazało się, że sekwencja segmentów w jonowych blokach kopolimerów badanych dynamiką molekularną ma wpływ na rodzaj powstających nanostruktur. Przykładowo dla symetrycznego kopolimeru o sekwencji SAS obserwowano znacznie więcej struktur odmiennych od warstw niż w przypadku sekwencji ASA.

---

# Dodatek A

---

## SCFT dla kopolimerów wieloblokowych

Aby za pomocą metody SCFT badać zachowanie kopolimerów zawierających co najmniej trzy typy segmentów, należy uwzględnić różne wartości parametru  $\chi$ . Przykładowo dla kopolimeru wieloblokowego typu S-A-S-A-S-B są to parametry  $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{AS}$  i  $\chi_{BS}$ . W związku z tym należy dokonać modyfikacji równań wykorzystywanych w metodzie SCFT dla kopolimerów dwublokowych. Zewnętrzne pola działające na segmenty A, B i S, definiowane są w następujący sposób:

$$W_A(r) = N\chi_{AB}\phi_B(r) + N\chi_{AS}\phi_S(r) + \Psi(r), \quad (1)$$

$$W_S(r) = N\chi_{AS}\phi_A(r) + N\chi_{BS}\phi_B(r) + \Psi(r), \quad (2)$$

$$W_B(r) = N\chi_{AB}\phi_A(r) + N\chi_{BS}\phi_S(r) + \Psi(r). \quad (3)$$

Następnie obliczane są propagatory postępowe:

$$\begin{aligned} \frac{\partial q}{\partial s} &= \frac{1}{6}Na^2\nabla^2q - W_S(r)q, & 0 \leq s \leq f_1, \\ \frac{\partial q}{\partial s} &= \frac{1}{6}Na^2\nabla^2q - W_A(r)q, & f_1 \leq s \leq f_2, \\ \frac{\partial q}{\partial s} &= \frac{1}{6}Na^2\nabla^2q - W_S(r)q, & f_2 \leq s \leq f_3, \\ \frac{\partial q}{\partial s} &= \frac{1}{6}Na^2\nabla^2q - W_A(r)q, & f_3 \leq s \leq f_4, \\ \frac{\partial q}{\partial s} &= \frac{1}{6}Na^2\nabla^2q - W_S(r)q, & f_4 \leq s \leq f_5, \\ \frac{\partial q}{\partial s} &= \frac{1}{6}Na^2\nabla^2q - W_B(r)q, & f_5 \leq s \leq 1. \end{aligned} \quad (4)$$

z warunkiem początkowym  $q(r, 0) = 1$  oraz propagatory wsteczne:

$$\frac{\partial q^\dagger}{\partial s} = \frac{1}{6}Na^2\nabla^2q^\dagger - W_S(r)q^\dagger, \quad 0 \leq s \leq f_1,$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial q^\dagger}{\partial s} &= \frac{1}{6}Na^2\nabla^2 q^\dagger - W_A(r)q^\dagger, & f_1 \leq s \leq f_2, \\
\frac{\partial q^\dagger}{\partial s} &= \frac{1}{6}Na^2\nabla^2 q^\dagger - W_S(r)q^\dagger, & f_2 \leq s \leq f_3, \\
\frac{\partial q^\dagger}{\partial s} &= \frac{1}{6}Na^2\nabla^2 q^\dagger - W_A(r)q^\dagger, & f_3 \leq s \leq f_4, \\
\frac{\partial q^\dagger}{\partial s} &= \frac{1}{6}Na^2\nabla^2 q^\dagger - W_S(r)q^\dagger, & f_4 \leq s \leq f_5, \\
\frac{\partial q^\dagger}{\partial s} &= \frac{1}{6}Na^2\nabla^2 q^\dagger - W_B(r)q^\dagger, & f_5 \leq s \leq 1.
\end{aligned} \tag{5}$$

z warunkiem początkowym  $q(r, 0) = 1$ . Kolejnym krokiem jest obliczenie profili gęstości na podstawie otrzymanych propagatorów:

$$\phi_S(r) = \frac{V}{Q} \left[ \int_0^{f_1} ds q(r, s)q^\dagger(r, s) + \int_{f_2}^{f_3} ds q(r, s)q^\dagger(r, s) + \int_{f_4}^{f_5} ds q(r, s)q^\dagger(r, s) \right] \tag{6}$$

$$\phi_A(r) = \frac{V}{Q} \left[ \int_{f_1}^{f_2} ds q(r, s)q^\dagger(r, s) + \int_{f_3}^{f_4} ds q(r, s)q^\dagger(r, s) \right] \tag{7}$$

$$\phi_B(r) = \frac{V}{Q} \int_{f_5}^1 ds q(r, s)q^\dagger(r, s) \tag{8}$$

Następnie oblicza się wartość energii swobodnej przypadającej na łańcuch (w jednostkach  $k_B T$ ):

$$\begin{aligned}
\frac{F(R, D)}{nk_B T} &\equiv -\ln \frac{Q}{V} + \frac{D}{R^D} \int_0^R r^{D-1} [N\chi_{AB}\overline{\phi_A}(r)\overline{\phi_B}(r) + N\chi_{AS}\overline{\phi_A}(r)\overline{\phi_S}(r) \\
&\quad + N\chi_{BS}\overline{\phi_B}(r)\overline{\phi_S}(r) - \overline{W_A}(r)\overline{\phi_A}(r) - \overline{W_S}(r)\overline{\phi_S}(r) - \overline{W_B}(r)\overline{\phi_B}(r)] dr.
\end{aligned} \tag{9}$$

Otrzymaną wartość energii swobodnej  $F(R, D)$  porównuje się z wartością energii swobodnej fazy nieuporządkowanej  $F_{dis}$  (w jednostkach  $k_B T$ ):

$$\frac{F_{dis}}{nk_B T} = N\chi_{AB}f_A f_B + N\chi_{AS}f_A f_S + N\chi_{BS}f_B f_S. \tag{10}$$

---

## Dodatek B

---

### Pakiet obliczeniowy GROMACS

Gromacs jest jednym z najpopularniejszych pakietów obliczeniowych przeznaczonych do symulacji metodą dynamiki molekularnej [112]. Jest on stworzony przede wszystkim do symulacji prowadzonych na klastrach obliczeniowych. Nie posiada żadnej nakładki graficznej. Symulacje są uruchamiane za pomocą konsoli. Aby rozpocząć badania w tym środowisku należy stworzyć co najmniej 3 pliki (*grompp.mdp*, *topol.top* i *conf.gro*).

#### Plik *grompp.mdp*

Plik ten zawiera parametry symulacji. Poniżej zaprezentowano jego przykładowy wygląd.

```
integrator           = md
nsteps               = 100000
nstlist              = 10
nstxout              = 1000
nstlog               = 1000
dt                   = 0.001
constraints          = none
nstenergy            = 1000
ns_type              = grid
periodic-molecules  = yes
pbc                  = xyz
rlist                 = 3
rvdw                 = 3
```

```
rcoulomb           = 3
tcoupl            = nose-hoover
tc_grps           = system
tau_t             = 1
ref_t             = 360
```

Znaczenie poszczególnych komend jest następujące:

- *integrator* - rodzaj algorytmu stosowanego do rozwiązywania równań ruchu. Wartość *md* oznacza algorytm Verleta w wersji przeskokowej,
- *nsteps* - ilość kroków symulacji,
- *nstlist* - ilość kroków, po których uaktualniana będzie lista sąsiadów poszczególnych molekuł ,
- *nstxout* - ilość kroków, po których do pliku *topol.tpr* będą zapisywane informacje o położeniach molekuł. Na tej podstawie później można obliczać parametry strukturalne badanego układu takie jak: promień bezwładności lub czynnik struktury,
- *nstlog* - ilość kroków, po których do pliku *md.log* będą zapisywane informacje o przebiegu symulacji,
- *dt* - wielkość kroku czasowego wykorzystywanego podczas rozwiązywania równań ruchu,
- *constraints* - informacja o tym, na które molekuły w łańcuchu nałożone są więzy,
- *nstenergy* - ilość kroków, po których do pliku *ener.edr* zapisywana będzie informacja o aktualnych wartościach poszczególnych energii,
- *ns – type* - sposób tworzenia listy sąsiedztwa dla molekuł,
- *periodic – molecules* - informacja o wykorzystywaniu periodycznych warunków brzegowych,
- *pbc* - kierunki, dla których będą istniały periodyczne warunki brzegowe,
- *rlist* - maksymalna odległość stosowana do określania listy najbliższych sąsiadów,

- *rvdw* - zasięg potencjału Van der Waalsa,
- *rcoulomb* - zasięg potencjału elektrostatycznego,
- *tcoupl* - metoda utrzymywania stałej temperatury w układzie,
- *tc-grps* - informacja o tym, które molekuly mają być utrzymywane w stałej temperaturze. Opcja *system* uwzględnia wszystkie molekuly znajdujące się w układzie,
- *tau-t* - długość przerwy między działaniami termostatu,
- *ref-t* - zadana temperatura (w stopniach Kelvina).

Wielką zaletą Gromacsa jest możliwość zadawania własnych potencjałów oddziaływania przez użytkownika [113]. Dzięki temu w łatwy sposób można na przykład wykorzystać potencjał WCA, który domyślnie nie jest umieszczony w żadnym obecnym pakiecie obliczeniowym.

## Plik **topol.top**

Plik ten przechowuje informacje o strukturze topologicznej badanych molekuł. Poniżej zaprezentowano jego przykładowy wygląd dla kopolimeru składającego się z 4 segmentów (NN-OO). Szczegóły dotyczące poszczególnych zmiennych występujących w pliku można znaleźć w pracy [114] w rozdziale 5.7.

```
[ defaults ]
; nbfunc      comb-rule      gen-pairs      fudgeLJ fudgeQQ
  1           2             no             1.0     1.0

[ atomtypes ]
; name      mass      charge  ptype      sigma      epsilon
N      1.0      0.000  A          1.0        1.0
O      1.0      0.000  A          1.0        1.0

[ bondtypes ]
; i    j func      b0      kb
```

```
N N      1  1.0      350.  
N O      1  1.0      350.  
O O      1  1.0      350.
```

```
[moleculetype]
```

```
;Name      nrexcl  
NO6000      1
```

```
[atoms]
```

```
;  nr      type  resnr  residu   atom    cgnr      charge  
   1      N      1      NO      N1       1      0.0  
   2      N      1      NO      N2       2      0.0  
   3      O      1      NO      O1       3      0.0  
   4      O      1      NO      O2       4      0.0
```

```
[bonds]
```

```
;  ai      aj  funct  
   1      2   1  
   2      3   1  
   3      4   1
```

```
[system]
```

```
POLYMER
```

```
[molecules]
```

```
NO6000      1
```

## Plik conf.gro

W ostatnim wymaganym przez pakiet Gromacs pliku (*conf.gro*) powinny się znajdować informacje o położeniach początkowych badanych molekuł. W tym przypadku można

wykorzystać format .gro, który jest zbliżony do popularnego formatu .xyz stosowanego najczęściej przy symulacjach uproszczonych, gruboziarnistych łańcuchów polimerowych. Przykład takiego pliku zaprezentowano poniżej.

POLYMER

4

1NO	N1	1	0.707	0.707	4.243	0.0000	0.0000	0.0000
1NO	N2	2	0.707	1.414	3.536	0.0000	0.0000	0.0000
1NO	O1	3	0.000	1.414	4.243	0.0000	0.0000	0.0000
1NO	O2	4	7.778	0.707	4.243	0.0000	0.0000	0.0000
8.48528	8.48528	8.48528						

Struktura pliku jest następująca

- tytuł,
- ilość atomów,
- informacje o atomach,
- rozmiar pudełka symulacyjnego.

W kolejnych kolumnach dotyczących informacji o atomach można odczytać:

- numer molekuly (maksymalnie 5 cyfr, tylko liczby całkowite),
- nazwa molekuly (maksymalnie 5 znaków),
- nazwa atomu (maksymalnie 5 znaków),
- numer atomu (maksymalnie 5 cyfr, tylko liczby całkowite),
- pozycja atomu (składowe x, y, z; maksymalnie 8 cyfr, liczby rzeczywiste z dokładnością do 3 cyfr po przecinku),
- prędkość atomu (składowe x, y, z; maksymalnie 8 cyfr, liczby rzeczywiste z dokładnością do 4 cyfr po przecinku).

Bardzo ważne jest przestrzeganie maksymalnych ilości cyfr i znaków. W razie ich przekroczenia dane nie będą wczytane poprawnie. W przypadku języka C, format pliku *conf.gro* jest następujący:

```
%5d%-5s%5s%5d%8.3f%8.3f%8.3f%8.4f%8.4f
```

## Uruchamianie symulacji

W katalogu zawierającym trzy wcześniej wymienione pliki należy użyć w konsoli komendy *grompp*, która uruchamia aplikację kompilującą wcześniej wymienione pliki do jednego pliku binarnego - *topol.tpr*. Po tej czynności można uruchomić symulację za pomocą polecenia *mdrun*. Domyślnie Gromacs uruchamia obliczenia na wszystkich dostępnych procesorach. Dlatego dobrze jest narzucić pożądaną ilość wątków za pomocą opcji *-nt*. Aby uzyskać informację o przewidywanej dacie zakończenia symulacji można zastosować opcję *-v*. Jednak należy zaznaczyć, iż znacząco spowalnia ona obliczenia. W wyniku symulacji otrzymuje się pliki: *confout.gro*, *md.log*, *ener.edr* i *traj.trr*. Plik *confout.gro* zawiera położenia molekuł po zakończeniu symulacji. Oczywiście plik z rozszerzeniem *.gro* można zawsze przekształcić do formatu *.xyz* i zobaczyć wygląd molekuly za pomocą takich aplikacji jak: V-Sim, RasMol czy JMol. Za pomocą komendy *energy* można uzyskać dane do wykresu zawierające wartości poszczególnych energii w określonych krokach czasowych. Za pomocą komendy *trajconv* można uzyskać pliki zawierające położenia poszczególnych molekuł w określonych odstępach czasu.

Należy unikać pakietu wersji 4.6.6, ponieważ w tym przypadku pudełko symulacyjne nie uwzględnia periodycznych warunków brzegowych. Do tego rodzaju badań należy stosować wersję 4.5.5.

---

# Dodatek C

---

## Czynnik struktury

Intensywność promieniowania rozproszonego otrzymywana podczas badań eksperymentalnych jest proporcjonalna do czynnika struktury  $S(k)$ . Nanostruktury powstające w wyniku spontanicznej samoorganizacji kopolimerów blokowych są anizotropowe. Analiza czynnika struktury pozwala na identyfikację powstałej nanofazy (określenie grupy przestrzennej). W symulacjach komputerowych czynnik struktury oblicza się na podstawie następującego wzoru:

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N_\alpha} \langle |g(\mathbf{k})|^2 \rangle \quad (11)$$

gdzie  $\mathbf{k}$  jest wektorem falowym promieniowania,  $N_\alpha$  określa ilość cząsteczek typu  $\alpha$ , natomiast  $g(\mathbf{k})$  jest transformatą Fouriera gęstości lokalnej:

$$g(\mathbf{k}) = \sum_{n=1}^{N_\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} \quad (12)$$

gdzie  $\mathbf{r}_n$  jest wektorem położenia danej molekuly. Biorąc pod uwagę własności modułu liczby zespolonej można dokonać następującego przekształcenia:

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N_\alpha} \left\langle \left( \sum_{n=1}^{N_\alpha} \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_n) \right)^2 + \left( \sum_{n=1}^{N_\alpha} \sin(\mathbf{k}\mathbf{r}_n) \right)^2 \right\rangle \quad (13)$$

Czynnik struktury  $S(k)$  jest wyznaczany jako średnia wszystkich  $S(\mathbf{k})$  takich, że  $|\mathbf{k}| = k$ . W sytuacji, gdy badany układ jest w fazie nieuporządkowanej, na wykresie  $S(k)$  obserwuje się tylko jeden pik. Jego intensywność rośnie, gdy układ się porządkuje. Piki wyższego rzędu pojawiają się dla faz uporządkowanych, których struktura periodycznie powtarza się w przestrzeni. Na podstawie analizy położenia pierwszego piku ( $k^*$ ) można wyznaczyć

Struktura	Stosunek położenia pików ( $k_n/k^*$ )
Warstwa	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, ...
Cylinder	1, $\sqrt{3}$ , $\sqrt{4}$ , $\sqrt{7}$ , $\sqrt{9}$ , $\sqrt{12}$ , ...
Żyroid (z 1 składową ciągłą)	1, $\sqrt{3}$ , $\sqrt{4}$ , $\sqrt{7}$ , $\sqrt{8}$ , $\sqrt{10}$ , $\sqrt{11}$ , $\sqrt{12}$ , $\sqrt{13}$ ...

Tabela 1: Typ nanostruktury w zależności od stosunku położenia kolejnych pików względem pierwszego pików ( $k_n/k^*$ ).

periodyczność powstałej nanostruktury ( $2\pi/k^*$ ), natomiast położenie kolejnych pików ( $k_n$ ) względem  $k^*$  pozwala określić rodzaj utworzonej nanostruktury [115, 116]. Szczegóły numeryczne dotyczące obliczania czynnika struktury w symulacjach komputerowych można znaleźć w pracy [111]. W tabeli (1) przedstawiono sposób określania rodzaju nanostruktury na podstawie analizy położenia kolejnych pików ( $k_n$ ) względem pierwszego pików ( $k^*$ ) w wyznaczonym  $S(k)$ .

---

## Bibliografia

---

- [1] Y. Mai and A. Eisenberg. *Self-Assembly of Block Copolymers*. Chemical Society Reviews 41, 5969, 2012. [cytowanie na str. 12]
- [2] P. J. Flory. *Thermodynamics of High Polymer Solutions*. J. Chem. Phys. 9, 660, 1941. [cytowanie na str. 12]
- [3] A. P. Sudarsan, J. Wang, and V. M. Ugaz. *Thermoplastic Elastomer Gels An Advanced Substrate for Microfluidic Chemical Analysis Systems*. Anal. Chem. 77, 5167, 2005. [cytowanie na str. 13]
- [4] R. Shankar, T. K. Ghosh, and R. J. Spontak. *Electroactive Nanostructured Polymers as Tunable Actuators*. Adv. Mater. 19, 2218, 2007. [cytowanie na str. 13]
- [5] P. H. Vargantwar, R. Shankar, A. S. Krishnan, T. K. Ghosh, and R. J. Spontak. *Exceptional versatility of solvated block copolymer/ionomer networks as electroactive polymers*. Soft Matter 7, 1651, 2011. [cytowanie na str. 13]
- [6] B. Kim, Y. D. Park, K. Min, J. H. Lee, S. S. Hwang, S. M. Hong, B. H. Kim, S. O. Kim, and C. M. Koo. *Exceptional versatility of solvated block copolymer/ionomer networks as electroactive polymers*. Adv. Funct. Mater. 21, 3242, 2011. [cytowanie na str. 13]
- [7] S. Zhu, J.-H. So, R. Mays, S. Desai, W. R. Barnes, B. Pourdeyhimi, and M. D. Dickey. *Ultrastretchable Fibers with Metallic Conductivity Using a Liquid Metal Alloy Core*. Adv. Funct. Mater. 23, 2308, 2013. [cytowanie na str. 13]
- [8] Y. A. Elabd and M. A. Hickner. *Block Copolymers for Fuel Cells*. Macromolecules 44, 1, 2011. [cytowanie na str. 13]

- [9] G. Kofod, S. Risse, H. Stoyanov, D. N. McCarthy, S. Sokolov, and R. Kraehnert. *Broad-Spectrum Enhancement of Polymer Composite Dielectric Constant at Ultralow Volume Fractions of Silica-Supported Copper Nanoparticles*. ACS Nano 5, 1623, 2011. [cytowanie na str. 13]
- [10] M. W. Hamersky, S. D. Smith, A. O. Gozen, and R. J. Spontak. *Phase Behavior of Triblock Copolymers Varying in Molecular Asymmetry*. Phys. Rev. Lett., 95, 168306, 2005. [cytowanie na str. 14]
- [11] M. W. Matsen. *Equilibrium Behavior of Asymmetric ABA Triblock Copolymer Melts*. J. Chem. Phys. 113, 5539, 2000. [cytowanie na str. 14]
- [12] S. Wołoszczuk, M. Banaszak, and R. J. Spontak. *Monte-Carlo Simulations of the Order-Disorder Transition Temperature in ABA Triblock Copolymers With a Short Terminal Block*. Journal of Polymer Science B: Polymer Physics, 51, 343, 2013. [cytowanie na str. 14]
- [13] X. Wang, S. Yakovlev, K.M. Beers, M.J Park, and S. A Mullin. *On the origin of slow changes in ionic conductivity of model block copolymer electrolyte membranes in contact with humid air*. Macromolecules, 43, 5306, 2010. [cytowanie na str. 15, 49, 50, 51, 109]
- [14] M.J. Park and N.P. Balsara. *Phase Behavior of Symmetric Sulfonated Block Copolymers*. Macromolecules, 41, 3678, 2008. [cytowanie na str. 15, 48, 49, 50, 51, 109]
- [15] M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S Kim, B.R Einsla, and J.E McGrath. *Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs)*. Chem. Rev., 104, 4587., 2004. [cytowanie na str. 15]
- [16] K.A. Mauritz and R.B. Moore. *State of Understanding of Nafion*. Chem. Rev., 104, 4535., 2004. [cytowanie na str. 15]
- [17] M.J. Park and N.P. Balsara. *Anisotropic Proton Conduction in Block Copolymer Electrolyte Membranes at Equilibrium with Humid Air*. Macromolecules, 43, 292, 2010. [cytowanie na str. 15]
- [18] K.D Kreuer. *On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells*. J. Membrane Sci., 185, 29., 2001. [cytowanie na str. 15]
- [19] A.Z. Weber and J. Newman. *Transport in Polymer-Electrolyte Membranes I. Physical Model*. J. Electrochem. Soc., 150, A1008., 2003. [cytowanie na str. 15]

- [20] M.-H. Kim, C.J. Glinka, S.A. Grot, and W.G. Grot. *SANS Study of the Effects of Water Vapor Sorption on the Nanoscale Structure of Perfluorinated Sulfonic Acid (NAFION) Membranes*. *Macromolecules*, 39, 4775., 2006. [cytowanie na str. 15]
- [21] M. Goswami, S.K. Kumar, A. Bhattacharya, and J.F. Douglas. *Computer simulations of ionomer self-assembly and dynamics*. *Macromolecules*, 40, 4113, 2007. [cytowanie na str. 15]
- [22] M. Goswami, B.G. Sumpter, T. Huang, J.M. Messman, S.P. Gido, A.I. Isaacs-Sodeye, and J.W. Mays. *Computer simulations of ionomer self-assembly and dynamics*. *Soft Matter*, 6, 6146, 2010. [cytowanie na str. 15]
- [23] I.W Hamley. *Developments in block copolymer science and technology*. John Wiley and Sons, New York., 2004. [cytowanie na str. 15]
- [24] S.J. Lee and M.J. Park. *Scaling behavior of proton mobility in sulfonated block copolymers*. *Soft Matter*, 7, 8838., 2011. [cytowanie na str. 15]
- [25] S.Y. Kim, J. Lee, and M.J. Park. *Proton Hopping and Diffusion Behavior of Sulfonated Block Copolymers Containing Ionic Liquids*. *Macromolecules*, 47, 1099., 2014. [cytowanie na str. 15]
- [26] M. Singh et al. *Effect of Molecular Weight on the Mechanical and Electrical Properties of Block Copolymer Electrolytes*. *Macromolecules*, 40, 4578., 2007. [cytowanie na str. 15]
- [27] K.M. Beers, D.T. Wong, A.J. Jackson, X. Wang, J.A. Pople, A. Hexemer, and N.P. Balsara. *Effect of Crystallization on Proton Transport in Model Polymer Electrolyte Membranes*. *Macromolecules*, 47, 4330., 2014. [cytowanie na str. 15]
- [28] K.M. Beers, S. Yakovlev, A.J. Jackson, X. Wang, A. Hexemer, K.H. Downing, and N.P. Balsara. *Absence of Schroeder's Paradox in a Nanostructured Block Copolymer Electrolyte Membrane*. *J. Phys. Chem.B*, 24, 6785., 2014. [cytowanie na str. 15]
- [29] L. Leibler. *Theory of Microphase Separation in Block Copolymers*. *Macromolecules*, 13, 1602., 1980. [cytowanie na str. 15]
- [30] A. N. Semenov. *Theory of Block-Copolymer Interfaces in the Strong Segregation*. *Macromolecules*, 26, 6617., 1993. [cytowanie na str. 15]

- [31] A.K. Khandpur, S. Foerster, F.S. Bates, I.W. Hamley, A.J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, and K. Mortensen. *Polyisoprene-polystyrene diblock copolymer phase diagram near the order-disorder transition*. *Macromolecules* 28, 8796, 1995. [cytowanie na str. 15, 40]
- [32] H. Fried and K. Binder. *The microphase separation transition in symmetric diblock copolymer melts: A Monte Carlo study*. *J. Chem. Phys.*, 94, 8349, 1991. [cytowanie na str. 15]
- [33] A. Weyersberg and T. A. Vilgis. *Phase transitions in diblock copolymers: Theory and Monte Carlo simulations*. *Phys. Rev. E*, 48, 377., 1993. [cytowanie na str. 15]
- [34] Y. Rabin and J. F. Marko. *Microphase separation in charged diblock copolymers: the weak segregation limit*. *Macromolecules*, 24, 2134, 1991. [cytowanie na str. 15]
- [35] Z.G. Wang. *Concentration fluctuation in binary polymer blends  $\chi$  parameter, spinodal and Ginzburg criterion*. *J. Chem. Phys.*, 117, 482., 2002. [cytowanie na str. 15]
- [36] R. Kumar and M. Muthukumar. *Microphase separation in polyelectrolytic diblock copolymer melt: Weak segregation limit*. *J. Chem. Phys.*, 126, 214902, 2007. [cytowanie na str. 15]
- [37] I. Nakamura, N.P. Balsara, and Z.G. Wang. *Thermodynamics of Ion-Containing Polymer Blends and Block Copolymers*. *Phys. Rev. Lett.*, 107, 198301, 2011. [cytowanie na str. 15]
- [38] I. Nakamura and Z.G. Wang. *Salt-doped block copolymers: Ion distribution, domain spacing and effective parameter*. *Soft Matter*, 8, 9356, 2012. [cytowanie na str. 15]
- [39] C.E. Sing, J.W. Zwanikken, and M. Olvera de la Cruz. *Interfacial Behavior in Polyelectrolyte Blends: Hybrid Liquid-State Integral Equation and Self-Consistent Field Theory Study*. *Phys. Rev. Lett.* 111, 168303, 2013. [cytowanie na str. 15]
- [40] C.E. Sing, J.W. Zwanikken, and M. Olvera de la Cruz. *Ion Correlation-Induced Phase Separation in Polyelectrolyte Blends*. *ACS Macro Lett.*, 2, 1042, 2013. [cytowanie na str. 15]
- [41] P. Gonzalez-Mozuelos and M. Olvera de la Cruz. *Random Phase Approximation for Complex Charged Systems. Applications to Copolyelectrolytes (Polyampholytes)*. *J. Chem. Phys.*, 100, 507, 1994. [cytowanie na str. 15]
- [42] M. Goswami, R. Kumar, B.G. Sumpter, and J. Mays. *Breakdown of inverse morphologies in charged diblock copolymers*. *The Journal of Physical Chemistry B*. 115, 3330, 1994. [cytowanie na str. 15]

- [43] Y.A. Elabd, E. Napadensky, C.W. Walker, and K.I. Winey. *Transport properties of sulfonated poly(styrene-*b*-isobutylene-*b*-styrene) triblock copolymers at high ion-exchange capacities*. *Macromolecules* 39, 399, 2006. [cytowanie na str. 15]
- [44] T.W. Baughman, C.D. Chan, K.I. Winey, and K.B. Wagener. *Synthesis and morphology of well-defined poly(ethylene-co-acrylic acid) copolymers*. *Macromolecules*, 40, 6564, 2007. [cytowanie na str. 15]
- [45] L. Rubatat, C. Li, H. Dietsch, A., J. Ruokolainen, and R. Mezzenga. *Structure-Properties Relationship in Proton Conductive Sulfonated Polystyrene-Polymethyl Methacrylate Block Copolymers (sPS-PMMA)*. *Macromolecules*, 41, 8130, 2008. [cytowanie na str. 15]
- [46] M.E. Seitz, C.D. Chan, K.L. Opper, T.W. Baughman, K.B. Wagener, and K.I. Winey. *Nanoscale morphology in precisely sequenced poly(ethylene-co-acrylic acid) zinc ionomers*. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 8165, 2010. [cytowanie na str. 15]
- [47] L.M. Hall, M.E. Seitz, K.I. Winey, K.L. Opper, K.B. Wagener, M.J. Stevens, and A.L. Frischknecht. *Ionic aggregate structure in ionomer melts: effect of molecular architecture on aggregates and the ionomer peak*. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 574, 2012. [cytowanie na str. 15]
- [48] X. Wang, M. Goswami, R. Kumar, B.G. Sumpter, and J. Mays. *Morphologies of block copolymers composed of charged and neutral blocks*. *Soft Matter* 8, 3036, 2012. [cytowanie na str. 15]
- [49] P. Knychala, M. Banaszak, M.J. Park, and N.P. Balsara. *Microphase Separation in Sulfonated Block Copolymers Studied by Monte Carlo Simulations*. *Macromolecules*, 42, 8925, 2009. [cytowanie na str. 15, 48]
- [50] P. Knychala, M. Dziecielski, M. Banaszak, and N.P. Balsara. *Phase Behavior of Ionic Block Copolymers Studied by a Minimal Lattice Model with Short-Range Interactions*. *Macromolecules*, 46, 5724, 2013. [cytowanie na str. 15, 45]
- [51] P. Knychala, M. Banaszak, and N.P. Balsara. *Effects of Composition on the Phase Behavior of Ion-Containing Block Copolymers Studied by a Minimal Lattice Model*. *Macromolecules*, 47, 2529, 2014. [cytowanie na str. 15, 51, 53, 74, 109, 110]

- [52] P. Knychala and M. Banaszak. *Simulations on a Swollen Gyroid Nanostructure in Thin Films Relevant to Systems of Ionic Block Copolymers*. European Physical Journal E, 37, 67, 2014. [cytowanie na str. 15]
- [53] Taking the experiment to cyberspace. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2013/popular-chemistryprize2013.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2013/popular-chemistryprize2013.pdf). Dostęp: 08.08.2015. [cytowanie na str. 18]
- [54] M.P. Allen and D. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press Oxford, 1989. [cytowanie na str. 19, 24]
- [55] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, Inc. Orlando, USA, 2001. [cytowanie na str. 19]
- [56] D.P. Landau and K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2009. [cytowanie na str. 19]
- [57] D.C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2004. [cytowanie na str. 19]
- [58] J. M. Haile. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. Wiley-Interscience, New York, USA, 1997. [cytowanie na str. 19]
- [59] M.E.J. Newman and G.T. Barkema. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Oxford University Press, 1999. [cytowanie na str. 19]
- [60] Top500 list - june 2015. <http://www.top500.org>. Dostęp: 08.08.2015. [cytowanie na str. 19]
- [61] J.E. Lennard-Jones. *On the Determination of Molecular Fields*. Proc. R. Soc. Lond. A 106, 463, 1924. [cytowanie na str. 22]
- [62] J.D. Weeks, D. Chandler, and H.C. Andersen. *Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids*. Journal of Chemical Physics 54, 5237, 1971. [cytowanie na str. 22]
- [63] P. Ewald. *Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale*. Ann. Phys. 369, 253, 1921. [cytowanie na str. 24]
- [64] J. Kolafa and J.W. Perram. *Cutoff Errors in the Ewald Summation Formulae for Point Charge Systems*. Molecular Simulation 9, 351, 1992. [cytowanie na str. 24]

- [65] T. Darden, D. York, and L. Pedersen. *Particle Mesh Ewald: An  $N\text{-log}(N)$  Method for Ewald Sums in Large Systems*. J. Chem. Phys. 98, 10089, 1993. [cytowanie na str. 24]
- [66] S. Blonski, W. Brostow, and J. Kubat. *Molecular-Dynamics Simulations of Stress-Relaxation in Metals and Polymers*. Physical Review B 49, 6494, 1994. [cytowanie na str. 26]
- [67] K. Kremer and G.S. Grest. *Dynamics of Entangled Linear Polymer Melts: A Molecular-Dynamics Simulation*. J. Chem. Phys. 92, 5057, 1990. [cytowanie na str. 26]
- [68] J.P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H.J.C. Berendsen. *Numerical Integration of the Cartesian Equations of Motion of a System with Constraints: Molecular Dynamics of  $n$ -Alkanes*. Journal of Computational Physics 23, 327, 1977. [cytowanie na str. 26]
- [69] B. Hess, H. Bekker, H.J.C. Berendsen, and J.G.E.M Fraaije. *LINCS: A Linear Constraint Solver for Molecular Simulations*. Journal of Computational Chemistry 18, 1463, 1997. [cytowanie na str. 26]
- [70] Pair style command in LAMMPS. [http://lammps.sandia.gov/doc/pair\\_style.html](http://lammps.sandia.gov/doc/pair_style.html). Dostęp: 10.08.2015. [cytowanie na str. 26]
- [71] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, and J.R. Haak. *Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath*. J. Chem. Phys. 81, 3684, 1984. [cytowanie na str. 26]
- [72] H. C. Andersen. *Molecular Dynamics at Constant Pressure and/or Temperature*. J. Chem. Phys. 72, 2384, 1980. [cytowanie na str. 26]
- [73] S. Nose. *A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular-Dynamics Methods*. J. Chem. Phys. 81, 511, 1984. [cytowanie na str. 26]
- [74] W.G. Hoover. *Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distribution*. Phys. Rev. A, 31, 1695, 1984. [cytowanie na str. 26]
- [75] G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello. *Canonical Sampling Through Velocity Rescaling*. J. Chem. Phys. 126, 014101, 2007. [cytowanie na str. 26]
- [76] M. Parrinello and A. Rahman. *Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method*. J. Appl. Phys. 52, 7182, 1981. [cytowanie na str. 26]

- [77] C. Braga and K.P. Travis. *A Configurational Temperature Nosé-Hoover Thermostat*. Journal of Chemical Physics, 123 134101, 2005. [cytowanie na str. 28]
- [78] M.P. Allen and F. Schmid. *A Thermostat for Molecular Dynamics of Complex Fluids*. Molec. Simul., 33, 21, 2007. [cytowanie na str. 28]
- [79] L. Verlet. *Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*. Physical Review 159, 98, 1967. [cytowanie na str. 28]
- [80] D. Beeman. *Some Multistep Methods for Use in Molecular Dynamics Calculations*. Journal of Computational Physics 20, 130, 1976. [cytowanie na str. 28]
- [81] W.F. Van Gunsteren and H.J.C. Berendsen. *A Leap-frog Algorithm for Stochastic Dynamics*. Molecular Simulation 1, 173, 1988. [cytowanie na str. 28]
- [82] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. *Equation of state calculations by fast computing machines*. J. Chem. Phys. 21, 1087, 1953. [cytowanie na str. 35]
- [83] R. H. Swendsen and J. S. Wang. *Replica Monte Carlo Simulation of Spin-Glasses*. Phys. Rev. Let. 57, 2607, 1986. [cytowanie na str. 36]
- [84] A. Sikorski. *Properties of Star-Branched Polymer Chains. Application of the Replica Exchange Monte Carlo Method*. Macromolecules, 35, 7132, 2002. [cytowanie na str. 36]
- [85] D.A. Kofke. *On the Acceptance Probability of Replica-Exchange Monte Carlo Trials*. J. Chem. Phys. 117, 6911, 2002. [cytowanie na str. 36]
- [86] D.A. Kofke A. Kone. *Selection of Temperature Intervals for Parallel-Tempering Simulation*. J. Chem. Phys. 122, 206101, 2005. [cytowanie na str. 36]
- [87] D. J. Earl and M. W. Deem. *Parallel Tempering: Theory, Applications, and New Perspectives*. Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 3910, 2005. [cytowanie na str. 36]
- [88] H.G. Katzgraber, S. Trebst, D.A. Huse, and M. Troyer. *Feedback-Optimized Parallel Tempering Monte Carlo*. Journal of Statistical Mechanics, 03018, 2006. [cytowanie na str. 37]
- [89] K. Lewandowski, P. Knychala, and M. Banaszak. *Parallel-Tempering Monte-Carlo Simulation with Feedback-Optimized Algorithm Applied to a Coil-to-Globule Transition*

- of a Lattice Homopolymer*. Computational Methods in Science and Technology, 16, 29, 2010. [cytowanie na str. 37]
- [90] T. Pakula. *Cooperative Relaxations in Condensed Macromolecular Systems. 1. A Model for Computer Simulation*. Macromolecules 20,679, 1987. [cytowanie na str. 37]
- [91] T. Pakula and S. Geyler. *Cooperative Relaxations in Condensed Macromolecular Systems. 2. Computer Simulation of Self-Diffusion of Linear Chains*. Macromolecules 20, 2909, 1987. [cytowanie na str. 37]
- [92] T. Pakula and J. Teichmann. *Model For Relaxation in Supercooled Liquids and Polymer Melts*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 455, 1997., 1997. [cytowanie na str. 37]
- [93] J. Crank and P. Nicolson. *A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type*. Advances in Computational Mathematics 6, 207, 1996. [cytowanie na str. 37]
- [94] M. Banaszak, A. Koper, P. Knychala, and K. Lewandowski. *Diblock Copolymer Melt in Spherical Unit Cells of Higher Dimensionalities*. Acta Physica Polonica A, 121, 703, 2012. [cytowanie na str. 39, 40]
- [95] M.W. Matsen and M. Schick. *Stable and Unstable Phases of a Diblock Copolymer Melt*. Phys. Rev. Lett. 72, 2660, 1994. [cytowanie na str. 40]
- [96] M.W. Matsen. *Polymer Melts and Mixtures*. in Soft Condensed Matter, Vol. 1, edited by G. Gompper and M. Schick, John Wiley and Sons, Berlin, 2006. [cytowanie na str. 40]
- [97] E.W. Cochran, C.J. Garcia-Cervera, and G.H. Fredrickson. *Stability of the gyroid phase in diblock copolymers at strong segregation*. Macromolecules 39, 2449, 2006. [cytowanie na str. 40]
- [98] W. Song, P. Tang, H. Zhang, Y. Yang, and A.-C. Shi. *A new numerical implementation of self-consistent field theory for semiflexible polymers*. Macromolecules 42, 6300, 2009. [cytowanie na str. 40]
- [99] S. Li, Y. Jiang, and J. Z. Y. Chen. *Phase transitions in semiflexible-rod diblock copolymers: a self-consistent field theory*. Soft Matter, 10, 8932, 2014. [cytowanie na str. 40]

- [100] W. Li and W. Jiang. *Effect of conformational asymmetry on the self-assembly of amphiphilic diblock copolymer in selective solvent*. Polym. Bull. 64, 805, 2010. [cytowanie na str. 41]
- [101] T. Suo, D. Yan, S. Yang, and A.-C. Shi. *A theoretical study of phase behavior of diblock copolymers in selective solvents*. Macromolecules, 42, 6791, 2009. [cytowanie na str. 41]
- [102] Y. Zhuang, J. Lin, L. Wang, and L. Zhang. *Self-Assembly Behavior of AB/AC Diblock Copolymer Mixtures in Dilute Solution*. J. Phys. Chem. B, 113, 1906, 2009. [cytowanie na str. 41]
- [103] M. Banaszak and M.D. Whitmore. *Self-Consistent Theory of Block Copolymer Blends: Selective Solvent*. Macromolecules 25, 3406, 1992. [cytowanie na str. 41]
- [104] J.D. Vavasour and M.D. Whitmore. *Self-consistent mean field theory of the microphases of diblock copolymers*. Macromolecules 25, 5477, 1992. [cytowanie na str. 41]
- [105] M.W. Matsen and M.D. Whitmore. *Accurate diblock copolymer phase boundaries at strong segregations*. J. Chem. Phys. 105, 9698, 1996. [cytowanie na str. 41]
- [106] G.H. Fredrickson. *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers*. Clarendon Press, 2006. [cytowanie na str. 41]
- [107] M. W. Matsen and M. Schick. *Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt*. Phys. Rev. Lett. 72, 2660, 1994. [cytowanie na str. 41]
- [108] Z. Guo, G. Zhang, F. Qiu, H. Zhang, Y. Yang, and A.-C. Shi. *Discovering Ordered Phases of Block Copolymers: New Results from a Generic Fourier-Space Approach*. Phys. Rev. Lett. 101, 028301, 2008. [cytowanie na str. 41]
- [109] R. Krishnamoorti, W.W. Graessley, N.P. Balsara, and D.J. Lohse. *The Structural Origins of Thermodynamic Interactions in Blends of Saturated Hydrocarbon Mixtures*. Macromolecules, 27, 3073, 1994. [cytowanie na str. 48]
- [110] M. Banaszak and J.H.R Clarke. *Computer Simulation of Microphase Separation in Ionic Copolymers*. Physical Review E, 60, 5753, 1999. [cytowanie na str. 48]
- [111] P. Knychala. *Nanostruktury w Układach Kopolimerów Wieloblokowych Badane Sieciowymi Metodami Monte Carlo*. Rozprawa doktorska, UAM, Poznan, 2012. [cytowanie na str. 70, 74, 95]

- [112] D. Van Der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A.E. Mark, and H.J.C. Berendsen. *GROMACS: Fast, Flexible, and Free*. J Comput Chem 26, 1701, 2005. [cytowanie na str. 88]
- [113] Tabulated potentials. [http://www.gromacs.org/Documentation/How-tos/Tabulated\\_Potentials](http://www.gromacs.org/Documentation/How-tos/Tabulated_Potentials). Dostęp: 30.08.2015. [cytowanie na str. 90]
- [114] Gromacs user manual 4.0. <ftp://ftp.gromacs.org/pub/manual/manual-4.0.pdf>. Dostęp: 30.08.2015. [cytowanie na str. 90]
- [115] P. Garstecki and R. Holyst. *Scattering on Triply Periodic Minimal Surfaces - the Effect of the Topology, Debye-Waller, and Molecular Form Factors*. J. Chem. Phys., 113, 3772, 2000. [cytowanie na str. 95]
- [116] P. Garstecki and R. Holyst. *Scattering Patterns of Self-Assembled Cubic Phases. 1. The Model*. Langmuir, 18, 2519, 2002. [cytowanie na str. 95]

---

# Spis rysunków

---

1.1	Diagram fazowy stopu kopolimeru dwublokowego w przestrzeni parametru niekompatybilności - $\chi$ , długości łańcucha - $N$ ułamek objętościowy jednego ze składników łańcucha - $\phi$ . Poszczególne nanostruktury zostały oznaczone następująco: L - warstwa, C - cylinder, S - sfera. Fazę nieuporządkowaną oznaczono za pomocą symbolu DIS. . . . .	13
1.2	Model kopolimeru $A_1 - B - A_2$ składającego się z 8 segmentów $A_1$ , 16 segmentów $B$ i 8 segmentów $A_2$ ; oznaczany skrótem 8-16-8. . . . .	14
1.3	Model silnie asymetrycznego kopolimeru $A_1 - B - A_2$ składającego z 2 segmentów $A_1$ , 16 segmentów $B$ i 14 segmentów $A_2$ ; oznaczany skrótem 2-16-14. . . . .	14
1.4	Możliwe konformacje łańcucha kopolimeru trójblokowego. . . . .	14
2.1	Przykład przechodzenia od modelu uwzględniającego wszystkie atomy do modelu gruboziarnistego (dla polietylenu). . . . .	20
2.2	Periodyczne warunki brzegowe - łańcuch przesuując się w prawą stronę pudełka napotyka na ścianę, więc kolejne segmenty pojawiają się z lewej strony pudełka i przesuują się do jego środka. . . . .	20
2.3	Ilustracja potencjału Lennarda-Jonesa. . . . .	22
2.4	Porównanie potencjałów: Lennarda-Jonesa (linia czerwona) oraz WCA (linia zielona). . . . .	23
2.5	Porównanie potencjałów: Lennarda-Jonesa (linia czerwona) oraz Coulomba (linia niebieska). . . . .	23

2.6	Graficzna ilustracja metody sumy Ewalda. Linia zielona odpowiada łańdunkowi $q$ , na czerwono zaznaczono rozkład $\rho_k$ , natomiast linia niebieska przedstawia rozkład $\rho_r$ . . . . .	25
2.7	Kolejność operacji wykonywanych podczas symulacji metodą dynamiki molekularnej. . . . .	33
2.8	Schemat blokowy symulacji Monte Carlo z algorytmem Metropolis'a dla łańcuchów polimerowych. . . . .	36
2.9	Graficzna ilustracja idei polegającej na przejściu od łańcuchów do pól. . . . .	38
2.10	a) łańcuchy polimerowe, b) ich reprezentacja w postaci profilu gęstości. . . . .	38
2.11	Graficzna ilustracja propagatorów wstecznych i postępowych. . . . .	40
2.12	Kolejność kroków wykonywanych w ramach obliczeń metodą samozgodnego pola średniego. . . . .	41
3.1	Profile gęstości uzyskane dla kopolimeru trójblokowego o konfiguracji łańcucha 1-16-15 oraz parametrów: $\chi N = 30$ (a), $\chi N = 60$ (b), $\chi N = 100$ (c). Bloki zostały oznaczone następującymi kolorami: $A_1$ - czerwony, $B$ - zielony, $A_2$ - niebieski. . . . .	43
3.2	Profile gęstości uzyskane dla kopolimeru trójblokowego o konfiguracji łańcucha 2-16-14 oraz parametrów $\chi N = 30$ (a), $\chi N = 60$ (b), $\chi N = 100$ (c). Bloki zostały oznaczone następującymi kolorami: $A_1$ - czerwony, $B$ - zielony, $A_2$ - niebieski. . . . .	44
3.3	Profile gęstości uzyskane dla kopolimeru trójblokowego o konfiguracji łańcucha 1-16-15. Na podstawie obliczeń SCFT (kolor pomarańczowy) i symulacji Monte Carlo (kolor brązowy). Bloki oznaczono następująco: $A_1$ - trójkąty, $B$ - koła, $A_2$ kwadraty. Wyniki przedstawiono dla: a) $T^* = 8.2$ (odpowiada $\chi N = 29$ ), b) $T^* = 4.8$ (odpowiada $\chi N = 49$ ), c) $T^* = 2.5$ (odpowiada $\chi N = 96$ ). . . . .	46
3.4	Granica dominacji krótkich bloków $A_1$ (linia zielona) w przestrzeni międzyfazowej ( $A - B$ ) oraz w domenie obcej ( $B$ ) w zależności od długości bloku $f_{A_1}$ i wartości parametru $\chi N$ . Przejście porządek - nieporządek ( $DIS$ ) oznaczono linią czerwoną. Wyniki uzyskano wykorzystując obliczenia SCFT. . . . .	47

- 3.5 Porównanie granic dominacji krótkich bloków  $A_1$  w przestrzeni międzyfazowej ( $A - B$ ) oraz w domenie obcej ( $B$ ) uzyskanych metodą SCFT (kolor zielony) i Monte Carlo (kolor niebieski). Wyniki zaprezentowano w zależności od długości bloku  $f_{A_1}$  i wartości parametru  $\chi N$ . Przejście porządek - nieporządek ( $DIS$ ) uzyskane metodą SCFT oznaczono linią czerwoną, natomiast metodą Monte Carlo linią brązową. . . . . 47
- 3.6 Łańcuch polimerowy składający się z bloków: S (polistyren sulfonowany) - kolor niebieski, A (polistyren) - kolor czerwony, B (metylobutylen) - kolor zielony. Ułamek objętościowy bloków neutralnych  $\phi_B = 0.5$ . . . . . 48
- 3.7 Nanofazy uzyskane eksperymentalnie (L - warstwy, PL - warstwy perforowane, G - żyroidy, C - cylindry) dla wieloblokowych kopolimerów jonowych przy różnych wartościach ułamka objętościowego bloku neutralnego  $\phi_B$  oraz parametru niekompatybilności  $p^2\chi N$  - na podstawie prac [13, 14]. . . . . 49
- 3.8 Diagram fazowy uzyskany z obliczeń SCFT (kolor czerwony) i wyniki eksperymentów (kolor niebieski) pochodzące z prac [13, 14]. Fazy oznaczono następującymi skrótami: L - warstwy, PL - warstwy perforowane, G - żyroidy, C - cylindry, DIS - faza nieuporządkowana. . . . . 50
- 3.9 Porównanie diagramów fazowych uzyskanych z obliczeń SCFT (kolor czerwony), symulacji Monte Carlo (kolor czarny, na podstawie pracy [51]) i nanofaz eksperymentalnych (kolor niebieski, na podstawie prac [14, 13]). Fazy oznaczono następującymi skrótami: L - warstwy, PL - warstwy perforowane, G - żyroidy, C - cylindry, DIS - faza nieuporządkowana. Parametr niekompatybilności oznaczono symbolem  $p^2\chi N$ , natomiast ułamek objętościowy bloku neutralnego oznaczono symbolem  $\phi_B$ . . . . . 51
- 3.10 Profile gęstości uzyskane z obliczeń w ramach teorii pola samozgodnego dla łańcucha z  $\phi_B = 0.7$  w temperaturze  $T^* = 2.47$  (a) i  $T^* = 3.5$  (b). Segmenty o tożsamości A oznaczono na czerwono, B - na niebiesko, S na zielono. . . . . 52

3.11	Profile gęstości uzyskane w wyniku symulacji metodą Monte Carlo dla łańcucha z $\phi_B = 0.7$ w temperaturze $T^* = 1.59$ (a) i $T^* = 2.47$ (b). Segmenty o tożsamości A oznaczono na czerwono, B - na niebiesko, S na zielono. Fragment profilu gęstości pochodzi z pracy [51]. . . . .	53
3.12	Asymetryczny łańcuch polimerowy składający się z merów $A$ (kolor niebieski), $S_+$ (kolor czerwony) i $B$ (kolor zielony) oraz jonów $S_-$ (kolor biały). Przyjęto sekwencję SAS. . . . .	55
3.13	Czynnik struktury obliczony dla warstwy, zaprezentowanej na rysunku (3.14). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w $T^* = 0.042$ . . . . .	56
3.14	Warstwa, dla której obliczono czynnik struktury zaprezentowany na rysunku (3.13). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w $T^* = 0.042$ . . . . .	56
3.15	Czynnik struktury obliczony dla warstwy zaprezentowanej na rysunku (3.16). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w $T^* = 0.084$ . . . . .	57
3.16	Warstwa, dla której obliczono czynnik struktury zaprezentowany na rysunku (3.15). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w $T^* = 0.084$ . . . . .	57
3.17	Czynnik struktury obliczony dla fazy nieuporządkowanej, zaprezentowanej na rysunku (3.18). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w $T^* = 0.12$ . . . . .	58
3.18	Faza nieuporządkowana, dla której obliczono czynnik struktury zaprezentowany na rysunku (3.17). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w $T^* = 0.12$ . . . . .	58
3.19	Czynnik struktury obliczony dla fazy nieuporządkowanej, zaprezentowanej na rysunku (3.20). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w $T^* = 0.18$ . . . . .	59
3.20	Struktura nieuporządkowana, dla której obliczono czynnik struktury zaprezentowany na rysunku (3.19). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w $T^* = 0.18$ . . . . .	59

- 3.21 Profile gęstości uzyskane dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS. Kolorem zielonym oznaczono segmenty B, natomiast A i S oznaczono kolorem czerwonym. Wyniki zaprezentowano dla: a)  $T^* = 0.042$  (warstwa pokazana na rysunku (3.14)), b)  $T^* = 0.084$  (warstwa pokazana na rysunku (3.16)), c)  $T^* = 0.12$  (struktura nieuporządkowana pokazana na rysunku (3.18)), d)  $T^* = 0.18$  (struktura nieuporządkowana pokazana na rysunku (3.20)). . . . . 60
- 3.22 Profile gęstości segmentów B dla  $T^* = 0.108$  (kolor czerwony),  $T^* = 0.102$  (kolor zielony),  $T^* = 0.96$  (kolor niebieski). Wyniki zaprezentowano dla jonowych łańcuchów asymetrycznych o sekwencji merów SAS . . . . 62
- 3.23 Czynniki struktury obliczone dla  $T^* = 0.108$  (kolor czerwony),  $T^* = 0.102$  (kolor zielony),  $T^* = 0.96$  (kolor niebieski),  $T^* = 0.90$  (kolor pomarańczowy). Wykresy dla każdej z temperatur zostały przesunięte w pionie dla poprawienia czytelności. Wyniki zaprezentowano dla jonowych łańcuchów asymetrycznych o sekwencji merów SAS. . . . . 63
- 3.24 Energia całkowita układu w funkcji ilości kroków symulacji. Kolorem zielonym oznaczono dane uzyskane dla fazy nieuporządkowanej w wysokiej temperaturze, natomiast czerwony kolor odpowiadał temperaturze, w której uzyskano strukturę warstwową. Badano 59 łańcuchów asymetrycznych o sekwencji merów SAS. . . . . 64
- 3.25 Asymetryczny łańcuch polimerowy składający się z merów o tożsamości A (kolor niebieski),  $S_+$  (kolor czerwony) i B (kolor zielony), oraz jony  $S_-$  (kolor biały). Przyjęto sekwencję ASA. . . . . 66
- 3.26 Czynniki struktury  $S(k)$  obliczony dla warstwy zaprezentowanej na rysunku (3.27). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów ASA. . . . . 67
- 3.27 Warstwa, dla której obliczono czynnik struktury zaprezentowany na rysunku (3.26). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów ASA w  $T^* = 0.042$ . . . . . 68

3.28	Profil gęstości obliczony dla nanostruktury warstwowej zaprezentowanej na rysunku (3.27). Wynik uzyskano dla asymetrycznych łańcuchów o sekwencji merów ASA w $T^* = 0.042$ . . . . .	68
3.29	Symetryczny łańcuch kopolimerowy składający się z merów $A$ (kolor niebieski), $S_+$ (kolor czerwony) i $B$ (kolor zielony) oraz jonów $S_-$ (kolor biały). Przyjęto sekwencję SAS. . . . .	69
3.30	Czynnik struktury obliczony dla fazy ciągłej zaprezentowanej na rysunku (3.31). Wynik uzyskano dla symetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w $T^* = 0.018$ . . . . .	71
3.31	Faza ciągła, dla której obliczono czynnik struktury zaprezentowany na rysunku (3.30). Wynik uzyskano dla symetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w $T^* = 0.018$ . Pudełko zostało po zakończeniu symulacji powielone dwukrotnie w każdym kierunku. . . . .	71
3.32	Czynnik struktury obliczony dla perforowanej warstwy zaprezentowanej na rysunku (3.33). Wynik uzyskano dla symetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w $T^* = 0.036$ . . . . .	72
3.33	Perforowana warstwa, dla której obliczono czynnik struktury zaprezentowany na rysunku (3.32). Wynik uzyskano dla symetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w $T^* = 0.036$ . Pudełko zostało po zakończeniu symulacji powielone dwukrotnie w każdym kierunku. . . . .	72
3.34	Profil gęstości uzyskany dla perforowanej warstwy zaprezentowanej na rysunku (3.33). Kolorem zielonym oznaczono profil gęstości dla segmentów $B$ . Profil gęstości merów $A$ i $S$ oznaczono kolorem czerwonym. Wynik uzyskano dla symetrycznych łańcuchów o sekwencji merów SAS w $T^* = 0.036$ . . . . .	73
3.35	Symetryczny łańcuch polimerowy składający się z merów $A$ (kolor niebieski), $S_+$ (kolor czerwony) i $B$ (kolor zielony) oraz jonów $S_-$ (kolor biały). Przyjęto sekwencję ASA. . . . .	74
3.36	Czynnik struktury obliczony dla warstwy zaprezentowanej na rysunku (3.37). Wynik uzyskano dla symetrycznych łańcuchów o sekwencji merów ASA w $T^* = 0.03$ . . . . .	75

- 3.37 Warstwa, dla której obliczono czynnik struktury zaprezentowany na rysunku (3.36). Wynik uzyskano dla symetrycznych łańcuchów o sekwencji merów ASA w  $T^* = 0.03$ . . . . . 76
- 3.38 Profil gęstości uzyskany dla warstwy zaprezentowanej na rysunku (3.37). Kolorem zielonym oznaczono profil gęstości dla segmentów B. Profil gęstości merów A i S oznaczono kolorem czerwonym. Wynik uzyskano dla symetrycznych łańcuchów o sekwencji merów ASA w  $T^* = 0.03$ . . . . . 76

---

## Spis tabel

---

3.1	Konfiguracje łańcuchów kopolimerów jonowo-podobnych uwzględniające różne wartości ułamka objętościowego bloku neutralnego $\phi_B$ . . . . .	49
3.2	Struktury uzyskane dla jonowych łańcuchów asymetrycznych o sekwencji merów SAS w zależności od temperatury zredukowanej $T^*$ . . . . .	61
3.3	Porównanie temperatur przejść porządek-nieporządek ( $T_{ODT}^*$ ) w zależności od metody. Oznaczenie faz jest następujące: DIS oznacza nieporządek, L to warstwy, PL to warstwy perforowane. Badania przeprowadzono dla jonowych łańcuchów asymetrycznych o sekwencji merów SAS. . . . .	63
3.4	Porównanie czasów symulacji wykonywanych dynamiką molekularną i metodą Monte Carlo. . . . .	65
3.5	Nanofazy uzyskane dla 59 asymetrycznych kopolimerów jonowych o sekwencji merów ASA. . . . .	66
3.6	Struktury uzyskane dla 89 asymetrycznych kopolimerów jonowych o sekwencji merów ASA w zależności od temperatury zredukowanej $T^*$ . . . . .	67
3.7	Fazy uzyskane dla symetrycznych łańcuchów kopolimerów jonowych o sekwencji merów SAS, w zależności od temperatury zredukowanej $T^*$ . . . . .	70
3.8	Porównanie temperatur przejść porządek-nieporządek ( $T_{ODT}^*$ ) w zależności od metody. Oznaczenie faz jest następujące: DIS oznacza nieporządek, L to warstwy, PL to warstwy perforowane, G to struktura żyroidalna, C - to cylindry. Badania przeprowadzono dla symetrycznego kopolimeru jonowego o sekwencji merów SAS. . . . .	73

3.9	Struktury uzyskane dla 56 łańcuchów symetrycznego jonowego kopolimeru o sekwencji merów ASA, w zależności od temperatury zredukowanej $T^*$ . . . . .	75
1	Typ nanostruktury w zależności od stosunku położenia kolejnych pików względem pierwszego pików ( $k_n/k^*$ ). . . . .	95

---

# Dorobek naukowy

---

## Publikacje

1. M. Banaszak, M. Dzieścielski, P. Nijkamp, W. Ratajczak  
Self-Organisation in Spatial Systems - From Fractal Chaos to Regular Patterns and Vice Versa  
PLOS ONE, 10(9): e0136248, 2015 (IF = 3.53).
2. M. Dzieścielski, S. Wołoszczuk, M. Banaszak  
Monte Carlo Simulations and Self-Consistent Field Theory Applied to Calculations of Density Profiles in A1BA2 Triblock Copolymer Melts  
Polimery, 59 (7-8), 850-854, 2014 (IF = 0.63).
3. P. Knychala, M. Dzieścielski, M. Banaszak, N.P. Balsara  
Phase Behavior of Ionic Block Copolymers Studied by a Minimal Lattice Model with Short-Range Interactions  
Macromolecules, 46 (14), 5724-5730, 2013 (IF = 5.93).
4. M. Dzieścielski, K. Lewandowski, M. Banaszak  
Phase diagram of diblock copolymer melt in dimension  $d=5$   
Computational Methods in Science and Technology, 17(1), 17-23, 2011.

## Udział w konferencjach

1. PoWieFoNa - Szóste Warsztaty Nanotechnologiczne, Łódź, 22 - 25.06.2015.  
Referat: Nanostruktury jonowych kopolimerów wieloblokowych.

2. International Conference on Applied Methods in Social Sciences: People, Goods and Regions in a Globalized World, Poznań, 2015.05.22 - 2015.05.23.  
Współautorstwo referatu: Central place theory in a dynamic perspective.  
Autorzy: M.Banaszak, M. Dziecielski, P. Nijkamp, W.Ratajczak.
3. I Poznańskie Sympozjum Młodych Naukowców. Nowe Oblicze Nauk Przyrodniczych, Poznań, 2014.11.15.  
Referat: Nanostruktury w układach polimerowych badane za pomocą symulacji molekularnych.
4. The 11th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials, Camerino, Włochy, 2014.09.01 – 2014.09.05.  
Plakat: Phase diagram of asymmetric multiblock copolymer melt.  
Autorzy: M. Dziecielski, P. Knychala, M. Banaszak.
5. PoWieFoNa - Piąte Warsztaty Nanotechnologiczne, Szczecin, 2014.06.16 - 2014.06.18.  
Referat: Agregacja krótkich łańcuchów stopu kopolimeru trójblokowego ABA.
6. The US-Poland Workshop on "Thermodynamics of Complex Fluids and Interfaces" , Warszawa, 2014.06.11 – 2014.06.13.  
Plakat: Multiblock copolymers studied by SCFT calculations and Monte Carlo simulations.  
Autorzy: M. Dziecielski, P. Knychala, M. Banaszak.
7. International Conference on Applied Methods in Social Sciences: The Multidimensional Aspects of Spatial Analyses, Olhao, Portugalia, 2014.04.23 - 2014.04.24.  
Współautorstwo referatu: Spatial Systems, Central place theory and gravitational attractors.  
Autorzy: M.Banaszak, M. Dziecielski, P. Nijkamp, W.Ratajczak.
8. Badania Doktorantów jako krok w rozwoju Nauki, Warszawa, 2014.01.11.  
Referat: Symulacje komputerowe polimerów w nauce i przemyśle.
9. European Conference on Complex Systems, Barcelona, Hiszpania, 2013.09.16-2013.09.20.

Współautorstwo referatu: Complex spatial evolution.

Autorzy: W.Ratajczak, M.Banaszak, M. Dziecielski, P. Nijkamp.

10. PoWieFoNa – Czwarte Warsztaty Nanotechnologiczne, Gdańsk, 2013.06.25 - 2013.06.28.

Referat: Zachowanie silnie niesymetrycznego kopolimeru A-B-A, badane metodą samozgodnego pola średniego.

11. Dynamika, cele i polityka zintegrowanego rozwoju regionów, Poznań, 2013.05.09 - 2013.05.10.

Współautorstwo referatu: Atraktory grawitacyjne a teoria miejsc centralnych.

Autorzy: W.Ratajczak, M.Banaszak, M. Dziecielski.

12. PoWieFoNa - Trzecie Warsztaty Nanotechnologiczne, Ostrów Wielkopolski, 2012.06.03 - 2012.06.06.

Plakat: Lokalizacja krótkich bloków kopolimeru trójblokowego A-B-A, badana metodą samozgodnego pola średniego.

Autorzy: M. Dziecielski, M. Banaszak.

13. US-Poland Workshop on Interfacial Phenomena at the Nanoscale: Fluids and Soft Matter, Poznań, 2012.06.20 - 2012.06.24.

Plakat: Anomalous effects in strongly asymmetric A-B-A triblock copolymer melts from SCFT calculation and Monte Carlo simulation.

Autorzy: M. Dziecielski, S. Wołoszczuk.

## Wizyty naukowe

1. University of California - Berkeley, USA (18-23.05.2015),
2. University of Wyoming - Laramie, USA (23-27.05.2015).