

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Fizyki

Rozprawa doktorska

**Polimerowe struktury globularne
i micelarne badane metodami symulacji
komputerowych**

Krzysztof Lewandowski

Rozprawa wykonana pod kierunkiem:
prof. UAM dra hab. Michała Banaszaka
w Zakładzie Fizyki Kwantowej Wydziału Fizyki UAM



Poznań 2012

Mojej żonie Dagmarze
i synowi Beniaminowi

Spis treści

Spis treści	3
1 Wstęp	5
2 Metody symulacyjne	11
2.1 Wstęp do metod obliczeniowych	11
2.2 Modelowanie	14
2.3 Symulacje Monte Carlo	21
3 Przejście kłębek-globula	33
3.1 Pojedynczy homopolimer	34
3.2 Rozmieszczenie końców łańcucha	39
4 Kopolimery blokowe	43
4.1 Kopolimery blokowe typu $(A_n - B_n)_4$ w selektywnym rozpuszczalniku	43
4.2 Kopolimery blokowe typu $(A_5 - B_5)_n$ w selektywnym rozpuszczalniku	49
4.3 Kopolimery blokowe w nieselektywnym rozpuszczalniku	54
5 Układy wielołańcuchowe	72
5.1 Wytrącanie się łańcuchów homopolimerowych z rozpuszczalnika . . .	73
5.2 Kopolimery dwublokowe w selektywnym rozpuszczalniku	81
5.3 Modelowanie procesów micelizacji w warunkach wysokiego ciśnienia .	93
6 Zakończenie	108
Bibliografia	111
A Dorobek naukowy	117

Oświadczenie autora rozprawy

Ja, niżej podpisany, Krzysztof Lewandowski, doktorant Wydziału Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oświadczam, że przedkładaną rozprawę doktorską, pt:

Polimerowe struktury globularne i micelarne badane metodami symulacji komputerowych

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 istotnych części innym osobom, ani nie odpisywałem tej rozprawy lub jej istotnych części od innych osób.

Data

Podpis autora rozprawy

Rozdział 1

Wstęp

Polimery to cząsteczki zbudowane z powtarzających się grup atomów. Ich nazwa pochodzi od greckich słów, oznaczających „wiele części”. Dzięki możliwości łączenia się atomów w długie łańcuchy, otrzymujemy nieograniczoną ilość sposobów na jakie można zbudować cząstki, co z kolei przekłada się na różnorodność cech substancji z nich zbudowanych.

Polimery znajdują się wszędzie dokoła nas. Malujemy nimi ściany, pijemy z nich wodę, ubieramy się w nie. Praktycznie każde urządzenie zawiera jakąś część, która zbudowana jest z polimerów. Dajemy je dzieciom do zabawy, psom do gryzienia, pozwalamy by do nas przemawiały z słuchawek, a także powierzamy im nasze myśli i słowa, by na kartkach papieru przetrwały dłużej niż my sami. Są one podstawowym składnikiem naszej diety. Zawdzięczać im będziemy jeszcze więcej, gdy uświadomimy sobie, że stanowią jeden z głównych budulców naszych organizmów.

Jak widać, polimery to nie tylko plastikowe butelki i okna PVC. Posiadają one zdolność do samoorganizowania się w różne struktury, o rozmiarach rzędu dziesiątek i setek nanometrów. Jeśli struktury te są periodyczne, to można je zastosować na przykład przy produkcji układów scalonych[1], lub jako membrany do nowoczesnych ogniw paliwowych[2]. Polimery znajdują zastosowanie w szeroko pojętej nanotechnologii[3, 4]. Dla wielu ludzi, rozwój nauki o polimerach to kwestia życia i śmierci, a to za sprawą wykorzystania ich jako nośników leków. Dzięki swoim właściwościom mogą być programowane tak, aby dostarczać lek bezpośrednio do chorych komórek[5]. Innym zastosowaniem medycznym jest użycie kompozytów polimerowych, jako materiału wspomagającego regenerację tkanek, a nawet komórek nerwowych[4].

Do tej pory wymieniliśmy możliwości zastosowania polimerów jako narzędzi lub materiałów, które mogą nas wspierać w wielu codziennych sytuacjach. Z drugiej strony, samo zrozumienie praw rządzących polimerami może być pomocne przy szukaniu rozwiązań innych problemów. Przykładowo, istnieją choroby, takie jak Alzheimer czy choroba Creutzfeldta-Jacoba, które są spowodowane nieprawidłowym zwijaniem się białek[6]. Analizując struktury tworzone przez polimery, możemy badać, jakie czynniki wpływają na zjawisko ich samoorganizacji, a tym samym co sprawia, że białka tworzą ściśle określone struktury, bez których byłyby bezużyteczne. Im lepiej zrozumiemy mechanizmy prowadzące do zwijania białek, tym łatwiej będzie nam przeciwdziałać procesom prowadzącym do chorób spowodowanych ich niepra-

widłowym funkcjonowaniem.

W ten oto sposób docieramy do filozoficznych aspektów nauki o polimerach. Bardziej odważne osoby mogą pokusić się o sformułowanie pytań odnośnie powstania życia. Niektórych takie pytania doprowadziły do wniosku, że życie na Ziemi pojawiło się z kosmosu. Oczywiście nierozwiązanym pytaniem pozostaje, skąd wzięło się ono w kosmosie? Podchodząc do tego zagadnienia z narzędziem, jakim jest rachunek prawdopodobieństwa, bardzo łatwo można wykazać, iż szanse na samoistne powstanie skomplikowanych łańcuchów cząstek o określonych cechach, jest praktycznie zerowe[7]. Ciągłe otwartym pytaniem pozostaje, czy prawa fizyki są w stanie zwiększyć to prawdopodobieństwo do wielkości, którą moglibyśmy określić jako prawdopodobną. Do tej pory wszystko wskazuje na to, że albo mieliśmy niezwykle szczęście, albo ktoś nam w tym pomógł. Tak czy inaczej, stało się. Życie istnieje i do tego w takiej formie, że zastanawia się nie tylko nad tym, jak działa świat dookoła niego, ale także jak ono samo powstało i jak działa.

Ze względu na ogromne możliwości zastosowania oraz niekończącą się ilość zagadnień, które można analizować, polimery są bardzo wdzięcznym tematem badań. Z reguły wystarczy pomyśleć o dowolnej (nawet nie bardzo długiej) sekwencji monomerów w łańcuchu polimerowym i z dużym prawdopodobieństwem można założyć, że nikt wcześniej tego typu łańcucha jeszcze nie badał. Zastosowanie symulacji komputerowych dodatkowo upraszcza całą sytuację, gdyż możemy jednocześnie na wielu procesorach symulować setki różnych typów łańcuchów w różnorodnych warunkach. Musimy jedynie zapewnić odpowiednie oprogramowanie i parametry wejściowe symulacji. Następnie, trud wszystkich obliczeń powierza się komputerom. Po krótszym lub dłuższym czasie, obliczenia kończą się, a ich wyniki w zwartej formie możemy poddać analizie.

Przeprowadzenie eksperymentu z prawdziwymi polimerami bywa nieco bardziej skomplikowane. Przede wszystkim należy znaleźć monomery, które nadadzą łańcuchowi pożądane cechy fizyczno-chemiczne. Następnie takie polimery trzeba zsyntetyzować. Dzięki nowoczesnym i pomysłowym sposobom polimeryzacji, takimi jak *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP)[8, 9], możliwe jest konstruowanie łańcuchów o praktycznie dowolnej architekturze. Kolejnym problemem jest odpowiednie przygotowanie próbki. Do przeprowadzenia eksperymentu potrzeba także specjalistycznej aparatury. Na koniec pozostaje jeszcze interpretacja wyników, na które mogą mieć wpływ także czynniki zewnętrzne. W symulacjach komputerowych mamy dostęp do szczegółowych danych odnośnie położenia cząstek, a badany układ nie jest niczym zakłócany.

Przeglądając możliwe zastosowania polimerów, wydaje się, że jedynym ograniczeniem ich użycia jest ludzka wyobraźnia. Tak duża różnorodność cech tych substancji wynika z bogactwa możliwych architektur i składu chemicznego. Wybierając polimery jako temat pracy, należy mocno ograniczyć zakres substancji, którymi jesteśmy zainteresowani, a także określić metodę ich badania. W tej pracy starano się poddać analizie możliwe najprostsze układy, dlatego też badano głównie pojedyncze łańcuchy polimerowe o różnorodnej budowie oraz niewielkie mieszanki prostych łańcuchów. Zachowaniem, które nas najbardziej interesowało, była zdolność polimerów do tworzenia struktur globularnych oraz micelarnych. Za metodę badań obrano symulacje komputerowe typu Monte Carlo.

Zanim jednak przejdziemy do omówienia metod i modeli symulacji, przyjrzymy się dokładniej przedmiotowi naszych badań – czyli polimerom.

Polimery

Podstawowym i najczęściej spotykanym budulcem łańcucha głównego polimeru jest węgiel. Oprócz polimerów opartych na nim, można spotkać również te oparte na krzemie (silikony). W łańcuchu głównym, poza węglem czy krzemem, występują też często inne pierwiastki, które jednak samodzielnie nie potrafią tworzyć łańcuchów. Najczęściej rolę takich dodatków pełni tlen, azot (białka), fosfor (DNA - kwas deoksyrybonukleinowy) oraz siarka (wielosiaczki).

Ze względu na pochodzenie, polimery dzielimy na naturalne i syntetyczne. Naturalne to takie, które występują w przyrodzie i są pochodzenia organicznego. Produkują i wykorzystują je organizmy żywe. Jako przykład można wymienić białka, DNA, RNA, celuloza i inne. Polimery syntetyczne są zaś produkowane przez człowieka i powstają w procesie polimeryzacji.

Łańcuchy polimerowe są w stanie tworzyć rozgałęzienia. Ze względu na topologię można wyróżnić polimery: liniowe, gwiazdowe (gdzie występuje jeden centralny punkt, z którego wychodzi wiele łańcuchów), boczołańcuchowe (do łańcucha głównego dołączonych jest wiele bocznych łańcuchów, mogą one być regularne lub nie), cykliczne (tworzą zamknięte pętle), usieczowane (duża ilość łańcuchów, połączonych ze sobą, tworząca sieć) i inne. Ilość możliwych topologii nie ma ograniczeń. W tej pracy omawiane będą wyłącznie polimery liniowe, ze względu na swą prostotę.

Kolejnym kryterium podziału będzie skład chemiczny. Jeśli polimer jest zbudowany z identycznych monomerów, to nazywamy go homopolimerem. Jeśli zaś w skład łańcucha wchodzi dwa lub więcej różnych monomerów, polimer taki nazywamy kopolimerem. Literami *A* i *B* oznaczymy różne typy monomerów. Ze względu na ich rozkład w polimerze liniowym, można wyróżnić następujące typy kopolimerów:

- statystyczne (*ABBABAABBABBBBABABAA*),
- naprzemienne (*ABABABABABABABAB*),
- gradientowe (*AAAABAAABAABABABBABBBABBBB*),
- blokowe (*AAAAAABBBBBBBB*)
- itd.

W następnych rozdziałach będziemy badać homopolimery oraz kopolimery blokowe, składające się z dwóch i większej ilości bloków.

Podziału polimerów można dokonywać przyjmując bardzo różne kryteria, takie jak: postać fizyczna, odporność na odkształcenia, przenoszenie naprężeń, możliwości przejścia w stan plastyczny, właściwości elektryczne itp. Wszystkie kryteria i podziały byłoby dość trudno wymienić, ale na szczęście nie jest to naszym celem. Jeszcze jednego, a zarazem ostatniego podziału polimerów, dokonamy na podstawie sposobu, w jaki oddziałuje on z rozpuszczalnikiem, przy czym pod pojęciem rozpuszczalnika będziemy rozumieli dowolną substancję ciekłą lub gazową, która będzie oddziaływać z polimerem, np. woda, propan czy aceton. Skład chemiczny polimeru

może spowodować, że wykaże on cechy hydrofobowe lub hydrofilowe, a bardziej ogólnie można mówić o cechach solwofobowych lub solwofilowych. Nazewnictwo to pochodzi od greckich słów oznaczających strach (gr. *phobos*) lub umiłowanie (*fileos*). Przedrostek „hydro” oznacza wodę, zaś „solwo” – rozpuszczalnik (ang. *solvent*). Jeśli polimer jest solwofobowy, to znaczy, że będzie unikał kontaktu z rozpuszczalnikiem, tak jak tłuszcze unikają wody. W efekcie taka substancja nie będzie w stanie rozpuścić łańcucha polimerowego. Polimer solwofilowy będzie zachowywał się odwrotnie – będzie starał się przebywać jak najbliżej rozpuszczalnika, co ostatecznie doprowadzi do jego rozpuszczenia, jak np. cukier w wodzie.

Interesujące zjawiska obserwujemy, gdy kopolimer jest zbudowany z monomerów zarówno solwofilowych, jak i solwofobowych. Prowadzi to do pewnego rodzaju frustracji łańcucha. Z jednej strony będzie on starał się być blisko rozpuszczalnika, zaś z drugiej strony go unikać – takie substancje określa się mianem amfifilowych. Efekt ten jest siłą napędową zjawisk samoorganizacji kopolimerów w różne nanostruktury.

Solvofobowość oraz solwofilowość nie są cechami samego łańcucha polimerowego. Mówienie o nich ma sens jedynie, jeśli określi się rodzaj rozpuszczalnika. Polimer, znajdujący się w jednym rozpuszczalniku może wykazywać cechy solwofobowe, natomiast w innym solwofilowe. Dodatkowo polimer, pod wpływem innych czynników (takich jak temperatura, czy ciśnienie), może przejść od bycia solwofobowym do bycia solwofilowym.

Zamiast mówić o upodobaniach polimeru względem rozpuszczalnika, można też mówić o tzw. jakości rozpuszczalnika. Dobry to taki, który rozpuszcza polimer, natomiast zły to taki, który go nie rozpuszcza. Jeśli rozpuszczalnik jest dobry dla jednej części polimeru, a zły dla drugiej, to mówimy, że jest on selektywny. Jakość rozpuszczalnika zmienia się pod wpływem takich czynników jak temperatura, czy ciśnienie.

Globule i micle

W niniejszej pracy skupimy się głównie na badaniu polimerów tworzących tzw. struktury globularne oraz micelarne. Przez globulę będziemy rozumieć struktury sferyczne tworzone przez pojedynczy łańcuch, natomiast micelami będziemy nazywać struktury sferyczne tworzone przez wiele łańcuchów. Warto zwrócić tutaj uwagę, że w literaturze słowa „globula” używa się do określania struktur o sferycznych kształtach, niezależnie od ilości łańcuchów, z których jest ona zbudowana. Przykładem może być hemoglobina[10], składająca się z kilku białek.

Aby polimer mógł utworzyć globulę, muszą występować siły przyciągające między monomerami, które będą prowadziły do kolapsu łańcucha. Mogą to być oddziaływania van der Waalsa, elektrostatyczne, lub efektywne siły wynikające z oddziaływań z rozpuszczalnikiem. Dodatkowo, by polimer tworzył globulę i nie agregował z innymi łańcuchami, powinien być albo odizolowany od innych łańcuchów (przykładowo, może to być silnie rozcieńczony roztwór polimerowy), albo jego powierzchnia powinna być zbudowana z monomerów, które będą odpychać inne powstające w układzie globule. W przypadku homopolimerów, by zapobiec ich agregacji, łańcuchy muszą być silnie rozcieńczone. Natomiast badając kopolimery (lub białka) wystarczy, że jeden ze składników będzie prowadził do kolapsu łańcucha, natomiast

drugi otaczał tak utworzony rdzeń globuli, by nie dopuszczać do agregacji wielu łańcuchów.

Zjawisko przejścia polimeru ze stanu rozwiniętego łańcucha (kłębka) do stanu globuli jest znane i w literaturze można znaleźć dużo jego opisów, zarówno teoretycznych[11, 12], eksperymentalnych[13, 14, 15] jak i symulacyjnych[16, 17, 18, 19]

Kopolimery blokowe, ze względu na możliwość zastosowania selektywnego rozpuszczalnika, są również często stosowane jako uproszczone modele białek[20, 21, 22, 23, 24, 25, 26]. Białka, aby móc spełniać swoją funkcję, muszą przybierać pewną ściśle określoną strukturę, zwaną natywną. Mechanizmy zwijania białek, czyli formowania łańcuchów w struktury natywne, nie są do końca znane. Ważną rolę w ich stabilizacji pełnią wiązania wodorowe. Innym czynnikiem, wpływającym na struktury białek, jest hydrofilowość i hydrofobowość aminokwasów, między którymi można także wyznaczyć efektywne oddziaływania, bazując na analizie znanych struktur białek[27]. Modelowanie zachowania białek przy pomocy kopolimerów w selektywnym rozpuszczalniku, jest daleko idącym uproszczeniem i wydaje się niemożliwym, by dało się sprowadzić 20 aminokwasów do dwóch typów monomerów w łańcuchu. Jednak nawet tak proste modele pozwalają na uchwycenie zachowań podobnych do zachowań białek.

Struktury micelarne składają się z wielu łańcuchów. Mechanizm ich powstawania jest bardzo podobny do mechanizmu powstawania globul. Najczęściej używa się do tego kopolimerów dwu- lub trójblokowych o cechach amfifilowych. Po umieszczeniu odpowiedniej ilości polimerów w rozpuszczalniku, bloki solwofobowe agregują się, tworząc różne struktury. W zależności od architektury łańcucha i stężenia polimeru, pojawiają się w układzie micidele, cylindry, struktury żyroidalne lub warstwy[28]. Micidele występują głównie w układach, w których stężenie polimeru w rozpuszczalniku jest niewielkie. Jednak, aby mogły one w ogóle powstać, stężenie to musi być powyżej tzw. krytycznego stężenia micelizacji (ang. *Critical Micelle Concentration*). Micidele polimerowe znajdują zastosowanie głównie w medycynie, jako nośniki leków[29, 30], co może okazać się rewolucyjne w leczeniu wielu chorób. Zrozumienie mechanizmów prowadzących do micelizacji, może pozwolić na budowanie micel o dowolnych parametrach, dzięki czemu możliwym będzie jeszcze szersze ich zastosowanie w medycynie.

Cele badań

Cele jakie sobie postawiliśmy można podzielić na dwie grupy: weryfikacyjne i badawcze. Cele weryfikacyjne skupiały się na zastosowaniu opracowanego programu komputerowego do symulacji układów, których zachowanie jest znane. Starano się jednak zawsze pójść krok dalej i, poza zwykłą weryfikacją użytych algorytmów, wyciągnąć wnioski, które rzucą nieco więcej światła na znane już zjawiska.

Cele badawcze polegały zaś na analizie zachowań układów, które, wedle wiedzy autora, nie zostały wcześniej opisane. Skupiliśmy się tu na zachowaniu kopolimerów blokowych o zróżnicowanych architekturach, a także na symulacjach procesów micelizacji w warunkach wysokiego ciśnienia, przy pomocy zaproponowanego modelu rozpuszczalnika.

Poniższa lista przedstawia główne cele badań prezentowanych w niniejszej rozprawie:

1. zbadanie zachowania pojedynczego homopolimeru w rozpuszczalniku o zmiennej jakości,
2. określenie, jak rozmiar i ilość bloków w amfifilowych kopolimerach wpływa na tworzone przez nie struktury globularne,
3. ustalenie wpływu wielkości bloków i oddziaływań między nimi na strukturę wewnętrzną globuli, w kopolimerach umieszczonych w nieselektywnych rozpuszczalnikach,
4. określenie wpływu wielkości bloków i stosunku ich długości na procesy micelizacji,
5. opracowanie modelu rozpuszczalnika, pozwalającego na badanie procesów micelizacji w warunkach wysokiego ciśnienia.

Rozdział 2

Metody symulacyjne

Rozwój nauki i techniki w XX wieku pozwolił na stworzenie nowych, niedostępnych dotąd metod badań, a także wywarł znaczący wpływ na dotychczas stosowane metody. Duża część odkryć, i rozwiązań technicznych tego okresu, została osiągnięta przy wsparciu maszyn liczących zwanych powszechnie komputerami.

Komputerowe metody obliczeniowe znajdują zastosowanie tam, gdzie dany problem potrafimy przedstawić w postaci algorytmu. Nadal, pomimo wysiłku wielu osób, do człowieka należy zdefiniowanie problemu i obmyślenie metody jego rozwiązania, natomiast zadanie komputera polega na wykonaniu wszystkich obliczeń zmierzających do otrzymania wyniku. O ile komputery, w przeciwieństwie do ludzi, nie potrafią samodzielnie myśleć, to potrafią wykonywać precyzyjne obliczenia o wiele sprawniej niż człowiek. Przykładowo, wykonanie milionów operacji obliczeniowych maszynie zajmuje poniżej sekundy. Biorąc pod uwagę, że niektóre obliczenia zawarte w niniejszej rozprawie trwały wiele dni i wykonywały się równolegle na kilkudziesięciu procesorach, łatwo zauważyć, że nawet spora grupa osób wyposażona w kalkulatory (dla ułatwienia zadania) nie ukończyłaby tych obliczeń przez całe swoje życie. Nie wspominając już o możliwej ilości błędów, które w owych rachunkach ludzie mogliby popełnić.

W fizyce komputery są szczególnie przydatne w sytuacjach, gdzie mamy do czynienia ze skomplikowanymi układami, których stan zależy od wielu parametrów. Doskonały przykład stanowią układy wielu ciał – rozpoczynając od najprostszych symulacji twardych kul lub dysków, przez cząsteczki jednoatomowe z miękkimi potencjałami, a na układach cząsteczek wieloatomowych kończąc.

W dalszej części tego rozdziału zostaną zwięźle omówione różne metody obliczeniowe wykorzystywane w fizyce, następnie przejdziemy do sposobów modelowania polimerów oraz rozpuszczalnika. Na koniec szczegółowo przyjrzymy się metodzie Monte Carlo, która była używana do obliczeń prezentowanych w niniejszej pracy.

2.1 Wstęp do metod obliczeniowych

Gdy, jako fizycy, zadamy sobie pytanie: „w jaki sposób komputer może mi pomóc rozwiązać dany problem?” prawdopodobnie pierwszą najprostszą odpowiedzią będzie: „niech komputer za mnie wykona dużą ilość żmudnych rachunków matematycznych”. Zobaczmy, w jaki sposób można skłonić maszynę do współpracy.

W fizyce istnieje wiele problemów, które potrafimy opisać matematycznie, a których nie potrafimy rozwiązać analitycznie. Przykładowo, bez problemu jesteśmy w stanie opisać stan układu N cząstek. Znając masy cząstek m_i , ich aktualne pozycje $\mathbf{r}_i$ i potencjał $V(\mathbf{r})$, opisujący oddziaływanie między cząstkami oraz oddziaływania zewnętrzne, możemy dokładnie wyznaczyć działające w danej chwili siły:

$$\mathbf{F}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V(\mathbf{r}_i) \quad (2.1)$$

Jeśli do tego dodamy znajomość prędkości cząstek $\dot{\mathbf{r}}_i$ w chwili początkowej, to, w ramach mechaniki klasycznej, możliwe jest wyznaczenie stanu układu po upływie dowolnego czasu. Jednak taki układ równań nie posiada rozwiązania analitycznego. Bez wykonania wielu rachunków, nie potrafimy powiedzieć w jakim stanie znajdzie się układ po upływie pewnego czasu. Natomiast dość prostym zadaniem jest wprowadzenie informacji o stanie początkowym układu do komputera, a następnie poinstruowanie go w jaki sposób ma wykonać obliczenia. Ze względu na charakter obliczeń, musimy przyjąć jakiś krok czasowy Δt określający, w jakim odstępie czasu będziemy aktualizować stan układu. Parametr ten nie może być zbyt duży, gdyż spowodowałoby to znaczne błędy obliczeniowe, ani zbyt mały, gdyż wydłużyłoby to obliczenia. Wielkości Δt często dobiera się na zasadzie prób i błędów, sprawdzając jaka wartość będzie odpowiednia dla danego modelu.

Aby znaleźć stan układu po upływie czasu Δt , wystarczy przyjąć, że zarówno pozycje jak i prędkości mogą być przybliżone przy pomocy rozwinięcia w szereg Taylora:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t^2 + \dots \quad (2.2)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \dots \quad (2.3)$$

Niestety powyższe równania często nie są stabilne numerycznie (popelniany jest zbyt duży błąd przy obcięciu wyrazów wyższego rzędu w rozwinięciu). Aby temu zaradzić, zamiast brać wyrazy wyższych rzędów, można zastosować różne algorytmy, które dają o wiele stabilniejsze rozwiązania. Jednym z najbardziej znanych algorytmów jest algorytm *Verleta* polegający na rozwinięciu w szereg Taylora położenia w czasie większym o Δt i mniejszym o Δt . Następnie, po dodaniu obu rozwinięć, otrzymujemy:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.4)$$

Algorytm Verleta nie wymaga przechowywania i obliczania prędkości. Istnieje także wersja tego algorytmu o nazwie *Velocity Verlet*, w której używa się prędkości. Bardzo podobną metodą do Velocity Verlet jest metoda *Leapfrog*, przy czym obliczanie prędkości następuje tu w krokach czasowych przesuniętych o $\frac{1}{2}\Delta t$ względem czasu, dla którego wyznaczane są położenia.

W związku z tym, że obliczenia są wykonywane z przyjęciem dyskretnego kroku czasowego, a także biorąc pod uwagę błędy numeryczne wynikające z ograniczonej precyzji reprezentacji liczb zmiennoprzecinkowych w komputerach, należy pamiętać, że każde obliczenia są obarczone pewnym błędem. Jednak często nie zależy nam na precyzyjnym określeniu trajektorii po jakiej zmienia się stan układu, tylko na znalezieniu pewnych wielkości termodynamicznych, którymi ten układ się charakteryzuje.

W takich przypadkach popełniane błędy (o ile nie są zbyt duże), nie mają większego znaczenia.

Metody, które, tak jak powyższa, polegają na rozwiązywaniu układu równań ruchu, noszą nazwę dynamiki molekularnej (ang. *molecular dynamics* – MD). Istnieje wiele wariantów tej metody, których opis można znaleźć zarówno w Internecie, książkach, jak i w publikacjach naukowych [31, 32, 33, 34].

Inną popularną metodą jest metoda Monte Carlo (MC). Jej nazwa pochodzi od nazwy kasyna w Monako, a jej podstawą jest wykorzystanie „przypadku” do rozwiązania problemu, który tradycyjnymi metodami jest trudny, bądź niemożliwy do rozwiązania. Najprostszym przykładem, ilustrującym metodę MC, jest obliczanie wartości liczby π przy pomocy generatora liczb losowych. Aby można było to zrobić, wystarczy zauważyć, że:

$$\frac{P_{\bigcirc}}{P_{\square}} \sim \frac{\pi}{2} \quad (2.5)$$

gdzie $P_{\square}$ jest polem kwadratu o boku a , a $P_{\bigcirc}$ jest polem koła wpisanego w ten kwadrat. „Symulacja” MC będzie, w tym przypadku, polegała na losowaniu dwóch liczb $x, y \in \langle 0; a \rangle$ i na zliczaniu ilości „trafień” w koło. Stosunek ilości trafień w koło do ilości oddanych strzałów będzie dążył do wartości $\frac{\pi}{2}$ i w ten oto sposób, przy pomocy liczb pseudolosowych, znaleźliśmy przybliżoną wartość liczby π .

W analogiczny sposób można obliczać całki dowolnych dodatnich funkcji $f(x)$. Wykres funkcji zamykamy w prostokącie, którego dwa boki wyznaczają granice całkowania, dolny bok znajduje się na osi x , a górny bok jest ustawiony tak, aby całkowicie objąć w sobie wykres funkcji w zakresie całkowania. Następnie losujemy dwie liczby i , podobnie jak to miało miejsce poprzednio, zliczamy trafienia pod wykres funkcji. Stosunek trafień do ilości oddanych strzałów będzie proporcjonalny do stosunku wartości całki oznaczonej funkcji $f(x)$ względem pola prostokąta.

Kluczową rolę w metodach MC odgrywa algorytm Metropolisa, który będzie omówiony w rozdziale 2.3. W symulacjach molekularnych MC sposób postępowania z reguły jest następujący:

1. utwórz układ w dowolnym stanie,
2. wykonaj losową zmianę w układzie,
3. zaakceptuj lub odrzuć zmianę na podstawie pewnego kryterium,
4. idź do kroku 2.

Metody MC często są szybsze od MD i pozwalają na znalezienie stanów równowagowych układu, którego czas relaksacji może być duży. Jednakże dzieje się to kosztem informacji o dynamicznych właściwościach układu. Niekiedy stosuje się połączenie obu metod, na przykład po to, aby przy pomocy metody MC znaleźć stan równowagowy, a następnie układ w takim stanie symuluje się metodą MD, aby określić jego właściwości dynamiczne.

Poza symulacjami MC i MD, dużą popularnością wśród osób badających polimery, cieszą się metody teorio-polowe, takie jak teoria pola samozgodnego (ang. *self-consistent field theory* – SCFT). W tym podejściu do teorii polimerów, wykorzystano wiele osiągnięć fizyki kwantowej, jak np. całka po trajektoriach. Przeważnie

metoda SCFT polega na zdefiniowaniu pól gęstości różnych typów cząstek oraz sprzężonych z nimi pól, które opisują oddziaływania. Pola te tworzą zestaw równań, które, gdy są zgodne ze sobą, opisują zachowanie równowagowe układu. Aby znaleźć rozwiązanie tych równań, „odgaduje” się wartości jednego z pól, a następnie na jego podstawie oblicza się wartość drugiego pola i podstawia się to do kolejnego zestawu równań, z którego wyznacza się pierwsze pola. Wartości pola odgadniętego i obliczonego porównuje się ze sobą i na tej podstawie próbuje się poprawić pola wejściowe. Po uwzględnieniu tej poprawki, rozpoczyna się obliczenia od początku. Procedurę tę powtarza się tak długo, dopóki zgodność pól wstawianych i otrzymywanych z obliczeń nie będzie satysfakcjonująco zgodna.

Metody polowe z dużym powodzeniem są używane do obliczeń związanych z polimerami. Jednak ze względu na objętość tego zagadnienia, nie będzie ono tutaj bardziej szczegółowo opisane. Zainteresowanym czytelnikom polecamy doskonałą monografię Glenna Fredricksona [35], który, w przystępny sposób, omawia wiele trudnych zagadnień metod polowych.

2.2 Modelowanie

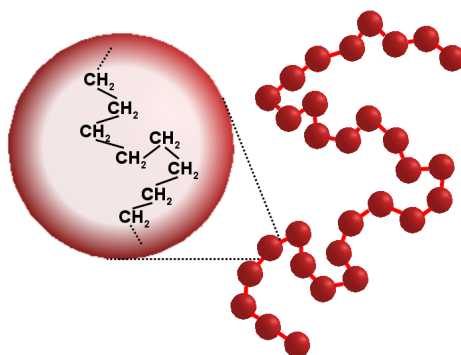
Zanim komputer będzie mógł rozwiązać jakikolwiek problem, najpierw trzeba stworzyć model obiektu, który ma być zbadany. W symulacjach MC oraz MD najczęściej stosuje się modele cząsteczkowe: atomowe lub gruboziarniste.

Podejście atomowe polega na szczegółowym modelowaniu cząsteczki przy pomocy atomów i ścisłego określenia potencjałów oddziaływania pomiędzy wszystkimi atomami. Mogą tutaj występować modele z uproszczonymi potencjałami, a także modele uwzględniające kwantowo-mechaniczne efekty. Wiele popularnych pakietów obliczeniowych, takich jak LAMMPS [36] czy CHARMM [37] pozwala na wykonywanie tego typu symulacji. Modele atomowe dość ściśle odzwierciedlają rzeczywiste zachowanie cząsteczek (oczywiście na tyle, na ile aktualne teorie fizyczne odzwierciedlają rzeczywistość i w granicach błędów numerycznych popełnianych podczas rachunków), ale im więcej szczegółów się uwzględnia, tym dłużej trwają obliczenia. Moc obliczeniowa komputerów jest ograniczona, przez co konieczne jest zastosowanie pewnych „usprawnień”, takich jak:

- użycie komputerów o większej mocy obliczeniowej,
- optymalizacja kodu,
- zmiana lub optymalizacja używanego algorytmu,
- użycie alternatywnej metody (np. MC zamiast MD),
- bądź uproszczenia samego modelu.

Aspekty algorytmiczne poruszymy nieco później, natomiast teraz przyjrzyjmy się bliżej temu w jaki sposób można uprościć model.

Jak się okazuje, w wielu przypadkach nie jesteśmy zainteresowani tym co się dzieje z elektronami na powłokach elektronowych. Ba! często nawet to co się dzieje z poszczególnymi atomami nie ma dużego znaczenia (oczywiście nie negujemy tutaj



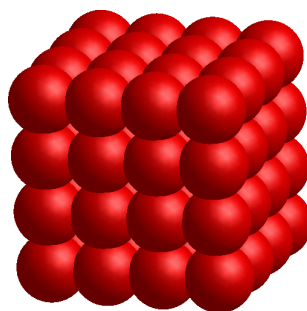
Rysunek 2.1: W modelu gruboziarnistym grupy atomów zastępowane są jednym elementem zwanym segmentem.

wagi tych przypadków, gdzie te detale są istotne). W ten sposób dochodzimy do tzw. modelu gruboziarnistego (ang. *coarse-grained model*) – czyli „patrzemy” na cząsteczki z większej odległości (rys. 2.1). Idea polega na łączeniu dziesiątek, albo i setek atomów w grupy, które będziemy od tej pory nazywali segmentami (aby nie mylić z pojęciami mer i monomer stosowanymi na oznaczenie poszczególnych powtarzalnych grup atomów, z których zbudowany jest polimer).

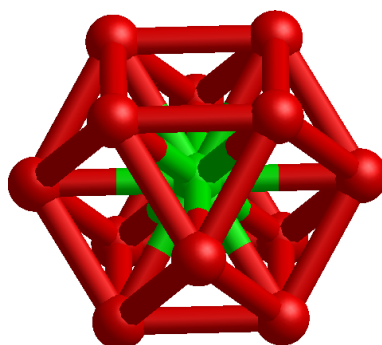
Przestrzeń

Niezależnie od tego, czy stosujemy podejście atomowe, czy gruboziarniste, cząsteczki muszą być umieszczone w jakiejś przestrzeni. Przede wszystkim pozycje cząstek mogą być opisane przy pomocy wektora $\mathbf{X} = (x, y, z)$ gdzie $x, y, z \in \mathcal{R}$. Zaletą takiego modelu jest to, że jest on bliższy rzeczywistości niż modele sieciowe, wadą natomiast jest większa ilość obliczeń w porównaniu do uproszczonych metod reprezentowania przestrzeni. Alternatywną metodą jest umieszczenie cząstek na sieci. Najczęściej stosowanymi sieciami są: prosta sieć kubiczna BCC oraz sieć powierzchniowo centrowana FCC. Wadą tego podejścia jest to, że pozycje cząstek są ograniczone do węzłów sieci, przez co narzucane są pewne ograniczenia geometryczne i, w rezultacie, na otrzymywane wyniki trzeba zawsze patrzeć pod kątem sztucznych efektów związanych z używaną siecią. Przykładowo, w sytuacjach polegających na tworzeniu struktur o minimalnym stosunku powierzchni do objętości (a z takimi przypadkami mamy do czynienia przy przejściach typu kłębek-globula, występującymi dla polimerów w złym rozpuszczalniku, albo dla białek hydrofobowych w wodzie), struktury tworzone na sieci kubicznej BCC będą w miarę możliwości sześciścianami (rys. 2.2), a na sieci FCC będą sześcio-ośmiościanami (rys. 2.3) [38, 39]. Natomiast sfery umieszczone w przestrzeni ciągłej nie są ograniczone siecią i mogą formować się w kształty niedostępne modelom sieciowym.

Gdy weźmiemy tzw. „magiczną” ilość sfer (czyli taką, która pozwala na zbudowanie pełnej figury), to optymalna struktura w przestrzeni ciągłej, będzie odzwierciedlać sieć FCC lub sieć heksagonalną kubiczną HCP[40]. Jeśli obralibyśmy za przestrzeń sieć FCC, to przypadek upakowania HCP nie mógłby być zrealizowany.



Rysunek 2.2: Optymalne upakowanie sfer na sieci BCC tworzy sześćcian.



Rysunek 2.3: Optymalne upakowanie sfer na sieci FCC tworzy sześćcio-ośmiościan. Sfery umieszczone w węzłach sieci połączone z ich najbliższymi sąsiadami. Węzeł centralny zaznaczono na kolor zielony.

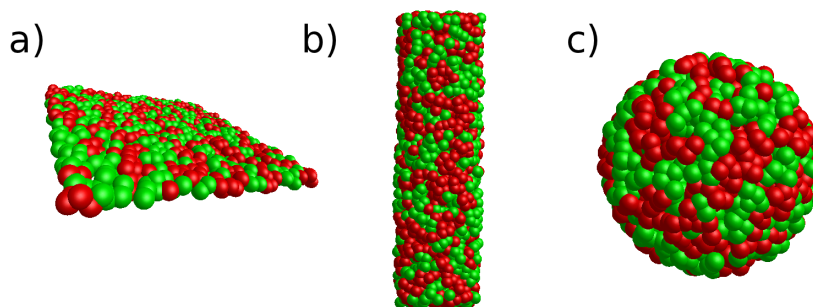
Odejście od magicznej liczby sfer zupełnie zaburza ich upakowanie. W takim przypadku czasami można zaobserwować ułożenie sfer zbliżone do sieci FCC, a czasem zupełnie od niego odbiegające.

Kompromisem pomiędzy wydajnością, a jak najmniejszym wpływem ograniczeń geometrycznych sieci, są rozwiązania polegające na umieszczeniu segmentów jednocześnie na kilku węzłach, jak np. w metodzie z użyciem wiązania o zmiennej długości (ang. *bond fluctuation method*) [41, 42]; dzięki czemu przestrzeń staje się mniej dyskretna, a wpływ geometrii sieci na otrzymywane wyniki mniejszy.

Kolejnym problemem, który trzeba rozważyć, jest rozmiar przestrzeni w jakiej odbywa się symulacja. Ograniczenie przestrzeni ścianami ma wpływ na otrzymywane wyniki, gdyż przy ścianach cząsteczki zachowują się inaczej niż z dala od nich, co często nie jest pożądane. Wyjątkowymi przypadkami, gdzie takie ograniczenia są nakładane celowo, są symulacje w tzw. ograniczonej przestrzeni (ang. *confined space*).

Ograniczenie może być wprowadzone:

- w jednym wymiarze – przykładowe zastosowanie, to symulacje w cienkich warstwach (filmach) – w skrajnym przypadku takie symulacje mogą być przeprowadzone w przestrzeni dwu wymiarowej [43] (rys. 2.4a),
- w dwóch wymiarach – używane do symulacji zachowania cząstek w nanokanałach (najczęściej o przekroju koła – cylindryczne nanokanały) [44, 45, 46]



Rysunek 2.4: Kilka przykładów ograniczenia przestrzeni symulacyjnej: a) w jednym wymiarze (warstwa), b) w dwóch wymiarach (cylinder), c) w trzech wymiarach (sfera).

(rys. 2.4b),

- w trzech wymiarach – symulacja cząstek w nanoporach (z reguły sferycznych) [47, 48] (rys. 2.4c).

Poza przypadkiem ograniczenia przestrzeni w trzech wymiarach, nadal pozostaje problem braku ograniczenia przestrzeni w wymiarach, które nie są zamknięte ścianami. Najczęściej stosowanym rozwiązaniem jest użycie periodycznych warunków brzegowych (ang. *periodic boundary conditions*), które polega na tym, że cząstka wychodząca poza pudełko symulacyjne przez jedną „ścianę”, pojawia się po jego przeciwnej stronie. Tak określona przestrzeń ma wpływ na wyniki symulacji, który jest tym większy, im mniejsze są wymiary pudełka. Jest to problem szczególnie ważny podczas symulacji gęstych układów, gdzie powstające struktury są periodyczne w skali pewnej odległości. Periodyczność pudełka powoduje, że preferowane są struktury, których periodyczność jest wielokrotnością rozmiarów pudełka. Struktury, które nie są współmierne do periodyczności pudełka, mogą w ogóle się nie pojawić [49].

W symulacjach układów rozrzedzonych wyżej opisany problem współmierności nie występuje. Pojawia się on dopiero w momencie porządkowania się struktur micelarnych względem siebie, do czego wymagane jest spore stężenie rzędu 10-20% [28, 50] (stężenie jest określane jako stosunek objętości zajmowanej przez polimery do objętości pudełka symulacyjnego). Dla stężeń mniejszych, wystarczające jest przyjęcie takiego rozmiaru pudełka, aby łańcuch nie był w stanie sam ze sobą oddziaływać poprzez jego ściany. Z reguły rozmiar pudełka powinien być większy niż przeciętny rozmiar łańcucha.

Łańcuchy polimerowe

Tworząc model łańcucha polimerowego, należy pamiętać o tym, aby pozwalał on na optymalne użycie komputera. Wybór modelu będzie uzależniony od przestrzeni, w której ma być prowadzona symulacja.

W przypadku modeli sieciowych, segment (monomer) łańcucha będzie zajmował węzeł sieci. Dla prostoty możemy przyjąć, że segmenty są tutaj sferyczne. W me-

totdzie z wiązaniem o zmiennej długości, segmenty zajmują kilka węzłów jednocześnie i wtedy kształt takiego segmentu jest inny (często jest to sześciąt). Natomiast w przestrzeni ciągłej najczęstsze (i najprostsze) jest użycie sferycznych segmentów. Niezależnie od użytego modelu możemy zdefiniować parametr σ określający średnicę segmentu. Parametr ten będziemy traktowali jako skalę odległości. Przykładowo jeśli promień żyracji R_g jakiegoś łańcucha będzie wynosił 30, oznacza to, że wynosi on 30 średnic segmentu σ . Dzięki temu, niezależnie od użytej metody, można łatwo porównywać otrzymywane rozmiary łańcuchów.

Na segmenty z reguły nakłada się warunek wyłączonej objętości, który nie pozwala na to, aby dwa segmenty jednocześnie zajmowały ten sam obszar przestrzeni. Realizacja tego warunku w modelach sieciowych jest prosta – polega na ograniczeniu ilości segmentów, mogących zajmować poszczególny węzeł sieci, do jednego. W przypadku modeli niesieciowych, należy określić odpychający potencjał oddziaływania pomiędzy segmentami. Może to być odpychająca część potencjału Lennarda-Jonesa:

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

lub nieskończona ściana potencjału:

$$U_R(r) = \begin{cases} \infty & \text{dla } r \leq \sigma, \\ 0 & \text{dla } r > \sigma \end{cases} \quad (2.7)$$

Parametr ϵ określa siłę potencjału (w symulacjach ze zredukowanymi jednostkami, zwykle przyjmuje się wartość 1). W obliczeniach przeprowadzonych w tej pracy używano potencjału opisanego równ. 2.7.

Potencjały odpychające zapewniają nam wyłączoną objętość segmentów. Aby mógł powstać z nich łańcuch polimerowy, potrzebny jest także potencjał, który zapewni, że niektóre segmenty nie będą mogły zbyt oddalić się od siebie. Podobnie jak wcześniej, rozwiązanie tego problemu jest zależne od użytego modelu. W prostych modelach sieciowych narzuca się warunek, aby segmenty związane ze sobą były swoimi najbliższymi sąsiadami na sieci. W modelach ze zmienną długością wiązania, dopuszcza się, aby segmenty oddalały się od siebie na pewną odległość. W modelach niesieciowych można użyć potencjału FENE (ang. *finitely extendible non-linear elastic*):

$$U_F(r) = -\frac{1}{2}k(\sigma + \eta) \ln \left[1 - \left(\frac{r}{\sigma + \eta} \right)^2 \right] \quad (2.8)$$

lub użyć kolejnej ściany potencjału:

$$U_A(r) = \begin{cases} 0 & \text{dla } r \leq \sigma + \eta, \\ \infty & \text{dla } r > \sigma + \eta \end{cases} \quad (2.9)$$

Parametr k jest stałą, za pomocą której można dopasować potencjał do określonych potrzeb (z reguły wynosi on około 30), a $\sigma + \eta$ określa maksymalną długość wiązania. Potencjału opisanego równ. 2.9 używano w tej pracy.

Ostatnim potencjałem, który nas interesuje, jest potencjał oddziaływania pomiędzy niezwiązanymi ze sobą segmentami i innymi cząsteczkami. Mogą to być

segmenty należące do tego samego łańcucha, ale oddalone od siebie topologicznie, lub też należeć do zupełnie innej cząsteczki. Potencjał ten będzie określał, czy segmenty „lubią” przebywać w swoim otoczeniu, czy też będą „unikać” siebie nawzajem. Właśnie to oddziaływanie, w połączeniu z wiązaniami wzdłuż łańcucha, jest źródłem wielu napięć, frustracji, strachu (gr. *phobos*) i umiłowania (gr. *fileos*) w układach polimerowych, które w efekcie prowadzą do tworzenia niezwykłych struktur.

Zanim wprowadzimy te potencjały, określimy możliwe typy segmentów. W modelu gruboziarnistym już dawno zapomnieliśmy o składzie chemicznym łańcucha, jednak to właśnie budowa chemiczna cząsteczki określa, czy dane grupy atomów będą się przyciągać, czy odpychać (może to być faktyczne odpychanie, np. elektrostatyczne, lub efektywne, czyli polegające na tym, że dane fragmenty łańcucha przyciągają się słabiej niż inne). Z punktu widzenia symulacji omawianych w tej pracy, ważne jest efektywne oddziaływanie różnych typów grup atomów. Dla prostoty, typy segmentów będziemy określać literami *A*, *B*, *C* itd. Charakter oddziaływania, pomiędzy dwoma typami segmentów, określimy następującym parametrem energetycznym:

$$\epsilon_{XY} = \frac{\epsilon_{XY}^*}{\epsilon^*} \quad (2.10)$$

Parametr ϵ_{XY}^* dzielimy przez ϵ^* aby uzyskać bezwymiarową skalę energetyczną (tzn. że wielkości energetyczne są podawane w jednostkach ϵ^* , podobnie jak to ma miejsce dla parametrów określających rozmiar, które podajemy w jednostkach σ). *X* i *Y* określają pomiędzy jakimi typami segmentów występuje oddziaływanie. W przypadku potencjału Lennarda-Jonesa (równ. 2.6) parametr ϵ_{XY} można wstawić pod ϵ i w ten sposób modyfikować maksymalną głębokość potencjału. Należy jednak pamiętać, że sens mają jedynie dodatnie wartości ϵ_{XY} .

Drugim podejściem do tego problemu jest zdefiniowanie nieciągłego potencjału schodkowego, którego wartość wynosi:

$$U_S(r) = \begin{cases} \epsilon_{XY} & \text{dla } \sigma < r < \sigma + \mu, \\ 0 & \text{w pozostałych przypadkach} \end{cases} \quad (2.11)$$

Zaletą tego potencjału jest możliwość użycia małej wartości μ , która określa zasięg potencjału. A im mniejszy jego zasięg, tym w mniejszej odległości od segmentu jest sens szukania cząsteczek, które z nim oddziałują. Ma to duże znaczenie dla wydajności obliczeń, a jak to zostanie pokazane w dalszej części pracy, wyniki, uzyskiwane przy pomocy tego potencjału, są zbliżone do tych, gdzie użyto bardziej kosztownego obliczeniowo potencjału Lennarda-Jonesa. W przypadku potencjału schodkowego, ujemne wartości ϵ_{XY} oznaczają przyciąganie (przeciwnie jak w przypadku Lennarda-Jonesa), a dodatnie odpychanie. Użycie wartości $\epsilon_{XY} = 0$ jest także możliwe. Należy jednak używać jej z rozwagą, gdyż może to mieć kilka niepożądanych skutków. Przykładowo, układ, składający się z tak oddziałujących cząstek, będzie zachowywał się tak samo bez względu na temperaturę, w jakiej się znajduje.

Powyżej opisany model łańcucha jest bardzo uproszczony i można by go rozbudowywać na wiele sposobów. Przykładowo, model ten zakłada, że łańcuch jest giętki. Aby dodać do niego sztywność należałoby wprowadzić potencjały trójsegmentowe, które preferują pewne określone kąty pomiędzy segmentami. W przypadku symulacji układów białkopodobnych, można wprowadzać potencjały imitujące wiązania wodorowe, lub „pomagające” łańcuchowi w tworzeniu określonych struktur

drugorzędowych, takich jak beta-harmonijki lub spirale. Ostatnio dużym zainteresowaniem cieszą się polielektrolity, czyli łańcuchy polimerowe posiadające ładunki elektryczne. Aby symulować takie układy, należałoby wprowadzić dodatkowe oddziaływanie dalekozasięgowe.

Możliwości rozbudowy modelu jest wiele. Jednak, jak się okazuje, już tak bardzo uproszczony model, zakładający krótkozasięgowe przyciąganie lub odpychanie między segmentami giętkiego łańcucha, pozwala na otrzymywanie różnorodnych struktur, powstałych w wyniku samoorganizacji łańcuchów. Wydaje się więc zasadnym badanie prostych modeli tak długo, aż nie zrozumiemy i nie poznamy pełnego spektrum ich możliwości. Dlatego jednym z celów tej pracy jest utrzymywanie maksymalnie uproszczonego modelu i próba zrozumienia konsekwencji elementarnych oddziaływań w układach polimerowych.

Rozpuszczalnik

Rozpuszczalnik tworzy środowisko, w jakim znajdują się polimery. W zależności od jego rodzaju (jakości), łańcuchy będą przejawiać różnorodne zachowanie. Może on być selektywny, tzn. że inaczej oddziałuje na segmenty różnych typów, lub nieselektywny – wykazuje zbliżone cechy względem dowolnych segmentów. Pod względem oddziaływania na jeden określony typ łańcucha, możemy podzielić rozpuszczalniki na dobre, które rozpuszczają polimer, oraz złe, które wręcz doprowadzają do wytrącania się polimeru z roztworu. Możliwe są także różne stany pośrednie pomiędzy dobrym a złym rozpuszczalnikiem.

O ile do opisu sposobu oddziaływania rozpuszczalnika na polimer można użyć wcześniej opisanych potencjałów (równ. 2.6-2.11), samo modelowanie rozpuszczalnika wymaga większej uwagi. Jeśli byśmy użyli najprostszego podejścia, czyli wstawili *explicite* cząsteczki rozpuszczalnika do pudełka symulacyjnego, mogłoby się okazać to bardzo nieefektywne pod względem obliczeniowym. Jest to widoczne szczególnie w przypadku symulacji pojedynczego łańcucha. Przykładowo, jeśli do symulacji łańcucha, o długości 100 segmentów, weźmiemy pudełko o rozmiarach $50\sigma \times 50\sigma \times 50\sigma$, to ilość cząsteczek rozpuszczalnika, potrzebna do zapełnienia tej przestrzeni, będzie rzędu 10^5 . W takim układzie tylko około 0,1% czasu procesora zostanie zużyte na obliczenia związane z łańcuchem, a pozostałe 99,9% na sam rozpuszczalnik, który nie stanowi przedmiotu badań. Liczby te zostały oszacowane przy założeniu, że wielkość cząsteczki rozpuszczalnika jest zbliżona do jednego segmentu łańcucha, co często nie jest prawdą. Zmniejszając wielkość cząsteczki rozpuszczalnika należy jednocześnie zwiększyć jego ilość, aby utrzymać stałą gęstość układu, co spowoduje dalsze marnowanie mocy obliczeniowej.

Najczęściej stosowanym rozwiązaniem tego problemu jest uwzględnienie efektywnego oddziaływania rozpuszczalnika w oddziaływaniu pomiędzy segmentami. Przykładowo, zamiast dodawać cząsteczki rozpuszczalnika, które będą się odpychać od polimeru, można wprowadzić przyciągające oddziaływanie pomiędzy jego segmentami. Aby uzasadnić takie podejście, wystarczy powiedzieć, że nie jesteśmy zainteresowani bezwzględną energią układu, tylko różnicą energii pomiędzy różnymi stanami. Jeśli do jednego segmentu zbliży się drugi segment na odległość oddziaływania, to jednocześnie część rozpuszczalnika, który znajdował się wcześniej w objętości

drugiego segmentu, zostanie wyparta. Jeśli energia oddziaływania między pierwszym segmentem a rozpuszczalnikiem wynosiła $U_1 = 1$, to po wypchnięciu go przez drugi segment, energia będzie wynosić $U_2 = 0$. W przypadku uwzględnienia rozpuszczalnika w oddziaływaniu przyciągającym, możemy powiedzieć, że segment pierwszy na początku posiadał energię $U_1 = 0$, a po zbliżeniu się drugiego segmentu $U_2 = -1$. W obu przypadkach $\Delta U = -1$.

Rozwiązanie to jest powszechnie stosowane ze względu na swoją prostotę, jednak należy pamiętać o jego konsekwencjach. Po pierwsze zakłada ono, że gęstość rozpuszczalnika jest stała w całym układzie, a po drugie nie uwzględnia ono oddziaływania hydrodynamicznego rozpuszczalnika. W przypadku symulacji Monte Carlo, które z założenia badają stany równowagowe, a nie dynamikę układu, brak oddziaływań hydrodynamicznych nie ma wpływu na otrzymywane wyniki.

W symulacjach, poza modelem rozpuszczalnika wprowadzanego do układu przy pomocy efektywnego oddziaływania, będzie jeszcze używany rozpuszczalnik „statystyczny”. Jego nazwa pochodzi od tego, że przyjmuje się, iż każdy segment ma średnio (statystycznie) określoną ilość najbliższych sąsiadów (tzn. segmentów oddziałujących) N . Aby obliczyć ilość oddziałujących cząsteczek rozpuszczalnika, wystarczy policzyć aktualną ilość najbliższych sąsiadów danego segmentu N_p i ilość cząsteczek rozpuszczalnika, N_r , będzie wynosić:

$$N_r = N - N_p \quad (2.12)$$

Tak przyjęty model daje zbliżone wyniki do modelu uwzględniającego oddziaływanie z rozpuszczalnikiem poprzez oddziaływanie pomiędzy segmentami polimeru.

2.3 Symulacje Monte Carlo

Zanim przejdziemy do omówienia metod MC w symulacjach molekularnych, należy wprowadzić kilka pojęć. Przyjmijmy, że $x = (r_1, \dots, r_N)$ oznacza układ w określonej konformacji, gdzie r_i oznacza pozycję i -tej cząstki. Czynniki Boltzmanna wyrażony jest wzorem:

$$b(x) = e^{-\beta U(x)}, \quad (2.13)$$

gdzie $U(x)$ oznacza energię odpowiadającą konformacji x , a $\beta \equiv 1/k_B T$, gdzie k_B to stała Boltzmanna, a T oznacza temperaturę w skali bezwzględnej. Czynniki Boltzmanna jest czynnikiem wagowym, określającym względne prawdopodobieństwo wystąpienia stanu x . Czynniki Boltzmanna nie jest prawdopodobieństwem, gdyż nie jest unormowany. Aby go unormować, należy go podzielić przez funkcję rozkładu Z , która jest sumą czynników Boltzmanna po wszystkich dostępnych stanach:

$$Z = \sum_x e^{-\beta U(x)} \quad (2.14)$$

Funkcja rozkładu nosi taką nazwę, ponieważ zawiera w sobie informację o tym, jak są rozłożone prawdopodobieństwa po możliwych stanach x . Prawdopodobieństwo znalezienia układu w stanie x jest określone wzorem:

$$P(x) = \frac{b(x)}{Z} = \frac{e^{-\beta U(x)}}{Z} \quad (2.15)$$

Do tej pory zakładano, że omawiany układ był dyskretny¹. W układach ciągłych sytuacja wygląda podobnie, lecz zamiast sumowania po wszystkich stanach x , mamy całkowanie po całej przestrzeni możliwych stanów. Wartość $P(x)$ z równ. 2.15 nazywamy wtedy gęstością prawdopodobieństwa, która jest unormowana, tak że $\int P(x)dx = 1$.

W symulacjach układów molekularnych, obliczenie parametrów termodynamicznych układu polega na znalezieniu oczekiwanej wartości parametru $\langle A \rangle$ (przykładowo może to być energia), co sprowadza się do obliczenia całki po wszystkich możliwych konfiguracjach:

$$\langle A \rangle = \int A(x)P(x)dx = \frac{1}{Z} \int A(x)b(x) = \frac{\int A(x)e^{-\beta U(x)}dx}{\int e^{-\beta U(x)}dx} \quad (2.16)$$

gdzie $A(x)$ jest wartością szukanego parametru dla konfiguracji x . Funkcja $P(x)$ spełnia tutaj rolę wagi, tzn. że $A(x)$ dla stanów o wysokim prawdopodobieństwie wystąpienia będzie miało znacznie większy wkład do wartości oczekiwanej, niż $A(x)$ dla stanów o niskim prawdopodobieństwie wystąpienia. Poza kilkoma szczególnymi przypadkami, to równanie nie może być rozwiązane analitycznie. Z reguły nie da się także obliczyć całki $\int e^{-\beta U(x)}dx$ przez proste próbkowanie MC. Jednak przeważnie nie jesteśmy zainteresowani posiadaniem informacji o funkcji rozkładu Z , a tylko o wartości ilorazu z równ. 2.16, którego oszacowanie metodą MC jest możliwe. Polega ono na przypadkowym próbkowaniu J konfiguracji $x_1, \dots, x_J$, którym odpowiadają gęstości prawdopodobieństwa $P_s(x_i)$. Wtedy $\langle A \rangle$ może być oszacowane przez [51, str. 93]:

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_{i=1}^J A(x_i)e^{-\beta U(x_i)}/P_s(x_i)}{\sum_{i=1}^J e^{-\beta U(x_i)}/P_s(x_i)} = \frac{\sum_{i=1}^J A(x_i)W(x_i)}{\sum_{i=1}^J W(x_i)} \quad (2.17)$$

Druga część równania to wzór na średnią ważoną. Wprowadzono tutaj pojęcie wag $W(x) = P_{eq}(x)/P_s(x)$. Gęstość prawdopodobieństwa $P_{eq}(x)$ odpowiada stanom w *równowadze termodynamicznej* (ang. *thermodynamic equilibrium*). Dokładność oszacowania $\langle A \rangle$ zależy od ilości próbkowanych konformacji J , a także od $P_s(x)$ odpowiadającej tym konformacjom. Jeśli $P_s(x)$ znacznie różni się od $P_{eq}(x)$, to oszacowana wartość będzie bardzo niedokładna. Oznacza to, że wybrane konformacje nie reprezentują stanu równowagi termodynamicznej. W takim przypadku można zwiększać ilość próbek J , co zdecydowanie wydłuży symulację i niekoniecznie zrekomensuje błąd powstały przez niewłaściwe dobranie $P_s(x)$. Z tego powodu symulacja powinna być przeprowadzona w taki sposób, aby $P_s(x)$ było jak najbliższe $P_{eq}(x)$, czyli aby wybrane konformacje znajdowały się możliwie blisko stanu równowagi termodynamicznej. Warto zauważyć, że w wysokich temperaturach, gdzie drgania termiczne praktycznie niwelują wszelkie oddziaływania pomiędzy cząstkami, $P(x)$ jest rozłożone równomiernie po wszystkich x . W miarę jak obniża się temperaturę, rozkład gęstości prawdopodobieństwa zmienia się. Jest to związane z tym, że znaczącą rolę zaczynają odgrywać oddziaływania pomiędzy cząstkami, przez co

¹Układ dyskretny to taki, który posiada skończoną ilość możliwych stanów.

układ będzie preferował przebywanie w niższych stanach energetycznych. W wielu przypadkach dochodzi do tego, że czynnik Boltzmanna dla większości konfiguracji dąży do zera. Przykładowo, dla mieszaniny 100 twardych kul w temperaturze zamarzania, czynnik Boltzmanna będzie niezerowy dla 1 z 10^{260} konfiguracji [52, str. 31]. Z tej zależności jasno wynika, że przypadkowe próbkowanie x , nawet dla bardzo długich symulacji, gdzie $J \sim 10^9$, da nieprawdziwe wyniki. Dlatego próbkowane konfiguracje powinny być tak dobrane, aby znajdowały się możliwie blisko stanu równowagi termodynamicznej.

Algorytm Metropolis

Jak pokazano wcześniej, w symulacjach MC ważnym problemem jest generowanie konfiguracji x . Wyróżnia się dwie metody [51, str. 94]:

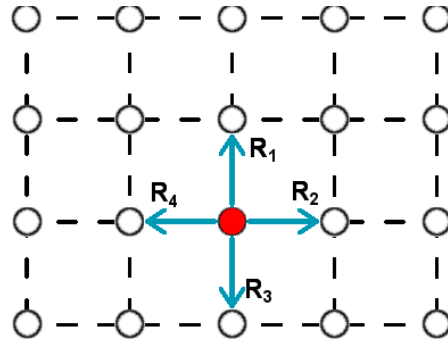
- *statyczne MC*, polegające na każdorazowym generowaniu statystycznie niezależnych konfiguracji x . Trudność tej metody polega na tym, że generowane stany powinny reprezentować stan równowagi termodynamicznej. Przykładowe algorytmy: *Rosenbluth Sampling* (RS), *Pruned-Enriched Rosenbluth Method* (PERM), *Configurational-Bias Monte Carlo* (CBMC), *Recoil-Growth* (RG) [51],
- *dynamiczne MC*, które generuje sekwencje skorelowanych konfiguracji x przy pomocy stochastycznych procesów, pozwalających na osiągnięcie stanu równowagi termodynamicznej i pozostanie w nim. W praktyce taki proces jest procesem Markowa². Najczęściej stosowanym tutaj algorytmem jest *algorytm Metropolis*. Możliwa jest także dynamiczna implementacja algorytmów statycznych, przy czym zmiany konfiguracji są akceptowane zgodnie z algorytmem Metropolis.

Wszystkie opisane w tej pracy symulacje opierały się na algorytmie Metropolis, dlatego metody statyczne MC nie zostaną tutaj omówione.

Symulacja dynamiczna rozpoczyna się od przygotowania układu w stanie x , który nazwiemy o (ang. *old* - stary). Następnie na podstawie stanu o tworzymy nowy stan n (ang. *new* - nowy), przez dodanie małego przemieszczenia Δ do o . Współczynniki Boltzmanna odpowiadające odpowiednim konfiguracjom, mają postać $e^{-\beta U(o)}$ i $e^{-\beta U(n)}$. Na końcu musimy podjąć decyzję o tym, czy ruch zostanie zaakceptowany. Zasady podejmowania decyzji muszą być dobrane tak, żeby średnie prawdopodobieństwo znalezienia układu w stanie x było proporcjonalne do $P(x)$.

Rozważmy teraz w jaki sposób podejmować decyzję o akceptacji, bądź odrzuceniu kroku. Niech $w(o \rightarrow n)$ oznacza prawdopodobieństwo przejścia ze stanu o do stanu n . Warunkiem poprawności działania metod dynamicznych jest to, że jeśli układ raz wszedł w stan równowagi termodynamicznej $P_{eq}(x)$, to już w nim pozostaje. Prawdopodobieństwa przejścia $w(o \rightarrow n)$ muszą zapewniać spełnienie tego

²Proces Markowa to taki, który nie posiada "pamięci", czyli prawdopodobieństwo wystąpienia konfiguracji x zależy tylko od aktualnej konfiguracji x' i żaden wcześniejszy stan nie ma wpływu na to prawdopodobieństwo.



Rysunek 2.5: Na sieci kubicznej cząstka może wykonać cztery różne ruchy. Przyjmujemy, że prawdopodobieństwa próby wykonania każdego z czterech ruchów (R_1 , R_2 , R_3 , R_4) są równe.

warunku. W praktyce oznacza to, że gdy układ w stanie o jest w równowadze termodynamicznej, to ilość akceptowanych ruchów, które zmieniają stan o w stan n , musi być równa ilości akceptowanych ruchów z wszystkich innych stanów n do stanu o . Opisany wyżej warunek równowagi może być zapisany następująco:

$$P(o)w(o \rightarrow n) = P(n)w(n \rightarrow o) \quad (2.18)$$

Prawdopodobieństwo przejścia z jednego stanu do drugiego składa się z dwóch czynników: z prawdopodobieństwa próby wykonania takiego ruchu $\alpha(o \rightarrow n)$ oraz z prawdopodobieństwa zaakceptowania tego ruchu $acc(o \rightarrow n)$:

$$w(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n)acc(o \rightarrow n) \quad (2.19)$$

Przyjmujemy, że prawdopodobieństwo próby wykonania ruchu, który zmieni stan o w stan n , jest równe prawdopodobieństwu próby wykonania odwrotnego ruchu $\alpha(o \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow o)$. Sprowadza się to do tego, że z równym prawdopodobieństwem możemy spróbować wykonać każde możliwe przesunięcie Δ . Przykładowo, jeśli mamy cząstkę na dwuwymiarowej sieci kubicznej i chcemy ją poruszyć na odległość równą stałej sieci, to mamy cztery możliwości ruchu (rys. 2.5). W tym przypadku $P(R_1) = P(R_2) = P(R_3) = P(R_4) = \frac{1}{4}$. Żaden kierunek wykonania ruchu nie jest uprzywilejowany. Podstawiając równ. 2.19 do równ. 2.18 i po skróceniu prawdopodobieństw $\alpha(o \rightarrow n)$ otrzymamy:

$$P(o)acc(o \rightarrow n) = P(n)acc(n \rightarrow o) \quad (2.20)$$

co po przekształceniu przyjmie postać:

$$\frac{acc(o \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow o)} = \frac{P(n)}{P(o)} = \frac{e^{-\beta U(n)}}{e^{-\beta U(o)}} = e^{-\beta[U(n)-U(o)]} \quad (2.21)$$

Otrzymane równanie jest warunkiem utrzymania układu w stanie równowagi termodynamicznej. Prawdopodobieństwo $acc(o \rightarrow n)$ wykonania ruchu powinno być tak dobrane, aby spełniać ten warunek. W algorytmie Metropolis'a przyjmuje się, że:

$$acc(o \rightarrow n) = \begin{cases} \frac{P(n)}{P(o)} = e^{-\beta[U(n)-U(o)]} & \text{dla } P(n) < P(o) \\ 1 & \text{dla } P(n) \geq P(o) \end{cases} \quad (2.22)$$

przy czym warto zauważyć, że $P(n) < P(o)$ wtedy, gdy $U(n) > U(o)$, a $P(n) \geq P(o)$ gdy $U(n) \leq U(o)$.

Podsumowując, algorytm Metropolisa można przedstawić w następującej postaci:

1. oblicz energię $U(o)$,
2. dla stanu o wygeneruj przypadkowe małe przesunięcie Δ ,
3. oblicz energię $U(n)$, gdzie $n = o + \Delta$,
4. jeśli $U(n) \leq U(o)$, to zaakceptuj ruch i przejdź do punktu 1,
5. w przeciwnym przypadku, oblicz czynnik Boltzmanna dla różnicy energii $e^{-\beta[U(n)-U(o)]}$ i porównaj z wylosowaną liczbą z przedziału $\langle 0; 1 \rangle$. Jeśli wylosowana liczba jest mniejsza lub równa obliczonemu czynnikowi, to zaakceptuj ruch, w przeciwnym przypadku odrzuć go. Przejdź do punktu 1.

Czynnik Boltzmanna dla różnicy energii będzie liczony zawsze, gdy energia nowego stanu jest wyższa od energii starego. Jego wartość zmienia się zatem w zakresie $(0; 1)$ i określa prawdopodobieństwo zaakceptowania ruchu. Stała β zależy odwrotnie proporcjonalnie od temperatury układu w skali bezwzględnej. Dzięki temu, zmieniając temperaturę, możemy zmieniać prawdopodobieństwo akceptowania ruchów podwyższających energię układu. Jest to związane z tym, że w wyższych temperaturach energia termiczna układu przewyższa energię oddziaływań pomiędzy cząstkami.

Jak już wspomniano, algorytm Metropolisa pozwala na utrzymanie układu w stanie równowagi termodynamicznej. Jeśli założymy, że wszystkie generowane konfiguracje są w stanie równowagi termodynamicznej $P_s(x) = P_{eq}(x)$, to wagi $W(x)$ wyniosą:

$$W(x) = \frac{P_{eq}(x)}{P_s(x)} \cong 1,$$

a równ. 2.16 uprości się do:

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{J} \sum_{i=1}^J A(x_i) \quad (2.23)$$

Metoda wymiany replik

Algorytm Metropolisa jest klasycznym przykładem metody MC. Był i jest stosowany do wielu obliczeń w różnych dziedzinach. Nie jest on jednak pozbawiony wad. O ile metoda ta zapewnia utrzymanie stanu równowagi termodynamicznej, o tyle osiągnięcie tego stanu może być bardzo trudne. Największe trudności występują w niskich temperaturach, gdzie ilość wysoce prawdopodobnych stanów układu bardzo szybko maleje. Pojawiają się tutaj problemy związane z „zamarzaniem” układu, gdzie przy pomocy dostępnych ruchów, układ praktycznie nie jest w stanie wydostać się z lokalnego minimum energetycznego. Gdy układ zablokuje się w stanie, który nie pozwala mu na osiągnięcie stanu równowagowego, obliczanie jakichkolwiek parametrów nie ma sensu.

Aby poradzić sobie z tym problemem, wykorzystuje się różne metody termicznej obróbki układu. Najprostszą metodą jest hartowanie, polegające na natychmiastowym umieszczeniu układu w docelowej temperaturze. Zablockowanie się układu w stanie nierównowagowym jest tutaj wysoce prawdopodobne, dlatego symulację należy wielokrotnie powtarzać.

Kolejnym podejściem jest powolne schładzanie. Symulację rozpoczyna się z wysokiej temperatury, przeprowadza się określoną ilość kroków MC, aby układ mógł osiągnąć stan równowagowy, po czym delikatnie obniża się temperaturę. Następnie symulacja jest kontynuowana, aby układ zrównoważył się w niższej temperaturze. Po określonej ilości kroków, temperaturę obniża się ponownie. Dzięki takiemu podejściu ilość dostępnych stanów jest zawężana stopniowo, a ponieważ stany dostępne w niższych temperaturach są podzbiorem stanów dostępnych w wyższych temperaturach, to o wiele łatwiej jest doprowadzić układ do równowagi termodynamicznej w niskiej temperaturze.

Rozwinięciem powyższej metody jest wyżarzanie polegające na powolnym schładzaniu układu, a następnie na jego podgrzewaniu, po czym układ ponownie się schładza. Zabiegi te ponawia się wielokrotnie. Minusem tej metody jest długość symulacji.

Alternatywną metodą, która wykorzystuje zalety wyżarzania, jest metoda wymiany replik (ang. *replica exchange* lub *parallel tempering*). Polega ona na jednoczesnej symulacji M replik układu, każdej w innej temperaturze $T_1 < T_2 < \dots < T_{M-1} < T_M$. Co określoną ilość kroków MC następuje losowa próba wymiany dwóch sąsiadujących ze sobą replik z prawdopodobieństwem:

$$acc(T_i \leftrightarrow T_{i+1}) = \min[1, \exp((\beta_{i+1} + \beta_i)(U_{i+1} - U_i))] \quad (2.24)$$

gdzie $\beta_i = \frac{1}{k_B T_i}$, a U_i oznacza energię repliki i -tej. Powyższy warunek akceptacji ruchu, podobnie jak równ. 2.22, zapewnia utrzymanie układu w stanie równowagi termodynamicznej.

Dzięki temu, że układ jest symulowany jednocześnie w całym zakresie temperatur i każda replika może zmieniać swoją temperaturę, występowanie zjawiska zablockowania układu w stanie nierównowagowym jest o wiele rzadsze, ponieważ zablockowana replika może zostać przeniesiona do wyższej temperatury, gdzie łatwiej pokonuje barierę energetyczną.

Zastosowanie tej metody, pozwala na bardzo proste zrównoleglenie obliczeń, gdyż każda replika z osobna może pracować na zwykłym, sekwencyjnym algorytmie i, co określoną ilość kroków, podmieniane są symulowane układy. Kolejną zaletą jest otrzymanie wartości badanych parametrów z całego interesującego nas zakresu temperatur. Ponadto parametry te posiadają znacznie lepsze cechy statystyczne, gdyż pochodzą od wielu niezależnie symulowanych replik, a nie, jak w tradycyjnym algorytmie Metropolis, z jednego układu.

Metoda wymiany replik jest jednym z nielicznych algorytmów równoległych, który pozwala na uzyskanie ponad 100% zysku z zastosowania zrównoleglenia. Zysk ten wynika nie z tego, że wykonamy więcej obliczeń w krótszym czasie, ale z tego, że znacznie szybciej doprowadzimy układ do stanu, w którym obliczanie jego parametrów będzie miało sens fizyczny.

Nietrywialną częścią tej metody jest odpowiedni dobór parametrów symulacji, takich jak: zakres i zbiór temperatur oraz ich ilość. O ile zakres temperatur często jest narzucony przez badacza i symulowany model, o tyle dobór pozostałych temperatur i ich ilość może być ustalona na wiele sposobów. Od tych parametrów zależy efektywność metody[53]. Początkowo przyjęto, że podobnie jak to jest w algorytmie Metropolis, najlepsze efekty otrzyma się, gdy prawdopodobieństwo akceptacji wymiany replik będzie wynosiło około 20-30%. Okazało się jednak, że takie założenie nie jest słuszne, w związku z czym wiele osób próbowało określić od czego zależy efektywność tej metody, a także jak optymalnie dobrać temperatury[54, 55, 56, 57, 58, 59, 60]. Kofke[55] oraz Kone i Kofke[54] zasugerowali, że prawdopodobieństwo akceptacji wymiany repliki jest związane ze wzrostem entropii pomiędzy replikami. Wydaje się, że jest to podejście najlepiej opisujące mechanizm poruszania się replik w przestrzeni temperatur.

Feedback-optimized parallel tempering

Jako przykład metody optymalizacji rozkładu temperatur, przyjrzymy się metodzie *feedback-optimized parallel tempering*[58] (FOPT). Metoda ta nie zakłada żadnego modelu odpowiedzialnego za dynamikę układu replik. Pozwala natomiast na iteracyjną optymalizację rozkładu temperatur w taki sposób, aby maksymalizować przepływ replik w przestrzeni temperatur.

W tej metodzie oznaczamy każdą replikę układu flagą „up” (góra), gdy osiągnie najniższą temperaturę, lub „down” (dół), gdy osiągnie najwyższą temperaturę. Repliki, które nie odwiedziły maksymalnej lub minimalnej temperatury, nie posiadają flagi. Następnie tworzy się histogramy $f_{up}(T_i)$ i $f_{down}(T_i)$. Histogram f_{up} zlicza ilość replik z flagą „up” w danej temperaturze, natomiast f_{down} zlicza ilość replik z flagą „down” w danej temperaturze. Symulację przeprowadza się na tyle długo, aby przynajmniej kilka replik przeszło od flagi „up” do „down”. Po przeprowadzeniu wystarczająco długiej symulacji, tworzy się histogram:

$$f(T_i) = \frac{f_{up}(T_i)}{f_{up}(T_i) + f_{down}(T_i)} \quad (2.25)$$

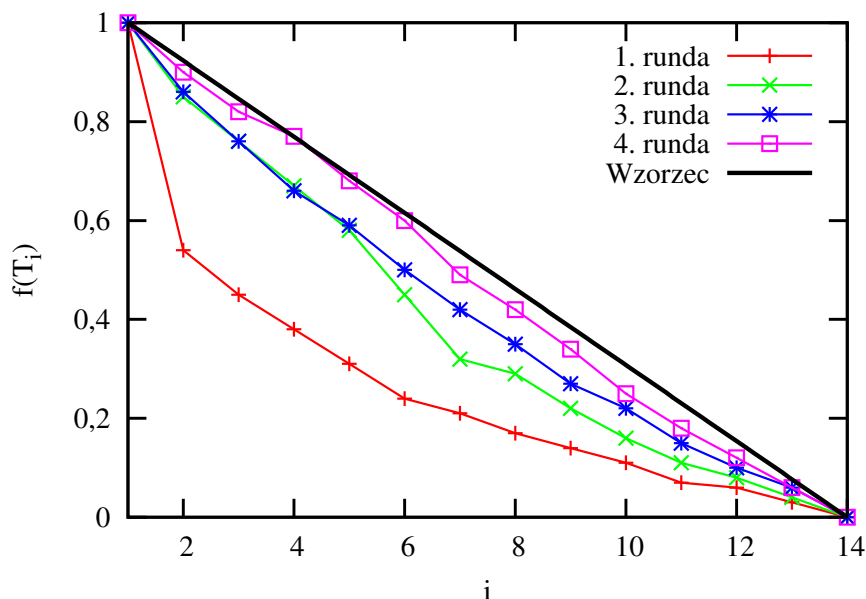
Następnie zakłada się, że histogram ten jest ciągły i estymuje się zoptymalizowaną dystrybucję prawdopodobieństwa:

$$\eta(T) = C \sqrt{\frac{1}{\Delta T} \frac{df}{dT}} \quad (2.26)$$

gdzie C jest stałą normalizującą rozkład gęstości prawdopodobieństwa wymiany replik, $\eta(T)$ jest funkcją skokową $\eta(T) = C/\Delta T$, gdzie $\Delta T = T_{i+1} - T_i$, a punkty nieciągłości występują w temperaturach określonych przez ich aktualny rozkład.

Aby obliczyć zoptymalizowany rozkład temperatur, przyjmuje się, że nowy rozkład gęstości prawdopodobieństwa $\eta'(T)$ powinien mieć liniową zależność od indeksu temperatury – czyli, że prawdopodobieństwo znalezienia repliki z flagą „up” maleje liniowo wraz ze wzrostem indeksu temperatury. Zoptymalizowany rozkład temperatur należy więc wygenerować obliczając:

$$\int_{T'_1}^{T'_k} \eta(T) dT = \frac{k}{M} \quad (2.27)$$



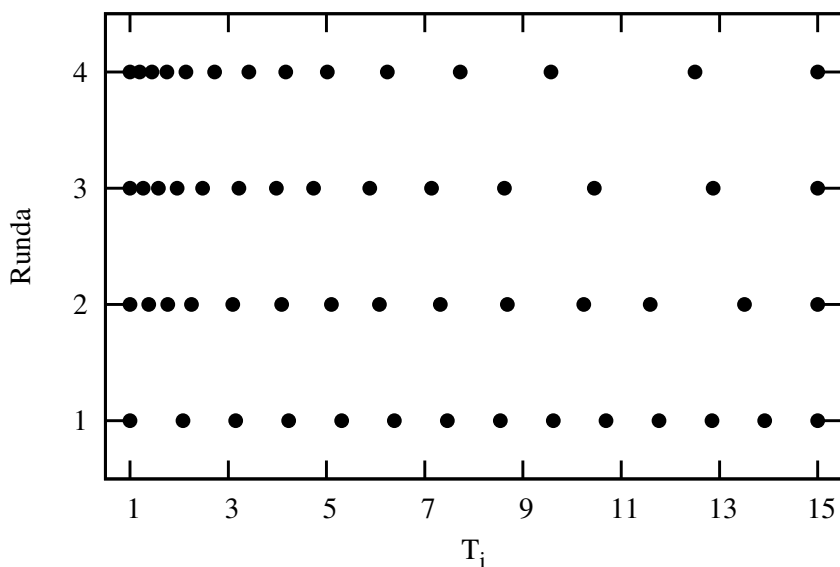
Rysunek 2.6: Histogram $f(T_i)$ w funkcji indeksu temperatury. Wzorcowa linia pokazuje idealną sytuację, gdzie przepływ replik w przestrzeni temperatur jest największy. Kolejne rundy algorytmu FOPT dają coraz lepszy rozkład temperatur.

gdzie k jest indeksem temperatury. Przyjmuje się, że temperatury T_1 i T_M są ustalone.

Na rys. 2.6 pokazano przykładowy przebieg 4 rund (iteracji) algorytmu FOPT zastosowanego do symulacji łańcucha polimerowego na sieci FCC (wszystkie wyniki prezentowane w tym rozdziale dotyczą takiego samego modelu). Symulację rozpoczęto od liniowego rozkładu temperatur. Każda kolejna runda symulacyjna dawała bardziej optymalny rozkład, co widać po tym, że kształt kolejnych wykresów $f(T_i)$ coraz bardziej zbliża się do tego wzorcowego. Na rys. 2.7 przedstawiono generowane rozkłady temperatur. Początkowo rozkład jest liniowy, a w każdej następnej rundzie widać zagęszczanie punktów T_i w okolicy niskich temperatur.

Podczas symulacji obliczono również prawdopodobieństwo wymiany dwóch sąsiednich replik $p(T_i \leftrightarrow T_{i+1})$ (rys. 2.8). Średnie prawdopodobieństwo wymiany replik wyniosło ponad 60%. Wyniki te pokazują optymalny rozkład temperatur dla danego układu, co jednak nie oznacza, że ilość replik M jest również optymalna. Wysoka średnia wartość prawdopodobieństwa wymiany replik świadczy o tym, że optymalna ilość replik może być mniejsza od tej, której użyto w tym przykładzie.

Zobaczmy teraz, w jaki sposób optymalizacja rozkładu temperatur wpłynęła na badane podczas symulacji parametry. Spróbujemy pokazać to na przykładzie wykresu ciepła właściwego C_v liczonego dla łańcucha polimerowego. Do wykreślenia wzorcowej linii użyto znacznie dłuższej symulacji z większą ilością replik, aby wykres jak najlepiej odzwierciedlał realne cechy układu. Ogólny kształt linii C_v jest zbliżony w każdej rundzie (rys. 2.9), widać natomiast, że w przypadku liniowego rozkładu temperatur (1. runda) drugie wzniesienie wykresu C_v jest niewidoczne. Z fizycznego punktu widzenia, może ono świadczyć o przejściu fazowym w układzie, co często jest



Rysunek 2.7: Rozkład temperatur generowany w kolejnych rundach algorytmu FOPT.

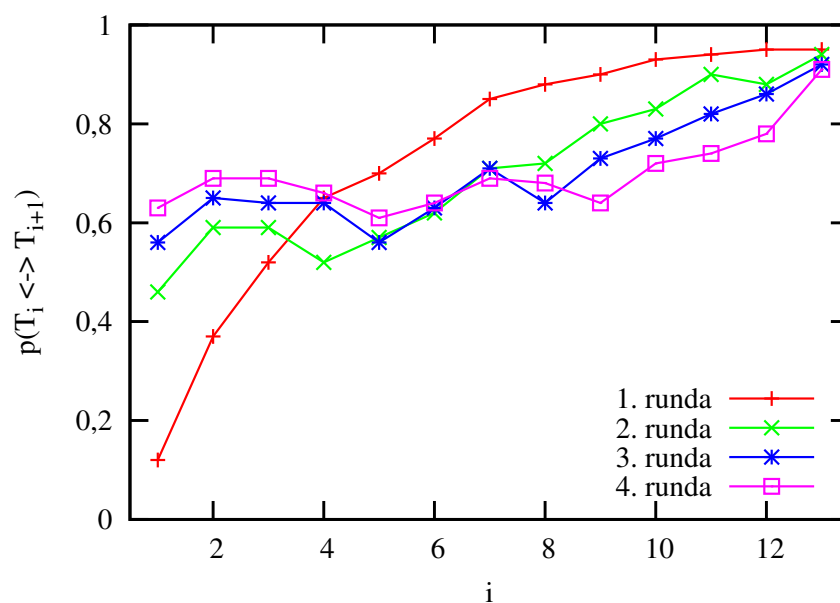
interesujące dla osoby przeprowadzającej badania. Optymalizacja rozkładu temperatur zmierza w kierunku zagęszczania punktów temperaturowych w okolicach przejść fazowych oraz w niższych temperaturach, co wydaje się być zgodne z twierdzeniami autorów [55, 54] o stałym przyroście entropii pomiędzy replikami, jako warunku optymalnego rozkładu temperatur. Przyrost entropii jest największy w obszarach przejść fazowych (wysokie ciepło właściwe) oraz w niskich temperaturach.

Optymalna ilość replik

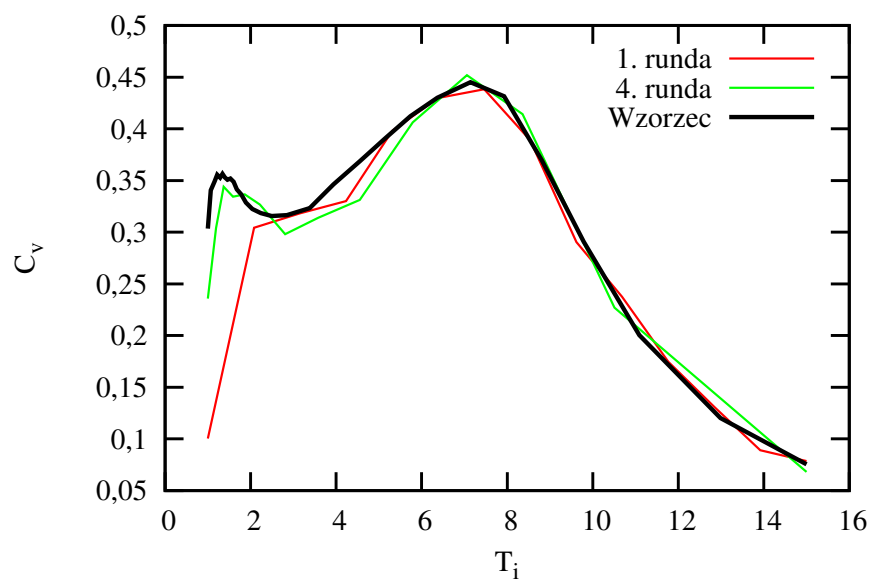
W literaturze najczęściej spotyka się definicję optymalnej ilości replik M_{opt} jako ilości replik, przy której można najszybciej osiągnąć najdokładniejsze wyniki symulacji przy określonym nakładzie obliczeniowym. Przykładowo, w pracy [62] mierzono, przy stałym nakładzie obliczeniowym, jaka ilość replik najszybciej estymuje ciepło właściwe układu. Okazało się, że najwydajniejszy jest przypadek, gdy średnie prawdopodobieństwo wymiany pomiędzy replikami wynosi około 20%.

W tej pracy spróbujemy użyć innego kryterium określającego M_{opt} . Mianowicie, najbardziej będzie nas interesowało, w jakich warunkach repliki najswobodniej przemieszczają się po całym dostępnym zakresie temperatur. Użyjemy do tego czasu pełnego okrążenia τ , określonego jako ilość kroków potrzebna na przejście od T_1 do T_M i z powrotem.

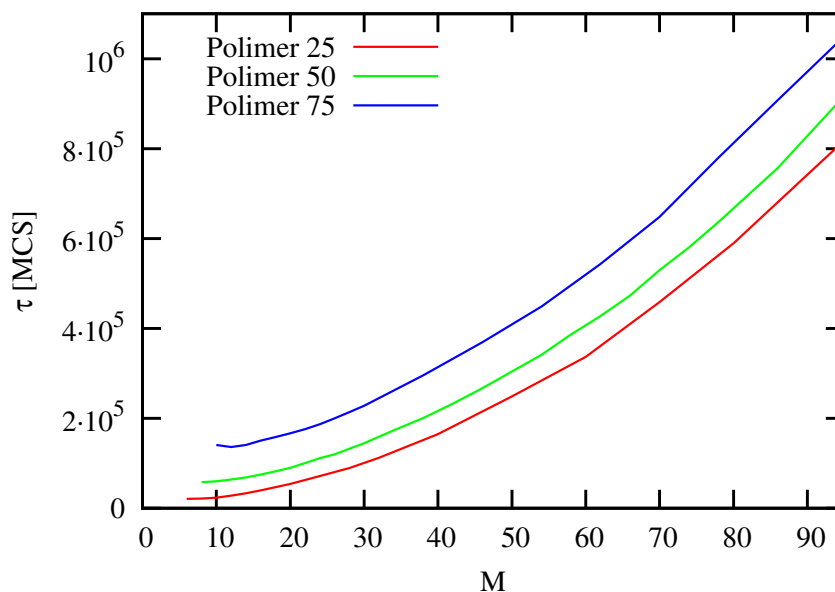
Czas τ mierzono w symulacjach pojedynczego łańcucha polimerowego o długościach 25, 50 i 75 segmentów, aby sprawdzić, jak M_{opt} zależy od wielkości układu. Rys. 2.10 pokazuje zależność czasu τ od ilości replik i długości łańcucha. Wraz ze wzrostem M , wzrasta czas τ . Jest to związane z tym, że M określa ilość kroków, które musi wykonać replika, aby przejść pomiędzy dwoma skrajnymi temperaturami. Im większa jest między nimi odległość, tym więcej czasu potrzeba, aby ją



Rysunek 2.8: Prawdopodobieństwo wymiany dwóch sąsiednich replik w kolejnych rundach algorytmu FOPT.



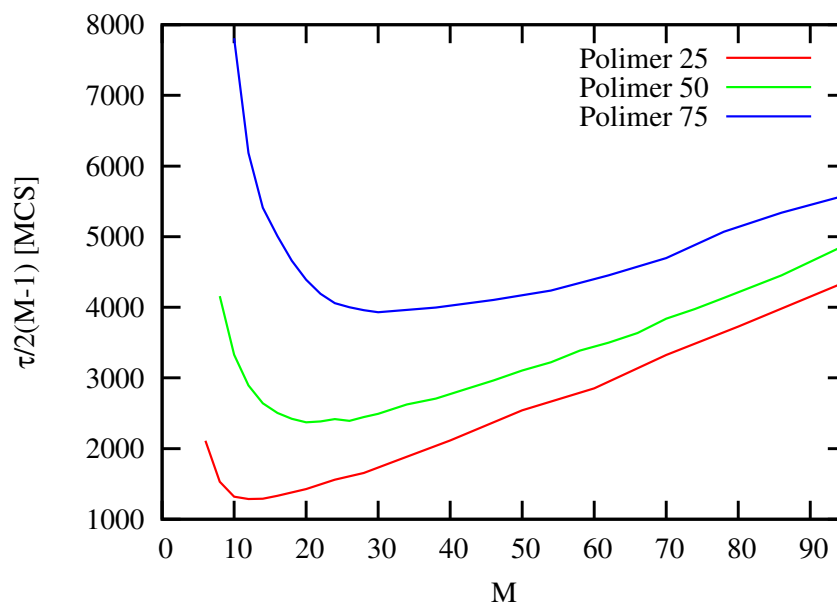
Rysunek 2.9: Wykres ciepła właściwego C_v w funkcji zredukowanej temperatury T_i w 1. i 4. rundzie algorytmu FOPT. Na wykresie przedstawiono również wzorcowe C_v ze znacznie dłuższej i dokładniejszej symulacji [61].



Rysunek 2.10: Średni czas okrążenia τ w funkcji ilości replik M . Przedstawiono wykresy dla trzech różnych długości łańcucha polimerowego: 25, 50 i 75 segmentów [61].

pokonać. Z tego względu, przy pomocy τ , nie można określić, dla jakiego M , repliki najswobodniej przemieszczają się w przestrzeni temperatur. Dlatego, zamiast τ , wykreślimy $\tau/2(M-1)$, które mówi, ile średnio czasu potrzeba na zrobienie jednego kroku (rys. 2.11). Dla tak przyjętego kryterium, M_{opt} wynosi odpowiednio: 12, 20 i 30 dla łańcuchów składających się z 25, 50 i 75 segmentów. Dla M_{opt} minimalne ilości MCS, potrzebne na wykonanie kroku w przestrzeni temperatury, wynoszą odpowiednio: 1280, 2370 i 3930 MCS. Jeśli minimalną ilość MCS podzielimy przez długość łańcucha, otrzymamy wartość około 50 MCS na segment w każdym przypadku. Oznacza to, że dla tak przyjętego kryterium M_{opt} , zależność pomiędzy wielkością symulowanego układu a M_{opt} , jest liniowa. W związku z tym, aby optymalnie symulować dwa razy większy układ, należy użyć dwa razy więcej replik, co w sumie daje nam cztery razy większe zapotrzebowanie na moc obliczeniową. Ponadto, większe układy wymagają użycia większej ilości MCS do osiągnięcia stanu równowagowego. Na szczęście sytuacja nie jest aż tak zła. Owszem, dla utrzymania maksymalnie dużego przepływu replik w przestrzeni temperatur, należałoby spełnić powyższe wymagania, jednak z punktu widzenia symulacji najbardziej interesuje nas pierwsza podana definicja M_{opt} , czyli: jak najlepsze przybliżenie badanych parametrów układu, przy jak najmniejszym nakładzie obliczeniowym. Dla tak przyjętego kryterium $M_{opt} \sim \sqrt{N}$, gdzie N określa wielkość układu [53, 55]. Niestety nawet taka zależność powoduje dość szybkie wyczerpanie się mocy obliczeniowej, a symulacje dużych układów stają się bardzo czasochłonne.

Warto jeszcze zwrócić uwagę na średnie prawdopodobieństwo akceptacji wymian replik dla policzonego przez nas M_{opt} . Wynosiło ono odpowiednio 64%, 70% i 74%. Dla porównania autorzy [62] otrzymali jako optymalną wartość około 20%.



Rysunek 2.11: Średni czas wykonania kroku $\tau/2(M-1)$ w funkcji ilości replik M . Przedstawiono wykresy dla trzech różnych długości łańcucha polimerowego: 25, 50 i 75 segmentów [61].

Podsumowując, metoda PT pozwala na otrzymanie znacznie lepszych danych statystycznych z symulacji, przy mniejszym nakładzie obliczeniowym. Wymaga ona jednak starannego doboru parametrów symulacji, takich jak ilość replik M oraz rozkład temperatur T_i . Niestety parametry te należy dobierać do każdego symulowanego modelu osobno. Parametr M zależy głównie od wielkości symulowanego układu N , natomiast rozkład T_i odzwierciedla zmiany entropii układu, co jest ściśle związane z cechami danego modelu. Ze względu na brak jednoznacznego przepisu na dobór tych parametrów, najczęściej najpierw przeprowadza się wstępne symulacje, które pozwalają na estymację cech, które mają największy wpływ na wydajność tej metody.

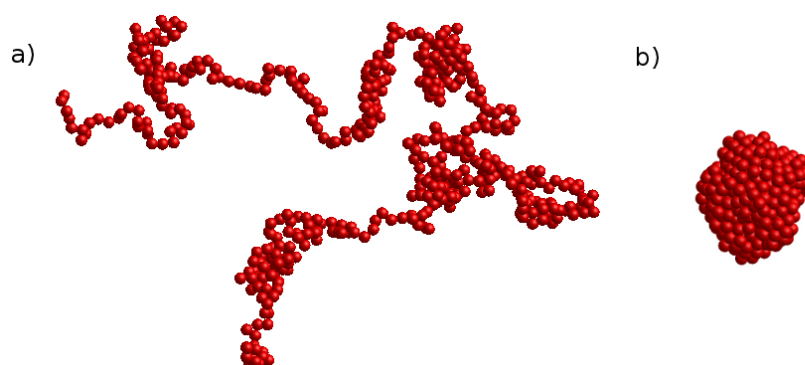
Rozdział 3

Przejście kłębek-globula

Aby zrozumieć zachowanie większego układu, często należy najpierw zrozumieć zachowanie jego małej części. Podobnie jest w przypadku polimerów. Nie da się zrozumieć zachowania stopu polimerowego, nie wiedząc co się dzieje z pojedynczym łańcuchem.

W tym rozdziale skupimy się na cechach pojedynczego łańcucha homopolimeru (czyli całego łańcucha zbudowanego z takich samych monomerów). Omówimy tzw. prawo skalowania, które określa związek pomiędzy ilością monomerów w łańcuchu, a rozmiarami jakie zajmuje on w trójwymiarowej przestrzeni. Następnie przedstawione zostaną symulacje tego typu łańcuchów i spróbujemy zweryfikować prawo skalowania. Rozdział zakończymy analizą rozmieszczenia końców łańcucha homopolimerowego w różnych stanach, jakie może przyjmować.

Polimer, w zależności od charakteru oddziaływań między segmentami oraz z otoczeniem (rozpuszczalnikiem), może znajdować się w kilku stanach. Dwa najprostsze stany to tzw. kłębek (rys. 3.1a) i globula (rys. 3.1b). Kłębek jest to stan swobodnie rozwiniętego łańcucha, w którym można pominąć jakiegokolwiek siły przyciągające pomiędzy segmentami. Globula natomiast jest stanem skondensowanym, gdzie segmenty łańcucha przyciągają się na tyle silnie, że tworzą sferyczną globulę.



Rysunek 3.1: Dwa skrajne stany, w jakich może znajdować się pojedynczy homopolimer: a) kłębek, b) globula.

3.1 Pojedynczy homopolimer

Przyjrzyjmy się najpierw najprostszemu modelowi łańcucha polimerowego. Nazywany jest on „łańcuchem idealnym” lub „łańcuchem gaussowskim”. Aby zbudować taki łańcuch zaczniemy od dowolnego punktu w przestrzeni, skąd będziemy wykonywać kroki $\mathbf{r}_i$, w przypadkowych kierunkach, o długości l . Odległość między końcami łańcucha można obliczyć następująco:

$$\mathbf{R}_N = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \quad (3.1)$$

N oznacza długość łańcucha (ilość segmentów). Kierunek wektorów $\mathbf{r}_i$ jest zupełnie przypadkowy. Mając wielkość charakteryzującą rozmiar łańcucha, możemy zdefiniować ją również dla łańcucha o jeden segment mniejszego:

$$\mathbf{R}_{N-1} = \sum_{i=1}^{N-1} \mathbf{r}_i \quad (3.2)$$

więc,

$$\mathbf{R}_N = \mathbf{R}_{N-1} + \mathbf{r}_N \quad (3.3)$$

To, co będzie nas interesowało, to średni rozmiar łańcucha. Jak się okazuje $\langle \mathbf{R}_N \rangle = 0$, ponieważ $\mathbf{R}_N$ jest zbudowany zupełnie losowo, więc dla każdego $\mathbf{R}_N$ można znaleźć, z takim samym prawdopodobieństwem, $-\mathbf{R}_N$. Dlatego też obliczać będziemy średni kwadrat długości tego wektora:

$$R_N^2 = \langle \mathbf{R}_N^2 \rangle \quad (3.4)$$

Zgodnie z równ. 3.3, R_N^2 możemy przedstawić jako:

$$R_N^2 = \mathbf{R}_{N-1}^2 - 2\mathbf{R}_{N-1}\mathbf{r}_N + \mathbf{r}_N^2 = \mathbf{R}_{N-1}^2 - 2\mathbf{R}_{N-1}l \cos \gamma + l^2 \quad (3.5)$$

Kąt γ jest kątem pomiędzy wektorami $\mathbf{R}_{N-1}$ a $\mathbf{r}_N$. Ponieważ kroki wykonywane są w dowolnych kierunkach, wartości cosinusa będą się wzajemnie znosić, a środkowy wyraz po uśrednieniu się wyzeruje:

$$\langle \mathbf{R}_N^2 \rangle = \langle \mathbf{R}_{N-1}^2 \rangle + l^2 \quad (3.6)$$

Analogiczne rozumowanie można przeprowadzić dla łańcucha $N - 1$. W ten sposób dochodzimy do wyniku:

$$\langle \mathbf{R}_N^2 \rangle = Nl^2 \quad (3.7)$$

Mając równ 3.7 możemy wyznaczyć średni rozmiar łańcucha o długości N segmentów:

$$R_N = \langle \mathbf{R}_N^2 \rangle^{1/2} = N^{1/2}l \quad (3.8)$$

Okazuje się więc, że w przypadku idealnego łańcucha, jego rozmiary skalują się $R \sim N^\nu$, gdzie $\nu = 1/2$.

W rzeczywistości, gdy polimer jest w dobrym rozpuszczalniku, nie zachowuje się on jak idealny łańcuch. Jego wymiary są nieco większe. Różnica wynika z faktu, że

w idealnym łańcuchu całkowicie pominęliśmy oddziaływania wyłączonej objętości. Tzn. założyliśmy, że segment może znajdować się w tym samym miejscu, co inny segment. Łańcuch w dobrym rozpuszczalniku można modelować używając samowykluczającego się przypadkowego błędzenia. Różni się ono od przypadkowego błędzenia, opisanego w poprzednim paragrafie, tym, że ścieżka błędzenia nie może się przeciąć. Warunek wyłączonej objętości działa na polimer jak siła odpychająca, efektywnie zwiększając jego wymiary. Wartość wykładnika ν można estymować przy pomocy symulacji komputerowej, lub używając metod analitycznych. Z reguły przyjmuje się, że $\nu = 3/5$ lub bardziej dokładnie $\nu = 0,588$ [63]

Aby określać odstępstwo od rozmiarów idealnego łańcucha, zdefiniujemy sobie współczynnik pęcznienia α :

$$\alpha = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle_\theta} \quad (3.9)$$

Przez $\langle R^2 \rangle_\theta$ będziemy oznaczać wymiary idealnego łańcucha. Gdy $\langle R^2 \rangle = \langle R^2 \rangle_\theta$, to $\alpha = 1$, dla $\langle R^2 \rangle > \langle R^2 \rangle_\theta$, $\alpha > 1$, w przeciwnym wypadku $\alpha < 1$.

Jako pierwszy skalowanie łańcucha oszacował P. Flory [64] w 1949 roku. Przyjął on, że na wymiary łańcucha wpływają dwa czynniki: pochodzenia entropowego oraz oddziaływanie odpychające – wynikające z wyłączonej objętości segmentów. Współczynnik α można więc uzyskać z warunku równowagi pomiędzy tymi dwoma czynnikami.

Energię swobodną dla łańcucha możemy zapisać następująco [7]:

$$F(\alpha) = U(\alpha) - TS(\alpha) \quad (3.10)$$

gdzie $U(\alpha)$ to energia wynikająca z wyłączonej objętości, T to temperatura, a $S(\alpha)$ to entropia układu.

Energię $U(\alpha)$ można oszacować przyjmując, że pochodzi ona od oddziaływań pomiędzy segmentami. Dla idealnego łańcucha $R \sim lN^{1/2}$. Rozmiar łańcucha, w dobrym rozpuszczalniku, będzie wynosił $R \sim \alpha lN^{1/2} > lN^{1/2}$, a objętość zajmowana przez łańcuch $V > l^3 N^{3/2}$. Jeśli przyjmiemy, że v oznacza objętość jednego segmentu, to stosunek objętości zajmowanej przez segmenty do objętości łańcucha będzie wynosił:

$$\phi \sim \frac{Nv}{V} < \frac{Nv}{l^3 N^{3/2}} \sim N^{-1/2} \left(\frac{v}{l^3} \right) \quad (3.11)$$

ϕ możemy również traktować jako prawdopodobieństwo wystąpienia kolizji pomiędzy dwoma segmentami. W takim przypadku, szansa wystąpienia kolizji pomiędzy dwoma segmentami jest rzędu $N\phi$, pomiędzy trzema segmentami $N\phi^2$ itd. Możemy z tego wyliczyć, że ilość kolizji między dwoma segmentami jest rzędu $N^{1/2}$, między trzema rzędu 1, między czterema rzędu $N^{-1/2}$ itd. Widać zatem, że kolizje dwóch segmentów są znacznie częstsze, niż pozostałe zdarzenia i mogą wpływać na kształt łańcucha.

W przypadku, gdy gęstość segmentów $n \sim N/V$ jest mała, U może być rozwinięta w szereg potęg n :

$$U = V k T [n^2 B + n^3 C + \dots] \quad (3.12)$$

gdzie k jest czynnikiem Boltzmanna, T jest temperaturą, B i C są odpowiednio drugim i trzecim współczynnikiem wirialnym, n^2 jest proporcjonalne do prawdopodobieństwa kolizji dwóch segmentów, a n^3 trzech. Jak pokazaliśmy przed chwilą, ilość

potrójnych (i większej ilości) kolizji jest bardzo mała w porównaniu do podwójnych, możemy więc pominąć wyrazy wyższego rzędu i otrzymujemy:

$$U = V k T n^2 B \sim \frac{k T B N^{1/2}}{l^3 \alpha^3} \quad (3.13)$$

Entropię wyliczymy z ilości dostępnych stanów W , korzystając ze wzoru $S = k \log W$. Rozkład $\mathbf{R}$ jest gaussowski, ponieważ łańcuch jest idealny. Dzięki temu można wyznaczyć prawdopodobieństwa występowania wszystkich stanów łańcucha i entropia będzie wynosiła:

$$S(\mathbf{R}) = -k \left(\frac{3\mathbf{R}^2}{2Nl^2} \right) + \text{const} \quad (3.14)$$

więc:

$$S(\alpha) = \text{const} - k \frac{3R^2}{2Nl^2} = \text{const} - \frac{3}{2} k \alpha^2 \quad (3.15)$$

Podstawiając równ. 3.13 oraz 3.15 do 3.10 otrzymamy:

$$F(\alpha) = \text{const} + K \frac{k T B N^{1/2}}{l^3 \alpha^3} + \frac{3}{2} k T \alpha^2 \quad (3.16)$$

gdzie K jest stałą proporcjonalności.

Minimum $F(\alpha)$ odpowiada stanowi równowagowemu, więc aby je znaleźć wystarczy policzyć pochodną względem α i przyrównać ją do zera:

$$\frac{\delta F}{\delta \alpha} = -3K \frac{k T B N^{1/2}}{l^3 \alpha^4} + 3k T \alpha = 0 \quad (3.17)$$

$$\alpha^5 = \frac{K B N^{1/2}}{l^3} \quad (3.18)$$

$$\alpha \sim \left(\frac{N^{1/2} B}{l^3} \right)^{1/5} \quad (3.19)$$

Mając tę zależność możemy już określić skalowanie łańcucha w dobrym rozpuszczalniku:

$$R \sim \alpha R_0 \sim \alpha N^{1/2} l \sim l N^{3/5} \left(\frac{B}{l^3} \right)^{1/5} \quad (3.20)$$

W ten sposób otrzymaliśmy wartość wykładnika $\nu = 3/5$.

W przypadku złego rozpuszczalnika, wymiary łańcucha będą znacznie mniejsze niż w idealnym przypadku. Wynika to z tego, że segmenty się przyciągają. Wyrażenie na energię swobodną będzie miało taką samą postać jak równ. 3.10. Należy natomiast wyznaczyć na nową entropię łańcucha $-TS(\alpha)$ oraz składnik wynikający z energii oddziaływania między segmentami $U(\alpha)$.

Dla łańcucha w dobrym rozpuszczalniku przyjęliśmy, że na $U(\alpha)$ składają się tylko oddziaływania wyłączonej objętości. W przypadku złego rozpuszczalnika, segmenty będą się przyciągać, więc musimy rozszerzyć definicję $U(\alpha)$ o oddziaływania przyciągające.

Wyznaczając $U(\alpha)$ dla dobrego rozpuszczalnika, przyjęliśmy, że gęstość n jest mała, co jest prawdą dla łańcuchów o $\alpha \geq 1$. Natomiast w przypadku globuli sytuacja jest odmienna. Tutaj segmenty się przyciągają, co powoduje ich duże zagęszczenie. W równ. 3.12 należy w takim razie wziąć pod uwagę wyrazy wyższych rzędów. Przyjmijmy więc, że zachowamy również drugi wyraz:

$$U(\alpha) \sim R^3 kT (Bn^2 + Cn^3) \sim kT \left[\frac{BN^{1/2}}{\alpha^3 l^3} + \frac{C}{\alpha^6 l^6} \right] \quad (3.21)$$

gdzie $R \sim \alpha N^{1/2} l$ jest rozmiarem łańcucha, a C trzecim współczynnikiem wirialnym. Aby mogła utworzyć się globula, oddziaływania między segmentami muszą być przyciągające, więc $B < 0$. Natomiast w oddziaływaniu trzech cząstek nadal będzie dominować odpychanie wynikające z wyłączonej objętości, więc $C > 0$.

Entropię globuli można oszacować gdy zauważymy, że zarówno entropia, jak i jej ubytek, będą takie same, niezależnie od powodu kurczenia się łańcucha. W związku z tym, nie musimy się przejmować oddziaływaniami między segmentami, a jedynie przyjąć, że idealny łańcuch zamykamy w przestrzeni ograniczonej ścianami, której wymiar wynosi $R = \alpha a N^{1/2}$. Następnie przyjrzyjmy się segmentowi łańcucha, który jest oddalony od ścian. Nie „odczuwa” on ani ścian (bo jest od nich daleko), ani innych segmentów (bo jest to łańcuch gaussowski). W konsekwencji, kawałek łańcucha, w otoczeniu wybranego segmentu, będzie się zachowywał jak zwykły łańcuch gaussowski. Jeśli składa się on z g segmentów, to jego wymiary będą wynosić $ag^{1/2}$. Rozważania te są prawdziwe tak długo, jak $ag^{1/2} < R$, lub $g < g^* \sim (R/a)^2$.

Segmenty z wnętrza kawałka łańcucha g^* nie posiadają dodatkowego wkładu do entropii, gdyż zachowują się jak zwykły łańcuch idealny, natomiast końcowe segmenty muszą znajdować się przy ścianach, co będzie ograniczało dostępną dla nich ilość stanów. Gdyby ściana ograniczała ilość stanów dwukrotnie, to spadek entropii wynosiłby $k \log 2 \approx 0,76k$, więc możemy przyjąć, że każdy z krańcowych segmentów kawałka g^* zmniejsza entropię o wartość rzędu k . Łańcuch o długości N możemy podzielić na N/g^* kawałków, czyli sumaryczna strata entropii będzie wynosić:

$$-TS(\alpha) \sim kT \frac{N}{g^*} \sim kT \frac{Na^2}{R^2} \sim kT \frac{1}{\alpha^2} \quad (3.22)$$

Aby określić wzór na wkład entropowy do energii swobodnej dodamy do siebie wkład łańcuchów w dobrym (patrz równ. 3.15) i złym rozpuszczalniku:

$$-TS(\alpha) \sim kT(\alpha^2 + \alpha^{-2}) \quad (3.23)$$

Teraz możemy zebrać razem to, co udało nam się wyznaczyć i do równ. 3.10 podstawić równ. 3.21 i 3.23, a wówczas otrzymamy:

$$F(\alpha) = kT(\alpha^2 + \alpha^{-2}) + kT \frac{BN^{1/2}}{l^3 \alpha^3} + kT \frac{C}{l^6 \alpha^6} \quad (3.24)$$

Podobnie jak wcześniej, jesteśmy zainteresowani minimum energii swobodnej, więc policzmy pochodną $\delta F / \delta \alpha$ i przyrównajmy ją do 0. W ten sposób otrzymamy:

$$\alpha^5 - \alpha = \frac{3}{2} BN^{1/2} l^{-3} + \frac{7}{2} Cl^{-6} \alpha^{-3} \quad (3.25)$$

W stanie globularnym $\alpha < 1$, więc jeśli zaniedbamy wyrazy α^5 oraz α , to otrzymamy zależność:

$$\alpha \sim \frac{C^{1/3}}{(-B)^{1/3} N^{1/6} l} \quad (3.26)$$

Drugi czynnik wirialny w przypadku globuli będzie ujemny, więc całość da nam dodatnie α . Rozmiar łańcucha w stanie globularnym wyniesie:

$$R \sim \alpha N^{1/2} l \sim \left[\frac{C}{-B} \right]^{1/3} N^{1/3} \quad (3.27)$$

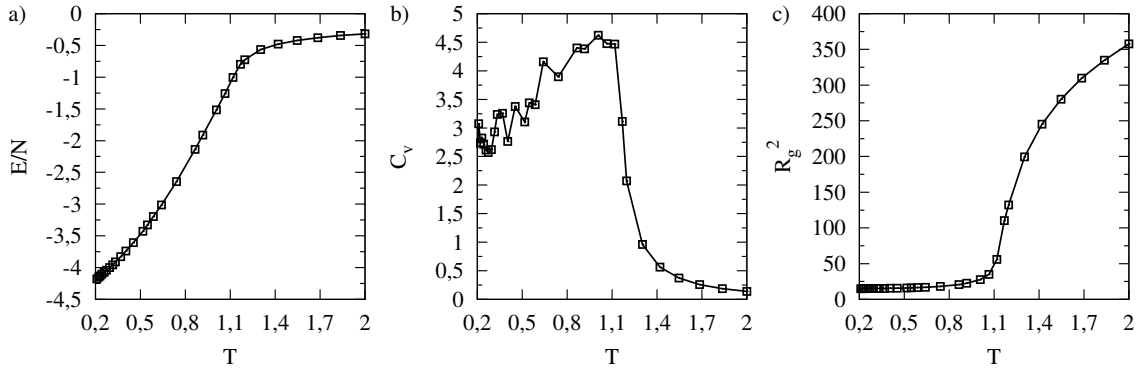
Wykładnik ν , dla złego rozpuszczalnika, wynosi $\nu = 1/3$.

Zmieniając jakość rozpuszczalnika można przy pomocy symulacji zbadać przejście łańcucha polimerowego od stanu klębka, przez idealny łańcuch gaussowski, po globulę. Jako parametr określający jakość rozpuszczalnika użyjemy temperaturę. W wysokiej temperaturze, gdzie energia termiczna znacznie przewyższa energię przyciągania pomiędzy segmentami, łańcuch powinien zachowywać się jak w dobrym rozpuszczalniku, a jego wymiary skalować zgodnie z $R \sim N^{3/5}$. Obniżając temperaturę dojdziemy do T_θ , gdzie łańcuch zachowuje się jak idealny – energia przyciągania między segmentami równoważy efektywne odpychanie wynikające z wyłączonej objętości segmentów. Wymiary łańcucha powinny skalować się $R \sim N^{1/2}$. Dalsze obniżenie temperatury doprowadzi do kolapsu łańcucha do stanu globularnego, gdzie wymiary skalują się $R \sim N^{1/3}$. W stanie globularnym łańcuch będzie przybierał jak najbardziej sferyczny kształt, gdyż zapewnia on minimalną powierzchnię kontaktu z rozpuszczalnikiem.

W celu zbadania, przy pomocy symulacji Monte Carlo, skalowania rozmiarów łańcucha oraz przejścia klębek-globula, przeprowadzono serię symulacji. Badane łańcuchy były homopolimerami. Parametr oddziaływania między segmentami typu A wynosił $\epsilon_{AA} = -1$. Rozmiary łańcuchów wahały się od $N = 10$ do $N = 2000$. Ilość kroków MC była dopasowywana do rozmiarów łańcucha i wynosiła od 10^5 MCS do 10^7 MCS. Symulacje przeprowadzano w temperaturach od $T_1 = 0,2$, do $T_M = 13$. Do symulacji używano od $M = 8$ do $M = 32$ replik. Pudełko symulacyjne było dobrane tak, aby łańcuch nie oddziaływał sam ze sobą przez ściany z periodycznymi warunkami brzegowymi.

Jako pierwszy omówimy dokładniej przypadek homopolimeru $N = 500$, a następnie przejdziemy do zebrania rozmiarów wszystkich łańcuchów i zbadamy ich skalowanie. Na rys. 3.2a przedstawiono energię wewnętrzną łańcucha liczoną na segment E/N , na rys. 3.2b ciepło właściwe łańcucha C_v , a na rys. 3.2c kwadrat promienia żyrcji R_g^2 . Analizę z początku tego rozdziału przeprowadzano dla odległości pomiędzy końcami łańcucha, R_N , jednakże skalowanie łańcucha powinno być zachowane dla dowolnego parametru określającego rozmiar łańcucha. Promień żyrcji lepiej opisuje wymiary łańcucha niż odległość między jego końcami, gdyż zależy on od rozmieszczenia wszystkich segmentów, a nie tylko dwóch skrajnych. Ponadto R_g można używać dla dowolnej architektury łańcucha (np. dla polimerów o architekturze gwiazdy – posiadających wiele końców, albo cyklicznych – nieposiadających końców).

Analizę rozpoczniemy od najwyższej temperatury $T = 2$, gdy łańcuch znajduje się w stanie klębka. W $T = 2$ łańcuch posiada największe wymiary, sięgające $R_g^2 \approx$



Rysunek 3.2: Wyniki symulacji homopolimeru $N = 500$ w zakresie temperatur $T \in (0,2; 2)$: a) energia liczona na segment łańcucha, b) ciepło właściwe, c) kwadrat promienia żyracji.

350 (w jednostkach σ). C_v jest w tym obszarze niskie ($\approx 0,1$), a E/N wysoka ($\approx -0,3$).

Obniżając temperaturę możemy zaobserwować znaczne zmniejszenie się wymiarów łańcucha, co wynika z tego, że oddziaływania przyciągające między segmentami zaczynają odgrywać coraz większą rolę. R_g^2 najbardziej gwałtownie maleje w okolicy $T_{CG} \approx 1,1$ (CG oznacza z ang. *coil-globule* – kłębek-globula). Obserwując E/N widzimy, że w tym obszarze również energia zaczyna gwałtownie spadać, natomiast C_v osiąga maksimum. Przyjmujemy, że ten punkt określa przejście między kłębkim a globulą. Obszar T_θ , gdzie łańcuch jest idealny, znajduje się w okolicy T_{CG} .

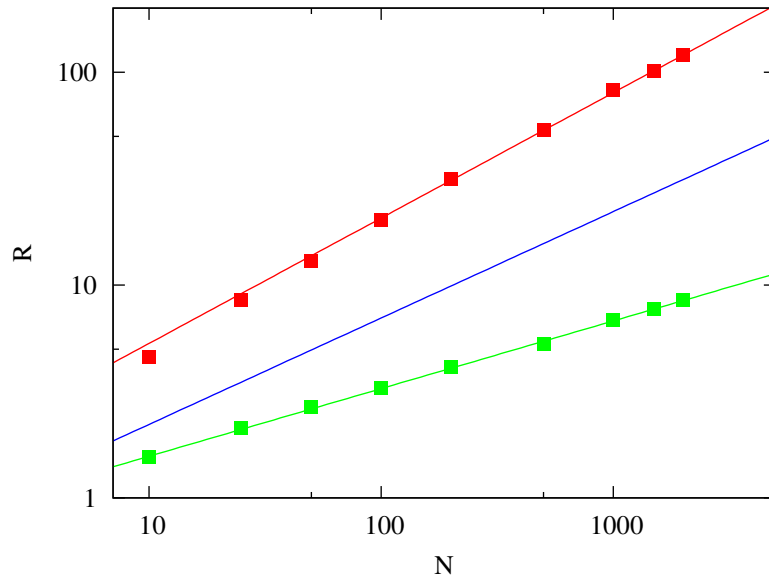
Dalsze obniżanie temperatury nie powoduje dużych zmian w wymiarach łańcucha, który znajduje się w stanie globularnym, a nieznaczne zmiany R_g^2 wynikają z zagęszczania się globuli. Widzimy natomiast, że E/N dalej maleje w tym obszarze, gdyż podczas zagęszczania się globuli, ilość kontaktów pomiędzy segmentami rośnie, co bezpośrednio wywołuje spadek energii. C_v w trakcie zagęszczania się globuli jest nadal wysokie i od czasu do czasu wykazuje nieznaczne skoki, które mogą odpowiadać kształtowaniu się uporządkowania wewnątrz globuli (np. zjawisko krystalizacji).

Przejdźmy do skalowania wymiarów łańcucha. Rys. 3.3 zawiera zestawione wyniki symulacji dla różnych rozmiarów łańcucha. Otrzymane podczas symulacji wykładniki ν wynosiły: 0,589 (błąd 1,164%) dla dobrego rozpuszczalnika oraz 0,319 (błąd 1,291%) dla złego rozpuszczalnika. Wyznaczenie skalowania dla rozpuszczalnika θ nie ma sensu, gdyż jego definicją jest to, że skaluje się w tym obszarze z $\nu = 0,5$. Wielkości otrzymane podczas symulacji są zbliżone do wartości wyznaczonych teoretycznie.

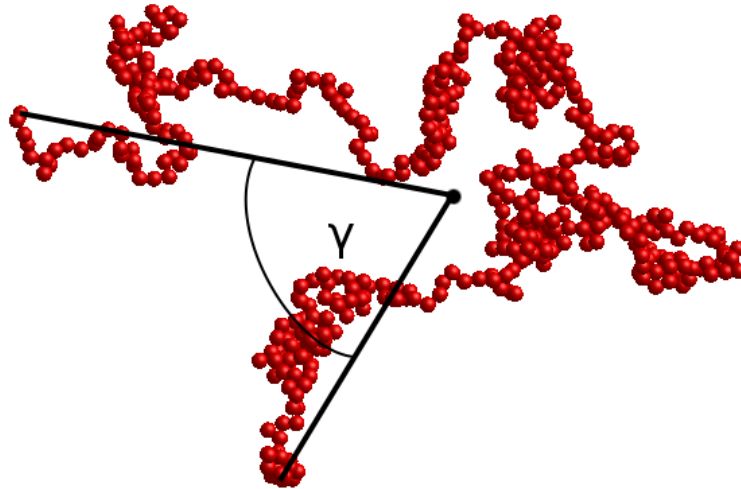
3.2 Rozmieszczenie końców łańcucha

Ostatnim badanym zagadnieniem, dotyczącym pojedynczego łańcucha homopolimerowego, jest rozmieszczenie jego końców, w zależności od jakości rozpuszczalnika, w którym się znajduje.

Jako miarę rozmieszczenia końców łańcucha użyjemy cosinusa kąta pomiędzy



Rysunek 3.3: Skalowanie wymiaru łańcucha R w zależności od ilości segmentów N . Kolorem czerwonym oznaczono wymiary łańcucha w dobrym rozpuszczalniku, niebieskim w θ rozpuszczalniku, a zielonym w złym rozpuszczalniku.

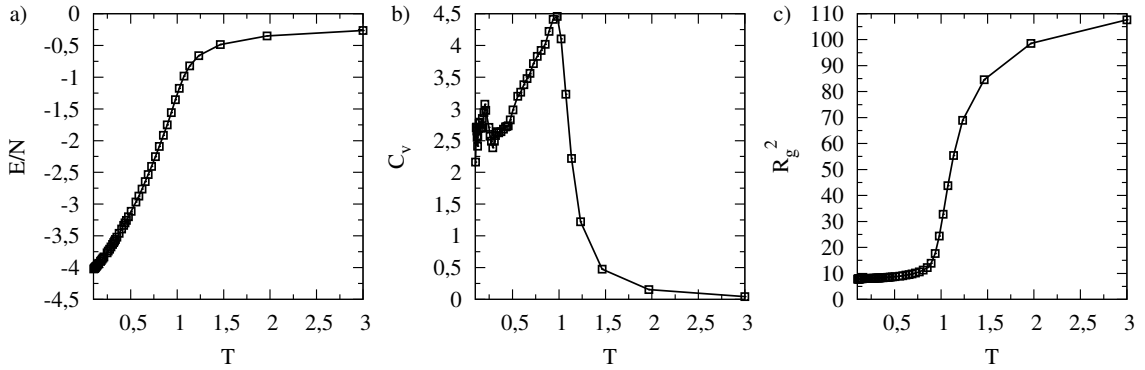


Rysunek 3.4: Kąt γ oznacza kąt między początkiem łańcucha, środkiem jego masy i jego końcem.

pierwszym segmentem, środkiem masy łańcucha, a ostatnim segmentem. Kąt ten będziemy oznaczać przy pomocy γ (rys. 3.4). Podczas symulacji tworzono histogram występowania danej wartości $\cos(\gamma)$, a następnie normalizowano go, aby uzyskać prawdopodobieństwo.

Symulację przeprowadzono na polimerze o długości $N = 200$ segmentów, dla temperatur z zakresu od $T_1 = 0,1$ do $T_M = 3$. Użyto $M = 80$ replik. Symulacja trwała $15 \cdot 10^6$ MCS, a wyniki zbierano po $5 \cdot 10^6$ MCS.

Na rys. 3.5 przedstawiono energię na segment (a), ciepło właściwe (b) oraz pro-



Rysunek 3.5: Parametry homopolimeru $N = 200$ obliczone podczas symulacji: a) energia na segment E/N , b) ciepło właściwe C_v , c) kwadrat promienia żyracji R_g^2 .

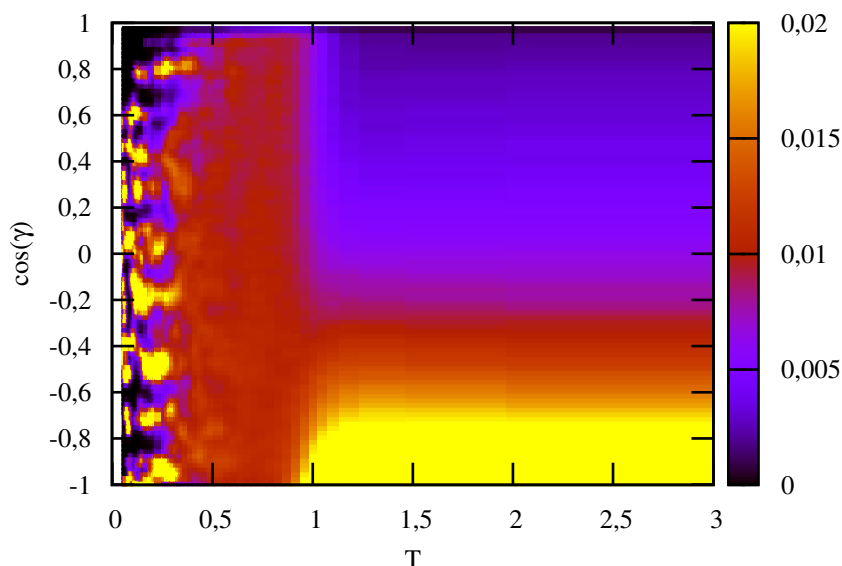
mień żyracji (c) w funkcji temperatury. W wysokich T łańcuch jest rozwinięty. Obniżając temperaturę dochodzimy do punktu θ w okolicy $T \sim 1$. Dla $T < 1$ łańcuch jest w stanie globularnym. W rejonie $T < 0,5$ widać kolejne skoki C_v , co może sugerować porządkowanie się globuli – krystalizacja lub zeszklenie struktury.

Interesujący wgląd w stan polimeru daje nam prawdopodobieństwo wystąpienia danego $\cos(\gamma)$ (rys. 3.6). Dla $T > 1$ dominującą wartością $\cos(\gamma)$ jest -1 , czyli 180° . Im bardziej zbliżamy się do kąta 0° tym mniejsza szansa wystąpienia takiej konfiguracji. Jest to charakterystyczna cecha samowykluczającego się błędzenia, w którym łańcuchowi jest „trudno” zawrócić i znaleźć się w pobliżu swojego drugiego końca.

W okolicy punktu θ dla $T \sim 1$ również najbardziej prawdopodobne jest, że drugi koniec łańcucha znajdzie się po przeciwnej stronie środka jego masy. Wynika to z faktu, że nawet w przypadkowym błędzeniu oddalamy się od punktu startowego, a większość kroków leży gdzieś pomiędzy początkiem a końcem. Ponieważ nie jest to samowykluczające się błędzenie, to oddalimy się na mniejszą odległość i, co widać na rysunku, prawdopodobieństwo występowania kątów mniejszych od 180° rośnie, choć najbardziej i najmniej prawdopodobne kąty są nadal takie same.

Dla $T < 1$ pojawia się obszar, gdzie każdy kąt występuje z prawie identycznym prawdopodobieństwem. W tym obszarze, łańcuch jest w stanie globularnym, a jego końce mogą znajdować się w dowolnym miejscu sferycznej globuli. Widać tutaj również silny spadek prawdopodobieństwa występowania kąta 0° , co jest bezpośrednio związane z wyłączoną objętością segmentów. Jedyne dozwolone konfiguracje, gdzie $\gamma \approx 0^\circ$ występują wtedy, gdy krańcowe segmenty leżą na jednej linii ze środkiem masy łańcucha. Oznacza to, że każdy z nich musi znajdować się w takiej odległości od środka, żeby na siebie nie nachodziły. Warunek ten znacznie zmniejsza prawdopodobieństwo występowania kąta 0° .

Dla $T < 0,5$ występuje obszar, gdzie tylko niektóre kąty są preferowane. Może to być związane z krystalizacją lub zeszkleniem globuli (por. skoki w C_v na rys. 3.5b w tym obszarze temperatur). W takich warunkach, tylko niewielka liczba konformacji łańcucha jest w stanie wystąpić i każdej z nich odpowiada kilka możliwości rozłożenia końców łańcucha. Drugim wytłumaczeniem takiego zachowania może być



Rysunek 3.6: Prawdopodobieństwo występowania $\cos(\gamma)$ w funkcji temperatury T dla polimeru $N = 200$. Kolor żółty oznacza największe prawdopodobieństwo wystąpienia danej wartości, natomiast czarny najmniejsze. Prawdopodobieństwo wystąpienia kolorów pośrednich zaznaczono na skali po prawej stronie rysunku.

niedokładność symulacji. Tzn. że, w tym obszarze temperatur, dominowały tylko niektóre repliki, a czas symulacji był zbyt krótki, aby wygenerować inne konformacje pokrywające pozostałe obszary $\cos(\gamma)$. Jednak przeprowadzenie znacznie dłuższych symulacji (około 10 razy więcej kroków), nie przyniosło żadnej poprawy, co sugeruje, że taki wygląd rys. 3.6 jest cechą łańcucha, a nie błędem obliczeniowym.

Rozdział 4

Kopolimery blokowe

Do tej pory rozważaliśmy tylko polimery składające się z jednego typu monomerów. W rzeczywistości łańcuch polimerowy może mieć bardziej zróżnicowaną budowę chemiczną i może składać się z elementów różnych typów. Takie polimery nazywane są kopolimerami. W symulacjach będziemy używali maksymalnie dwóch typów monomerów, które w podejściu gruboziarnistym będziemy oznaczali jako segmenty typu A i B .

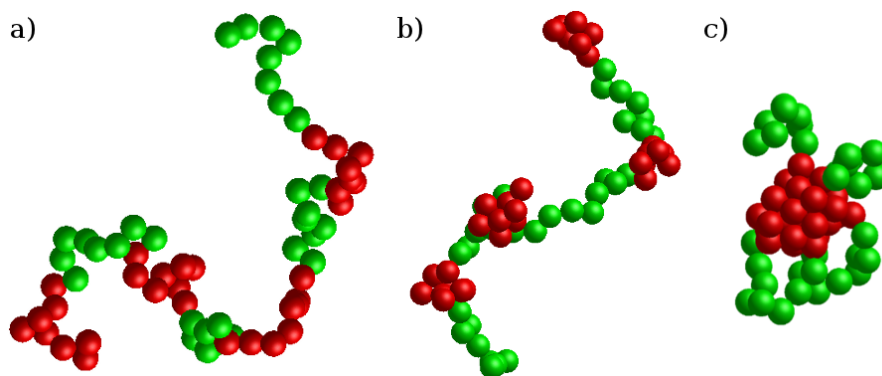
Dla uproszczenia opisu architektury łańcucha będziemy używali następującej notacji. Jeśli dany typ segmentu występuje więcej niż raz, oznaczmy ilość jego wystąpień za pomocą indeksu dolnego. Natomiast grupę powtarzających się segmentów różnych typów ujmijmy w nawiasie, a ilość powtórzeń oznaczmy indeksem dolnym. Przykładowo, $(A_5 - B_{15})_{10}$ oznacza łańcuch zbudowany z 10-krotnie powtórzonej sekwencji 5 segmentów A i 15 segmentów B . Taki łańcuch będzie składał się z $N = 200$ segmentów.

Zachowanie kopolimerów będzie się różniło od zachowania homopolimerów, ze względu na odmienne cechy segmentów A i B . Przykładowo, rozpuszczalnik, w którym znajduje się polimer, może być selektywny, tzn. że może inaczej oddziaływać na segmenty A i inaczej na B . Ponadto samo oddziaływanie pomiędzy segmentami A i B może być inne niż pomiędzy A i A lub B i B . W konsekwencji, fragmenty takich polimerów mogą przechodzić w stan globularny, podczas gdy reszta łańcucha będzie pozostawała w stanie kłębką.

4.1 Kopolimery blokowe typu $(A_n - B_n)_4$ w selektywnym rozpuszczalniku

Pierwszy przypadek, który omówimy dokładniej, dotyczy krótkich kopolimerów blokowych w rozpuszczalniku selektywnym[65]. Przyjmijmy, że dla segmentów B rozpuszczalnik jest dobry w całym zakresie temperatur, $\epsilon_{BB} = 0$. Natomiast dla segmentów A rozpuszczalnik pogarsza swoją jakość wraz ze spadkiem temperatury, $\epsilon_{AA} = -1$. Segmenty A i B nie będą się przyciągały, natomiast zachowane zostanie oddziaływanie wyłączonej objętości, $\epsilon_{AB} = 0$.

Dla porównania wyników przebadano trzy architektury łańcucha: $(A_8 - B_8)_4$, $(A_{16} - B_{16})_4$ oraz $(A_{64} - B_{64})_4$. Wymiary łańcuchów dobrano tak, aby różniły się



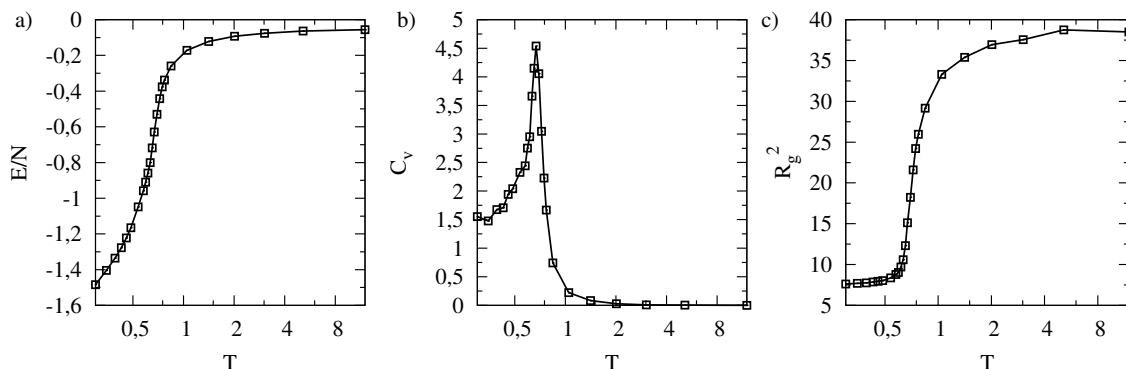
Rysunek 4.1: Kopolimer wieloblokowy $(A_8 - B_8)_4$ o strukturze: a) kłębka w $T = 2$, b) łańcuszka z koralikami w $T = 0,67$, c) globularnej w $T = 0,3$.

między sobą tylko długością, a sekwencja i ilość bloków była identyczna. Temperaturę zmieniano w zakresie od $T_1 = 0,3$ do $T_M = 12$. Symulacje trwały 10^6 MCS (10^7 MCS dla najdłuższego łańcucha), a wyniki zbierano po $2 \cdot 10^5$ MCS. Użyto $M = 24$ replik (48 replik dla najdłuższego łańcucha).

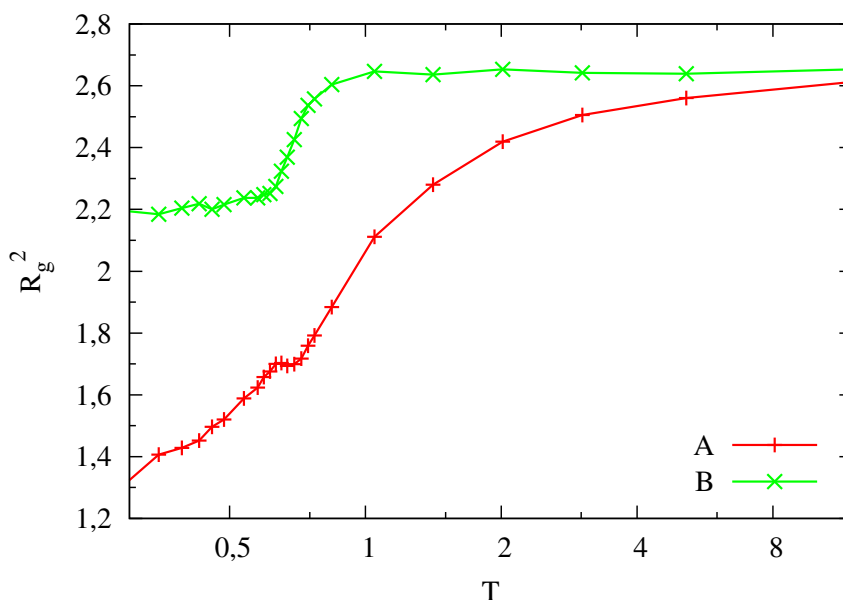
Przy takiej architekturze oczekujemy, że uda nam się zaobserwować dwufazową zmianę struktury łańcucha. W wysokich temperaturach łańcuch powinien zachowywać się podobnie do homopolimerów. Obniżając temperaturę, segmenty A zaczną się przyciągać, tworząc „koraliki” na łańcuszku zbudowanym z segmentów B (ang. *pearl-necklace*). Dalsze obniżenie temperatury, powinno doprowadzić do agregacji koralików w jeden rdzeń, zbudowany z segmentów A i otoczony przez segmenty B .

Na rys. 4.1 przedstawiono konfiguracje łańcuchów kopolimerowych $(A_8 - B_8)_4$ w różnych stanach strukturalnych. Rys. 4.1a pokazuje kopolimer w stanie kłębka, w temperaturze powyżej przejścia kłębek-globula, $T = 2$. Na rys. 4.1b widać kopolimer w stanie koralików na łańcuszku w $T = 0,67$. Podczas symulacji nie udało się znaleźć obszaru, gdzie taka struktura jest stabilna. Konfiguracja przedstawiona na rysunku to jeden z możliwych stanów w obszarze przejścia kłębek-globula dla badanego kopolimeru. Łańcuch w tej temperaturze bardzo mocno fluktuuje pomiędzy rozwiniętym łańcuchem, a stanem globularnym. Ostatni rys. 4.1c przedstawia polimer w stanie globularnym, gdzie segmenty A zapadły się do jednego rdzenia. Koronę stanowią segmenty B .

Przyjrzyjmy się teraz energii łańcucha E/N (rys. 4.2a), ciepłu właściwemu C_v (rys. 4.2a) oraz kwadratowi promienia żyrcji R_g^2 (rys. 4.2c). Na pierwszy rzut oka, zachowanie badanego łańcucha jest podobne do homopolimeru. W wysokich T łańcuch jest rozwinięty i osiąga $R_g^2 \approx 38$, energia wynosi $E/N \approx -0,1$, a ciepło właściwe jest bliskie zeru. W miarę obniżania T dochodzimy do przejścia kłębek-globula w $T_{CG} \approx 0,67$. Poniżej T_{CG} łańcuch zapada się w globulę, a $R_g^2 \approx 7$. Ciekawsze zachowanie można zaobserwować na wykresach opisujących rozmiar poszczególnych bloków A i B (rys. 4.3). W wysokich temperaturach rozmiary obu typów bloków są zbliżone. W miarę obniżania T bloki A zmniejszają swoje rozmiary, natomiast B pozostają takie same. Dopiero w okolicy T_{CG} , gdy bloki A zaczynają się łączyć i tworzyć rdzeń, wymiary bloków B gwałtownie zmniejszają swoje rozmiary. W tym obszarze temperatur na krótko stabilizuje się rozmiar bloków A . W okolicy $T \approx 0,63$,



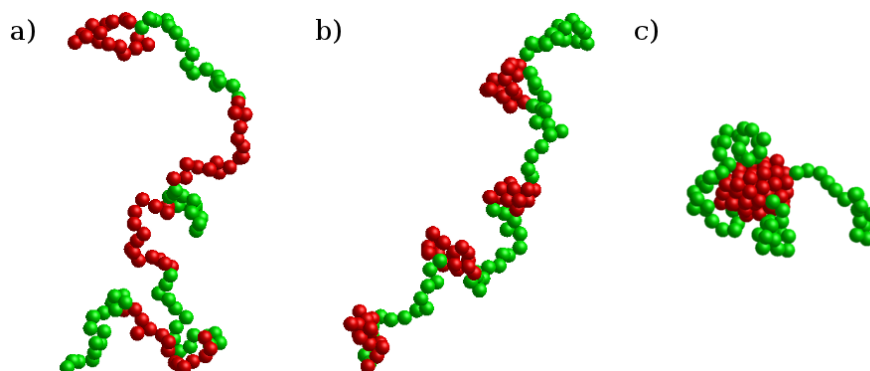
Rysunek 4.2: Parametry kopolimeru $(A_8-B_8)_4$ obliczone podczas symulacji: a) energia na segment E/N , b) ciepło właściwe C_v , c) kwadrat promienia żyracji R_g^2 .



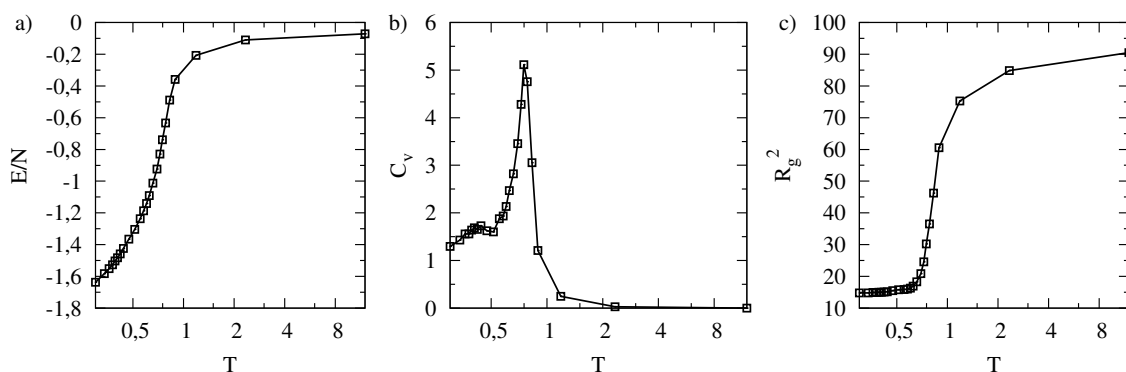
Rysunek 4.3: Kwadrat promienia żyracji R_g^2 liczony dla poszczególnych bloków kopolimeru $(A_8-B_8)_4$. Kolorem czerwonym oznaczono R_g^2 bloków zbudowanych z segmentów A, natomiast zielonym zbudowanych z segmentów B.

gdzie bloki B osiągają minimalny wymiar, bloki A ponownie zaczynają się zmniejszać. Jest to związane z zagęszczaniem się rdzenia globuli i minimalizacją energii polimeru. Spadek rozmiaru R_{gB}^2 z 2,6 do 2,2 jest związany z tym, że 3 z 4 bloków zbudowanych z segmentów B są z obu stron połączone z segmentami A. W momencie tworzenia rdzenia A, oba końce bloków B muszą przylegać do rdzenia, co zmniejsza ich wymiary. Skrajny blok B nie posiada tego ograniczenia, gdyż tylko z jednej strony jest przyłączony do segmentu A, który znajduje się w rdzeniu. Drugi koniec tego bloku jest swobodny.

Zachowanie większego kopolimeru $(A_{16}-B_{16})_4$ jest bardzo podobne do $(A_8-B_8)_4$. Rys. 4.4 przedstawia łańcuch o strukturze kłęбка (a), łańcuszka z koralikami (b)



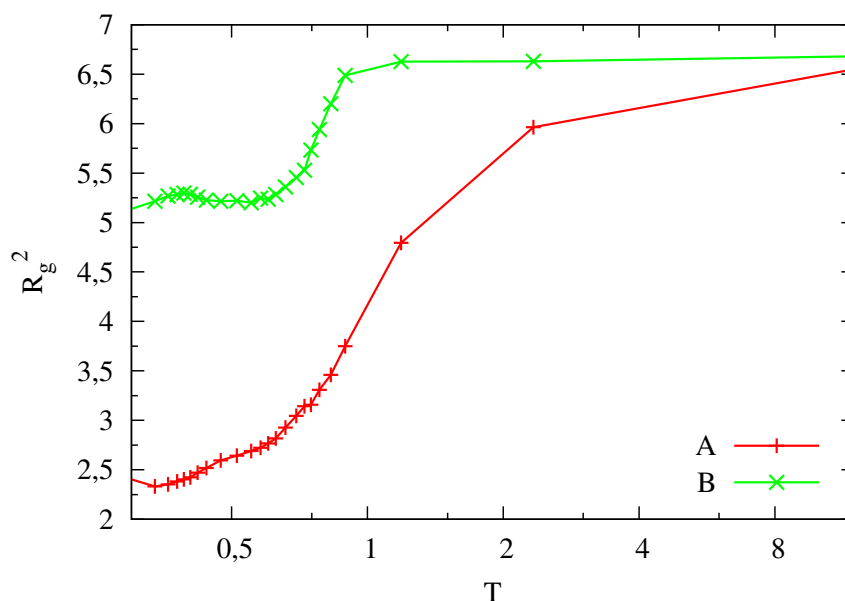
Rysunek 4.4: Kopolimer wieloblokowy $(A_{16} - B_{16})_4$ o strukturze: a) kłębka w $T = 2$, b) łańcuszka z koralikami w $T = 0,76$, c) globularnej w $T = 0,3$.



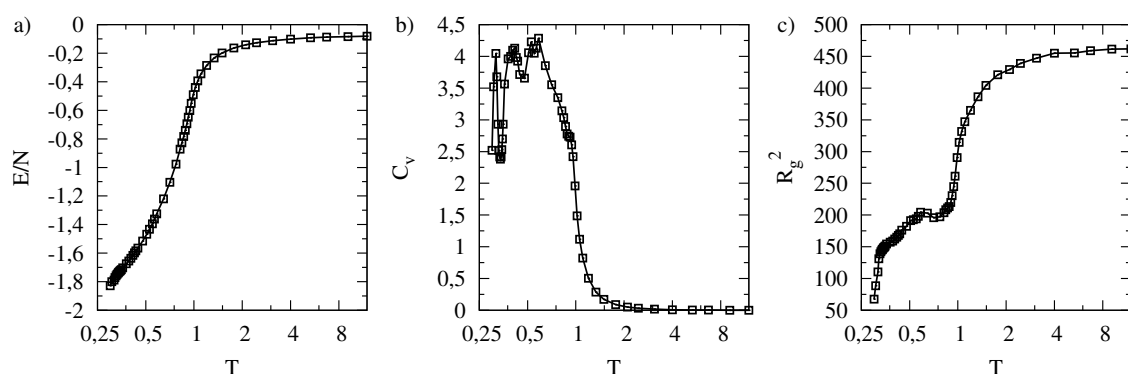
Rysunek 4.5: Parametry kopolimeru $(A_{16} - B_{16})_4$ obliczone podczas symulacji: a) energia na segment E/N , b) ciepło właściwe C_v , c) kwadrat promienia żyracji R_g^2 .

oraz globuli (c). Na rys. 4.4c wyraźnie widać blok B , który tylko z jednej strony przylega do rdzenia globuli. W tej symulacji również nie udało się znaleźć obszaru, w którym struktura łańcuszka z koralikami byłaby stabilna. Jednak, zwiększenie długości bloków spowodowało, że tego typu struktury występowały znacznie częściej.

Na rys. 4.5 przedstawiono E/N , C_v oraz R_g^2 , natomiast na rys. 4.6 R_{gA}^2 oraz R_{gB}^2 . Maksymalne wymiary łańcucha otrzymane w symulacji wynosiły $R_g^2 \approx 90$, przy $E/N \approx -0,1$. Przejście typu kłębek-globula wystąpiło w nieco wyższej temperaturze $T_{CG} \approx 0,76$, co jest naturalnym zachowaniem, gdyż dłuższe łańcuchy posiadają przejścia fazowe w wyższych temperaturach. W okolicy T_{CG} bloki A agregują się, tworząc rdzeń. Bloki B również zmniejszają swoje wymiary, ale podobnie jak w przypadku krótszego łańcucha, wynika to z połączeń pomiędzy skrajnymi segmentami bloków B z segmentami typu A . R_{gB}^2 zmniejsza się z 6,6 do 5,2. W odróżnieniu od krótszego łańcucha, nie widać wyraźnej stabilizacji wymiarów bloków A podczas tworzenia się rdzenia. Interesujące jest również pojawienie się drugiego pików C_v , w okolicy $T \approx 0,42$, z którym koresponduje dosyć wyraźne zmniejszenie bloków A i zwiększenie bloków B . Jest to skutek optymalizacji struktury mającej na celu minimalizację energii łańcucha. W rdzeniu musiało nastąpić przeorganizowanie



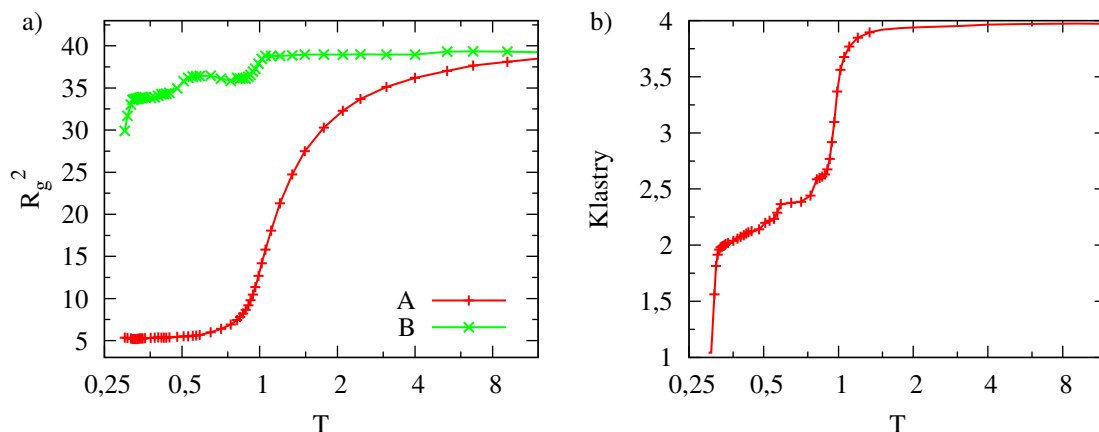
Rysunek 4.6: Kwadrat promienia żyrcji R_g^2 liczony dla poszczególnych bloków kopolimeru $(A_{16} - B_{16})_4$. Kolorem czerwonym oznaczono R_g^2 bloków zbudowanych z segmentów A , natomiast zielonym zbudowanych z segmentów B .



Rysunek 4.7: Parametry kopolimeru $(A_{64} - B_{64})_4$ obliczone podczas symulacji: a) energia na segment E/N , b) ciepło właściwe C_v , c) kwadrat promienia żyrcji R_g^2 .

układu bloków A tak, by zminimalizować ich energię, co pociągnęło za sobą przestawienie skrajnych segmentów bloków i jednocześnie wpłynęło na wymiary bloków B .

Ostatnim badanym łańcuchem był $(A_{64} - B_{64})_4$. Zwiększono długość polimeru, przy zachowaniu tej samej ilości oraz sekwencji bloków. Przede wszystkim udało się zaobserwować obszar, w którym są stabilne struktury typu koraliki na łańcuszku. Na rys. 4.7 przedstawiono wykresy E/N , C_v oraz R_g^2 liczone dla całego łańcucha. E/N zmienia się podobnie jak dla krótszych łańcuchów, natomiast na wykresie C_v widać znaczne różnice. C_v zaczyna narastać w nieco wyższej T (co jest związane z większą ilością segmentów), ale nie opada tak szybko i praktycznie do $T = 0,3$ utrzymuje



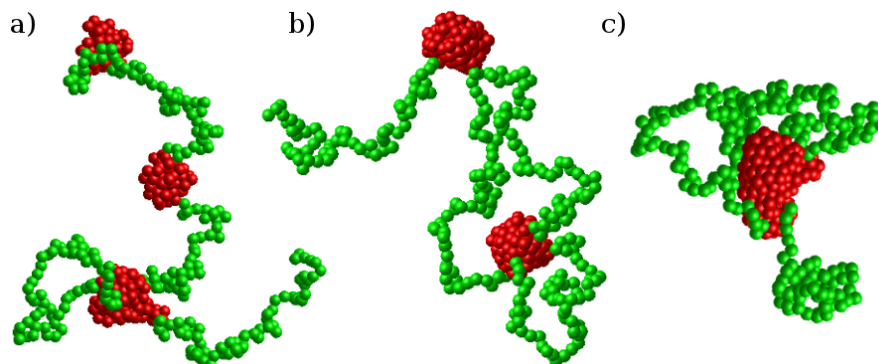
Rysunek 4.8: Parametry kopolimeru $(A_{64} - B_{64})_4$ obliczone podczas symulacji: a) kwadrat promienia żyracji R_g^2 liczony dla poszczególnych bloków kopolimeru (kolorem czerwonym oznaczono R_{gA}^2 bloków zbudowanych z segmentów A , natomiast zielonym zbudowanych z segmentów B), b) ilość klastrów (koralików).

się na wysokim poziomie, z trzema maksimumami w okolicach $T \approx 0,55$, $T \approx 0,4$ oraz $T \approx 0,32$. Również na wykresie R_g^2 widać w tych okolicach gwałtowniejsze zmiany wielkości łańcucha.

Obserwując R_{gA}^2 oraz R_{gB}^2 (rys. 4.8a) warto zauważyć, że wymiary bloku A maleją wraz z obniżaniem temperatury, utrzymując pewien systematyczny trend (bez żadnych gwałtownych wzrostów wartości), natomiast bloki B zmieniają swe wymiary bardziej skokowo. Podobnie jak w poprzednich łańcuchach, zmiana rozmiarów bloków B wynika z uporządkowania bloków A . Bloki B aż do $T \approx 1$ posiadają stały rozmiar, podczas gdy bloki A kurczą się, tworząc koraliki. Dopiero poniżej $T \approx 1$ rozmiary bloków B zmniejszają się. Kolejne spadki rozmiaru występują w okolicy $T \approx 0,5$ oraz $T \approx 0,31$. Zbieżność tych zmian z występowaniem maksimumów w C_v nie jest przypadkowa. W każdym wypadku następuje tutaj zmiana struktury.

Aby lepiej ukazać na czym polega zmiana struktury, na rys. 4.8b przedstawiono średnią ilość klastrów typu A w funkcji T . Przez klastery będziemy rozumieć grupę przylegających do siebie segmentów określonego typu. Segmenty przylegają do siebie, gdy znajdują się w zasięgu oddziaływania swoich potencjałów. Jeśli będziemy mówili, że występuje jeden klastery typu A , to znaczy, że wszystkie segmenty danego typu tworzą jedną „ciągłą” strukturę w przestrzeni. Jeśli są trzy klastry typu A , to segmenty tego typu tworzą trzy rozłączne przestrzenne grupy przylegających do siebie segmentów. W przypadku badanego obecnie łańcucha słowo klastery jest tożsame z koralikiem.

Przyjrzyjmy się teraz rys. 4.8b. W wysokich T średnia ilość klastrów jest zbliżona do 4. Oznacza to, że poszczególne bloki z reguły są oddalone od siebie nawzajem. W okolicy $T \approx 1$ widać gwałtowny spadek ilości klastrów do około 2,5. Następnie w $T \approx 0,8$ i $T \approx 0,55$ pojawiają się kolejne spadki ilości klastrów o 0,2. Dalej ilość klastrów maleje dość systematycznie, aby, w $T \approx 0,32$, uplasować się na poziomie jednego klastra. Łatwo zauważyć, że wysokie C_v w $T \approx 0,55$ i $T \approx 0,32$ odpowiada zmianom strukturalnym. Widać również, że zmiany te polegają głównie na łączeniu



Rysunek 4.9: Kopolimer wieloblokowy $(A_{64} - B_{64})_4$ o strukturze globularnej: a) z trzema koralikami w $T = 0,74$, b) z dwoma koralikami w $T = 0,4$, c) z jednym koralikiem w $T = 0,3$.

się poszczególnych koralików w większe agregaty. Rys. 4.9 przedstawia przykładowe konfiguracje, które można znaleźć dla kilku wybranych T . W odróżnieniu od struktur typu koraliki na łańcuszku, które pokazano na rys. 4.1 i 4.4, struktury te były najczęściej występującymi w tych temperaturach. Oznacza to, że zwiększając długość łańcucha, przy zachowaniu tej samej ilości i sekwencji bloków, otrzymujemy inne zachowanie cząsteczki – w szczególności, wyodrębniają się fazy przejściowe pomiędzy stanem kłębka a globuli.

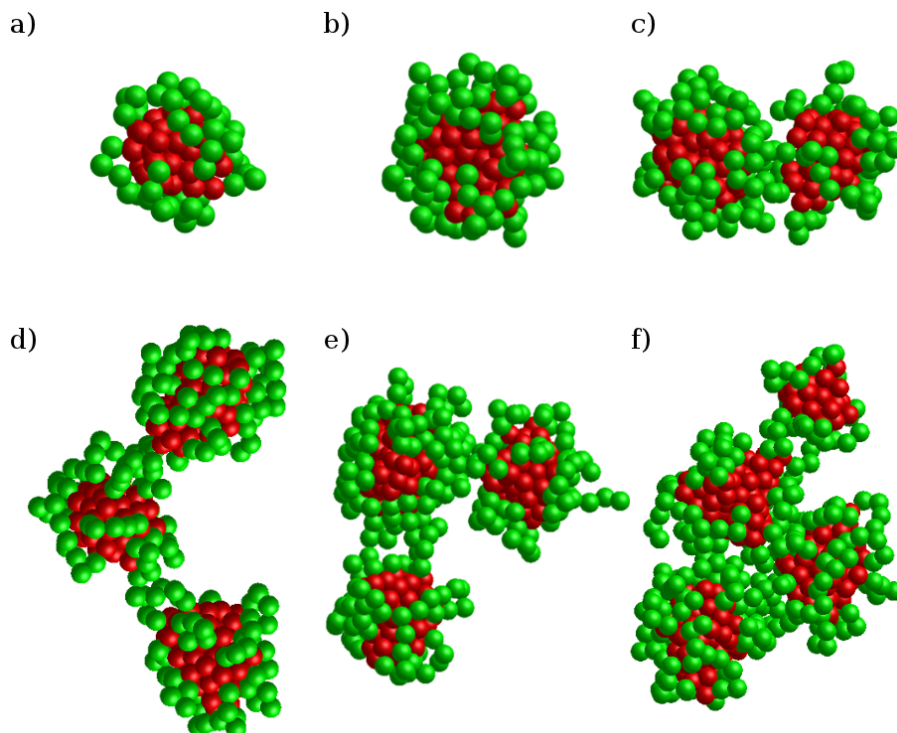
4.2 Kopolimery blokowe typu $(A_5 - B_5)_n$ w selektywnym rozpuszczalniku

Do tej pory omówiliśmy kopolimery blokowe posiadające identyczną sekwencję i ilość bloków A i B . Okazało się, że zwiększanie wielkości bloków wpływa na otrzymywane wyniki. Najwyraźniej zostało to uwidocznione w przypadku $(A_{64} - B_{64})_4$, gdzie można było wyodrębnić stabilny obszar występowania struktur typu koraliki na łańcuszku.

Kolejnym tematem, który zbadamy, jest wpływ ilości bloków na zachowanie łańcucha. Tym razem użyjemy stałej wielkości bloków $(A_5 - B_5)_n$, zmieniając zaś będąc ich ilość. Przebadamy łańcuchy o $n = 10, 20, 30, 40, 50$ oraz 60 .

Symulacje wykonywane były w zakresie temperatur od $T = 0,4$ do 7 . Użyto takich samych wartości parametrów energetycznych ϵ , jak w poprzednim rozdziale: $\epsilon_{AA} = -1$, $\epsilon_{AB} = \epsilon_{BB} = 0$.

Badając ten układ oczekiwaliśmy, że segmenty A będą się agregować tworząc rdzeń globuli. Ponadto spodziewaliśmy się, istnienia pewnej maksymalnej wielkości rdzenia, po przekroczeniu której, bardziej optymalne będzie utworzenie kolejnego rdzenia, niż rozbudowa takiego, który nie będzie sferyczny. Efekt ten wynika z faktu, że każdy blok A jest z obu stron połączony z blokiem B . Segmenty A będą chciały przebywać w swoim otoczeniu, izolując się od rozpuszczalnika oraz segmentów B . W związku z tym, istnieje maksymalny rozmiar sferycznego rdzenia, jaki segmenty A mogą utworzyć. Oba końce bloku A muszą znajdować się na powierzchni rdzenia,



Rysunek 4.10: Struktury globularne wielordzeniowe w niskich T : a) jeden rdzeń dla łańcucha $(A_5 - B_5)_{10}$, b) jeden rdzeń dla łańcucha $(A_5 - B_5)_{20}$, c) dwa rdzenie dla łańcucha $(A_5 - B_5)_{30}$, d) trzy rdzenie dla łańcucha $(A_5 - B_5)_{40}$, e) trzy rdzenie dla łańcucha $(A_5 - B_5)_{50}$, f) cztery rdzenie dla łańcucha $(A_5 - B_5)_{60}$.

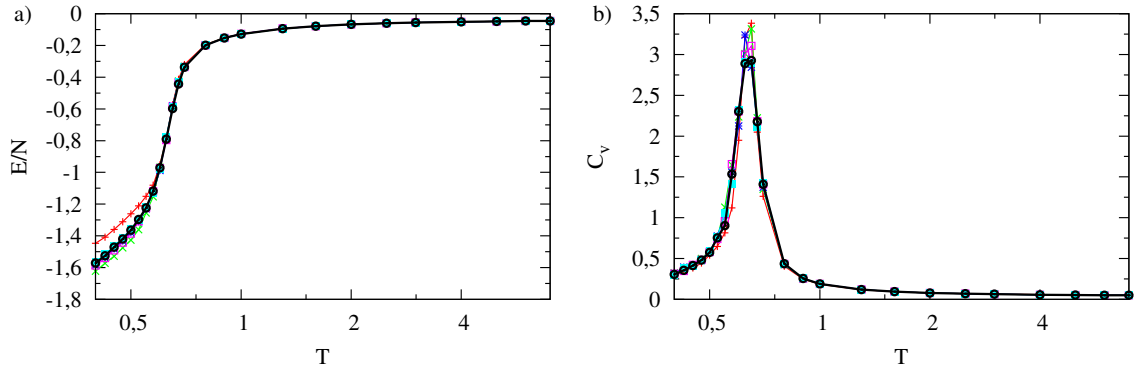
gdyż są tam one połączone z segmentami B . Co za tym idzie, każdy z nich może być oddalony maksymalnie o połowę długości bloku od środka rdzenia.

Spróbujmy oszacować maksymalny rozmiar rdzenia, używając tylko argumentów geometrycznych. Zakładając, że rdzeń jest sferyczny, objętość tworzonej przez niego kuli wyniesie:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi 2,5^3 \approx 65\sigma^3 \quad (4.1)$$

Segmenty, z których jest zbudowany rdzeń, są również kulami i nie mogą one na siebie nachodzić. W konsekwencji, w objętości $65\sigma^3$ można zmieścić około 90 segmentów o objętości $0,52\sigma^3$ (uwzględniając wolną przestrzeń między gęsto upakowanymi kulami). Po przekroczeniu tej wielkości, rdzeń albo przestanie być sferyczny, albo podzieli się na dwa mniejsze (w zależności od tego, co będzie bardziej opłacalne energetycznie).

W odróżnieniu od pozostałych symulacji opisanych w tej pracy, do obliczeń nie użyto metody wymiany replik, zastosowano natomiast metodę powolnego schładzania. Układ mieszano atermicznie, po czym umieszczano w najwyższej badanej temperaturze. Następnie wykonywano $8 \cdot 10^7$ MCS, przy czym wyniki zbierano po $4 \cdot 10^7$ MCS. Tak zrównoważony układ był następnie umieszczany w niższej temperaturze. Cykl ten powtarzano wielokrotnie dochodząc powoli do $T = 0,4$. Dla każdej architektury łańcucha wykonano 10 niezależnych powtórzeń symulacji.



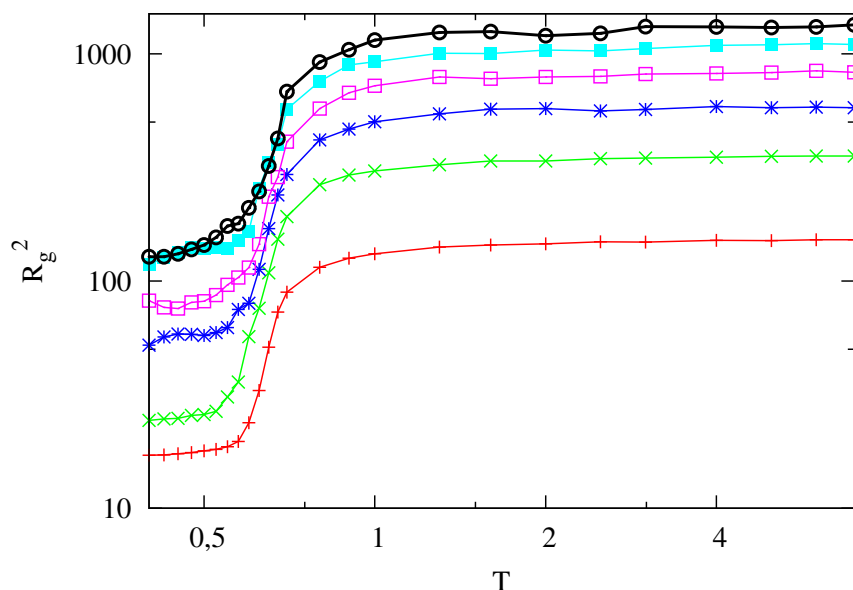
Rysunek 4.11: Parametry kopolimerów $(A_5-B_5)_{10}$ (czerwony), $(A_5-B_5)_{20}$ (zielony), $(A_5-B_5)_{30}$ (ciemny niebieski), $(A_5-B_5)_{40}$ (fioletowy), $(A_5-B_5)_{50}$ (jasny niebieski) i $(A_5-B_5)_{60}$ (czarny) obliczone podczas symulacji: a) energia na segment E/N , b) ciepło właściwe C_v . Temperatura wykreślona jest w skali logarytmicznej.

Symulacje rozpoczęto od najkrótszych łańcuchów. W przypadku $n = 10$ (rys. 4.10a) i $n = 20$ (rys. 4.10b) otrzymano struktury jednordzeniowe. Dla $n = 30$ pojawiły się struktury o dwóch rdzeniach (rys. 4.10c). Dla $n = 40$ najczęściej obserwowano struktury dwurdzeniowe, a czasem pojawiały się trójrdeniowe (rys. 4.10d), które dominowały dla $n = 50$ (rys. 4.10e). Dla najdłuższego łańcucha często występowały struktury aż czterordzeniowe (rys. 4.10f).

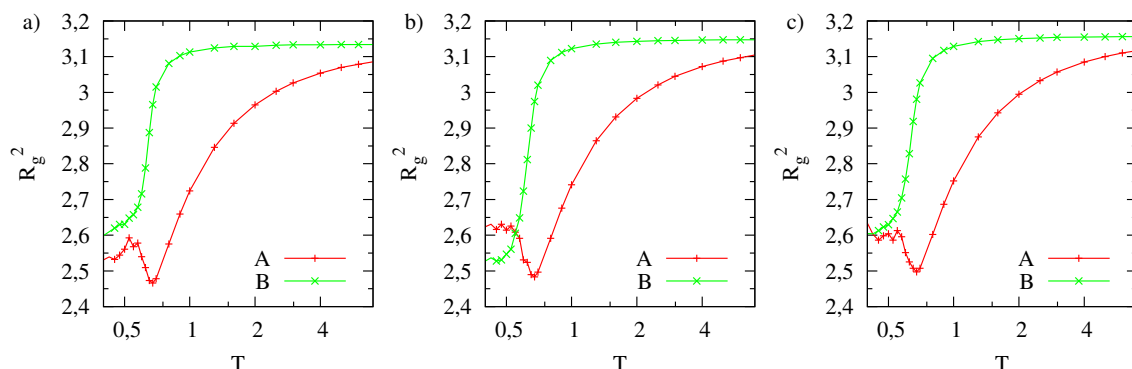
Na rys. 4.11 przedstawiono E/N oraz C_v . Oba wykresy są prawie identyczne dla każdej długości łańcucha. C_v różni się tylko nieznacznie wysokością maksimum w $T \approx 0,6$. Natomiast E/N , dla łańcucha $n = 10$, odbiega nieco od pozostałych przypadków (w obszarze $T < 0,6$). Jest to spowodowane niewielkim rozmiarem rdzenia. Ilość segmentów, z których składa się rdzeń tworzony przez łańcuch $n = 10$, jest mniejsza, niż przeciętna ilość segmentów, tworząca rdzeń dla dłuższych łańcuchów. W związku z tym, ilość kontaktów z rozpuszczalnikiem, w przeliczeniu na segment, jest tutaj nieco większa. W efekcie wartość średniej E/N jest wyższa.

Kolejną różnicą (aczkolwiek słabo widoczną na wykresie) jest to, że E/N dla $n = 20$ jest najmniejsza ze wszystkich łańcuchów. Wynika to z rozmiaru łańcucha, który jest bliski granicznemu rozmiarowi, dla którego może wystąpić tylko jeden rdzeń. W takiej sytuacji łańcuch ma możliwość posiadania minimalnej powierzchni kontaktu z rozpuszczalnikiem w przeliczeniu na jeden segment.

Na rys. 4.12 przedstawiono R_g^2 liczony dla całego łańcucha. Wszystkie łańcuchy w wysokich T są w stanie kłębką i dla $T > 1$ ich średnie rozmiary pozostają stałe. W niższych T , R_g^2 zaczyna się zmniejszać, a segmenty typu A agregują się, formując jeden lub więcej rdzeni. Po uformowaniu się rdzeni dla $T < 0,6$ rozmiary łańcuchów pozostają mniej więcej stałe. Rys. 4.13 przedstawia R_{gA}^2 oraz R_{gB}^2 liczone odpowiednio dla segmentów typu A i B . Charakterystyczne jest to, że bloki A , po osiągnięciu minimalnego rozmiaru w $T \approx 0,67$, zaczynają się powiększać i, po ukształtowaniu się rdzeni, z reguły stabilizują swe wymiary. Wielkość bloków B , dla łańcucha $n = 10$ w najniższych T , jest mniejsza niż dla pozostałych łańcuchów, ponieważ rozmiar rdzenia jest jeszcze daleko od maksymalnego, optymalnego rozmiaru. A skoro roz-



Rysunek 4.12: Kwadrat promienia żyrcji całego łańcucha R_g^2 dla kopolimerów $(A_5 - B_5)_{10}$ (czerwony), $(A_5 - B_5)_{20}$ (zielony), $(A_5 - B_5)_{30}$ (ciemny niebieski), $(A_5 - B_5)_{40}$ (fioletowy), $(A_5 - B_5)_{50}$ (jasny niebieski) i $(A_5 - B_5)_{60}$ (czarny). Zarówno T , jak i R_g^2 , wykreślone są w skali logarytmicznej.



Rysunek 4.13: Kwadrat promienia żyrcji R_g^2 liczony dla poszczególnych bloków (A – czerwony, B – zielony) dla kopolimerów: a) $(A_5 - B_5)_{10}$, b) $(A_5 - B_5)_{20}$, c) $(A_5 - B_5)_{60}$. Temperatura wykreślona jest w skali logarytmicznej.

miar rdzenia jest mniejszy, to rozmiary budujących go bloków również są mniejsze.

Wzrost rozmiarów bloku A można powiązać z formowaniem się rdzeni. Dopóki bloki A nie ulegają agregacji, poszczególne bloki mogą się zapadać, tworząc bardzo małe sferyczne struktury. Gdy kilka takich bloków zaczyna wspólnie tworzyć jeden rdzeń, to poszczególne bloki układają się w taki sposób, aby wspólnie tworzyć maksymalnie sferyczną strukturę. Jak widać powoduje to wzrost rozmiarów pojedynczych bloków.

Łańcuch $n = 20$ posiadał minimalnie większy R_{gA}^2 od pozostałych łańcuchów

i najmniejszy R_{gB}^2 . Wyjaśnienie tego zjawiska jest takie samo, jak tego, że łańcuch ten posiadał najmniejszą E/N – rozmiar rdzenia był tutaj największy spośród rdzeni pozostałych łańcuchów. Polimer ten jest zbudowany z naprzemiennych, krótkich bloków A i B , więc wystające bloki B muszą tworzyć pętelki dokoła rdzenia. Przy rozmiarach rdzenia bliskich maksymalnym, gęstość pętelek B będzie największa. Objętość rdzenia, a co za tym idzie, ilość segmentów typu A znajdujących się w nim, rośnie jak r^3 , natomiast jego powierzchnia jak r^2 . Maksymalna odległość, na jaką mogą się oddalić pętle B , jest stała i ograniczona wielkością bloku B , która w symulacjach wynosiła 5 segmentów. W rezultacie maksymalna grubość korony otaczającej rdzeń jest stała, więc objętość korony będzie rosła jak r^2 .

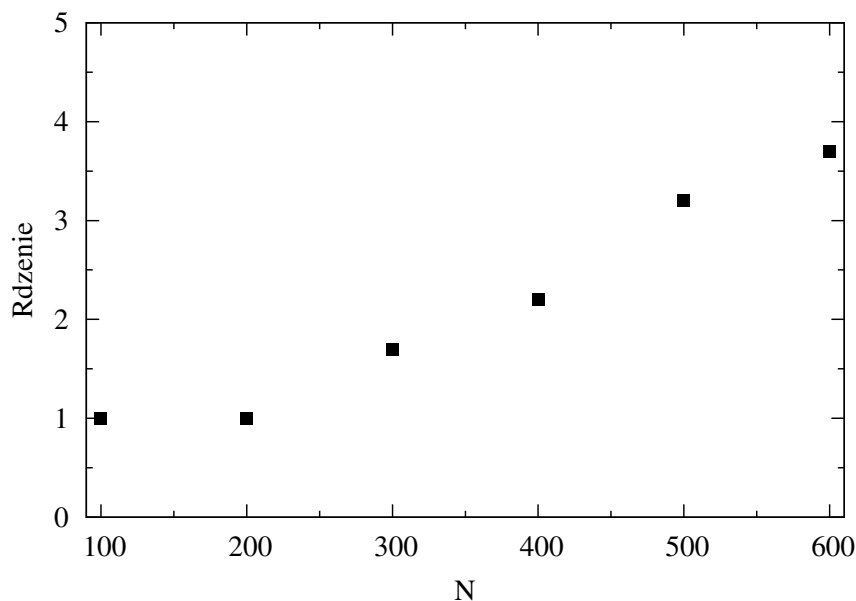
Jeśli teraz weźmiemy łańcuch posiadający $N = 100$ segmentów ($N_A = 50$ i $N_B = 50$), to okaże się, że wielkość rdzenia A będzie rzędu $r \sim (N_A)^{1/3} \approx 3,7$. Przy założeniu, że grubość korony wynosi d , jej objętość wyniesie $V_k \sim r^2 d \approx 13,7d$. Gęstość segmentów B w koronie wyniesie $\rho_{100} = N_B/V_k = \frac{50}{13,7d} \approx 3,65 \frac{1}{d}$. Przeprowadzając analogiczne obliczenia dla $N = 200$ otrzymamy $\rho_{200} \approx 4,64 \frac{1}{d}$. Wielkość d się nie zmienia, więc widać, że gęstość segmentów typu B w koronie jest większa dla większego rdzenia. A skoro gęstość korony jest większa, to bloki B będą miały mniejsze wymiary.

Warto zwrócić uwagę na jeszcze jedną cechę kopolimerów tego typu. Rozmiary łańcuchów zarówno w dobrym rozpuszczalniku, jak i w złym (dla bloków A), utrzymują skalowanie z wykładnikiem $\nu \approx 0,6$. Dość łatwo to zrozumieć, gdy się zauważy, że segmenty typu B zawsze są tutaj w dobrym rozpuszczalniku. Jeśli więc istnieje maksymalny rozmiar rdzenia, to ilość rdzeni powinna zależeć liniowo od ilości segmentów. Łańcuch, po utworzeniu rdzeni, nie będzie już dalej zmieniał swojej struktury (tzn. ani segmenty B , ani rdzenie A nie będą się agregować). W związku z tym możemy zmienić skalę patrzenia na łańcuch i powiedzieć, że segmentem nazwiemy teraz każdy z rdzeni, a skoro one nie będą się przyciągać w żaden sposób, to uzyskamy łańcuch w dobrym rozpuszczalniku. Oczywiście stała proporcjonalności l we wzorze $R = lN^\nu$ będzie miała znacznie inną wartość, bo całkowite rozmiary łańcucha ulegną gwałtownej zmianie po utworzeniu rdzeni.

Powiedzieliśmy już, że ilość rdzeni powinna skalować się liniowo z wielkością łańcucha. Oczywiście będzie to prawdą, jeśli istnieje ograniczenie na maksymalny rozmiar rdzenia. Na rys. 4.14 przedstawiono zależność średniej ilości obserwowanych rdzeni od długości łańcucha. Wyraźnie widać, że dla łańcuchów $N \geq 200$ jest to zależność liniowa. Jak już powiedziano wcześniej, łańcuch $N = 200$ posiada rozmiar rdzenia, który jest zbliżony do maksymalnego. Poniżej $N = 200$ będzie się formował jeden rdzeń, gdyż mniej się nie da.

Średnia ilość segmentów przypadających na rdzeń wynosiła odpowiednio dla kolejnych rozmiarów łańcucha: 50, 100, 88, 91, 78 oraz 81. Widać więc, że nasze oszacowanie maksymalnej ilości segmentów potrzebnych do uformowania sferycznego rdzenia, było bardzo zbliżone do tego, co otrzymaliśmy podczas symulacji. Przypomnijmy, że oszacowana wtedy wartość wyniosła 90 segmentów na rdzeń.

Kopolimery blokowe w selektywnym rozpuszczalniku są używane jako modele prostych białek. Aminokwasy, pod względem oddziaływania z rozpuszczalnikiem, można podzielić na hydrofilowe i hydrofobowe. Podobnie, badany przez nas łańcuch, zawierał dwa typy segmentów, z których jeden był solwofilowy, a drugi solwofobowy.



Rysunek 4.14: Średnia ilość rdzeni w funkcji długości łańcucha.

Wprowadzone oddziaływania, w połączeniu z architekturą łańcucha, doprowadziły do samoistnego powstania złożonej struktury, składającej się z wielu sferycznych rdzeni. Możemy tutaj dostrzec cechy, które są podobne do zachowania białek:

- segmenty solwofobowe rozmieszczone są wewnątrz tworzonych struktur, a solwofilowe znajdują się na powierzchni,
- segmenty tworzą określone struktury, które zależą od architektury łańcucha,
- narzucenie struktury wielordzeniowej prowadzi do znacznej redukcji ilości sposobów, w jakie można zwinąć łańcuch do docelowej struktury.

Od tego typu struktur do białek jest daleka droga, jednak możemy powiedzieć, że wprowadzenie dwóch typów segmentów o różnych cechach, jest pierwszym krokiem w kierunku modelowania białek.

4.3 Kopolimery blokowe w nieselektywnym rozpuszczalniku

Badane dotąd kopolimery blokowe znajdowały się w selektywnym rozpuszczalniku, tzn. że różne typy segmentów oddziaływały różnie z rozpuszczalnikiem. Jakość rozpuszczalnika dla segmentów *A* pogarszała się wraz ze spadkiem temperatury, natomiast dla segmentów *B* pozostawała bez zmian. Efektem tego typu oddziaływań było tworzenie struktur globularnych przez segmenty *A*, które były otoczone koroną zbudowaną z segmentów *B*.

W tym rozdziale spróbujemy zbadać nieco odmienne układy, w których jakość rozpuszczalnika jest dla obu typu segmentów identyczna:

$$\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = -1 \quad (4.2)$$

a parametrem, który będziemy zmieniać, jest kompatybilność między segmentami A i B , którą zdefiniujemy sobie jako:

$$\omega = -\epsilon_{AB} \quad (4.3)$$

Parametr ϵ_{AB} będzie się zmieniał w zakresie od $-0,1$ do -1 , więc ω będzie się zmieniać w zakresie od $0,1$ do 1 . Dla parametru $\omega = 1$ segmenty typu A i B są nierozróżnialne pod względem oddziaływania energetycznego, więc taki łańcuch sprowadza się do zwykłego homopolimeru. Będziemy wówczas mówili, że segmenty są ze sobą najbardziej kompatybilne. W takich warunkach, segmenty A i B będą się swobodnie mieszać wewnątrz utworzonej globuli.

Najmniejsza kompatybilność $\omega = 0,1$ oznacza, że przyciąganie między segmentami A i B jest znacznie mniejsze niż pomiędzy A i A oraz B i B , co efektywnie wywiera efekt odpychania się segmentów A od B i doprowadza do separacji faz. Oczekujemy, że spowoduje to samoistne uporządkowanie się segmentów A i B w różne struktury wewnątrz globuli[66, 67].

Gdy łańcuch zapada się w globulę, jego gęstość znacznie się zwiększa dochodząc aż do gęsto upakowanego układu. Na wewnątrz globuli można więc patrzeć jak na stop kopolimerowy. Jego zachowanie może wykazywać cechy podobne do stopu kopolimerów dwublokowych. W takich układach, w zależności od stosunku ilości segmentów A do B , można otrzymać struktury: lamelarne (warstwy), żyroidalne, cylindryczne i sfery[68, 69, 28]. Przyczyną powstawania nanostruktur w stopach kopolimerów dwublokowych jest dążenie układu do separacji faz A i B . Jednak bloki A i B są ze sobą połączone (tworzą jedną cząsteczkę), więc nie mogą się od siebie oddalić. W takich warunkach próba minimalizacji energii doprowadzi do samoorganizacji segmentów w różne struktury. Rodzaj struktury zależy od stosunku ilości segmentów typu A względem B . W sytuacji, gdy oba typy segmentów występują w równych ilościach, tworzą się warstwy zbudowane naprzemiennie z segmentów A i B . Gdy zaczniemy zwiększać ilość segmentów A , zmniejszając jednocześnie ilość B , dojdziemy do wąskiego obszaru występowania struktur żyroidalnych. W takiej strukturze składnik mniejszościowy tworzy dwuciągłą, wzajemnie przeplatającą się strukturę. Gdy jeszcze bardziej zwiększymy ilość segmentów A , otrzymamy cylindry zbudowane z B . Dalsze zwiększenie ilości segmentów A spowoduje, że cylindry się rozpadną i utworzą się sfery (również zbudowane z segmentów B).

Kopolimer zbudowany z naprzemiennie występujących bloków A i B stanowi odmienny układ niż stop kopolimerów dwublokowych. Występują tutaj dwie podstawowe różnice:

- większość bloków A i B , w kopolimerze wieloblokowym, jest z obu stron połączona z segmentem drugiego typu, więc bloki są bardziej ograniczone pod względem możliwości przestrzennego rozmieszczenia, niż w kopolimerach dwublokowych,

- kopolimer, tworząc globulę, zajmuje bardzo małą objętość i relatywnie blisko znajdują się krawędzie globuli, których, przy rozważaniu stopów kopolimerów dwublokowych, nie bierze się pod uwagę.

Jak wykazemy później, to właśnie bliskie granice globuli i jej kontakt z rozpuszczalnikiem będą przyczyną znacznego wzbogacenia zachowania się takich układów względem stopu dwubloków.

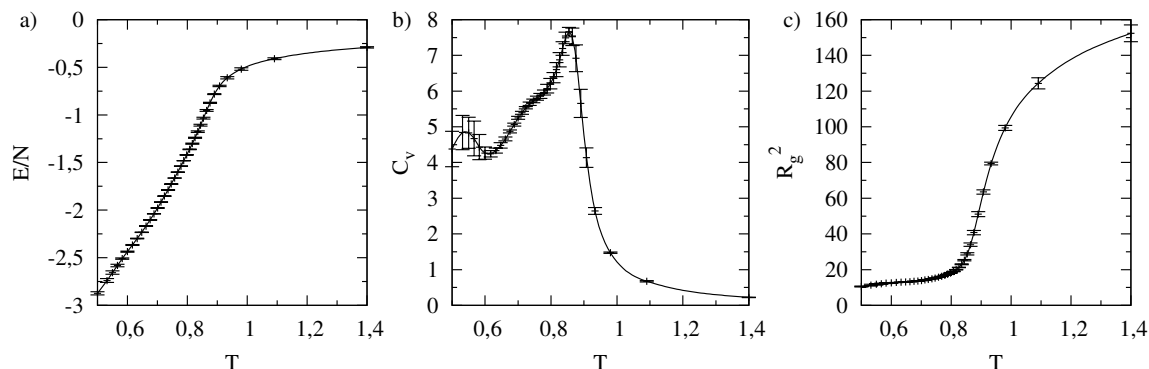
Podczas symulacji stałą cechą architektury łańcucha będzie jego długość $N = 240$ segmentów, a łańcuchy będą się różnić ilością i wielkością bloków. Przebadano łańcuchy o architekturze $(A_{10}-B_{10})_{12}$, $(A_6-B_6)_{20}$ oraz $(A_3-B_3)_{40}$. Rozmiary bloków zostały dobrane w taki sposób, aby uchwycić pewne charakterystyczne zachowania zależne od tych rozmiarów. Segmenty A i B nie różnią się pod względem oddziaływania z rozpuszczalnikiem, a także rozmiary bloków A są zawsze równe rozmiarom bloków B . W związku z tym, we wszystkich strukturach, które będziemy omawiać, obszary występowania segmentów A można zawsze zamienić z segmentami B .

Do symulacji używano, w zależności od potrzeb, $M = 24, 32$ lub 40 replik w zakresie temperatur od $T_1 = 0,3$ do $T_M = 1$. W przypadku łańcucha $(A_{10}-B_{10})_{12}$ dolna granica T_1 wynosiła $0,5$, gdyż poniżej tej temperatury nie zaobserwowano żadnych zmian w strukturze. W niektórych przypadkach górna granica T_M wynosiła $1,4$.

Każdą symulację rozpoczynano od $2 \cdot 10^5$ MCS atermicznego mieszania łańcucha, a następnie przez $2 \cdot 10^7$ MCS równoważono układ, aby przez kolejne $2 \cdot 10^7$ MCS obliczać badane parametry łańcucha.

Omawiając wyniki symulacji tego typu kopolimerów, najpierw dokładnie przyjrzymy się symulacji łańcucha $(A_{10}-B_{10})_{12}$, dla $\omega = 0,1$. Omówione zostanie jego zachowanie i różne parametry, na podstawie których będzie wyznaczany diagram fazowy występujących struktur w przestrzeni (T, ω) . Diagram ten będzie mówił o tym, jaka klasa struktur jest najbardziej prawdopodobna dla zadanej T oraz ω . Po omówieniu łańcucha $(A_{10}-B_{10})_{12}$ w $\omega = 0,1$, przejdziemy do kilku przykładów tego samego łańcucha, ale z innymi wartościami parametru ω . Następnie skonstruujemy pełny diagram fazowy dla tej architektury. W dalszej części rozdziału zaprezentujemy diagramy fazowe dla pozostałych dwóch łańcuchów (bez wnikania w szczegółowe wyniki symulacji poszczególnych przypadków) oraz omówimy ogólne cechy tego typu układów i spróbujemy zidentyfikować mechanizmy, które prowadzą do obserwowanego podczas symulacji zachowania.

Zanim przejdziemy do wyników, wprowadźmy do naszych rozważań jeszcze jedno pojęcie. Do określania klas struktur i prawdopodobieństwa ich występowania, będziemy używali znormalizowanych histogramów ilości występujących klastrów danego typu, które w skrócie nazwiemy histogramami klastrów. Pojęcie klastra zostało już wprowadzone w rozdz. 4.1 na str. 48 i oznacza grupę segmentów tego samego typu, z których każdy znajduje się w zasięgu oddziaływania przynajmniej jednego z pozostałych segmentów klastra. Podczas symulacji zliczano ilość klastrów typu A i typu B dla każdej badanej T oddzielnie, a następnie histogramy te znormalizowano, aby określały prawdopodobieństwo wystąpienia danej ilości klastrów. Minimalna możliwa ich ilość wynosi 2, ponieważ mamy dwa typy bloków i, zgodnie z definicją klastra, jest on liczony oddzielnie dla każdego z typów. Maksymalna ilość klastrów będzie zależała od architektury łańcucha (a bardziej precyzyjnie – od ilości



Rysunek 4.15: Parametry kopolimeru $(A_{10} - B_{10})_{12}$ obliczone podczas symulacji: a) energia na segment E/N , b) ciepło właściwe C_v , c) kwadrat promienia żyracji R_g^2 [67].

bloków) i wyniesie 24, 40 lub 80 dla badanych łańcuchów.

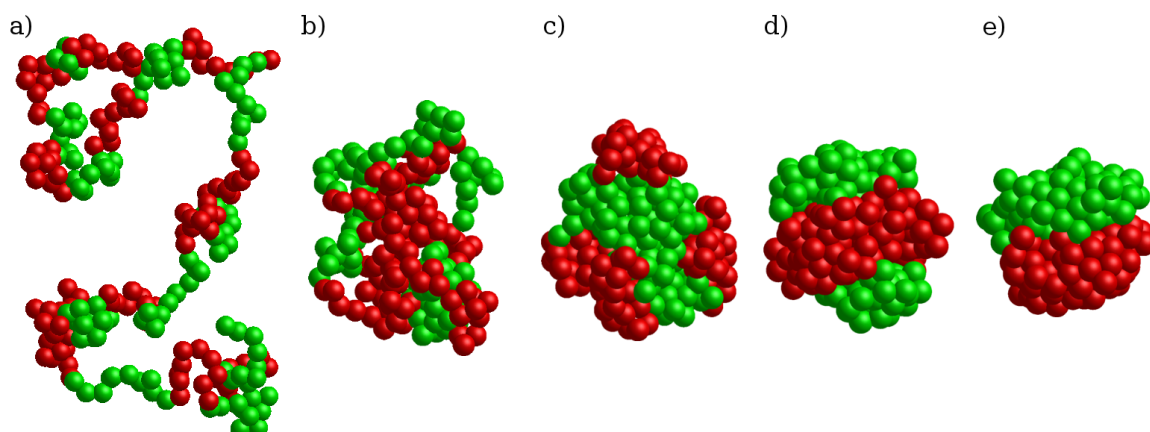
Przez „klasę struktury” będziemy rozumieli z ilu klastrów składa się dana struktura. Przykładowo, klasa struktur dwuklastrowych zawiera w sobie kilka różnych form: od takiej, która przypomina dwie spłaszczone kule przylegające do siebie, przez dwa zawinięte dokoła siebie klastry tworzące pewną formę spirali, po torus z rdzeniem – czyli klastery jednego typu otoczony torusem zbudowanym z klastrów drugiego typu. Histogramy klastrów i stworzone na ich podstawie diagramy fazowe, będą zawierały informację jedynie o klasie struktur, natomiast na podstawie zrzutów ekranu łańcucha z symulacji postaramy się przypisać poszczególnym obszarom nieco bardziej precyzyjną charakterystykę.

Łańcuch $(A_{10} - B_{10})_{12}$ dla $\omega = 0,1$

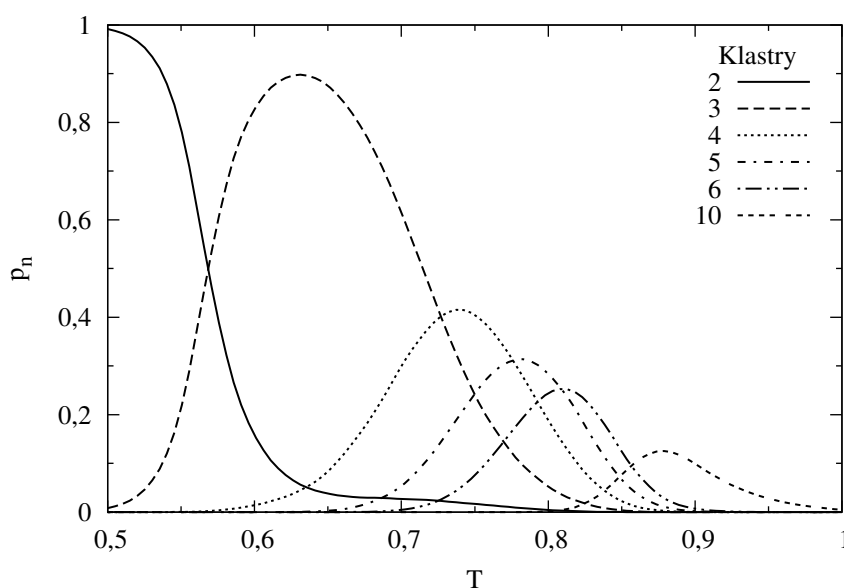
Omówienie wyników symulacji zaczniemy od przedstawienia energii liczonej na segment E/N , ciepła właściwego C_v oraz kwadratu promienia żyracji R_g^2 . Wykresy tych parametrów przedstawiono na rys. 4.15. Wraz z obniżaniem T zmniejsza się E/N i około $T \approx 0,85$ następuje przejście kłębek-globula, co widać na wykresie C_v oraz R_g^2 . Poniżej tej T rozmiary polimeru nieznacznie się zmniejszają, co jest związane z zagęszczaniem się globuli. Warto zwrócić uwagę na drugie maksimum C_v w $T \approx 0,56$ oraz na podniesioną wartość C_v w okolicach $T \approx 0,75$.

Na rys. 4.16 przedstawiono przykładowe struktury otrzymane podczas symulacji łańcucha w różnych temperaturach. Wraz ze spadkiem T , łańcuch przechodzi ze stanu kłębka do stanu globularnego. Następnie jego struktura zmienia się, stopniowo redukując ilość klastrów, aż dochodzi do struktury dwuklastrowej, przypominającej dwie spłaszczone kule przylegające do siebie. Gdyby do symulacji zostały użyte większe bloki, te dwa klastry jeszcze bardziej by się rozseparowały, minimalizując powierzchnię kontaktu między segmentami A i B . Takie struktury są nazywane podwójną kropelką (ang. *double-droplet*) [66].

Struktury przedstawione na rys. 4.16 nie są jedynymi możliwymi do otrzymania, zostały jednak wybrane, ponieważ najczęściej występowały w danym zakresie T . Do określenia prawdopodobieństwa występowania danych typów struktur, policzono



Rysunek 4.16: Struktury tworzone przez kopolimer $(A_{10} - B_{10})_{12}$ dla $\omega = 0,1$: a) kłębek w $T = 1,2$, b) przejście kłębek-globula w $T = 0,85$, c) struktura czteroklastrowa w $T = 0,75$, d) struktura trójklastrowa w $T = 0,62$ oraz e) struktura dwuklastrowa w $T = 0,5$ [67].



Rysunek 4.17: Prawdopodobieństwo znalezienia struktur o określonej ilości klastrow dla kopolimeru $(A_{10} - B_{10})_{12}$ i $\omega = 0,1$. Opis linii znajduje się na wykresie [67].

histogramy klastrow, które, po znormalizowaniu, przedstawiono na rys. 4.17. Wykreślone zostały tylko prawdopodobieństwa występowania 2, 3, 4, 5, 6 i 10 klastrow. Aby poprawić czytelność rysunku, pozostałe histogramy pominięto.

W wysokiej T ilość klastrow, jakie tworzy łańcuch, zależy od chwilowego ułożenia segmentów. Dominujące są struktury wieloklastrowe, z ilością klastrow przewyższającą 10. Łatwo się domyślić, że im więcej będzie bloków w kopolimerze, tym dominująca ilość klastrow będzie większa, gdyż maksymalna ich ilość zależy od ilości bloków.

W okolicy $T \approx 0,85$ zaczynają wzrastać prawdopodobieństwa wystąpienia struktur o mniejszej ilości klastrów, a te wieloklastrowe praktycznie nie pojawiają się. Dla $T \approx 0,78$ do $T \approx 0,81$ dominują struktury pięcioklastrowe, natomiast dla $T \approx 0,73$ do $T \approx 0,78$ najbardziej prawdopodobne są struktury czteroklastrowe. Następnie w szerokim zakresie T , bo od 0,56 do 0,73, dominują struktury trójklastrowe. Poniżej $T \approx 0,56$ najczęściej można spotkać globule zbudowane z dwóch klastrów.

W niskich T prawdopodobieństwo wystąpienia struktur o niewielkiej ilości klastrów jest bardzo duże. Struktury dwuklastrowe, dla $T = 0,5$, występują prawie w 100% przypadków. Dla $T \approx 0,62$, prawdopodobieństwo wystąpienia struktur trójklastrowych posiada maksimum i wynosi ono około 90%. Dla $T \approx 0,75$ maksimum posiadają struktury czteroklastrowe, z prawdopodobieństwem sięgającym 40%. W tej samej T struktury trójklastrowe występują w 30% przypadków, a pięcioklastrowe w 25%. Pozostałe 5% jest rozłożone głównie pomiędzy strukturami sześcioklastrowymi oraz dwuklastrowymi.

Interesującą obserwacją jest to, że temperaturom, w jakich zmieniają się dominujące typy struktur, odpowiadają zaobserwowane wcześniej maksimum C_v w $T \approx 0,56$ oraz wzniesienie C_v w okolicach $T \approx 0,75$. Można więc wywnioskować, że za wzniesienie odpowiedzialne są liczne przemiany strukturalne, które nie są zbyt gwałtowne i występują jedno obok drugich – stąd kilka mniejszych maksimów łączy się w jedno większe wzniesienie. Maksimum widoczne w $T \approx 0,56$ to przejście pomiędzy strukturami trójklastrowymi i dwuklastrowymi.

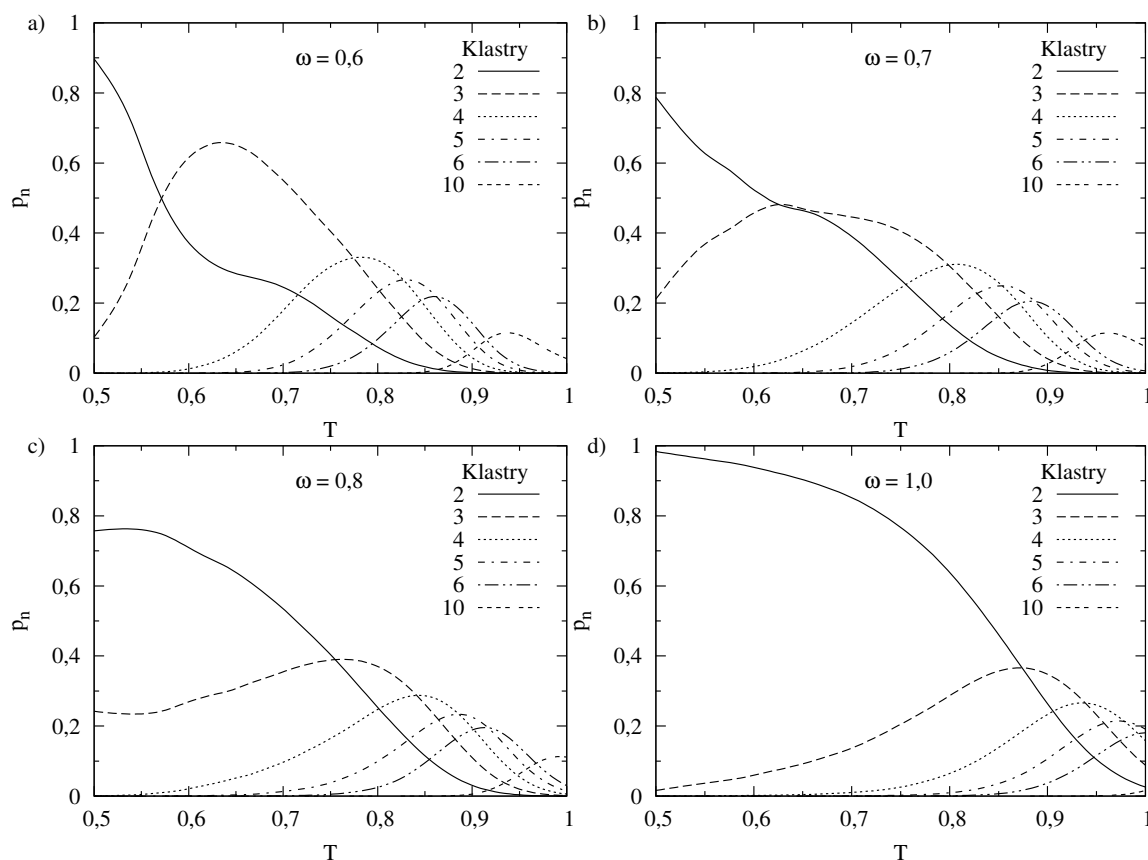
Opisane powyżej zmiany strukturalne są zmianami w organizacji struktury wewnątrz globuli i występują po jej uformowaniu dla $T < T_{CG}$.

Omówiona dotąd symulacja dla $\omega = 0,1$ jest najbardziej niekompatybilnym przypadkiem, jakim się zajmowaliśmy. Oznacza to, że dominującą cechą tych układów jest odpychanie pomiędzy segmentami A i B . W dalszej części zostanie przedstawione zachowanie polimeru, gdy jego segmenty są bardziej kompatybilne względem siebie, co oznacza, że chętniej przebywają w swoim otoczeniu. Spodziewamy się, że uda nam się zaobserwować mechanizmy odpowiedzialne za tworzenie się struktur wewnątrzglobularnych, inne niż separacja faz bogatych w segmenty A i B .

Łańcuch $(A_{10} - B_{10})_{12}$ w pełnym zakresie ω

Przyjrzyjmy się teraz przypadkom, kiedy $\omega = 0,6, 0,7, 0,8$ oraz $1,0$. Na rys. 4.18 przedstawiono obliczone podczas symulacji histogramy klastrów. Widać wyraźnie, że wraz ze wzrostem ω , maksima występowania struktur o określonej ilości klastrów przesuwają się w stronę wyższych temperatur, zmniejszając jednocześnie swoją wielkość. Oba te efekty najwyraźniej widać dla struktur trójklastrowych. Dla $\omega = 0,1$ maksimum to występowało w $T \approx 0,62$, dla $\omega = 0,6$ przesunęło się ono do $T \approx 0,63$, następnie dla $\omega = 0,7$ obserwujemy je w $T \approx 0,64$. Dalsze zwiększenie ω do 0,8 spowodowało, że maksimum przesunęło się do $T \approx 0,76$, a dla $\omega = 1,0$ znajdowało się ono w $T \approx 0,87$. Wysokość maksimów wynosiła odpowiednio: 90% ($\omega = 0,1$), 67% ($\omega = 0,6$), 50% ($\omega = 0,7$), 40% ($\omega = 0,8$) oraz 37% ($\omega = 1,0$). Większość zmian odbywała się na korzyść struktur dwuklastrowych, ale do pewnego momentu struktury trójklastrowe zyskiwały w niskich T .

Przypatrując się rywalizacji pomiędzy strukturami dwu- i trójklastrowymi inte-



Rysunek 4.18: Prawdopodobieństwa znalezienia struktur o określonej ilości klastrow dla kopolimeru $(A_{10} - B_{10})_{12}$ oraz: a) $\omega = 0,6$, b) $\omega = 0,7$, c) $\omega = 0,8$ oraz d) $\omega = 1,0$. Znaczenie linii opisane jest na wykresach [67].

resująca jest również walka o dominację w T od 0,6 do 0,7. Już dla $\omega = 0,1$ widać było, że struktury dwuklastrowe występują w tym obszarze (choć dość rzadko). Wraz ze zwiększaniem kompatybilności pojawia się grzbiet na krzywej opisującej prawdopodobieństwo wystąpienia struktury dwuklastrowej, który dla $\omega = 0,7$ zrównuje się z maksimum występowania struktur trójklastrowych. Obserwując zachowanie krzywej prawdopodobieństwa dla trójklastrow, można dostrzec, że posiadała ona dwie składowe, które się na siebie nakładały. W wyniku zwiększenia ω jedno maksimum (występujące dla $T \approx 0,64$) bardzo szybko opadało, natomiast drugie maksimum (dla $T \approx 0,74$) zachowywało się podobnie do maksimów struktur o większej ilości klastrow.

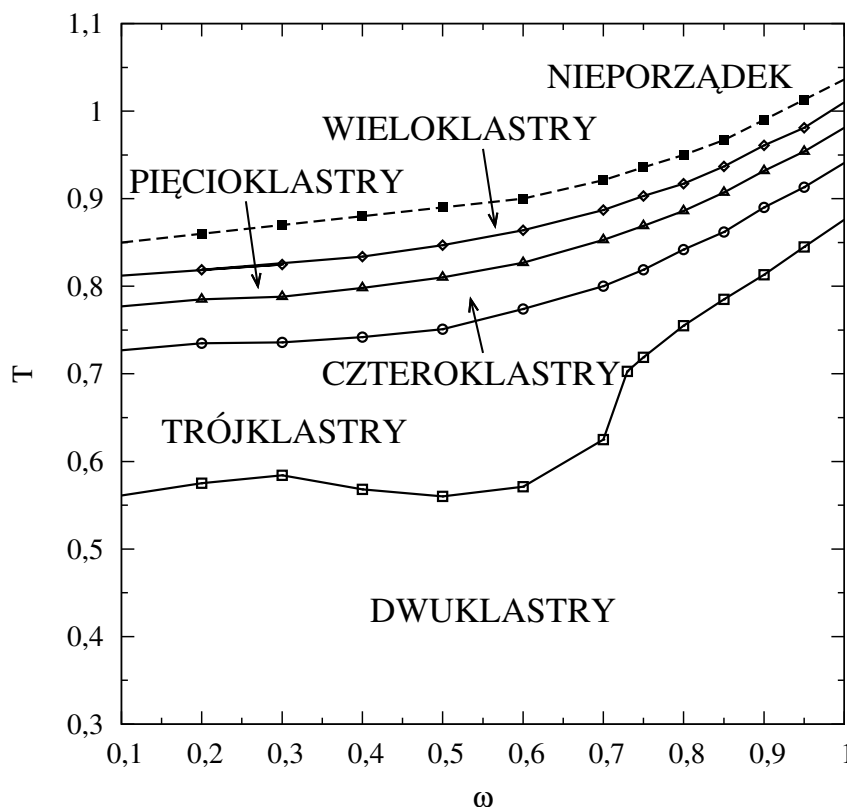
Efekt zwiększenia prawdopodobieństwa występowania struktur dwuklastrowych dla dużych wartości ω , można wyjaśnić przy pomocy zjawiska perkolacji węzłów [70]. Teoria perkolacji pierwotnie dotyczyła zjawiska przepływu cieczy, ale jej matematyczne modele mają o wiele szersze zastosowanie. Wyobraźmy sobie sieć niepołączonych ze sobą punktów, między które losowo dodajemy połączenia. Okazuje się, że średnio po wykonaniu pewnej określonej ilości połączeń, da się przejść z jednej strony sieci na drugą, idąc po tych połączeniach. Analogicznie, możemy powiedzieć,

że próbujemy wykonać każde połączenie z prawdopodobieństwem p . Można więc wyznaczyć krytyczne prawdopodobieństwo, dla którego sieć staje się „przewodząca”. Parametr ten nazywa się progiem perkolacji p_c , a jego wartość jest charakterystyczna dla każdego typu sieci. Wyróżnia się dwa typy perkolacji: węzłów oraz wiązań. Różnią się one tym, że dla perkolacji wiązań, elementami, które umieszczamy na sieci są połączenia między węzłami, natomiast w przypadku perkolacji węzłów elementami tymi są węzły sieci i „przewodzenie” będzie występowało wtedy, gdy dwa sąsiednie węzły zostaną oznaczone jako przewodzące. Z naszego punktu widzenia, interesującą będzie perkolacja węzłów na sieci FCC, dla której próg perkolacji wynosi $p_c \approx 0,119$ [70].

Jaki to ma związek z ilością klastrów tworzonych w globuli? Gdy mówimy, że występują dwa klastry, to znaczy, że z każdego segmentu typu A można dojść do dowolnego innego segmentu tego typu, przemieszczając się tylko po segmentach A . Gdy globula się zagęszcza, jej segmenty próbują się upakować możliwie gęsto, co najczęściej prowadzi do tego, że każdy segment wewnątrz globuli ma średnio $Z \approx 12$ najbliższych sąsiadów. Jeśli wyobrazimy sobie teraz, że zamiast segmentów mamy węzły sieci FCC, to, umieszczając losowo 120 segmentów typu A , zajmiemy 50% węzłów, co daje $p = 0,5$, które jest znacznie wyższe niż próg perkolacji dla sieci FCC. W takich warunkach rzeczywiście wysoce prawdopodobne będzie, że z każdego segmentu A będzie można dotrzeć do dowolnego innego segmentu A . Ponadto segmenty nie są rozmieszczone zupełnie losowo i każdy z nich ma ustalony typ dwóch sąsiadujących z nim wzdłuż łańcucha segmentów. Segmenty A są połączone w bloki po 10 sztuk, co dodatkowo sprzyja tworzeniu się dużego klastra. Gdyby segmenty były niezależne (nie połączone w blok), to aby zaistniała perkolacja, każdy segment musiałby mieć, na przynajmniej jednym węźle z 12, węzeł tego samego typu. Gdy segmenty są połączone w bloki, wystarczy, że na jednym z kilkudziesięciu węzłów sąsiadujących z blokiem, znajdzie się segment tego samego typu, należący do innego bloku, aby tworzyły one jeden klastro.

Rozważanie to jest prawdziwe dla przypadku $\omega = 1$, w którym segmenty A i B są nierozróżnialne, a kopolimer może być traktowany jak homopolimer. W takich warunkach segmenty wewnątrz globuli mogą się swobodnie mieszać (oczywiście zachowując warunek nierozzerwalności łańcucha), ponieważ nie występuje tutaj odpychanie pomiędzy segmentami A i B . Dla $\omega < 1$ pojawia się dodatkowe oddziaływanie odpychające. Im bardziej segmenty są niekompatybilne, tym mniej będą się mieszać, a teoria perkolacji nie będzie mogła być tutaj zastosowana.

Już teraz widać, że pod pojęciem struktur dwuklastrowych kryje się wiele zupełnie różnych struktur wewnątrzglobularnych – od podwójnej kropelki, po wymieszaną globulę. W dalszej części pokażemy jeszcze kilka innych charakterystycznych typów struktur dwuklastrowych, jednak najpierw spróbujmy wykreślić diagram fazowy w przestrzeni (T, ω) najbardziej prawdopodobnych klas struktur. Aby to zrobić należy przeanalizować histogramy klastrów z całego zakresu badanych wartości ω i odnotować punkty przecięcia się krzywych opisujących różną ilość klastrów. W ten sposób wyznaczymy obszary, gdzie dana klasa struktur występowała najczęściej. Zebrane wyniki przedstawiono na rys. 4.19. Wraz ze zwiększaniem ω , występowanie różnych klas struktur przesuwają się w stronę wyższych T , podobnie dzieje się też z przejściem kłębek-globula. Wynika to z faktu, że zwiększając ω sprawiamy,

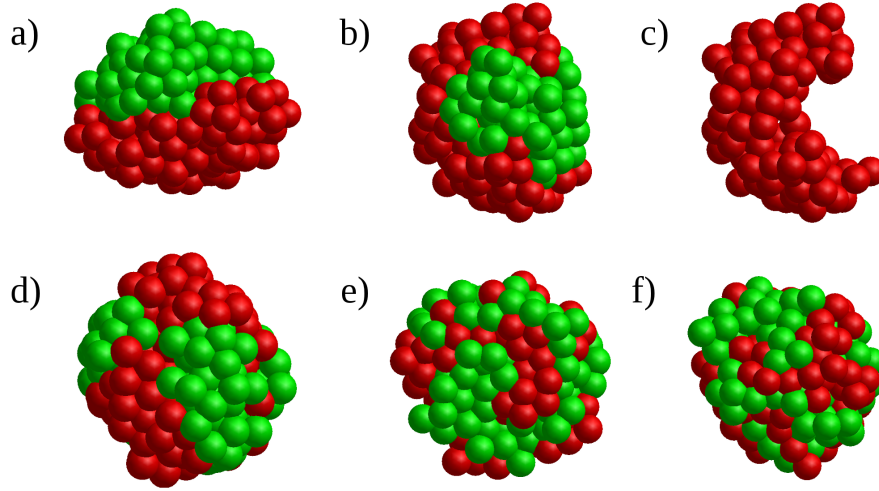


Rysunek 4.19: Diagram klas struktur łańcucha $(A_{10} - B_{10})_{12}$ w przestrzeni (T, ω) . Przerywaną linią oznaczono przejście kłębek-globula, a ciągłymi liniami oznaczono miejsca, w których następowała zmiana dominującej klasy struktur. Obszar oznaczony etykietą „wieloklastry” oznacza struktury sześć- i więcej klastrowe [67].

iz więcej segmentów się przyciąga, co natomiast sprawia, że przejścia fazowe wystąpią w wyższych temperaturach. Na diagramie widać również rywalizację między strukturami dwu- i trójklastrowymi. Powyżej $\omega = 0,3$ trójklastry zwiększały obszar, w którym występowały z największym prawdopodobieństwem, ale w $\omega \approx 0,7$ ta tendencja się odwróciła na rzecz wymieszanej globuli, w której nie następuje separacja segmentów A i B .

Obejrzyjmy teraz kilka przykładów struktur dwuklastrowych, które można zaobserwować w najniższych badanych T . Rys. 4.20a ukazuje typową strukturę dwuklastrową, występującą dla małych wartości ω . Widać tutaj dość silną separację obu typów segmentów, co powoduje, że powstaje w miarę płaski interfejs pomiędzy klastrami. Na rys. 4.20b oraz c przedstawiono strukturę typu „uścisk dłoni” (ang. *hand-shake*). Rys. 4.20d, e oraz f pokazują globulę dla $\omega = 0,9, 0,95$ oraz 1. Wraz ze zbliżaniem się ω do 1, segmenty, w bardzo niskich T , zaczynają się mieszać.

Przedstawione w tym rozdziale wyniki zostały otrzymane przy pomocy symulacji komputerowych i, jak dotąd, nie były zweryfikowane eksperymentalnie. Jedną z metod, która mogłaby posłużyć do potwierdzenia tych wyników, są eksperymenty z rozpraszaniem promieniowania. Badając jego natężenie pod różnym kątem, można wyznaczyć czynnik struktury $S(k)$, który w wielu przypadkach pozwala na określenie



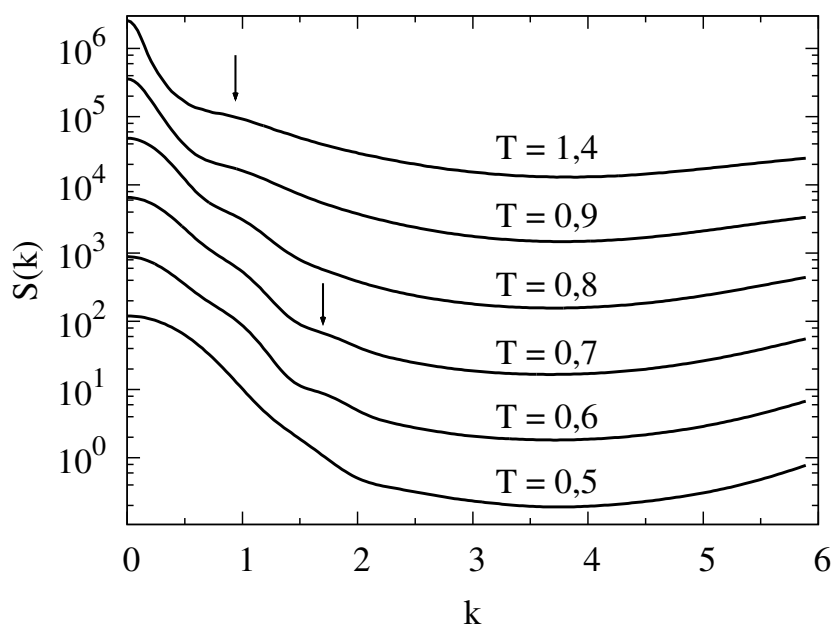
Rysunek 4.20: Struktury dwuklastrowe dla polimeru $(A_{10}-B_{10})_{12}$ w $T = 0,5$: a) $\omega = 0,5$, b) $\omega = 0,8$, c) $\omega = 0,8$ (z pominięciem zielonych segmentów), d) $\omega = 0,9$, e) $\omega = 0,95$ oraz f) $\omega = 1,0$ [67].

typu rozpraszającej struktury. W symulacjach czynnik struktury oblicza się na podstawie położenia cząstek. Do badanego układu kopolimerowego użyto następującego wzoru:

$$S(k) = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{n,m} \frac{\sin kr_{nm}}{kr_{nm}} \quad (4.4)$$

gdzie N_α jest ilością rozpraszających segmentów (typu α), $k = 2\pi/\lambda$ jest długością wektora falowego, zaś r_{nm} jest odległością pomiędzy n -tym a m -tym segmentem. Na rys. 4.21 przedstawiono $S(k)$ dla łańcucha $(A_{10}-B_{10})_{12}$ o kompatybilności $\omega = 0,1$, przy założeniu, że tylko segmenty A rozpraszają „promieniowanie”. Na wykresie $T = 1,4$ widać charakterystyczne wzniesienie dla $k \approx 0,94$ (oznaczone strzałką), które można zaobserwować praktycznie dla każdej temperatury. W temperaturze $T = 1,4$ łańcuch jest w stanie kłęбка, czyli nie posiada jeszcze żadnej stabilnej struktury. Obserwowane wzniesienie musi więc odzwierciedlać inną cechę łańcucha. Ta wartość wektora k odpowiada odległości $6,7\sigma$, co, w połączeniu z faktem, że wzniesienie występuje w każdej temperaturze, sugeruje, że widać tutaj blokową architekturę łańcucha – każdy blok składa się z 10 segmentów o średnicy σ .

Obniżając temperaturę łańcuch zmienia swoją strukturę, a co za tym idzie, kształt linii $S(k)$. Na wykresach $T = 0,7$ oraz $T = 0,6$ pojawia się kolejne wzniesienie dla $k \approx 1,7$, któremu odpowiada odległość $3,7\sigma$. Gdy przyjrzymy się diagramowi na rys. 4.19, w tym obszarze parametrów występują struktury trójklastrowe. Średnia grubość środkowej warstwy struktury trójklastrowej wynosi około 4σ . Można z tego wywnioskować, że drugie wzniesienie $S(k)$ odpowiada występowaniu struktur trójklastrowych. W najniższej temperaturze ($T = 0,5$) tego wzniesienia już nie widać, ponieważ tutaj dominowały struktury dwuklastrowe, w związku z tym, rozpraszając tylko na jednym typie segmentów, linia $S(k)$ powinna odpowiadać strukturze o kształcie dysku. Interesującym wnioskiem jest to, że dzięki występowaniu wzniesienia dla $k \approx 1,7$, prawdopodobnie możliwe jest odróżnienie struktur trójklastrowych



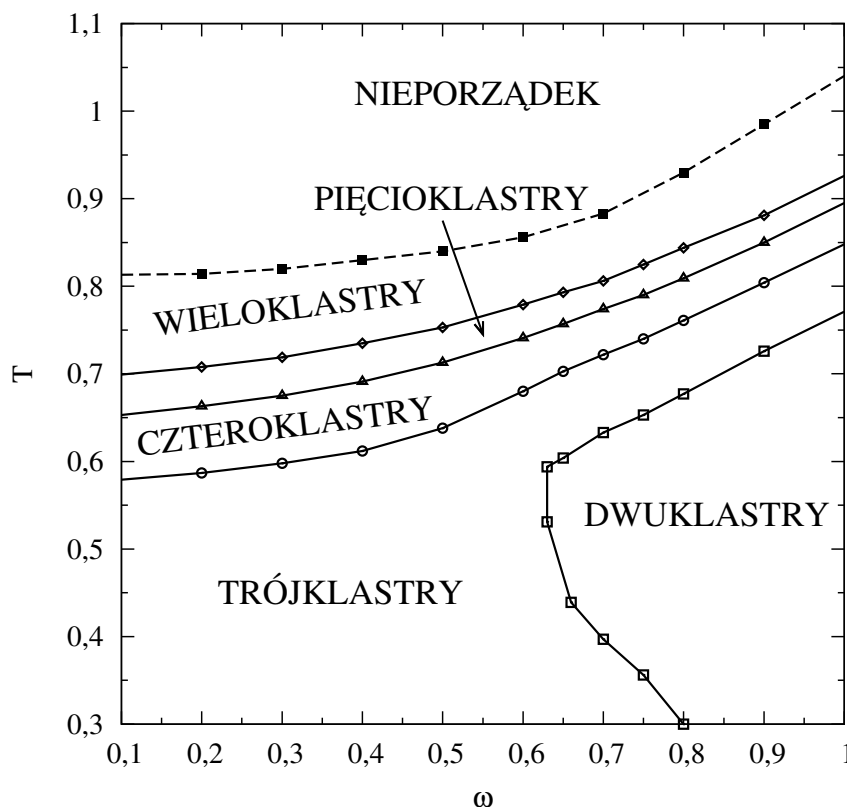
Rysunek 4.21: Czynnik struktury $S(k)$ łańcucha $(A_{10} - B_{10})_{12}$ dla $\omega = 0,1$ w różnych T . Wykresy $S(k)$ dla poprawy czytelności zostały przesunięte w pionie o czynniki $10, 10^2, 10^3, 10^4$ oraz 10^5 dla kolejnych T [67].

od pozostałych przy pomocy eksperymentu z rozpraszaniem promieniowania.

Łańcuch $(A_6 - B_6)_{20}$

Kolejnym badanym łańcuchem był $(A_6 - B_6)_{20}$. W porównaniu do $(A_{10} - B_{10})_{12}$ łańcuch ten ma mniejsze bloki – składały się z 6 segmentów. Wielkość bloku ma wpływ głównie na maksymalną grubość tworzonych struktur. Wynika to z faktu, że każdy blok z obu stron łączy się z segmentami innego typu, które podczas separacji faz bogatych w segmenty A i B , będą dążyły do tego, aby znaleźć się wśród segmentów swojego typu. W efekcie żadna struktura tworzona przez kopolimery wieloblokowe nie będzie grubsza niż długość pojedynczego bloku. Spodziewamy się więc, że zmniejszenie wielkości bloku sprawi, iż dominująca dla łańcucha $(A_{10} - B_{10})_{12}$ rola struktur dwuklastrowych, ustąpi miejsca strukturom o większej ilości klastrów. Przykładowo, grubość obu klastrów łańcucha z rys. 4.16e sięga 5 segmentów. Jest to możliwe dzięki temu, że każdy blok posiada 10 segmentów. Blok, wychodząc z warstwy stykającej się z klastrem segmentów przeciwnego typu, może się oddalić na odległość 5 segmentów, po czym musi „zawrócić”, aby, swoim drugim końcem, znaleźć się z powrotem na tej warstwie. Taka struktura dla łańcuchów o blokach 6-segmentowych nie może powstać, ponieważ łańcuch może się oddalić od interfejsu maksymalnie na odległość 3 segmentów. W konsekwencji, aby utrzymać strukturę dwuklastrową, łańcuch musiałby przyjąć kształt podobny do płaskiego dysku, lub w jakiś sposób zakrzywić interfejs między klastrami.

Zobaczmy w takim razie, o ile będą się różniły struktury tworzone przez obecnie

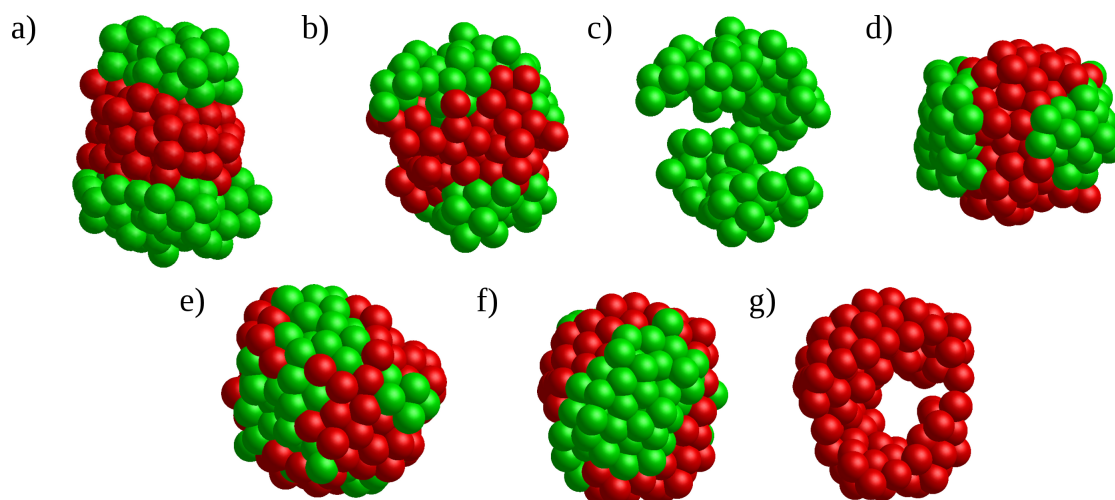


Rysunek 4.22: Diagram klas struktur łańcucha $(A_6 - B_6)_{20}$ w przestrzeni (T, ω) . Przerywaną linią oznaczono przejście kłębek-globula, a ciągłymi liniami oznaczono miejsca, w których następowała zmiana dominującej klasy struktur. Obszar oznaczony etykietą „wieloklastry” oznacza struktury sześć- i więcej klastrowe [67].

badany łańcuch od poprzedniego. Symulacja i analiza wyników przebiegała podobnie do omówionego wcześniej przypadku. Na rys. 4.22 przedstawiono diagram klas struktur dla łańcucha $(A_6 - B_6)_{20}$. Wraz z obniżaniem T , łańcuch zmienia strukturę z kłębka na globulę, po czym najbardziej prawdopodobna ilość klastrów ulega redukcji. Wyraźną różnicę widać w niskich T dla $\omega < 0,65$, gdzie dominujące są struktury trójklastrowe, a nie dwuklastrowe, jak to miało miejsce dla przypadku bloków składających się z 10 segmentów.

Szczegółową analizę zaczniemy od przejścia kłębek-globula, które wystąpiło w niższych T . Spowodowane jest to zmniejszeniem długości bloków, co prowadzi do tego, że odpychające się segmenty przeciwnych typów znajdują się bliżej siebie. W przypadku $\omega = 1$, przejście kłębek-globula występuje w identycznej T , gdyż w tych warunkach łańcuch sprowadza się do homopolimeru, więc struktura bloków A i B , oraz ich długość, nie ma wpływu na zachowanie łańcucha.

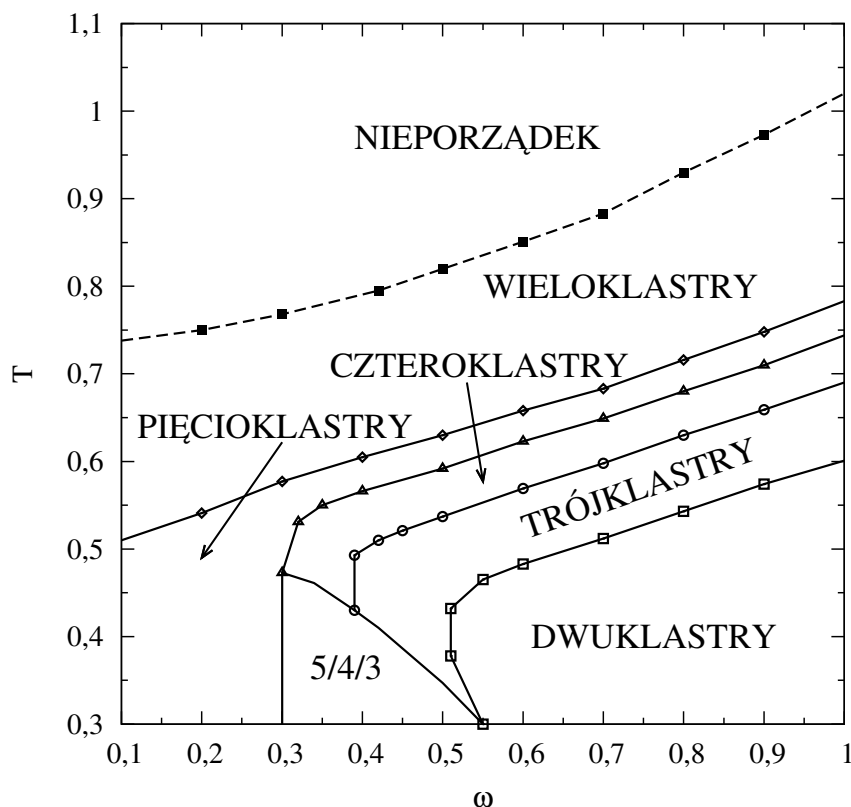
Poniżej przejścia kłębek-globula, obserwujemy dość duży obszar występowania wieloklastrów. Maksymalna ilość klastrów dla tego łańcucha wynosiła 40. W związku z tym, gdy łańcuch zagęszcza się tworząc globulę, ilość klastrów będzie większa niż w przypadku łańcucha, którego bloki składały się z 10 segmentów (maksymalna ilość klastrów to 24). Schładzając układ dalej, dochodzimy do obszaru dominacji struktur



Rysunek 4.23: Struktury tworzone przez łańcuch $(A_6 - B_6)_{20}$, w $T = 0,3$, dla kompatybilności: a) $\omega = 0,1$ (trójklastery), b) $\omega = 0,7$ (w $T = 0,5$, dwuklastery), c) $\omega = 0,7$ (w $T = 0,5$, dwuklastery - na rysunku usunięto jeden typ segmentów, aby uwidocznić sposób uporządkowania segmentów drugiego typu), d) $\omega = 0,7$ (trójklastery), e) $\omega = 0,9$ (dwuklastery), f) $\omega = 0,8$ (dwuklastery), g) $\omega = 0,8$ (dwuklastery - pokazano tylko jeden typ segmentów) [67].

pięcioklastrowych. Jest on niewiele szerszy niż dla poprzedniego łańcucha. Następny obszar – czteroklastrowy – jest już znacznie większy. Dalsze obniżenie temperatury doprowadziło do utworzenia struktur trójklastrowych (dla $\omega < 0,65$ dominują one w każdej niższej T) oraz do struktur dwuklastrowych (dla $\omega > 0,65$). Porównując rys. 4.19 oraz 4.22 można zauważyć, że obszar, w którym najczęściej obserwowane są struktury dwuklastrowe, jest podobny. Występuje to dla relatywnie dużej wartości ω . Mechanizm powstawania struktur dwuklastrowych jest analogiczny, jak dla $(A_{10} - B_{10})_{12}$. W wyniku mieszania się segmentów A i B , pojawia się zjawisko perkolacji, co ostatecznie prowadzi do utworzenia struktury dwuklastrowej. Należy zwrócić uwagę, że dla wartości $\omega < 1$ nadal występują odpychania między segmentami różnych typów. Można więc oczekiwać, że występujące struktury dwuklastrowe będą bardziej interesujące, niż tylko struktury typu wymieszana globula. Z rys. 4.22 niestety nie da się odczytać rodzaju struktur, więc, podobnie jak wcześniej, posłużymy się ich wizualizacjami wygenerowanymi podczas symulacji.

Na rys. 4.23 przedstawiono zbiór struktur dwu- i trójklastrowych występujących w niskich T . Rys. 4.23a otrzymano dla $\omega = 0,1$ – jest to typowy trójklastery z dość gładkimi interfejsami pomiędzy segmentami różnych typów. Tego typu struktury dominują w obszarze $\omega < 0,65$. Dla $\omega = 0,7$ trójklastery nadal są najczęściej spotykanymi strukturami w $T = 0,3$, jednak warto przy tym zwrócić uwagę, że interfejsy pomiędzy różnymi typami segmentów, stają się mocno zakrzywione, a cała globula ma kształt bardziej sferyczny (rys. 4.23d). W nieco wyższej temperaturze ($T = 0,5$) najczęściej występują dwuklastery. Można tam zaobserwować struktury typu uścisk dłoni, spirala (rys. 4.23b oraz c) i in. Dla $\omega = 0,8$, w całym obszarze niskich T , dominują struktury dwuklastrowe. Często występują tam „uścisk dłoni” i spirala, ale



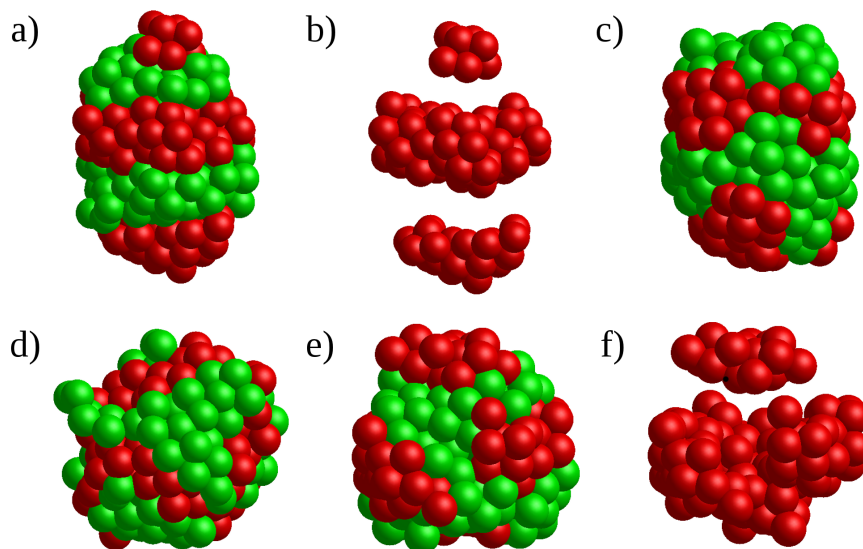
Rysunek 4.24: Diagram klas struktur łańcucha $(A_3 - B_3)_{40}$ w przestrzeni (T, ω) . Przerywaną linią oznaczono przejście kłębek-globula, a ciągłymi liniami oznaczono miejsca, w których następowała zmiana dominującej klasy struktur. Obszar oznaczony etykietą „wieloklastry” oznacza struktury sześć- i więcej klastrowe [67].

można trafić także na struktury przypominające torus z rdzeniem (rys. 4.23f oraz g). Dalsze zwiększanie ω prowadzi do coraz mocniejszego mieszania się segmentów i powstania nieuporządkowanych globul (rys. 4.23e).

Łańcuch $(A_3 - B_3)_{40}$

Ostatnim badanym polimerem był łańcuch o architekturze $(A_3 - B_3)_{40}$. Tym razem każdy blok został zbudowany z zaledwie 3 segmentów. Zgodnie z tym, co powiedziano wcześniej, wpływa to na typ otrzymywanych struktur, gdyż wielkość bloku ogranicza maksymalną grubość struktury, tworzonej przez jeden typ segmentów. Oczekujemy więc, że będą się tworzyły jeszcze cieńsze warstwy wewnątrz globuli.

Na rys. 4.24 przedstawiono diagram występujących klas struktur dla tego łańcucha. Podobnie, jak w poprzednim przypadku, obserwujemy tutaj przejście typu kłębek-globula w nieco niższej T . Następnie występuje szeroki obszar wieloklastrów. W niższych T pojawia się wąskie pasmo struktur pięcioklastrowych, które, dla $\omega \leq 0,3$, są stabilne we wszystkich temperaturach poniżej 0,5. Kolejne pasmo to struktury czteroklastrowe, a za nimi struktury trójklastrowe. Podobnie, jak to miało miejsce dla innych architektur, obszar niskich T i wysokiego ω jest zdominowany



Rysunek 4.25: Struktury otrzymane dla łańcucha $(A_3 - B_3)_{40}$ w temperaturze $T = 0,3$ i kompatybilności: a) $\omega = 0,1$ (pięcioklastery), b) $\omega = 0,1$ (pięcioklastery – jeden typ segmentów ukryty), c) $\omega = 0,31$ (czteroklastery), d) $\omega = 0,5$ (w $T = 0,5$, trójklastery), e) $\omega = 0,51$ (trójklastery), f) $\omega = 0,51$ (trójklastery – jeden typ segmentów ukryty) [67].

przez struktury dwuklastrowe, które, w przypadku tego łańcucha, będą przybierały głównie formę wymieszanej globuli. Na diagramie oznaczono również obszar $5/4/3$, dla którego nie udało się określić dominującej klasy struktur, gdyż otrzymywano naprzemiennie struktury trój-, cztero- i pięcioklastrowe.

Na rys. 4.25 przedstawiono charakterystyczne struktury łańcucha $(A_3 - B_3)_{40}$. Dla niskich ω ponownie obserwujemy struktury o mocno rozseparowanych segmentach różnych typów. Zgodnie z oczekiwaniami są to uporządkowane warstwy o płaskich interfejsach między klastrami (rys. 4.25a oraz b). Dalsze zwiększanie ω lub T prowadzi do zakrzywiania się interfejsów i łączenia poszczególnych warstw, przez co ilość klastrów redukuje się. Ponownie obserwujemy, że wraz ze zwiększaniem ω lub T , tworzone globule są bardziej sferyczne.

Na omówione w tej części pracy kopolimery można spojrzeć jak na uproszczony model białek. Podobne porównanie przedstawiliśmy wcześniej dla kopolimeru w selektywnym rozpuszczalniku, który tworzył struktury wielordzeniowe. Tym razem, zarówno segmenty A jak i B , mają cechy hydrofobowe, natomiast modyfikując parametr ϵ_{AB} , doprowadziliśmy do efektywnego oddziaływania odpychającego między nimi. W efekcie segmenty wewnątrz globuli zaczęły się porządkować, tworząc różne struktury. Udało się nawet zaobserwować helisy. Trzeba jednak zauważyć, że są one dość grube (około 3σ) i krótkie, w białkach natomiast, grubość helisy odpowiada jednemu aminokwasowi.

Użycie segmentów hydrofobowych i hydrofilowych pozwoliło na uporządkowanie się łańcucha, polegające na agregacji segmentów hydrofobowych w sferyczne rdzenie. Wprowadzenie dodatkowego typu segmentów hydrofobowych, doprowadziło do powstania struktur wewnątrz globuli. Łącząc wnioski płynące z tych symulacji, można

dostrzec, że większa ilość typów segmentów, prowadzi do powstawiania coraz bardziej złożonych struktur.

Zachowanie opisanych kopolimerów blokowych nadal odbiega znacznie od zachowania białek. Jednak wydaje się, że z każdym dodanym kolejnym typem segmentu, można było dostrzec coraz więcej podobieństw.

Mechanizmy powstawania struktur wewnątrzglobularnych

Kopolimery wieloblokowe o symetrycznych rozmiarach bloków potrafią tworzyć zaskakującą ilość struktur wewnątrzglobularnych. W przypadku stopu kopolimerów dwublokowych, zmiana parametru kompatybilności przy $\omega < 1$ nie wpłynęłaby w żaden sposób na typ otrzymywanych struktur (zawsze dostalibyśmy warstwy), a jedynie na temperaturę, w której następuje separacja faz. Jakie więc zjawiska zachodzą w globuli, że powodują tworzenie się takiego bogactwa struktur? Z pewnością przyczyn należy szukać w różnicach pomiędzy stopami kopolimerów dwublokowych, a pojedynczymi łańcuchami kopolimerowymi.

Podstawową różnicą są niewielkie rozmiary całego układu oraz sferyczna struktura globuli. Większość stopów kopolimerowych jest rozważana jako układ makroskopowy, który, z punktu widzenia symulacji komputerowych, traktuje się jako „nieskończony” narzucając na pudełko symulacyjne periodyczne warunki brzegowe. W zależności od rozmiarów takiego pudełka, otrzymywane wyniki symulacji mogą być różne [71]. Rozmiar pudełka wpływa głównie na sposób ułożenia warstw, ich grubość, a także na występowanie niskotemperaturowych reorganizacji ułożenia warstw. W bardziej złożonych układach, takich jak symetryczne kopolimery dwublokowe w selektywnym rozpuszczalniku, zmiana wymiarów pudełka może prowadzić do pojawienia się nowych struktur, bądź ich zniknięcia [28]. Jest to związane z tym, że występujące w stopach kopolimerów dwublokowych struktury, są periodyczne i posiadają pewne charakterystyczne rozmiary. Jeśli taką strukturę chce się otrzymać w pudełku z periodycznymi warunkami brzegowymi o określonych długościach boków, to ich rozmiary muszą być dopasowane do charakterystycznych wymiarów struktur. Przykładowo autorzy [69] zaobserwowali, że występowanie struktur żyroidalnych zależy od dopasowania naturalnej periodyczności tej struktury do rozmiarów pudełka symulacyjnego. W przypadku braku dopasowania, struktury żyroidalne nie występowały.

Zastanówmy się teraz, jak zachowa się stop kopolimerowy, gdy ograniczymy jego wymiary. Na początek ograniczmy go dwoma równoległymi ścianami, tak by otrzymać tzw. cienką warstwę. Rodzaj powstałej struktury będzie zależeć od odległości między ścianami d . Dla $d \gg R$ (R to rozmiar łańcucha) kopolimery nie „odczuwają” ograniczenia ścian i zachowują się, jakby one nie istniały. W miarę zmniejszania d , maleje ilość tworzonych warstw. Gdy d będzie tylko kilkukrotnie większe od R , warstwy ułożą się na przemian: równolegle, bądź prostopadle do ścian. Przy czym, im mniejsze d , tym większy obszar występowania prostopadłych warstw [72].

Jak widać, jednowymiarowe ograniczenie wzbogaciło zachowanie kopolimerów symetrycznych. Kolejnym krokiem będzie wprowadzenie dwuwymiarowego ograniczenia przestrzeni. Tym razem stop kopolimerowy zostanie umieszczony w cylindrze o średnicy d . Podobnie, jak w przypadku ograniczenia jednowymiarowego, rodzaj

otrzymanej struktury zależeć będzie głównie od stosunku d do R . Dla większych d często otrzymuje się warstwy ułożone równolegle do ścian cylindra. W przekroju takie struktury przypominają cebulę [45, 73]. Zmniejszając d , zaczynamy obserwować coraz bardziej interesujące zachowanie. Pojawiają się warstwy ułożone prostopadle do ścian cylindra (przypominające ułożone na sobie okrągłe tabletki) oraz helisy (pojedyncze i podwójne) [74], które mogą mieć różne rozmiary i periodyczności (ilość pętli na jednostkę odległości). Mogą również pojawiać się równolegle ułożone torusy, albo „nici” (cienkie cylindry) otoczone helisami [46].

Ostatnim rozważanym ograniczeniem przestrzeni będzie ograniczenie w trzech wymiarach, czyli sferyczne. Z oczywistych względów ten typ ograniczenia przestrzeni jest najbardziej interesujący przy badaniu struktur globularnych. Główną różnicą jest tutaj mechanizm ograniczenia rozmiarów struktury. W przypadku pojedynczego łańcucha, mechanizmem tym jest minimalizacja ilości kontaktów pomiędzy polimerem a rozpuszczalnikiem, zaś w przypadku stopu kopolimerów sferyczne ograniczenie jest narzucane przez „fizycznie” istniejące ściany. Globula ma o tyle lepszą sytuację, iż nie posiada sztywnych ograniczeń i może swój kształt dostosować do wszystkich sił, które występują wewnątrz i na zewnątrz globuli. Pozwala to na porzucenie sferycznego kształtu na rzecz bardziej eliptycznych – jeśli zajdzie taka potrzeba.

Rodzaj otrzymanej struktury w ograniczeniu przestrzeni w trzech wymiarach, będzie zależał od stosunku promienia sfery d do R . W zależności od tego parametru, kopolimery wewnątrz sfery ułożą się w warstwy (od wielu równoległych po sfery zbudowane z dwóch klastrów przylegających do siebie), spirale i struktury typu „uścisk dłoni” [47]. Jak widać, narzucenie sferycznych granic dla stopu kopolimerowego może prowadzić do struktur, które obserwowaliśmy dla pojedynczego łańcucha.

Podstawowym mechanizmem odpowiedzialnym za samoorganizację symetrycznych kopolimerów blokowych, jest zjawisko minimalizacji ilości kontaktów pomiędzy segmentami A i B . W idealnym przypadku, gdy $T \approx 0$ powinniśmy otrzymać strukturę o minimalnej możliwej energii, a co za tym idzie, minimalnej ilości kontaktów. Zjawisko to można również określić jako minimalizację interfejsu pomiędzy obszarami zajmowanymi przez segmenty A i B . Segmenty te byłyby najbardziej „zadowolone” gdyby mogły zupełnie oddalić się od siebie, lecz ze względu na wiązania chemiczne, nie mogą tego zrobić. Muszą więc szukać takiego ułożenia, które minimalizuje interfejs. W najprostszym przypadku minimalna powierzchnia będzie odpowiadała płaskiej warstwie, a każde jej zakrzywienie zwiększa powierzchnię – co jest zjawiskiem niekorzystnym.

Jeśli przyjąłbyśmy, że minimalizacja interfejsu pomiędzy segmentami A i B jest jedynym mechanizmem odpowiedzialnym za formowanie się struktur, to zawsze otrzymywalibyśmy struktury z idealnymi warstwami. Tak jednak nie jest. Drugim mechanizmem, który występuje w układach globularnych, jest minimalizacja interfejsu pomiędzy wszystkimi segmentami łańcucha, a rozpuszczalnikiem. Optymalnym rozwiązaniem dla łańcucha byłoby więc utworzenie idealnie sferycznej struktury, gdyż sfera zapewnia najbardziej korzystny stosunek powierzchni do objętości globuli.

Oba powyższe efekty będą ze sobą rywalizować w taki sposób, aby sumarycznie uzyskać minimalną możliwą energię. Przyglądając się rys. 4.20, 4.23 i 4.25 można zauważyć, że struktury globularne dla $\omega = 0,1$ mają dobrze ukształtowane, płaskie

warstwy, kosztem sferycznego kształtu. Są one spłaszczone w jednym z wymiarów. Natomiast zwiększając ω obserwujemy, że warstwy ulegają deformacji, a kształt całej globuli staje się bardziej sferyczny. Wynika to z faktu, że parametr ω określa siłę odpychania między segmentami A i B , przez co wpływa na siłę zjawiska minimalizacji interfejsów pomiędzy nimi. Im ω jest bliższe 1, tym mniejszy wpływ tego efektu, a dla $\omega = 1$ zjawisko minimalizacji interfejsów pomiędzy segmentami A i B już w ogóle nie istnieje.

Rozdział 5

Układy wielołańcuchowe

Do tej pory omawialiśmy układy polimerowe składające się wyłącznie z jednego łańcucha. W bieżącym rozdziale przyjrzymy się bliżej zachowaniom polimerów w relatywnie silnie rozcieńczonych roztworach. Omówione układy będą dotyczyły głównie prostych architektur łańcucha. Rozpocniemy od przedstawienia zachowania homopolimerów, następnie kopolimerów dwublokowych w selektywnym rozpuszczalniku, a zakończymy na próbie modelowania zachowania kopolimerów dwublokowych w warunkach wysokiego ciśnienia.

Znamy już podstawowe zachowanie łańcucha polimerowego, który może znajdować się w rozpuszczalniku różnej jakości. Jego pogarszanie powoduje, że łańcuch będzie minimalizował ilość kontaktów z rozpuszczalnikiem i, co za tym idzie, jego wymiary będą się zmniejszać przechodząc do stanu globularnego.

Jak natomiast zachowa się wiele łańcuchów polimerowych w rozpuszczalnikach różnej jakości? Będzie to zależało od stężenia polimeru w rozpuszczalniku η . Zdefiniujemy je jako stosunek ilości segmentów polimerowych do maksymalnej ich ilości, którą można umieścić w danym pudełku symulacyjnym. Ponieważ w symulacjach zawsze używamy segmentów o takiej samej średnicy, ich maksymalne upakowanie będzie upakowaniem na sieci FCC. Jeśli w układzie będziemy mieli n łańcuchów o długości N , a pudełko symulacyjne pozwala na umieszczenie maksymalnie N_{max} segmentów, to:

$$\eta = \frac{nN}{N_{max}} \quad (5.1)$$

Gdy η będzie poniżej pewnej wartości granicznej η_{gr} , łańcuchy polimerowe nie będą „odczuwały” swojej obecności. Symulacje pojedynczego łańcucha pokazują taką właśnie sytuację. Jednak gdy $\eta > \eta_{gr}$, to łańcuchy zaczną ze sobą oddziaływać.

W dobrym rozpuszczalniku polimery będą swobodnie poruszać się w pudełku symulacyjnym. W miarę pogarszania jakości rozpuszczalnika, zaczną dominować siły przyciągające, a łańcuchy polimerowe będą się agregować.

Na potrzeby symulacji układu wielu polimerów, często będziemy obliczać czynnik struktury $S(k)$, z którego korzystaliśmy już w rozdziale 4.3. Zdefiniowaliśmy go przy pomocy równ. 4.4, które zostało wyprowadzone przy założeniu izotropowości badanego układu, w takim sensie, że patrząc na układ pod dowolnym kątem, zawsze wygląda on tak samo. W symulacjach pojedynczego łańcucha warunek ten jest spełniony, ponieważ łańcuch może przyjmować dowolną orientację w przestrzeni i nie

jest niczym ograniczony. Zastosowanie tego wzoru w symulacjach wielu polimerów, prowadzi do otrzymania nieprawidłowych wartości $S(k)$ w momencie, gdy polimer zaczyna się wytrącać z rozpuszczalnika i zachodzi proces samoorganizacji łańcuchów w określone struktury. W związku z tym, do obliczania czynnika struktury w tym rozdziale użyto wzoru [75]:

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N_\alpha} \left\langle \left(\sum_n \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_n) \right)^2 + \left(\sum_n \sin(\mathbf{k}\mathbf{r}_n) \right)^2 \right\rangle \quad (5.2)$$

Jedynym założeniem, przyjętym do wyprowadzenia powyższego wzoru, była periodyczność struktury. Warunek ten został spełniony, ponieważ do symulacji użyto pudełka symulacyjnego z periodycznymi warunkami brzegowymi, czyli każda struktura tworząca się w jego wnętrzu jest periodyczna w skali rozmiaru pudełka.

Obliczając $S(k)$, w prosty sposób można zaobserwować zmiany w strukturze tworzonej przez układ łańcuchów, co zostanie omówione podczas przedstawiania kolejnych wyników symulacji. Czynniki struktury można również wyznaczyć eksperymentalnie, gdyż jego wartość jest proporcjonalna do intensywności rozpraszanego promieniowania.

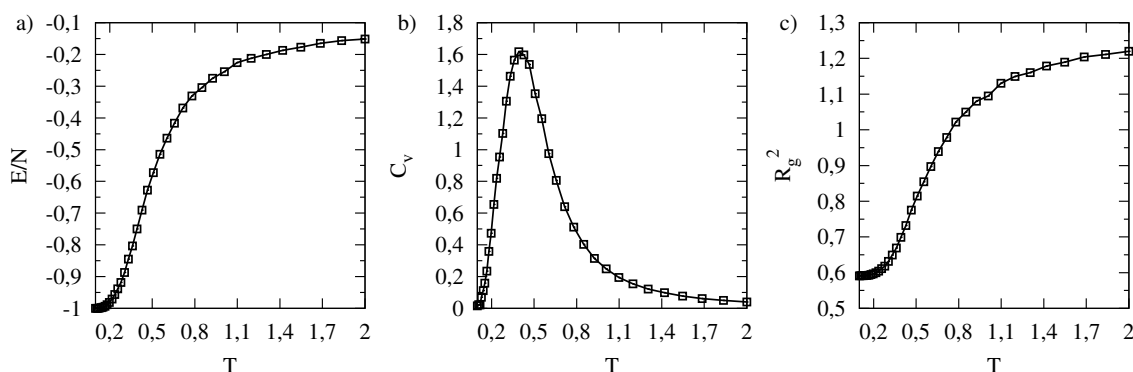
5.1 Wytrącanie się łańcuchów homopolimerowych z rozpuszczalnika

Pierwszym zjawiskiem, które przebadamy, będzie wytrącanie się łańcuchów homopolimerowych z rozpuszczalnika. Spróbujemy zaobserwować, jak stężenie polimerów wpływa na separację fazową w tym układzie.

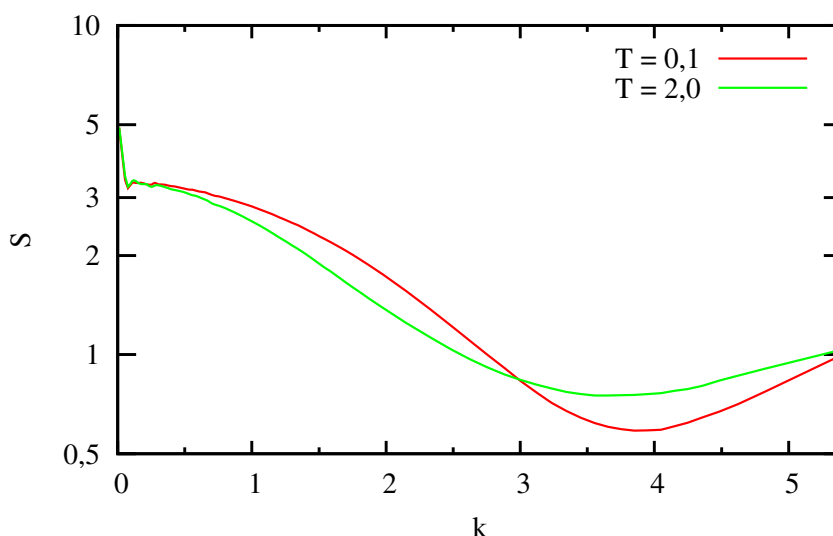
Badane polimery były krótkie, gdyż składały się zaledwie z $N = 5$ segmentów. Możemy je nadal nazywać polimerami, gdyż stosujemy model gruboziarnisty, w którym na każdy segment przypada bardzo duża ilość monomerów.

Symulacje zaczniemy od przedstawienia wyników pojedynczego łańcucha polimerowego. Badając go, nie spodziewaliśmy się żadnych zaskakujących wyników, a chcieliśmy jedynie zbadać średnie wymiary łańcucha w różnych temperaturach oraz określić temperaturę, w której zachodzi przejście kłębek-globula. Następnie stopniowo zwiększaliśmy stężenie polimerów w roztworze. Wszystkie symulacje zostały przeprowadzone w pudełku o takich samych rozmiarach, zwiększaliśmy natomiast ilość umieszczonych w nim łańcuchów. Obliczenia zostały wykonane dla następujących stężeń: $\eta = 0,000157$ ($n = 10$ łańcuchów), $\eta = 0,000314$ ($n = 20$), $\eta = 0,00078$ ($n = 50$), $\eta = 0,00157$ ($n = 100$), $\eta = 0,00314$ ($n = 200$) oraz $\eta = 0,00786$ ($n = 500$).

Badany łańcuch składał się z segmentów typu A o $\epsilon_{AA} = -1$. Do symulacji użyto $M = 36$ replik i badano zakres temperatury od $T_{min} = 0,1$, $0,2$ lub $0,4$ (dla większych układów) do $T_{max} = 2$. W zależności od potrzeb, niektóre układy symulowano w mniejszym zakresie temperatur, aby dokładniej wyznaczyć zachowanie układu w okolicach przejścia fazowego.



Rysunek 5.1: Wyniki symulacji homopolimeru $N = 5$, w zakresie temperatur $T \in (0,1; 2)$: a) energia liczona na segment łańcucha, b) ciepło właściwe, c) kwadrat promienia żyracji.

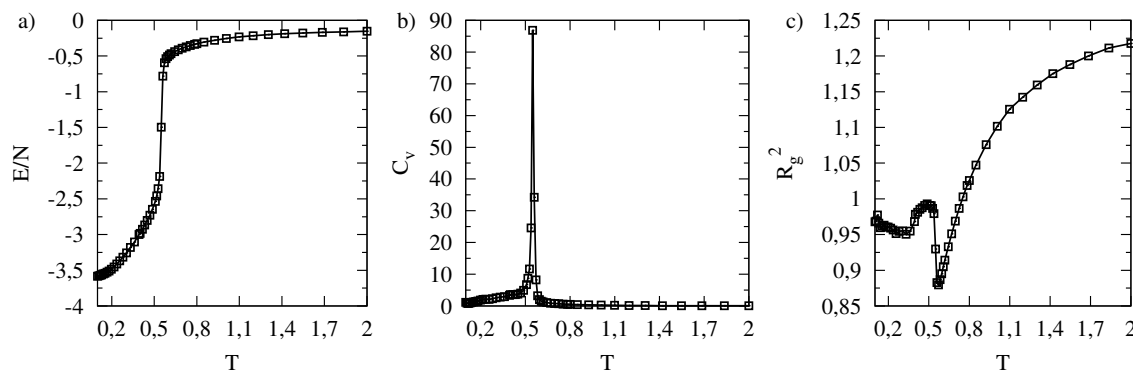


Rysunek 5.2: Czynn timer struktury $S(k)$ dla homopolimeru $N = 5$ zbudowanego z segmentów typu A , w dwóch skrajnych temperaturach $T = 0,1$ oraz $T = 2,0$.

Pojedynczy homopolimer $N = 5$

Rys. 5.1 przedstawia wyniki symulacji homopolimeru składającego się z $N = 5$ segmentów typu A . Widać tutaj typowe zachowanie homopolimeru podczas zmian temperatury. W wysokich T łańcuch był rozwinięty, a jego wymiary R_g^2 sięgały 1,2, przy energii na segment $E/N \approx -0,15$. Obniżenie T spowodowało redukcję średnich rozmiarów łańcucha, spadek energii i stopniowy wzrost ciepła właściwego. Maksimum $C_v \approx 1,6$ wystąpiło w $T_{CG} \approx 0,4$. W stanie „globularnym” łańcuch osiągnął wymiary $R_g^2 \approx 0,6$.

Na rys. 5.2 wykreślono czynnik struktury $S(k)$ dla $T = 0,1$ oraz $T = 2$. Różnica pomiędzy tymi wykresami jest nieznaczna ze względu na niewielki rozmiar badanego łańcucha, który posiadał tylko 5 segmentów. Jego rozmiary, w skrajnych badanych



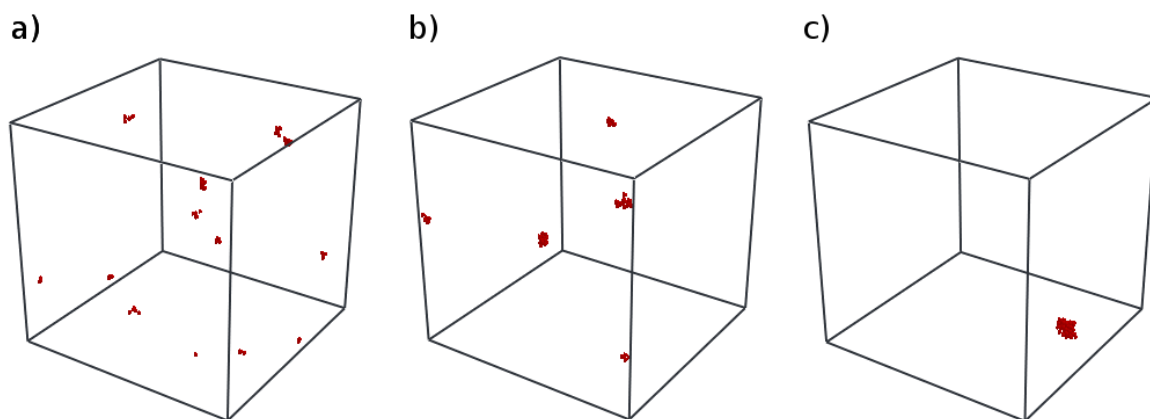
Rysunek 5.3: Wyniki symulacji $n = 10$ homopolimerów $N = 5$, w zakresie temperatur $T \in (0,1;2)$: a) energia liczona na segment łańcucha, b) ciepło właściwe, c) kwadrat promienia żyracji.

temperaturach, wynosiły odpowiednio 1,2 oraz 0,6 dla wysokiej i niskiej T . Dla tak krótkiego łańcucha, różnica w strukturze pomiędzy swobodnie poruszającymi się, a zwiniętymi w „globulę” pięcioma segmentami nie jest duża i stąd kształt linii $S(k)$ jest zbliżony w różnych T . Dla $k \approx 0$ czynnik struktury osiąga wartość równą ilości segmentów w układzie – takie zachowanie jest charakterystyczne dla układów rozcieńczonych.

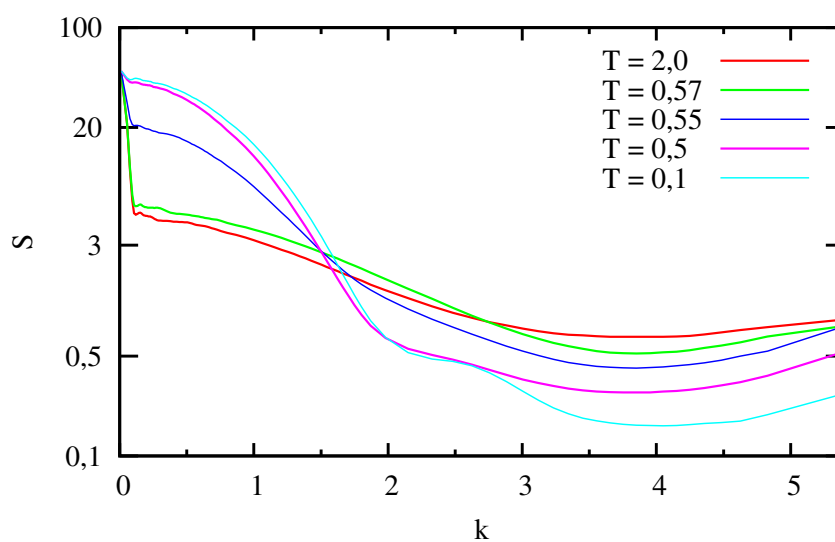
Układ homopolimerów $N = 5$ o stężeniu $\eta = 0,000157$

Przyjrzyjmy się teraz tym samym parametrom, ale dla $n = 10$ łańcuchów, co odpowiada stężeniu $\eta = 0,000157$. Na rys. 5.3 przedstawiono parametry otrzymane podczas symulacji tego układu. W porównaniu do pojedynczego łańcucha, możemy zaobserwować tutaj wiele różnic w zachowaniu, jednak w wysokich T parametry osiągały zbliżone wartości. W obu przypadkach $E/N \approx -1,5$, a $R_g^2 \approx 1,2$. Początkowo, obniżanie T dało zbliżone wyniki. Dopiero w okolicy $T \approx 0,55$ pojawił się duży wzrost C_v , E/N gwałtownie spadła z $-0,48$ do $-2,5$ (przy $\Delta T \approx 0,09$), a rozmiary pojedynczego łańcucha zamiast maleć, zaczęły rosnąć. Obniżenie T poniżej 0,5 spowodowało lekki spadek R_g^2 i dalsze zmniejszenie E/N , która osiągnęła $-3,6$. Rys. 5.4 pokazuje wygląd układu w poszczególnych temperaturach (powyżej, w trakcie oraz poniżej przejścia fazowego). Na rysunku wyraźnie widać, że w $T = 0,55$ nastąpiło wytrącanie polimerów z rozpuszczalnika. Wzrost rozmiarów pojedynczego łańcucha można wytłumaczyć faktem, że w układzie wielu łańcuchów, nie będzie starał się on minimalizować swoich wymiarów i przechodzić do stanu globularnego. Łańcuch ten będzie natomiast starał się minimalizować energię całego układu, co w konsekwencji może prowadzić do rozciągania się łańcucha. Ponadto, wewnątrz fazy bogatej w homopolimer, łańcuch nie musi już zmniejszać swoich wymiarów, aby minimalizować powierzchnię interfejsu z rozpuszczalnikiem. Wobec tego większą rolę będzie odgrywał czynnik entropowy, a łańcuch będzie przyjmował bardziej różnorodne konformacje.

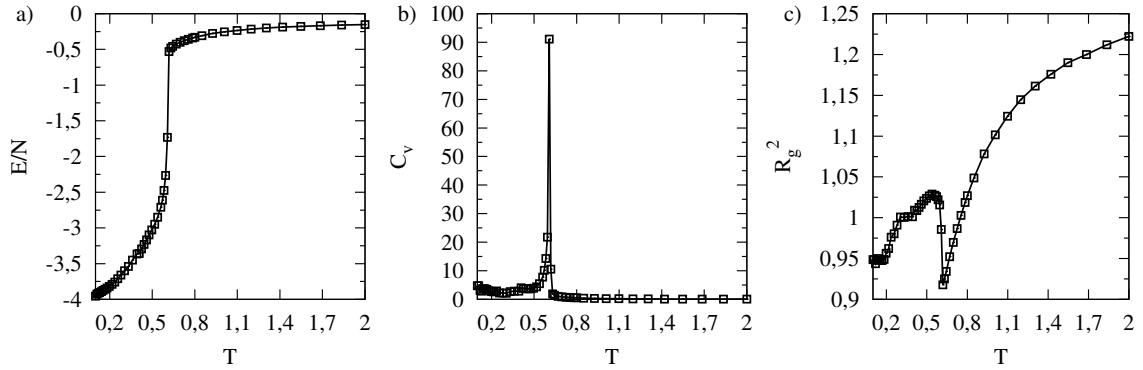
Zaobserwowane powyżej przejście fazowe jest również widoczne w czynniku



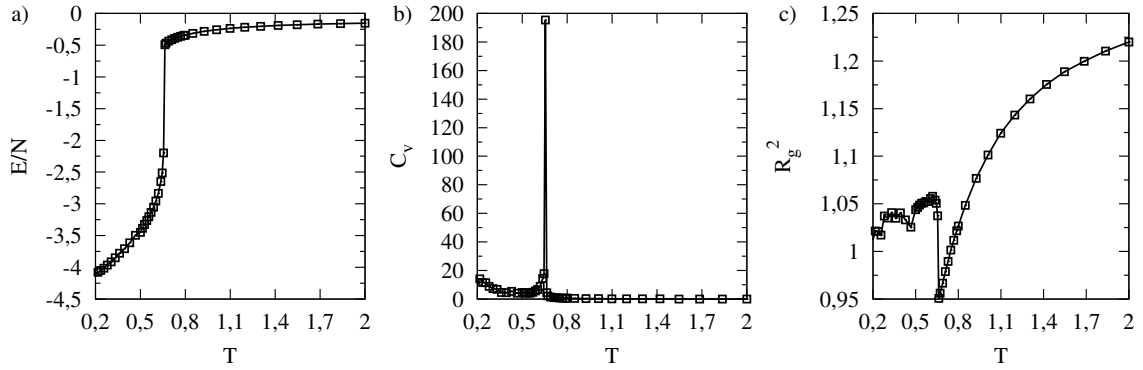
Rysunek 5.4: Zrzuty ekranu podczas symulacji układu $n = 10$ homopolimerów $N = 5$ w temperaturze: a) $T = 0,85$, b) $T = 0,55$ oraz c) $T = 0,45$.



Rysunek 5.5: Czynn timer struktury $S(k)$ dla układu $n = 10$ homopolimerów $N = 5$, zbudowanych z segmentów typu A, w temperaturach $T = 2, 0,57, 0,55, 0,5$ oraz $0,1$.



Rysunek 5.6: Wyniki symulacji $n = 20$ homopolimerów $N = 5$, w zakresie temperatur $T \in (0,1;2)$: a) energia liczona na segment łańcucha, b) ciepło właściwe, c) kwadrat promienia żyracji.

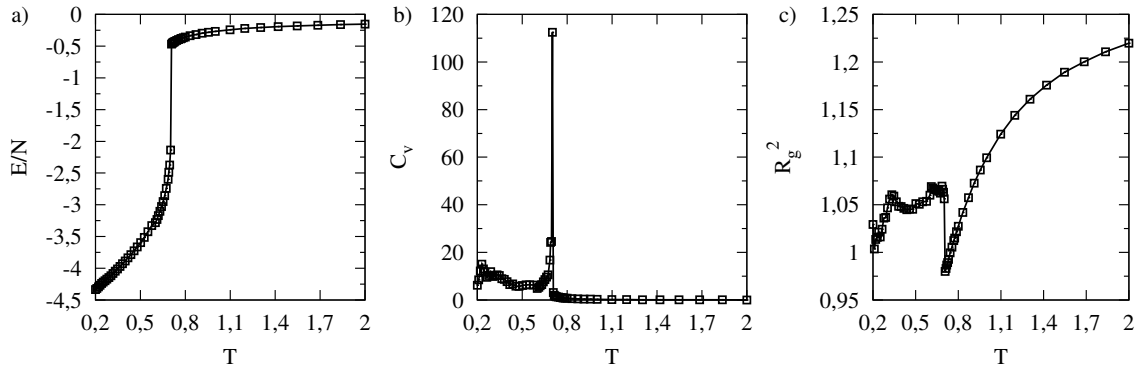


Rysunek 5.7: Wyniki symulacji $n = 50$ homopolimerów $N = 5$, w zakresie temperatur $T \in (0,2;2)$: a) energia liczona na segment łańcucha, b) ciepło właściwe, c) kwadrat promienia żyracji.

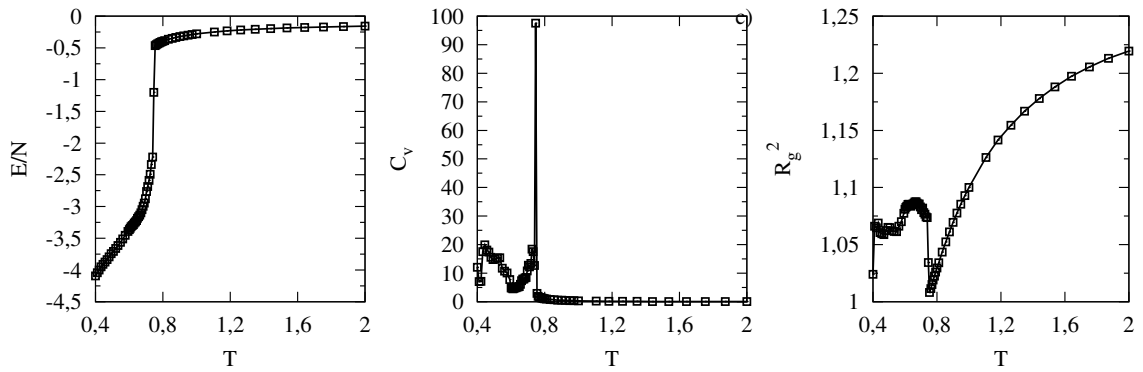
struktury $S(k)$. Na rys. 5.5 wykreślono krzywe $S(k)$, odpowiadające temperaturze najwyższej, najniższej oraz w okolicy przejścia fazowego. Jak widać $S(k)$, dla $T = 2$ oraz 0,57, jest bardzo podobny, co świadczy o podobnej strukturze układu w tym zakresie temperatur. Dla $T = 0,55$ widać znaczną zmianę $S(k)$, szczególnie zauważalną dla $k < 1,5$, gdzie $S(k)$ zaczyna rosnąć (skala logarytmiczna). Dalsze obniżenie T powoduje wzrost $S(k)$ dla $k < 1,5$ oraz spadek $S(k)$ dla $k > 1,5$. Temperaturę, w której wzrośnie gwałtownie czynnik struktury (proporcjonalny do intensywności rozpraszanego promieniowania) będziemy określać mianem temperatury mętnienia T_{CP} (ang. *cloud point*).

Układy homopolimerów $N = 5$ o stężeniach do $\eta = 0,000786$

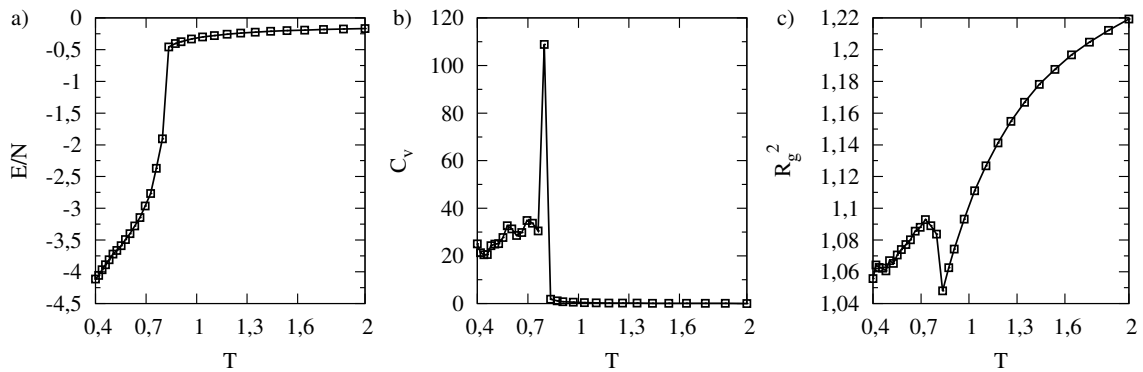
W kolejnych symulacjach zwiększono ilość łańcuchów aż do $n = 500$. Parametry energetyczne i R_g^2 przedstawiono na rys. 5.6 dla $n = 20$, rys. 5.7 dla $n = 50$, rys. 5.8 dla $n = 100$, rys. 5.9 dla $n = 200$ oraz rys. 5.10 dla $n = 500$.



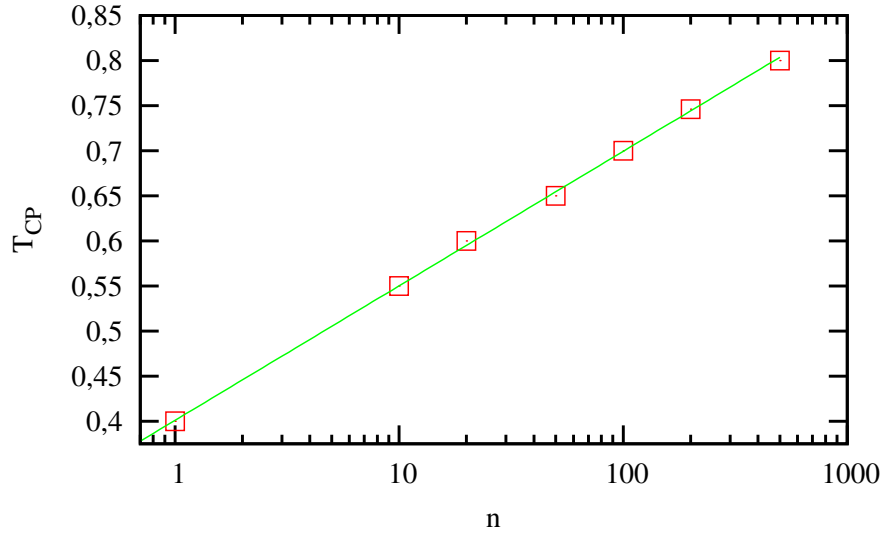
Rysunek 5.8: Wyniki symulacji $n = 100$ homopolimerów $N = 5$, w zakresie temperatur $T \in (0,2;2)$: a) energia liczona na segment łańcucha, b) ciepło właściwe, c) kwadrat promienia żyracji.



Rysunek 5.9: Wyniki symulacji $n = 200$ homopolimerów $N = 5$, w zakresie temperatur $T \in (0,4;2)$: a) energia liczona na segment łańcucha, b) ciepło właściwe, c) kwadrat promienia żyracji.



Rysunek 5.10: Wyniki symulacji $n = 500$ homopolimerów $N = 5$, w zakresie temperatur $T \in (0,4;2)$: a) energia liczona na segment łańcucha, b) ciepło właściwe, c) kwadrat promienia żyracji.



Rysunek 5.11: Zależność temperatury mętnienia T_{CP} od ilości łańcuchów homopolimerów $N = 5$. Do danych symulacyjnych dopasowano funkcję $T_{CP}(n) = 0,065 \cdot \log(n) + 0,4$ z błędem około 1%.

Najistotniejszą zmianą, wynikającą ze zwiększania stężenia polimeru, jest przesunięcie w stronę wyższych temperatur punktu, w którym następuje wytrącanie polimeru z rozpuszczalnika. Dla kolejnych symulacji T_{CP} wyniosło: 0,55 ($n = 10$), 0,6 ($n = 20$), 0,65 ($n = 50$), 0,7 ($n = 100$), 0,75 ($n = 200$) oraz 0,8 ($n = 500$). Zależność $T_{CP}(n)$ przedstawiono na rys. 5.11. Do danych otrzymanych z symulacji dopasowano funkcję:

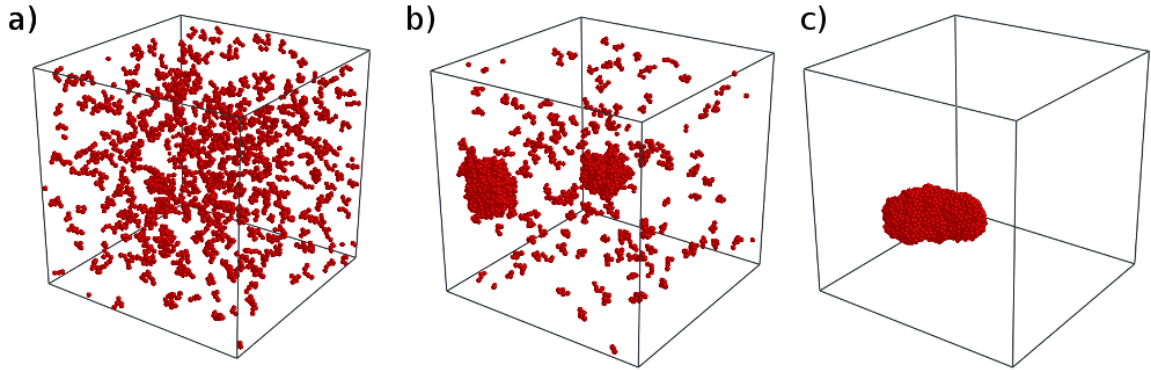
$$T_{CP}(n) = A \cdot \log(n) + B \quad (5.3)$$

gdzie $A = 0,065$ oraz $B = 0,4$ (z błędem około 1%). Zależność $T_{CP}(n)$ okazała się być logarytmiczna. Oznacza to, że początkowo przy niewielkim zwiększaniu stężenia, T_{CP} znacznie przesuwało się w stronę wyższych temperatur, natomiast później ta zmiana była mniej wyraźna. Dla dużych wielkości n , wzrost T_{CP} może być już niezauważalny.

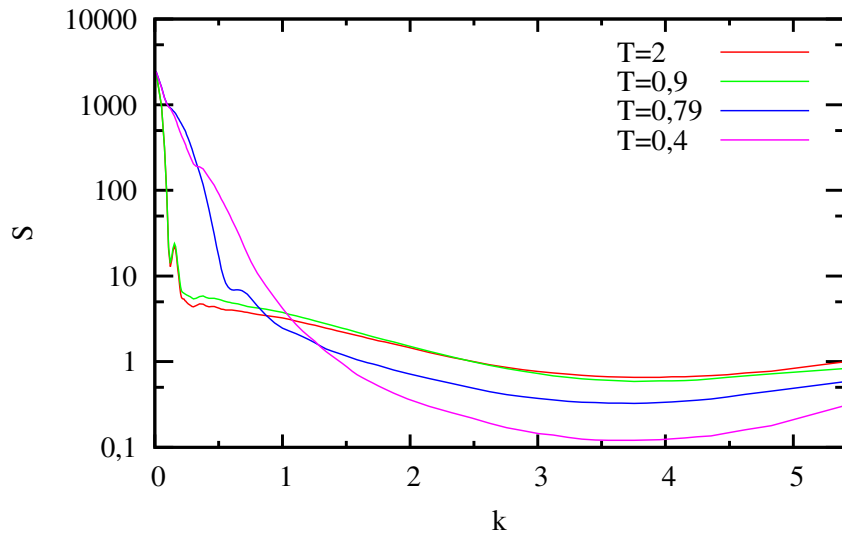
Dla układów $n \leq 50$ widać, że minimalne R_g^2 stabilizuje się na poziomie około 1,05. Biorąc pod uwagę rozmiary pojedynczego łańcucha (rys. 5.1) można określić stałą proporcjonalności C , związaną z prawami skalowania łańcuchów polimerowych:

$$R = C \cdot N^\nu \quad (5.4)$$

Pojedynczy łańcuch osiągnął $R_{gMax}^2 \approx 1,2$ oraz $R_{gMin}^2 \approx 0,6$, więc $C \approx 0,453$ (obliczając C dla R_{gMax}^2 wynik wychodzi nieco mniejszy, lecz biorąc pod uwagę mały rozmiar łańcucha i dane z rys. 3.3 można uznać, że tak krótkie łańcuchy w wysokich temperaturach, nie skalują się z wykładnikiem $\nu = \frac{3}{5}$). Przy takiej wartości C , wymiary łańcucha w rozpuszczalniku θ wyniosą $R_g^2 \approx 1,03$, co jest bardzo zbliżone do wymiarów łańcucha po wytrąceniu się z rozpuszczalnika. Wygląda więc na to, że twierdzenie Flory'ego, mówiące, że wymiary łańcucha w stopie polimerowym skalują się z wykładnikiem $\nu = \frac{1}{2}$, stosuje się nawet do niewielkich układów, a jedynym wa-



Rysunek 5.12: Zrzuty ekranu podczas symulacji układu $n = 500$ homopolimerów $N = 5$, w temperaturze: a) $T = 2,0$, b) $T = 0,79$ oraz c) $T = 0,4$.



Rysunek 5.13: Czynn timer struktury $S(k)$ dla układu $n = 500$ homopolimerów $N = 5$, zbudowanych z segmentów typu A, w temperaturach $T = 2, 0,9, 0,79$ oraz $0,4$.

runkiem jest istnienie obszaru, gdzie polimer lokalnie można uważać za stop (czysta mieszanka łańcuchów polimerowych bez domieszki innych cząsteczek).

Zrzuty ekranu oraz wykresy czynników struktury dla każdego kolejnego stężenia nie wnoszą żadnych nowych informacji, dlatego pominiemy większość stężeń i zaprezentujemy te dane tylko dla największego badanego układu. Na rys. 5.12 przedstawiono zrzuty ekranu w T wysokiej, niskiej oraz odpowiadającej T_{CP} . Na rys. 5.12b wyraźnie widać grupujące się polimery, natomiast na rys. 5.12c polimer jest już całkowicie wytrącony z rozpuszczalnika i tworzy jednolitą fazę.

Rys. 5.13 przedstawia czynnik struktury układu składającego się z $n = 500$ homopolimerów. Ogólny przebieg i zachowanie tych krzywych jest zbliżone do układu $n = 10$. Podstawowa różnica jest widoczna dla $k < 1,5$, gdzie $S(k)$ jest dużo większy dla większych układów. Drugą różnicą jest wartość k , poniżej której $S(k)$ silnie wzrasta. Dla $n = 10$ wartość ta wynosiła około 1,5, natomiast dla $n = 500$ wynosiła

około 1. W przeprowadzonych badaniach, $S(k)$ użyto do określania T_{CP} , więc istotną cechą było istnienie zjawiska wzrostu intensywności rozpraszanego promieniowania, które występowało zarówno w bardzo małych układach, jak i tych większych.

Na koniec należałoby zwrócić uwagę na jeden przemilczany dotąd fakt odnośnie tego typu symulacji. Wielokrotnie w tym rozdziale opisywaliśmy zachodzące zjawiska jako: przejścia fazowe, wytrącanie się polimeru z rozpuszczalnika, separację fazową itp. Chcąc poprawnie symulować takie zjawiska, należałoby jednak użyć bardzo dużego układu, który, ze względu na ogromne zapotrzebowanie na moc obliczeniową, nie byłby praktyczny. W realnych eksperymentach, separacja fazowa homopolimerów i rozpuszczalnika przebiega w taki sposób, że polimer całkowicie separuje się od rozpuszczalnika. W takiej sytuacji ilość monomerów, które oddziałują z rozpuszczalnikiem, jest zaniedbywalna w porównaniu do monomerów znajdujących się wewnątrz fazy bogatej w polimery. W opisanych symulacjach byliśmy bardzo daleko od takich warunków. Widać to wyraźnie po najmniejszej otrzymanej E/N , która wyniosła około $-4,5$. Teoretycznie, dla badanego układu, E_{min}/N wynosi $-5,2$. Różnica między otrzymaną minimalną energią, a jej teoretyczną wartością, świadczy głównie o ilości kontaktów pomiędzy segmentami znajdującymi się na interfejsie fazy bogatej w polimer, a rozpuszczalnikiem.

Zamiast zwiększania ilości symulowanych cząstek, można też użyć innej metody, która pozwala na efektywne symulowanie separacji fazowej. Polega ona na jednoczesnym utrzymywaniu dwóch pudełek symulacyjnych. Poza zwykłymi ruchami Monte Carlo, dodatkowo wykonuje się przeniesienie cząstki z jednego pudełka do drugiego oraz zmianę objętości obu pudełek (tak, aby całkowita objętość była zachowana). Tego typu symulacje nazywane są metodami symulacyjnymi w zespole Gibbsa (ang. *Gibbs ensemble methods*)[31].

Mimo wszystko symulacje prezentowane w tym rozdziale są poprawne. Należy jednak pamiętać, że dotyczą one bardzo małych układów. Układy makroskopowe, o takim samym stężeniu, mogą zachowywać się odmiennie.

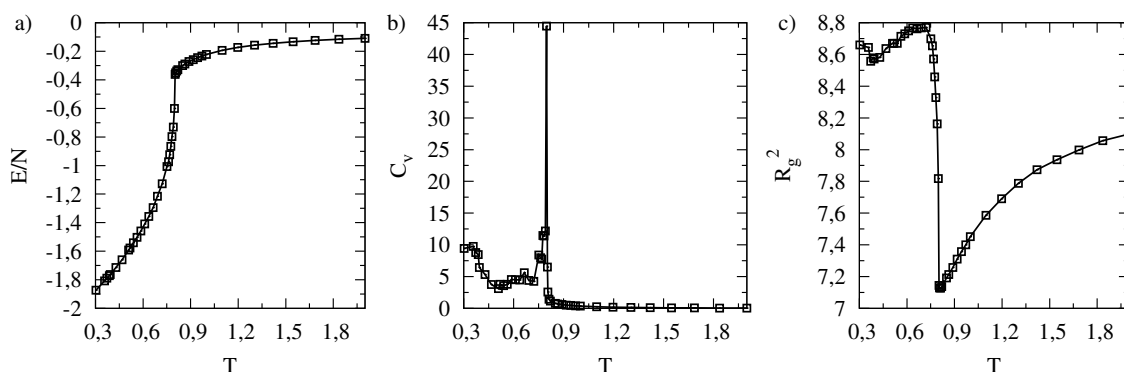
5.2 Kopolimery dwublokowe w selektywnym rozpuszczalniku

Podobnie, jak to czyniliśmy badając pojedyncze łańcuchy, zmodyfikujemy teraz mikroarchitekturę polimerów. Sprawdzimy jak się zachowają kopolimery dwublokowe $A - B$ w rozpuszczalniku selektywnym. Parametry oddziaływania wynoszą: $\epsilon_{AA} = -1$, $\epsilon_{BB} = 0$ oraz $\epsilon_{AB} = 0$. W związku z tym, spodziewamy się, że segmenty typu A będą się agregować, tworząc micelle. Więcej informacji na temat teorii tworzenia micel można znaleźć w [76, 77].

Początkowo do symulacji użyjemy kopolimerów symetrycznych, gdzie rozmiary bloków A i B są sobie równe. Wielkość pudełka symulacyjnego będzie stała, podobnie jak ilość łańcuchów, która wyniesie $n = 100$. Będziemy natomiast zmieniać długość łańcucha od $N = 4$ ($A_2 - B_2$) do $N = 20$ ($A_{10} - B_{10}$).

Następnie zbadamy kopolimery asymetryczne, gdzie długość bloku B będzie stała $N_B = 10$, a długość bloku A będzie się zmieniać od $N_A = 1$ do $N_A = 10$.

Symulacje przeprowadzano w temperaturach od $T_{min} = 0,2$ do $T_{max} = 2$, przy



Rysunek 5.14: Wyniki symulacji kopolimeru $A_{10} - B_{10}$, w zakresie temperatur $T \in (0,3; 2)$: a) energia liczona na segment łańcucha, b) ciepło właściwe, c) kwadrat promienia żyracji.

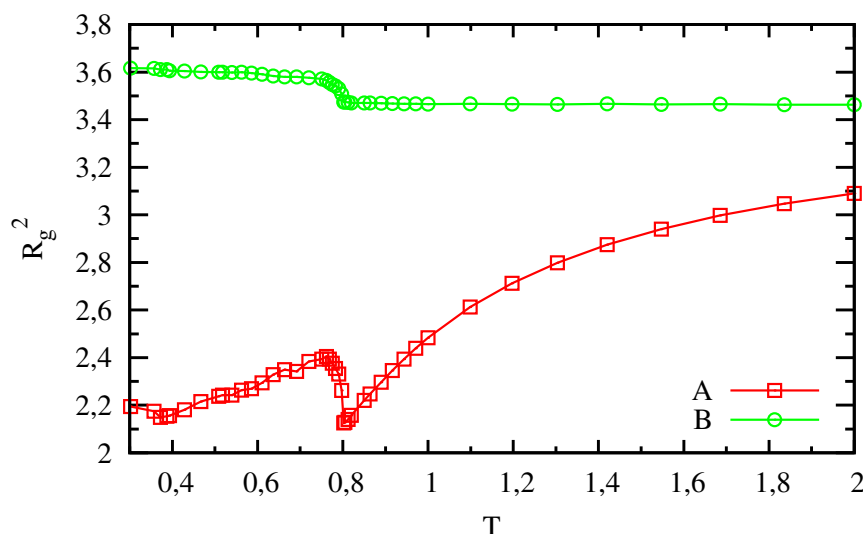
czym niektóre układy badano w mniejszym zakresie temperatur, lub przeprowadzano symulacje w dwóch zakresach, aby dokładniej zbadać okolice przejść fazowych.

Do symulacji używano $M = 36$ replik i wykonywano minimum $3 \cdot 10^6$ kroków Monte Carlo. Wyniki zbierano po minimum 10^6 MCS.

Symetryczne kopolimery dwublokowe

Zacznijmy analizę wyników od kopolimeru $A_{10} - B_{10}$, czyli najdłuższego badanego łańcucha. Do symulacji użyto $n = 100$ łańcuchów, więc stężenie wynosiło $\eta = 0,0063$.

Na rys. 5.14 przedstawiono podstawowe parametry energetyczne i strukturalne. Analizując go, możemy zauważyć, że wraz z obniżaniem T zmalała średnia energia na segment łańcucha E/N . Początkowo tendencja ta była nieznaczna, natomiast w okolicy $T = 0,8$ energia gwałtownie spadała. Zmiana ta jest również widoczna na wykresie C_v , gdzie wystąpił gwałtowny wzrost tej wartości. Dalsze obniżanie temperatury spowodowało niewielki spadek energii, a C_v utrzymało się na niskim poziomie. Na wykresie R_g^2 początkowo widać zmniejszanie się wymiarów łańcucha (podobnie jak miało to miejsce dla pojedynczych łańcuchów), po czym w $T = 0,8$ nastąpił ich gwałtowny wzrost z 7,1 do 8,8, który związany był z agregacją łańcuchów i tworzeniem przez nie struktur. Wzrost wielkości kopolimeru dwublokowego był znacznie większy niż w przypadku agregacji homopolimeru (por. rys. 5.10). Homopolimer, wytrącając się z rozpuszczalnika, tworzył jednolitą bryłę, gdzie jedyną siłą, narzucającą kształt, było unikanie rozpuszczalnika. Wewnątrz takiej bryły nie występowały żadne siły (poza warunkiem wyłączonej objętości segmentów). Kopolimer natomiast utworzył pewną określoną strukturę i uporządkował swoje bloki wg schematu. Przykładowo, jeśli przyjmiemy, że tworzone struktury to micelle, wówczas bloki typu A znalazły się wewnątrz rdzenia miceli, a bloki B w jej koronie. Koniec bloku A , który jest związany z blokiem B , musi znajdować się na powierzchni rdzenia miceli. W tym samym miejscu będzie również jeden koniec bloku B , otoczony przez inne bloki tego typu, pochodzące z łańcuchów innych polimerów tworzących micellę. Takie bloki nie będą już miały zupełnej swobody w poruszaniu się, gdyż lokalna gęstość polimeru w tej okolicy jest znacznie większa. Gęstość ta maleje wraz

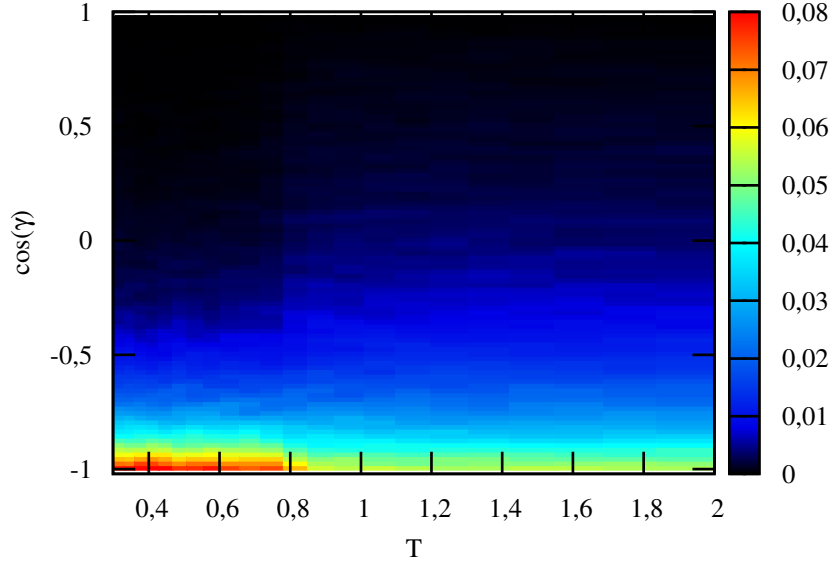


Rysunek 5.15: Średnie wymiary poszczególnych bloków kopolimeru $A_{10} - B_{10}$, w zakresie temperatur $T \in (0,3; 2)$. Kolorem czerwonym oznaczono R_{gA}^2 bloku A, kolorem zielonym R_{gB}^2 bloku B.

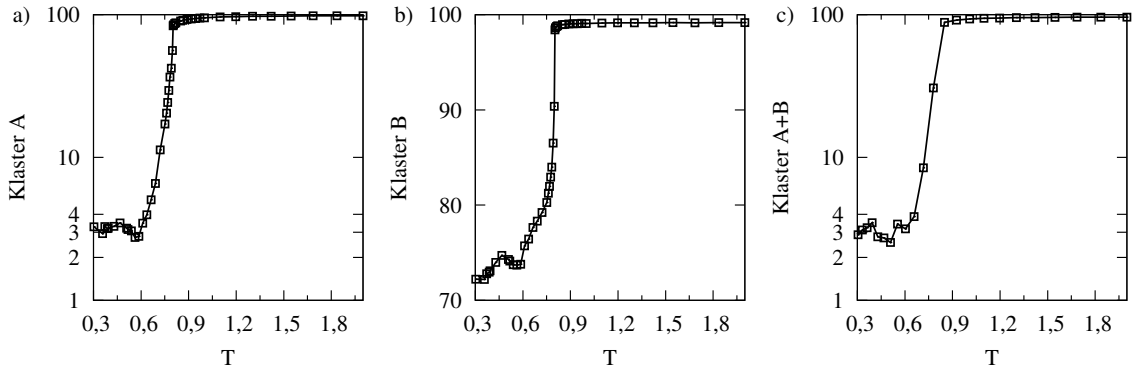
z oddalaniem się od rdzenia miceli, więc blok B będzie „wyciągał” się w tym kierunku. W związku z tym, zarówno wymiary bloku A, jak i B, ulegną zmianie, gdy łańcuchy połączą się, tworząc micelle.

Na rys. 5.15 przedstawiono średnie wymiary poszczególnych bloków. Jak widać, zarówno bloki A, jak i B, zwiększyły swoje wymiary w okolicy $T \approx 0,8$. Blok A zwiększył swój wymiar z $R_g^2 \approx 2,14$ do 2,4, natomiast blok B z 3,47 do 3,6, co w sumie dało wzrost o około 0,27. Jest to nieznaczna zmiana w porównaniu ze wzrostem R_g^2 całego łańcucha, który wyniósł około 1,7. Czym w takim razie jest spowodowana ta różnica? Można ją wytłumaczyć tworzeniem się micel i separacją bloków A i B. Pojedynczy łańcuch, nawet jeśli jedna jego część zaczyna tworzyć globulę, nie ogranicza zbytnio orientacji drugiego bloku. W miceli natomiast, bloki A będą grupować się w jej rdzeniu i skierują się od powierzchni ku środkowi rdzenia. Bloki B będą skierowane w przeciwnym kierunku, ponieważ przestrzeń równoległa do powierzchni rdzenia będzie zajmowana przez bloki B sąsiednich łańcuchów. W efekcie spowoduje to, że dominującym kątem tworzoną pomiędzy blokami A i B będzie kąt 180° . Na rys. 5.16 przedstawiono zależność prawdopodobieństwa występowania danej wartości $\cos(\gamma)$, w określonej T, dla badanego kopolimeru. Przypomnijmy, że kąt γ był określony jako kąt pomiędzy końcami łańcucha i środkiem jego masy (por. rozdział 3.2). Jeśli, jak sugerowaliśmy, bloki kopolimeru zmieniają orientację względem siebie, to powinno być to widoczne w prawdopodobieństwie występowania danego $\cos(\gamma)$. Na rys. 5.16 widać, że w okolicy $T \approx 0,8$ nastąpił spadek prawdopodobieństwa wystąpienia kątów, dla których $\cos(\gamma) < -0,5$ (czarny i ciemnoniebieski obszar), i znaczny wzrost występowania $\cos(\gamma) \approx -1$ (obszar żółty i czerwony). Oznacza to, że dominującym ułożeniem końców łańcucha względem siebie, było ułożenie tworzące kąt $\gamma = 180^\circ$.

Omawiane dotąd zmiany parametrów strukturalnych dały się wyjaśnić przy za-

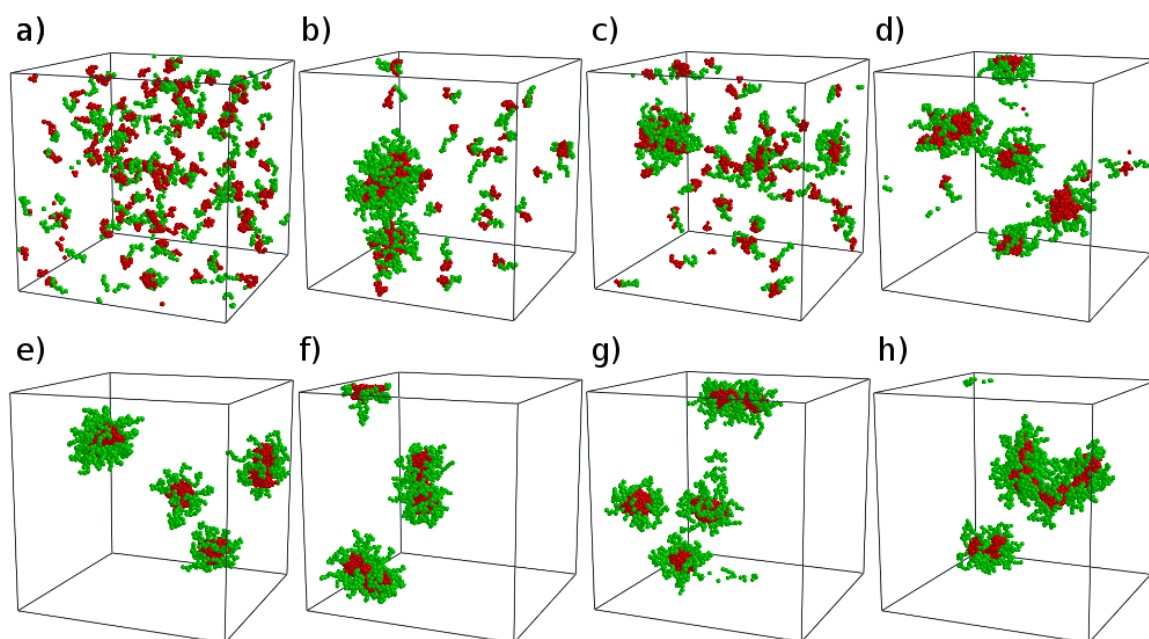


Rysunek 5.16: Prawdopodobieństwo wystąpienia $\cos(\gamma)$ dla kopolimeru $A_{10} - B_{10}$, w zakresie temperatur $T \in (0,3; 2)$. Kąt γ jest kątem wyznaczonym przez oba końce łańcucha polimerowego oraz środek jego masy.



Rysunek 5.17: Ilości klastrow kopolimeru $A_{10} - B_{10}$, w zakresie temperatury $T \in (0,3; 2)$. Klasy segmentów typu: a) A (skala logarytmiczna), b) B , c) $A + B$ (skala logarytmiczna).

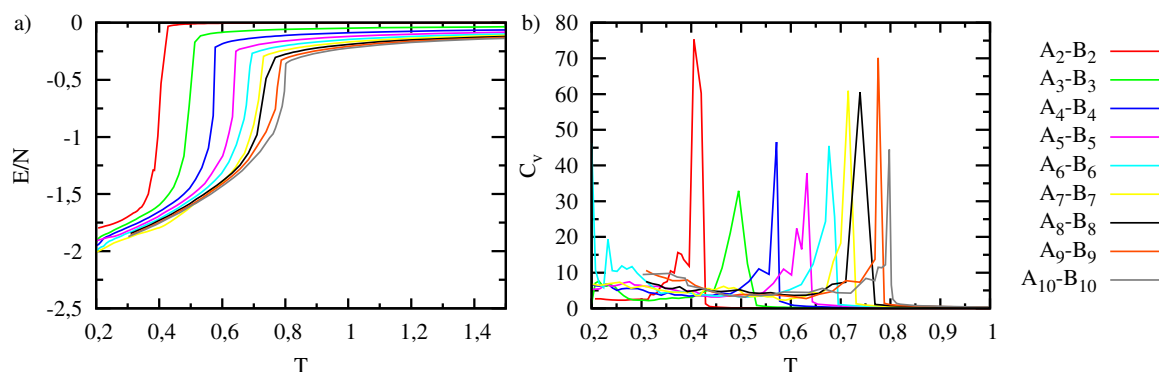
łożeniu, że w układzie tworzą się micelle. Jeśli tak jest faktycznie, to chcielibyśmy się dowiedzieć ile stworzy się micel z $n = 100$ kopolimerów blokowych. Aby to ocenić przyjrzyjmy się rys. 5.17, który przedstawia ilość klastrow liczoną dla segmentów A (rys. 5.17a), B (rys. 5.17b) oraz A i B (rys. 5.17c). Początkowo w każdym przypadku ilość klastrow osiągała 100, co odpowiada sytuacji, gdy polimer jest rozpuszczony i swobodnie przemieszcza się w rozpuszczalniku. Przy stężeniu $\eta = 0,0063$ prawdo-



Rysunek 5.18: Zrzuty ekranu podczas symulacji układu $n = 100$ kopolimerów $A_{10} - B_{10}$ w temperaturze: a) $T = 0,84$, b) $T = 0,78$, c) $T = 0,78$, d) $T = 0,71$, e) $T = 0,6$, f) $T = 0,6$, g) $T = 0,3$ oraz h) $T = 0,3$.

podobieństwo zetknięcia się dwóch łańcuchów jest niewielkie. Jeśli znajdą się one w swoim otoczeniu, to szybko oddalą się od siebie, aby nie krępować wzajemnie swoich ruchów. W okolicy $T \approx 0,8$ nastąpił gwałtowny spadek ilości klastrów każdego typu. Klastry A i $A+B$ osiągnęły podobną wartość – około 3, natomiast B około 73. Ilość klastrów A sugeruje, że w układzie istniały średnio 3 rdzenie micel. Ponieważ ilość klastrów $A+B$ była podobna, oznacza to, że micelle były odseparowane od siebie (gdyby się w jakiś sposób łączyły ze sobą, tworzyłyby jeden klastro). Ilość klastrów B niewiele mówi nam o rodzaju tworzonych struktur. Niewielki spadek (ze 100 do około 73) sugeruje zagęszczenie się bloków typu B w pewnych obszarach przestrzeni, ale nie jest to tak silna agregacja, jak ma to miejsce dla segmentów A . Bloki B znajdują się w koronie micel, w związku z czym, ilość klastrów B może pośrednio mówić o zagęszczeniu tych bloków.

Na rys. 5.18 przedstawiono zrzuty ekranu kilku struktur z opisanej powyżej symulacji. Obrazy te prezentują stan układu w temperaturze $T = 0,84$ (nieco powyżej obserwowanych wcześniej gwałtownych zmian parametrów strukturalnych i energetycznych), w okolicy przejścia fazowego w $T = 0,78$ oraz w niższych temperaturach: $T = 0,71$, $T = 0,6$, $T = 0,3$. W $T = 0,84$ polimery były rozpuszczone. Nie widać zjawiska agregacji i poruszały się one swobodnie w pudełku symulacyjnym. W $T = 0,78$ pojawiły się agregaty polimerów przypominające micelle. Jednak ciągle dokoła występowało wiele swobodnych łańcuchów. W $T = 0,71$ można zauważyć około 4 micel oraz kilka niezwiązanych łańcuchów. Zrzut ekranu w $T = 0,6$, daje obraz występowania praktycznie samych micel, których ilość wahała się od 2 do 4. Można znaleźć tutaj sferyczne micelle oraz struktury powstałe z połączenia większej ilości polimerów, przypominające cylindry. Podobna sytuacja występowała w $T = 0,3$.



Rysunek 5.19: Parametry energetyczne układu $n = 100$ kopolimerów symetrycznych typu $A-B$: a) średnia energia na segment E/N , w zakresie temperatur $T \in (0,2; 1,5)$, oraz b) ciepło właściwe C_v , w zakresie temperatur $T \in (0,2; 1)$.

Wśród struktur tworzonych przez kopolimery dwublokowe $A_{10} - B_{10}$ najczęściej spotykano micelle oraz struktury przypominające krótkie cylindry. Średnia ilość klastrów (czyli oddalonych od siebie w przestrzeni grup polimerów) wyniosła około 3, co sugeruje, że tego typu mieszanka jest stabilna. W związku z tym oczekujemy, że w układach z większą przestrzenią oraz ilością polimerów (przy zachowaniu tego samego stężenia), otrzymamy agregaty polimerowe, zbudowane przeciętnie z około 30 łańcuchów polimerowych. Pewną część tych struktur będą stanowiły micelle o sferycznych kształtach, a pozostałą krótkie cylindry.

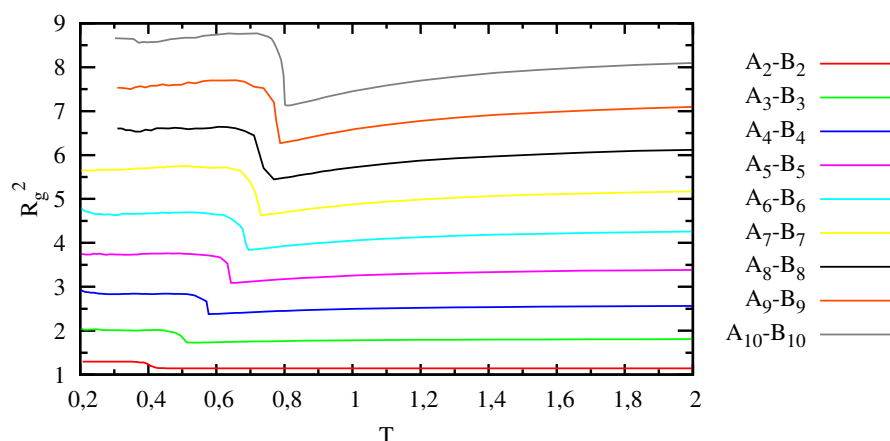
Przjrzyjmy się teraz wynikom podobnych symulacji, lecz z użyciem krótszych łańcuchów. Stężenie polimerów będzie mniejsze, ponieważ skrócimy ich wymiary, przy zachowaniu tego samego rozmiaru pudełka oraz tej samej ilości łańcuchów.

Na rys. 5.19a przedstawiono średnią energię na segment polimeru dla każdej przeprowadzonej symulacji. Skracanie łańcucha powoduje głównie przesunięcie obszaru gwałtownego spadku energii, w stronę niższych temperatur. Im krótszy łańcuch tym, gwałtowniejszy jest spadek energii. Następnie energia nadal opada, ale nieco wolniej, przy czym najniższą jej wartość osiągały dłuższe łańcuchy.

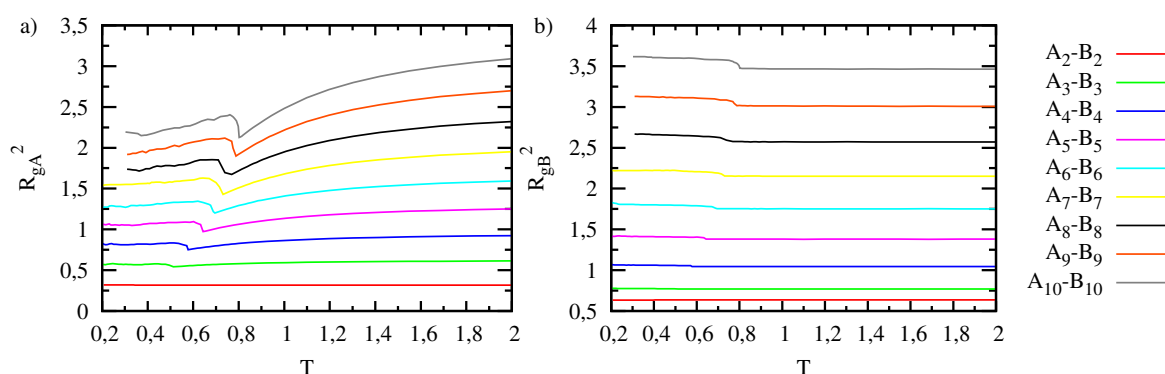
Z wykresu C_v (rys. 5.19b) najważniejszą informacją, jaką można wyczytać, jest położenie maksymalnej wartości C_v , które świadczy o przejściu fazowym. Maksima występowały dla następujących T : 0,4 ($A_2 - B_2$), 0,495 ($A_3 - B_3$), 0,57 ($A_4 - B_4$), 0,63 ($A_5 - B_5$), 0,675 ($A_6 - B_6$), 0,715 ($A_7 - B_7$), 0,74 ($A_8 - B_8$), 0,775 ($A_9 - B_9$) oraz 0,8 ($A_{10} - B_{10}$).

Kwadrat promienia żyracji R_g^2 (rys. 5.20) zachowuje się bardzo podobnie do wcześniej badanego układu polimerów $A_{10} - B_{10}$. Oczywiście różnicą są mniejsze wymiary krótszych łańcuchów. W miarę obniżania T , średnie rozmiary łańcucha maleją. Gdy T osiąga wartość, w której następuje przejście fazowe, obserwujemy silny wzrost R_g^2 , który znacznie przewyższa wzrost wymiarów poszczególnych bloków A (rys. 5.21a) oraz B (rys. 5.21b). Świadczy to o występowaniu efektu ustalenia wzajemnej orientacji pomiędzy blokami polimeru (najbardziej prawdopodobny kąt γ wynosił 180°).

Kwadrat promienia żyracji bloków A (rys. 5.21a) maleje wraz ze spadkiem tem-



Rysunek 5.20: Średni kwadrat promienia żyracji całego łańcucha R_g^2 układu $n = 100$ kopolimerów symetrycznych typu $A - B$ w zakresie temperatur $T \in (0,2; 2)$.

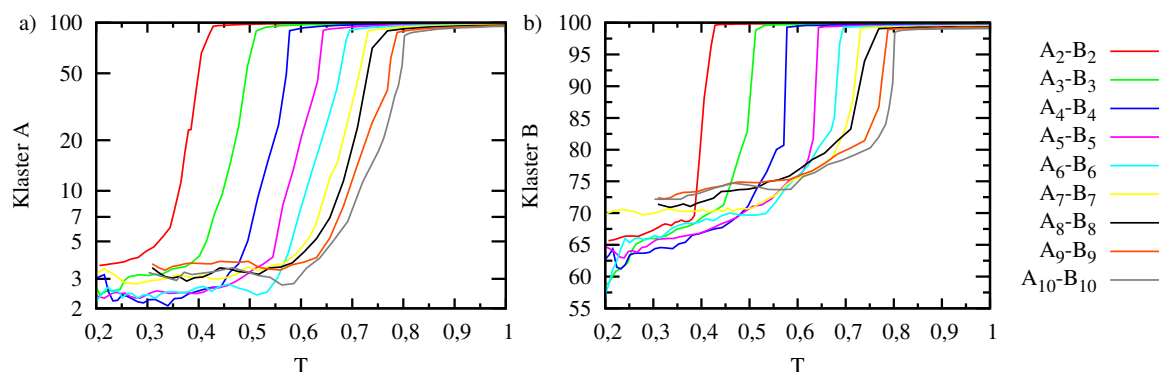


Rysunek 5.21: Średnie kwadraty promieni żyracji bloków: a) $A R_{gA}^2$ oraz b) $B R_{gB}^2$; układu $n = 100$ kopolimerów symetrycznych typu $A - B$ w zakresie temperatur $T \in (0,2; 2)$.

peratury. W okolicy przejścia fazowego wystąpił jego wzrost, po czym delikatnie opadał.

Ten sam wymiar, liczony dla bloków typu B (rys. 5.21b), początkowo nie zmieniał swoich wartości podczas schładzania układu. Dopiero w okolicy przejścia fazowego nastąpił nieznaczny wzrost przeciętnych wymiarów, który spowodowany jest samoorganizowaniem się polimerów w struktury micelarne.

Ostatni zestaw badanych parametrów układu to ilość klastrów poszczególnych typów bloków. Na rys. 5.22a przedstawiono ilość klastrów A , natomiast na rys. 5.22b ilość klastrów B . Spadek zawsze następował w okolicy T odpowiadającej przejściu fazowemu. Minimalna ilość klastrów A , dla łańcucha $A_2 - B_2$, wyniosła 4, zaś dla polimeru $A_3 - B_3$ spadła do około 3. Kolejne łańcuchy stabilizowały ilość klastrów A na poziomie około 2,5, po czym dla łańcucha $A_7 - B_7$, i dłuższych, ilość klastrów A wyniosła ponownie około 3. Minimalna ilość klastrów B plasowała się pomiędzy 60 a 70 dla krótszych łańcuchów (do $A_6 - B_6$ włącznie), oraz od około 70 do 75 dla dłuższych.



Rysunek 5.22: Średnia ilość klastrów zbudowanych z segmentów typu: a) A (w skali logarytmicznej) oraz b) B ; układu $n = 100$ kopolimerów symetrycznych typu $A - B$ w zakresie temperatur $T \in (0,2; 1)$.

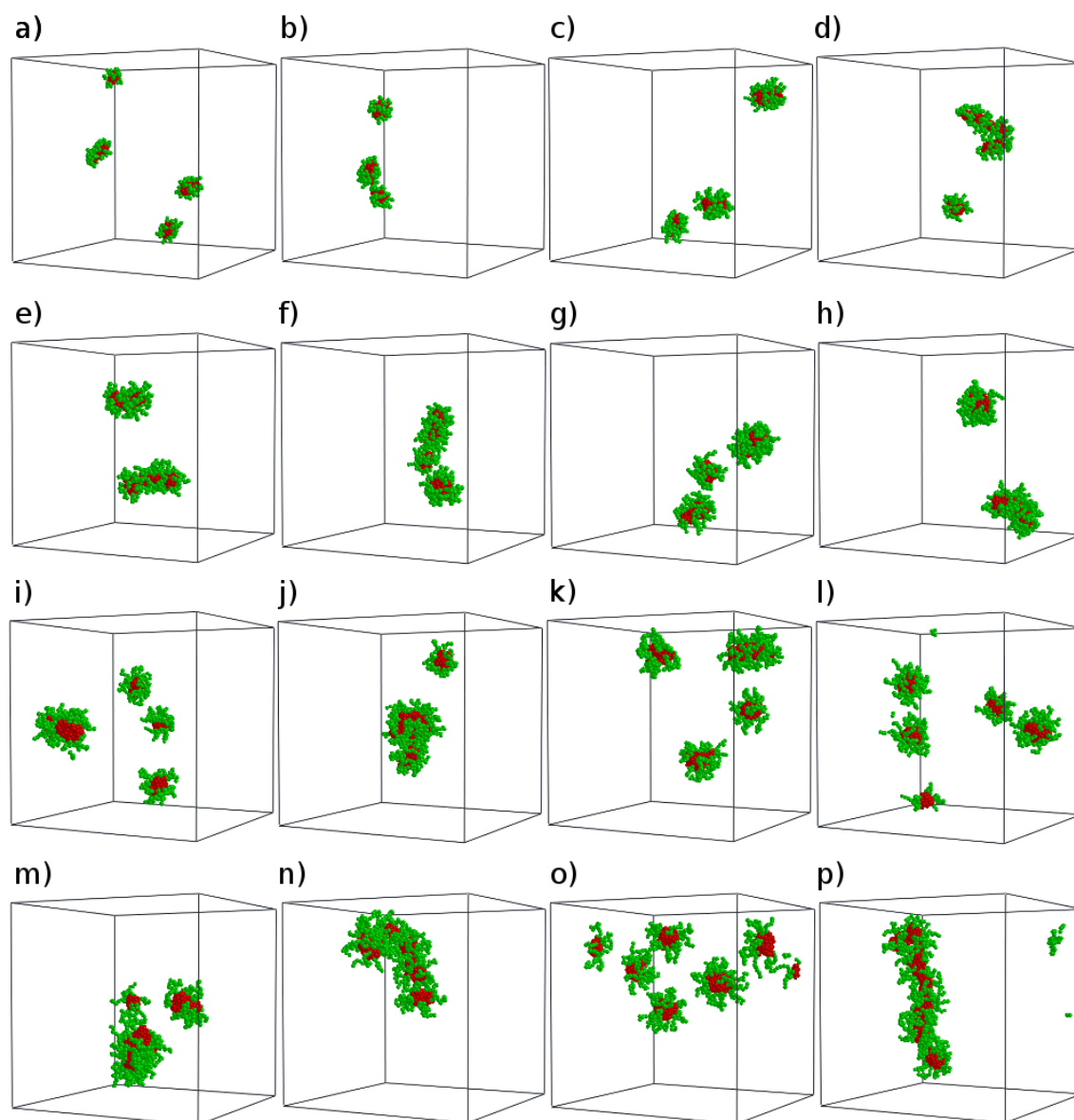
Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować, że zmiana długości łańcucha nie ma dużego wpływu na powstałe struktury. Główną różnicą (wynikająca również ze spadku stężenia krótszych łańcuchów) była temperatura, w której formowały się micelle – dla dłuższych łańcuchów była ona wyższa. Oznacza to również, że rozpuszczenie micel wymaga większej temperatury dla dłuższych łańcuchów, niż dla krótszych.

Struktury micelarne oraz cylindryczne, formujące się w najniższych badanych temperaturach ($T = 0,2$ lub $T = 0,3$), przedstawiono na rys. 5.23. Ilość otrzymywanych struktur, dla każdego badanego łańcucha, wahała się od 1 do 5. Na rysunku przedstawiono po dwa wybrane zrzuty, dla każdego typu architektury (z pominięciem $A_{10} - B_{10}$, którą prezentowano wcześniej). Struktury tworzone przez dłuższe łańcuchy były większe, niż te tworzone przez krótsze, jednak średnia ilość polimerów, z jakiej się składały, była podobna.

Badając symetryczne kopolimery dwublokowe, nie udało się uzyskać architektury, która pozwoliłaby na utworzenie w miarę jednorodnej mieszanki struktur. Z reguły otrzymywano dosyć duży odsetek krótkich struktur cylindrycznych, choć zdarzały się też cylindry zbudowane ze wszystkich dostępnych łańcuchów. W symulacji większej ilości łańcuchów ($n > 100$) z pewnością wystąpiłyby również cylindry o większych rozmiarach.

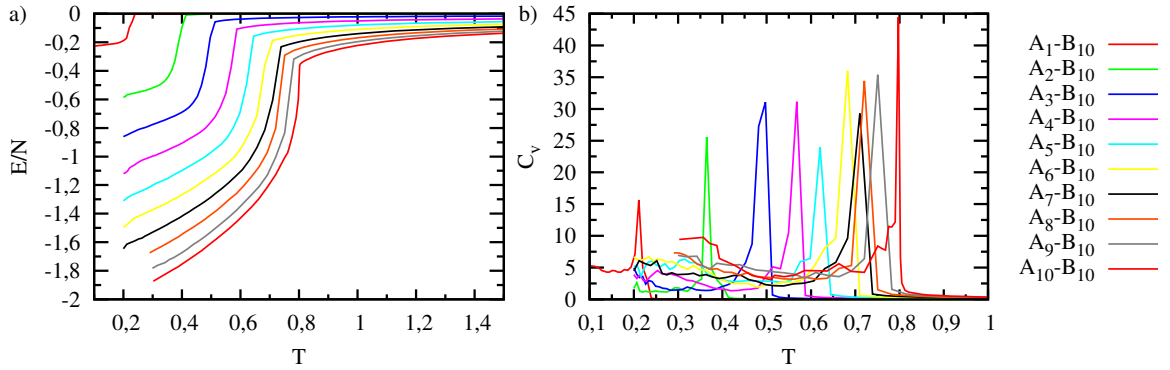
Jedną z przyczyn pojawiania się cylindrów jest fakt, że korona miceli nie jest wystarczająco gęsta i rdzenie dwóch micel mogą się do siebie zbliżyć na tyle, aby stworzyć jedną cylindryczną strukturę. W dalszej części tego rozdziału zbadamy kopolimery asymetryczne, w których będziemy zmniejszać rozmiar bloku A , przy zachowaniu takiego samego wymiaru bloku B . Skrócenie bloku A spowoduje, że rdzenie będą mniejsze, a w koronie miceli znajdzie się więcej segmentów typu B . Spodziewamy się więc, że po osiągnięciu pewnej proporcji rozmiarów bloków, będziemy otrzymywać tylko struktury micelarne bez domieszki cylindrów.

Podsumowując, modyfikacja długości łańcucha nie zmienia typu otrzymywanych struktur, a jedynie zmienia ich rozmiary oraz przesuwają temperatury charakterystycznych przejść fazowych. Fakt ten można wykorzystać, gdy szuka się polimerów



Rysunek 5.23: Zrzuty ekranu z symulacji symetrycznych kopolimerów dwublokowych w $T = 0,2$ (a-l) oraz w $T = 0,3$ (m-p) dla różnych długości łańcucha: a) $A_2 - B_2$, b) $A_2 - B_2$, c) $A_3 - B_3$, d) $A_3 - B_3$, e) $A_4 - B_4$, f) $A_4 - B_4$, g) $A_5 - B_5$, h) $A_5 - B_5$, i) $A_6 - B_6$, j) $A_6 - B_6$, k) $A_7 - B_7$, l) $A_7 - B_7$, m) $A_8 - B_8$, n) $A_8 - B_8$, o) $A_9 - B_9$, p) $A_9 - B_9$.

o podobnym typie tworzonych struktur, ale bardziej (lub mniej) odpornych na temperaturę. Dodatkowym efektem (pożądanym lub nie) jest to, że wraz ze zmianą długości łańcucha, zmieniają się nie tylko temperatury przejść fazowych, ale również rozmiary struktur.



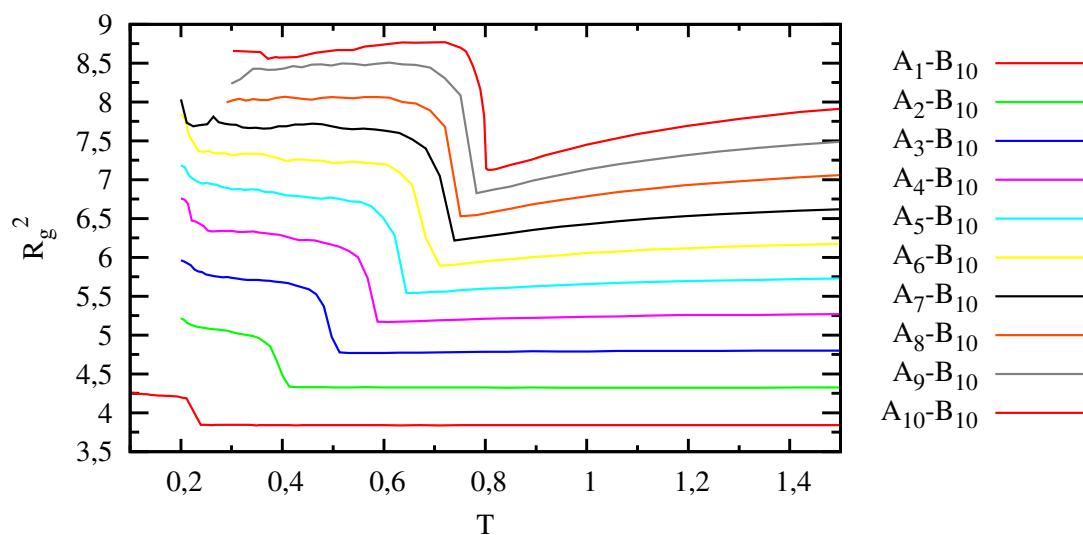
Rysunek 5.24: Parametry energetyczne układu $n = 100$ kopolimerów asymetrycznych typu $A - B$: a) średnia energia na segment E/N , w zakresie temperatur $T \in (0,1; 1,5)$, oraz b) ciepło właściwe C_v , w zakresie temperatur $T \in (0,1; 1)$.

Asymetryczne kopolimery dwublokowe

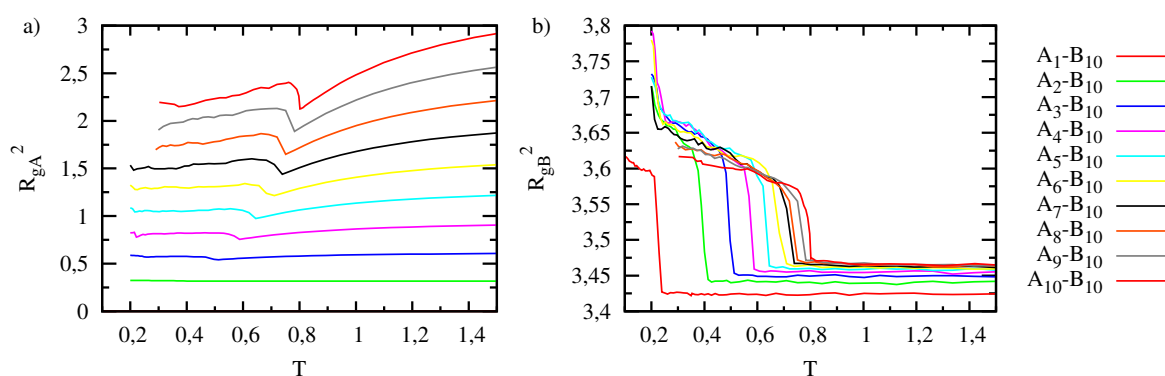
Badane kopolimery asymetryczne składały się z bloków A i B , przy czym rozmiar bloku A zmieniał się od $N_A = 1$ do $N_A = 10$, natomiast rozmiar bloku B był stały i wynosił $N_B = 10$. Zmieniając wymiary bloku A oczekiwaliśmy, że poniżej pewnej wartości N_A , w układzie będą pojawiać się wyłącznie micle (bez domieszki cylindrów).

Przejdźmy od razu do omówienia wyników symulacji polimerów o różnej długości. Na rys. 5.24a przedstawiono średnią energię na segment E/N , zaś na rys. 5.24b ciepło właściwe C_v . Na wykresach widać charakterystyczny gwałtowny spadek energii w okolicy przejścia fazowego oraz odpowiadający mu skok ciepła właściwego. Maksymalne wartości C_v występowały dla następujących T : 0,21 ($A_1 - B_{10}$), 0,36 ($A_2 - B_{10}$), 0,49 ($A_3 - B_{10}$), 0,57 ($A_4 - B_{10}$), 0,62 ($A_5 - B_{10}$), 0,68 ($A_6 - B_{10}$), 0,71 ($A_7 - B_{10}$), 0,72 ($A_8 - B_{10}$), 0,75 ($A_9 - B_{10}$) oraz 0,8 ($A_{10} - B_{10}$). Wartości te były bardzo zbliżone do temperatur przejść fazowych kopolimerów symetrycznych o takiej samej N_A . Oznacza to, że w badanym modelu, na temperaturę przejścia fazowego, wpływała tylko ilość segmentów typu A .

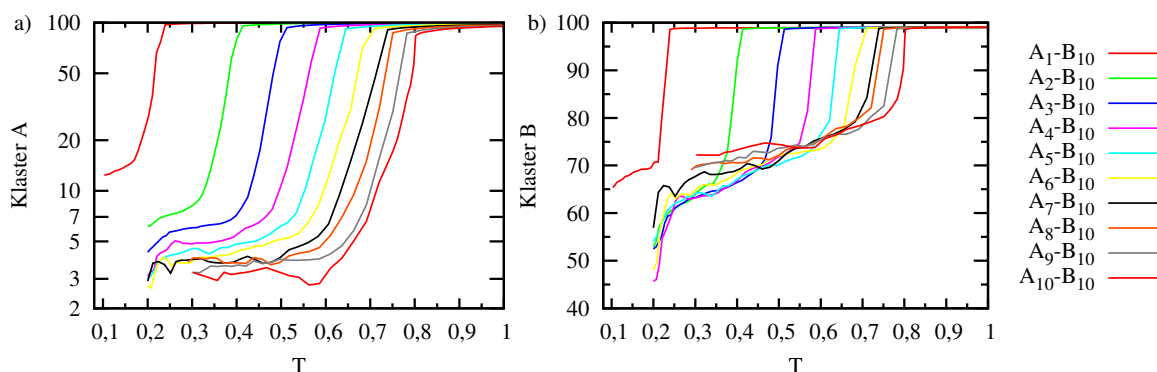
Odmienne wartości E/N , w stosunku do kopolimerów, symetrycznych wynikały głównie z całkowitych długości kopolimerów, które były różne. Wkład w energię mają tylko segmenty A , których ilość zmieniała się w symulacjach. W przypadku kopolimerów symetrycznych ilość segmentów typu B również się zmieniała, natomiast dla kopolimerów asymetrycznych była ona stała i wynosiła $nN_B = 1000$. W konsekwencji dla kopolimeru $A_5 - B_{10}$ energia może być o $\frac{2}{3}$ niższa niż dla kopolimeru symetrycznego $A_5 - B_5$. W analogiczny sposób można wyznaczyć teoretyczną różnicę w energii dla każdej pary łańcuchów o równym N_A . Po przeskalowaniu odpowiednich wartości energii, okazało się, że dla $N_A = 2$ błąd był na poziomie $\pm 0,1$. W miarę zwiększania bloku A , błąd takiego przeliczenia maleje, np. dla $N_A = 4$ wynosił $\pm 0,05$, zaś dla $N_A = 8$ już tylko 0,01. Większy błąd szacowania dla mniejszych N_A może wynikać z tego, że kopolimery asymetryczne i symetryczne tworzą inne struktury, więc całkowita ilość segmentów typu A nie przekłada się w sposób prosty na przeciętną ilość kontaktów $A-A$ w systemie.



Rysunek 5.25: Średni kwadrat promienia żyracji całego łańcucha R_g^2 układu $n = 100$ kopolimerów asymetrycznych typu $A - B$ w zakresie temperatur $T \in (0,1; 1,5)$.



Rysunek 5.26: Średnie kwadraty promieni żyracji bloków: a) A R_{gA}^2 oraz b) B R_{gB}^2 ; układu $n = 100$ kopolimerów asymetrycznych typu $A - B$ w zakresie temperatur $T \in (0,1; 1,5)$.



Rysunek 5.27: Średnia ilość klastrów zbudowanych z segmentów typu: a) A (w skali logarytmicznej) oraz b) B ; układu $n = 100$ kopolimerów asymetrycznych typu $A-B$ w zakresie temperatur $T \in (0,1; 1)$.

Na rys. 5.25, 5.26a oraz 5.26b przedstawiono R_g^2 liczone odpowiednio dla całego łańcucha, bloków A oraz bloków B . Wymiary łańcucha, liczone dla bloków A , są takie same jak dla kopolimerów symetrycznych. Natomiast zachowanie wymiarów bloków B , w zależności od wielkości N_A , wykazuje kilka różnic. Najbardziej oczywistą jest temperatura, w której następuje wzrost wymiarów bloku B . Jest to związane z agregacją segmentów A i formowaniem struktur. Drugą, mniej oczywistą różnicą, jest odmienna wartość R_{gB}^2 dla rozpuszczonych polimerów. Wymiar nie jest zależny od temperatury, a jedynie od mikroarchitektury łańcucha. W jaki więc sposób parametr N_A wpływa na wymiary bloku B ? Wyjaśnieniem jest ograniczenie przestrzeni, dostępnej dla bloków B , przez segmenty A . Wraz ze wzrostem N_A , rosną średnie wymiary bloku B . Efekt ten występuje dla niewielkich wartości N_A , a już dla $N_A > 6$ wzrost jest prawie niewidoczny.

Wymiary całego łańcucha R_g^2 zachowują się podobnie do kopolimerów symetrycznych. W okolicy przejścia fazowego widać wzrost wielkości R_g^2 , który wartością przewyższa wzrost R_{gA}^2 i R_{gB}^2 razem wziętych. Efekt ten jest widoczny nawet dla łańcucha $A_1 - B_{10}$, gdzie o „wzroście” R_{gA}^2 nie można mówić. Ten pojedynczy segment A będzie znajdował się wewnątrz struktury tworzonej przez agregujące się segmenty, natomiast blok B będzie ustawiony prostopadle do powierzchni tej struktury, co wpłynie na wymiary całego łańcucha.

Na rys. 5.27 przedstawiono średnią ilość klastrów typu A i B . Dla krótszych łańcuchów otrzymano dużo większą ilość klastrów A niż dla kopolimerów symetrycznych. Dla $A_1 - B_{10}$ ich ilość, w niskich T , wyniosła około 12, następnie 7 dla $A_2 - B_{10}$, 6 dla $A_3 - B_{10}$, 5 dla $A_4 - B_{10}$ oraz 4 dla $A_5 - B_{10}$. Ilość klastrów A , dla dłuższych łańcuchów, jest zbliżona do ilości klastrów A kopolimeru symetrycznego $A_{10} - B_{10}$. Powyższe wyniki wykazują, że dla $N_A \leq 5$ udało się uzyskać struktury o większej ilości micel, niż dla kopolimerów symetrycznych.

W układach kopolimerów asymetrycznych osiągnęto nieco mniejszą ilość klastrów B niż dla wcześniej badanych architektur. Szczególnie jest to widoczne dla mniejszych wartości N_A , gdzie ilość klastrów bez problemu sięgała 60, a nawet spadała poniżej tej wartości, do około 45. Sugeruje nam to, że zagęszczenie korony micel

było większe niż dla kopolimerów symetrycznych.

Rys. 5.28 przedstawia po dwa zrzuty ekranu na każdy badany kopolimer asymetryczny. Jak widać, dla $N_A \leq 5$ w układzie występują prawie wyłącznie micelle o sferycznych kształtach. Dopiero od $N_A = 6$ można czasem zaobserwować cylindryczne struktury, które, wraz ze wzrostem N_A , stają się coraz częstsze. Dla $N_A = 7$ zaobserwowano strukturę cylindryczną zbudowaną ze wszystkich dostępnych łańcuchów (dla mniejszych N_A taka struktura nie wystąpiła).

Przeciętna ilość łańcuchów na micelę (lub cylinder – dla większych N_A) wynosiła: 8,3 ($N_A = 1$), 14,3 ($N_A = 2$), 16,6 ($N_A = 3$), 20 ($N_A = 4$), 25 ($N_A = 5$) oraz około 30 ($N_A \geq 6$). Daje to mniej więcej liniową zależność ilości łańcuchów przypadających na micelę od długości bloku A (przynajmniej do momentu „nasylenia” układu, gdy zaczynają pojawiać się struktury cylindryczne).

Powyższe wyniki sugerują, że aby otrzymać w miarę możliwości układ złożony z samych sferycznych micel, trzeba użyć kopolimerów asymetrycznych zbudowanych z bloków, których stosunek długości wynosi 1 : 2, gdzie 1 część przypada na blok tworzący rdzeń miceli, a 2 części na blok tworzący koronę miceli. Część, przypadająca na blok tworzący rdzeń miceli, może być krótsza. W symulacjach nie udało się znaleźć minimalnej długości bloku A , która pozwalałaby na zaistnienie procesu micelizacji, gdyż nawet w najkrótszym badanym przypadku ($N_A = 1$) powstały micelle.

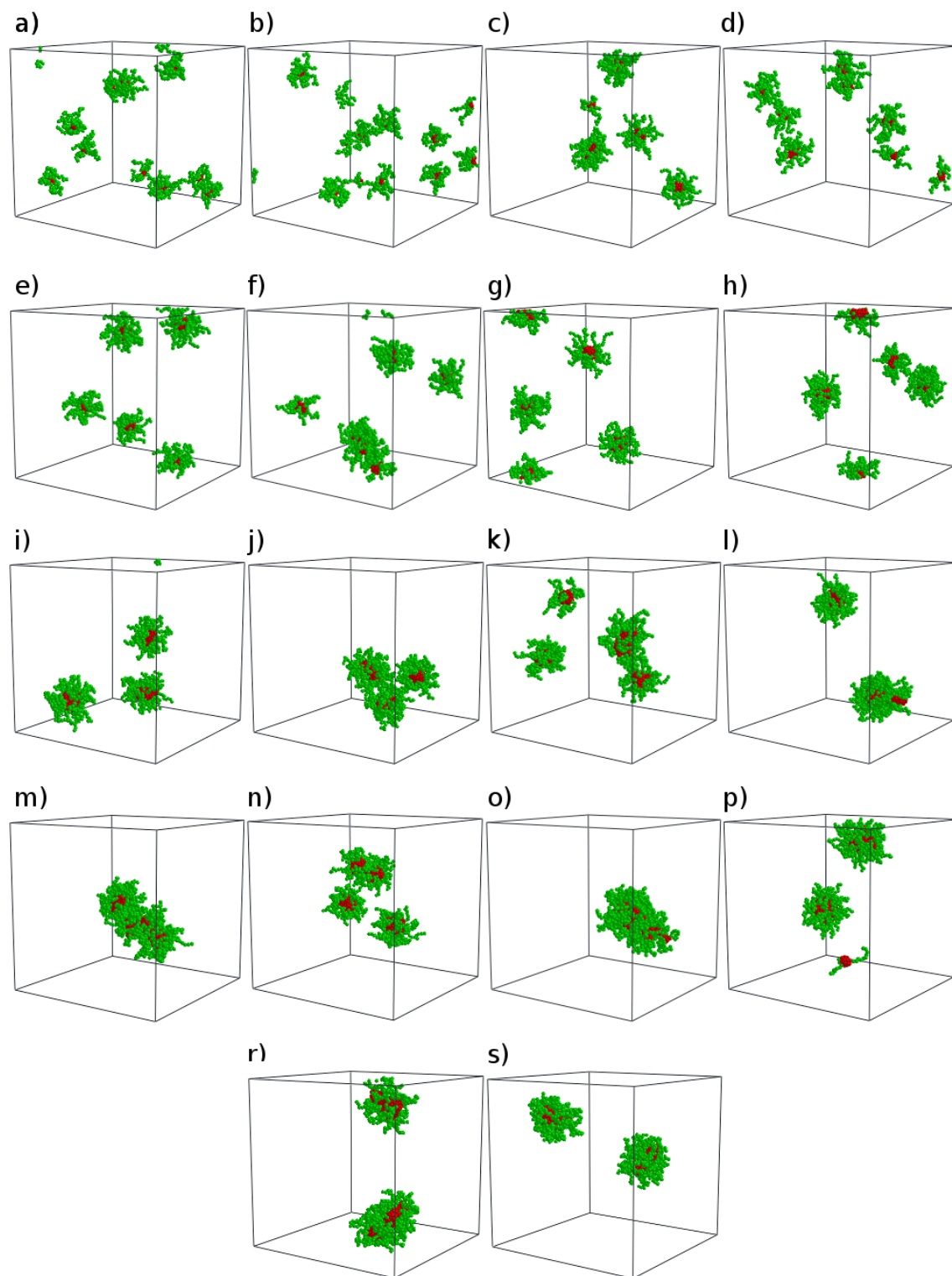
Jednym z bardziej popularnych zastosowań micel, jest ich użycie jako nośników leków. Dość ważnym parametrem jest tutaj pojemność miceli, tzn. ile leku może się w niej zmieścić. Długość bloków tworzących rdzeń miceli ma wpływ na jej pojemność [78] i im większy jest ten blok, tym większą pojemność mają micelle. W zależności więc od zastosowania, można manipulować wielkością bloku tworzącego rdzeń i przez to zmieniać pojemność micel, bez utraty sferyczności struktury, która, zgodnie z otrzymanymi powyżej wynikami, jest tracona dopiero powyżej pewnej wartości granicznej.

Należy pamiętać, że otrzymana graniczna wartość stosunku wielkości bloków, dla której micelle są sferyczne, jest cechą badanego modelu. Przykładowo, wprowadzając oddziaływania pomiędzy segmentami B , zmieniając objętość, która jest przez nie zajmowana, lub zmieniając sztywność bloku, otrzymalibyśmy odmienną wartość graniczną.

5.3 Modelowanie procesów micelizacji w warunkach wysokiego ciśnienia

W poprzedniej części wspomniano o zastosowaniu micel jako nośników leków. Ich zastosowanie wydaje się być bardzo obiecujące w leczeniu takich schorzeń jak rak, ze względu na możliwość „programowania” micel do uwalniania leku w określonych warunkach, lub otoczeniu. Przykładowo, micela może się szybciej rozpuszczać gdy w otoczeniu znajdują się komórki rakowe i uwalniać zawarty w niej lek, lub nawet dostawać się do jąder komórek i niszczyć ich DNA. Dzięki temu można w lepszy sposób kontrolować dystrybucję leku w organizmie.

Głównymi czynnikami branymi pod uwagę przy produkcji micel służących jako nośniki leków są:



Rysunek 5.28: Zrzuty ekranu z symulacji asymetrycznych kopolimerów dwublokowych w: $T = 0,1$ (a, b), $T = 0,2$ (c-n), w $T = 0,3$ (o-s); dla różnych długości łańcucha: a) $A_1 - B_{10}$, b) $A_1 - B_{10}$, c) $A_2 - B_{10}$, d) $A_2 - B_{10}$, e) $A_3 - B_{10}$, f) $A_3 - B_{10}$, g) $A_4 - B_{10}$, h) $A_4 - B_{10}$, i) $A_5 - B_{10}$, j) $A_5 - B_{10}$, k) $A_6 - B_{10}$, l) $A_6 - B_{10}$, m) $A_7 - B_{10}$, n) $A_7 - B_{10}$, o) $A_8 - B_{10}$, p) $A_8 - B_{10}$, r) $A_9 - B_{10}$, s) $A_9 - B_{10}$.

- rozmiary micel,
- pojemność,
- toksyczność,
- sposób uwalniania leku w organizmie,
- oraz proces produkcji micel z lekiem.

Jeśli chodzi o rozmiar micel, to najczęściej zależy nam na otrzymaniu dużej ilości micel o zbliżonych i określonych wymiarach. Jak to pokazaliśmy w poprzedniej części, można uzyskać micide, o zbliżonym rozmiarze, dzięki odpowiedniemu doborowi stosunku rozmiaru bloków kopolimeru. Gdy stosunek bloków tworzących rdzeń, do bloków tworzących koronę, był większy niż 1 : 2, to w układzie pojawiały się, oprócz micel, także struktury przypominające cylindry. Kolejnym czynnikiem, wpływającym na jednorodność rozmiarów micel, była selektywność rozpuszczalnika, którą modyfikowaliśmy przy pomocy temperatury. W niskich temperaturach (czyli w warunkach wysokiej selektywności rozpuszczalnika) struktury były bardziej jednorodne. W wyższych temperaturach, ale poniżej temperatury micelizacji, w układzie znajdowały się wolne łańcuchy oraz micide o szerokim spektrum rozmiarów. Z reguły nie były one większe niż maksymalne rozmiary micel, otrzymywanych w niższych temperaturach, natomiast często można było znaleźć micide zbudowane ze znacznie mniejszej ilości łańcuchów.

Pojemność miceli jest związana głównie z rozmiarem ich rdzenia, wewnątrz którego umieszczany jest lek, oraz z dopasowaniem leku i rdzenia miceli (substancje te muszą „lubić” przebywać w swoim otoczeniu). Jak się okazuje, również proces produkcji micel i umieszczania w nich leku ma wpływ na otrzymywaną pojemność. Przykładowo, autorzy [79] pokazali, że micelizacja w warunkach wysokiego ciśnienia, z użyciem rozpuszczalnika blisko stanu nadkrytycznego, daje dużo lepszą zawartość leku, a także wpływa korzystnie na późniejszy sposób uwalniania leku w organizmie. Dobra ładowność leku w opisanej metodzie, wydaje się być spowodowana tym, że punkt mętnienia dla leku znajdował się w obszarze powstawania micel dla badanego polimeru. Ten sam eksperyment z użyciem leków, które punkt mętnienia miały powyżej lub poniżej obszaru micelizacji, dawał słabsze rezultaty.

Kolejną ważną cechą micel, w zastosowaniu ich jako nośników leków, jest ich toksyczność. O ile toksyczność samego polimeru jest cechą chemiczną i jego redukcja polega na dobraniu odpowiedniego polimeru, o tyle sam proces produkcji micel i umieszczania w nich leku może pozostawiać toksyczne pozostałości. W tradycyjnych metodach uzyskiwania micel do zastosowań medycznych, używa się silnych rozpuszczalników organicznych, które, po utworzeniu micel, są usuwane przy pomocy: dializy, wyparowywania rozpuszczalnika, czy też tak zwanej metody „rozpuszczalnik w wodzie” (ang. *solvent-in-water*). Niestety, te działania często pozostawiają pewne ilości rozpuszczalnika w micelach [80]. Tutaj, po raz kolejny, metoda polegająca na użyciu rozpuszczalników w wysokim ciśnieniu, wydaje się mieć duże zalety. Rozpuszczalniki te, w normalnych warunkach, występują w stanie gazowym. W związku z tym, po utworzeniu micel, można gwałtownie zmniejszyć ciśnienie,

co powoduje prawie natychmiastowe wyparowanie rozpuszczalnika i pozostawienie „zamrożonych” micel z lekiem[81].

Sam proces tworzenia micel w warunkach wysokiego ciśnienia ma również inną zaletę – szybkość produkcji. Tradycyjne metody wymagają czasochłonnych procesów, aby wyizolować micle od rozpuszczalnika, zaś w metodzie, opartej na użyciu wysokiego ciśnienia, wystarczy gwałtownie obniżyć ciśnienie, w wyniku czego pozostaje proszek zawierający micle z „załadowanym” lekiem.

Dzięki użyciu wysokiego ciśnienia otrzymuje się dodatkowy parametr, który pozwala na kontrolowanie jakości rozpuszczalnika. Ciśnieniem można manipulować w bardzo szerokim zakresie nie niszcząc polimerów, natomiast zwiększanie temperatury może łatwo doprowadzić do zniszczenia badanej próbki.

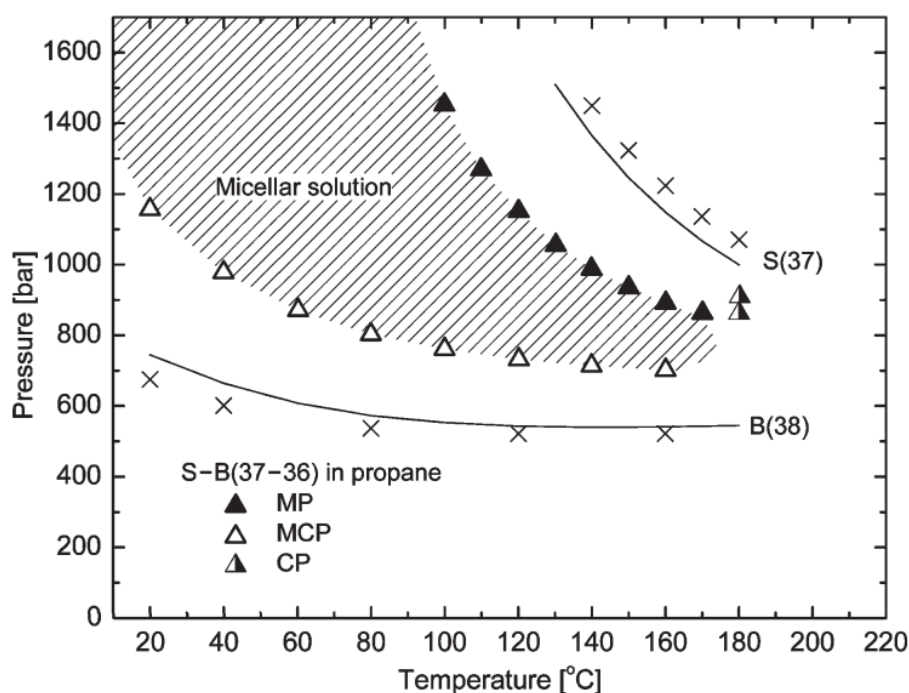
Wprowadzenie rozpuszczalnika w wysokim ciśnieniu do symulacji procesów micelizacji, nastarcza wielu trudności. Po pierwsze, rozpuszczalnik taki musiałby mieć znacznie mniejszą średnicę „segmentu” niż segmenty, z których zbudowany jest polimer. Po drugie, cząstki rozpuszczalnika musiałby całkowicie wypełniać pudełko symulacyjne, co przy badanych układach dałoby minimum $3 \cdot 10^5$ cząsteczek i to przy zachowaniu rozmiaru „segmentu” równego segmentowi polimerowemu. Przy mniejszych rozmiarach, liczba ta byłaby nawet o kilka rzędów wielkości większa. Symulacje, o takich parametrach, trwałyby miesiącami (jeśli nie latami). W związku z tym, na potrzeby tej pracy, do symulacji układów z wysokim ciśnieniem, użyto rozpuszczalnika statystycznego. Sprowadziło to miliony cząstek do jednego parametru, oznaczonego literą S , który z definicji będzie określony jako proporcjonalny do ciśnienia:

$$p \sim S \quad (5.5)$$

Wpływ parametru S na ϵ_{XS} (gdzie X odpowiada dowolnemu typowi segmentu polimerowego) określono na podstawie analizy eksperymentów wykonanych przez grupę prof. Macieja Radosza. Przeprowadzone symulacje bazowały na wynikach eksperymentalnych kopolimeru polistyren-polibutadien. Rys. 5.29 przedstawia diagram fazowy homopolimerów polistyrenu i polibutadienu oraz ich kopolimeru, do którego będziemy później porównywać wyniki symulacji, aby zweryfikować przyjęte założenia. W przypadku obu homopolimerów, zarówno wzrost temperatury, jak i ciśnienia, powodował rozpuszczanie polimeru w propanie. Wzrost ciśnienia, po przekroczeniu pewnej minimalnej wartości potrzebnej do rozpuszczenia polimeru, początkowo znacznie obniżał temperaturę potrzebną do rozpuszczenia łańcuchów. Dalsze jego zwiększanie coraz słabiej wpływało na zmianę jakości rozpuszczalnika. Bazując na tych wynikach, założono, że istnieje pewna wartość ciśnienia, która wyczerpuje możliwość modyfikacji jakości rozpuszczalnika. Oznacza to, że przyjęto istnienie asymptot pionowych dla wszystkich wykreślonych na rys. 5.29 krzywych. Tego typu zachowanie można opisać następującą zależnością ϵ_{XS} od S :

$$\epsilon_{XS} = Q_{XS} \cdot \epsilon_{XX} \frac{\arctg(S)}{\pi} \quad (5.6)$$

gdzie X oznacza typ segmentu polimerowego, S w indeksie ϵ i Q , oznacza rozpuszczalnik, zaś S to parametr określający ciśnienie zgodnie z równ. 5.5. Parametr Q_{XS} określa, jaki ułamek parametru ϵ_{XS} , może zostać zniwelowany przez wpływ ciśnienia. Dla $S \geq 0$ wartość ϵ_{XS} będzie się zmieniać od 0 do $Q_{XS} \frac{\epsilon_{XX}}{2}$. W modelu



Rysunek 5.29: Diagram fazowy kopolimeru polistyren-polibutadien (stężenie 0,5%) w przestrzeni ciśnienia P i temperatury T . Jako rozpuszczalnika użyto propanu. Linia oznaczona $S(37)$ określa punkt mętnienia dla polistyrenu, natomiast $B(38)$ określa punkt mętnienia dla polibutadienu. MP to punkt micelizacji, natomiast MCP to punkt mętnienia dla kopolimeru polistyren-polibutadien. W zakreślonym obszarze między MP i MCP, występowały micelle. Wykres pochodzi z pracy [82].

rozpuszczalnika statystycznego, gdy ϵ_{XS} osiąga połowę wartości ϵ_{XX} , rozpuszczalnik staje się dobry dla danego typu segmentów, tzn. że będą one rozpuszczone niezależnie od T . Wybór wartości Q_{XS} , i jego uzasadnienie, podamy po ustaleniu wartości parametrów ϵ dla segmentów polimerowych.

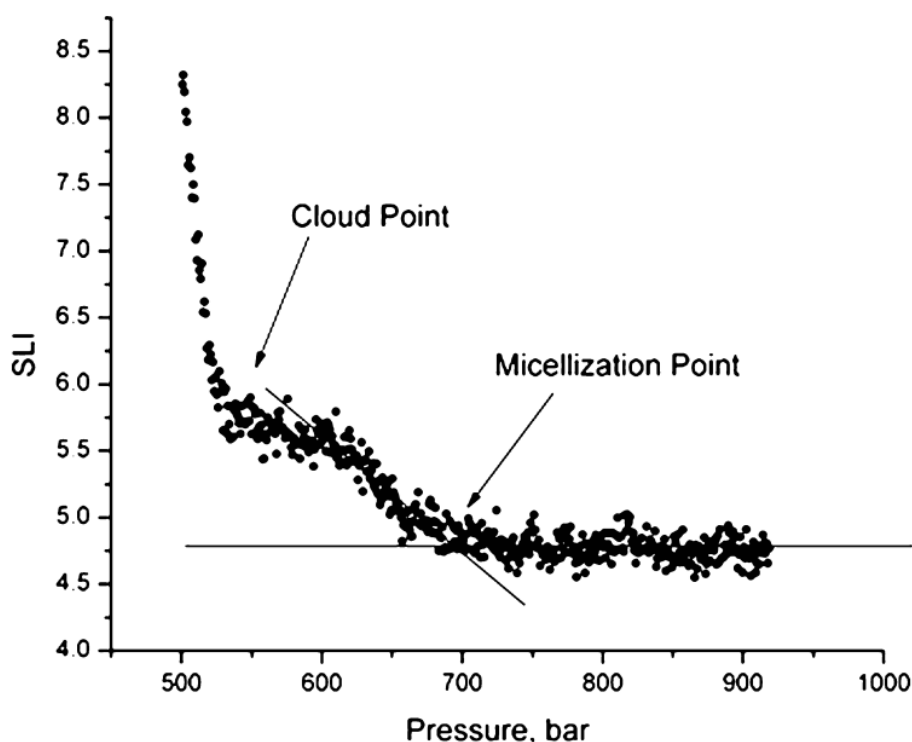
Badając procesy micelizacji braliśmy po uwagę proste kopolimery blokowe zanurzone w selektywnym rozpuszczalniku, który był zły dla segmentów typu A , a dobry dla segmentów typu B . Stanowiło to dość duże uproszczenie, które często jest stosowane w symulacjach komputerowych. W rzeczywistości natomiast, dość trudno jest znaleźć rozpuszczalnik, który staje się zły dla jednego typu segmentów, a dla drugiego utrzymuje taką samą jakość w szerokim zakresie temperatur. W związku z tym, w kolejnych symulacjach zmodyfikowaliśmy nieco model, tak, aby spróbować uchwycić więcej procesów. Zjawisko, do którego dążyliśmy, polega na dwustopniowej zmianie stanu polimerów w rozpuszczalniku. Chcieliśmy zobaczyć, jak rozpuszczalnik początkowo staje się zły dla jednego typu segmentów, przy czym dla drugiego nadal jest dobry, zaś obniżając dalej temperaturę, jakość rozpuszczalnika stanie się zła dla obu segmentów. W związku z tym, możliwym będzie zaobserwowanie przejścia łańcuchów ze stanu rozpuszczonego do micel (gdy rozpuszczalnik jest selektywny), a następnie wytrącenie się polimeru z rozpuszczalnika (gdy jest on zły dla obu typów segmentów).

Powyżej opisany efekt można uzyskać dobierając odpowiednio parametry energetyczne modelu. Do symulacji użyto $\epsilon_{AA} = -1$, $\epsilon_{BB} = -2$, co oznacza, że wraz z obniżaniem temperatury, jakość rozpuszczalnika dla bloku B szybciej stanie się zła niż dla bloku A . Dzięki temu możemy oczekiwać, że jeśli w takim układzie powstaną micelle, to będzie to w obszarze, gdzie jakość rozpuszczalnika jest zła dla B i dobra dla A . Rdzenie tych micel powinny tworzyć się z segmentów B , natomiast korona z segmentów A . Dla tak zdefiniowanych parametrów oddziaływań, blok B odpowiada polistyrenowi, natomiast blok A polibutadienowi.

Skoro wiemy już, jak segmenty polimerowe będą ze sobą oddziaływać, określimy teraz wartości parametru Q_{XS} , potrzebnego do obliczania wartości ϵ_{XS} w zależności od S . Jak wcześniej wspomniano, przyjęliśmy założenie, że istnieją asymptoty pionowe dla krzywych, określających punkty mętnienia polimerów. Bazując na danych z rys. 5.29 przyjęliśmy, że asymptota dla polibutadienu występuje w niższej temperaturze niż dla polistyrenu. Założyliśmy więc, że wysokie ciśnienie wpłynie na segmenty A w taki sposób, że całkowicie zniweluje przyciąganie między tymi segmentami. Parametr Q_{AS} wyniesie wówczas 1. Wpływ ciśnienia na segmenty typu B będzie bardziej ograniczony, tzn. że nawet dla bardzo dużych S zachowamy efekt przyciągania segmentów typu B . W związku z tym, przyjęto, że Q_{BS} wynosi 0,8, czyli wysokie ciśnienie może zneutralizować 80% oddziaływania przyciągającego pomiędzy segmentami B . Wartości tych parametrów zostały dobrane arbitralnie. Równie dobrze można by wybrać $Q_{AS} = 0,5$ i $Q_{BS} = 0,6$, ponieważ istotne jest tylko, by $Q_{AS} < Q_{BS}$. Wielkość różnicy $\Delta Q \equiv |Q_{AS} - Q_{BS}|$ będzie miała wpływ na to, jak, pod wpływem ciśnienia, zmieni się jakość rozpuszczalnika dla poszczególnych typów segmentów. Powstawaniu micel sprzyja silna selektywność rozpuszczalnika, warto wybierać więc takie wartości Q_{XS} , aby ΔQ nie była za mała.

W poprzednich symulacjach, do określenia temperatur, w których zachodzą przejścia fazowe, używano takich wielkości jak C_v i ilość klastrów. W tym rozdziale użyjemy dodatkowo wykresu czynnika struktury $S(k)$, aby bardziej precyzyjnie określić punkty mętnienia i micelizacji. Obszar, w którym następuje wzrost intensywności rozpraszanego promieniowania, będzie określał punkt micelizacji, natomiast obszar, gdzie intensywność rozpraszanego promieniowania zacznie się nasycać, będzie określał punkt mętnienia. Wzrost $S(k)$, dla pewnych wartości k , oznacza, że roztwór polimerowy zaczyna rozpraszać promieniowanie o danej długości wektora falowego $\mathbf{k}$. Mierząc intensywność rozproszonego promieniowania pod pewnym kątem, można obserwować jej wzrost. W eksperymentach opisanych w [83, 82], do określenia punktu micelizacji i mętnienia, użyto intensywności rozproszonego światła pod kątem 90° . Na rys. 5.30 przedstawiono przykładowy wykres tej zależności, wraz z oznaczonymi charakterystycznymi punktami. Punkt mętnienia został określony w miejscu gdzie gwałtownie rośnie intensywność rozpraszanego światła, natomiast w symulacjach użyjemy miejsca, gdzie $S(k)$ się nasyci. Ta różnica wynika z faktu, że symulowane układy były bardzo małe i maksymalna wartość $S(k)$, wynikająca z równ. 5.2, jest ograniczona niewielką ilością cząstek, na których odbywa się „rozpraszanie”. Tak więc nasycenie się $S(k)$, powinno odpowiadać gwałtownemu wzrostowi intensywności rozpraszanego światła obserwowanemu w eksperymentach.

Omawiając wyniki, zaczniemy od homopolimerów A_5 i B_5 , a następnie przejdziemy do ich kopolimerów.



Rysunek 5.30: Intensywność rozpraszanego światła (SLI, ang. *Scattering Light Intensity*) mierzona pod kątem 90° w funkcji ciśnienia. Niski poziom rozproszonego światła świadczy o rozpuszczonych kopolimerach w rozpuszczalniku. Wzrost intensywności rozpraszanego światła świadczy o powstaniu micel i na jego podstawie wyznaczono punkt micelizacji (ang. *Micellization Point*). Gwałtowny wzrost intensywności światła oznacza punkt mętnienia (ang. *Cloud Point*), czyli wytrącanie się polimerów z rozpuszczalnika. Wykres pochodzi z [83].

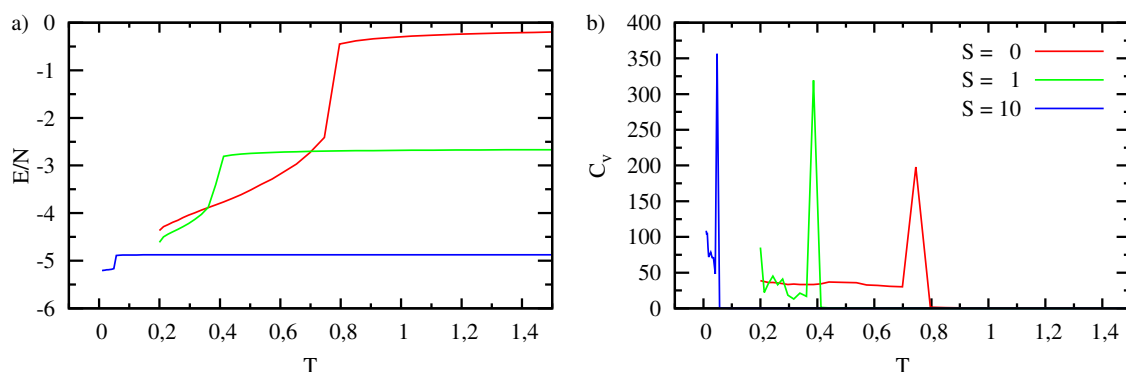
Homopolimery A_5 oraz B_5

Badając homopolimery, przeprowadzono symulacje z następującymi wartościami S : 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1, 1,5, 2, 3,5, 5, 7,5, 10, 15, 20 i 25. Użyto $M = 20$ lub $M = 36$ replik (w zależności od potrzeb). Podczas symulacji wykonywano do $3 \cdot 10^6$ MCS. Minimalna T wynosiła 0,002 (dla $S = 25$) a maksymalna 2. Badane stężenie wynosiło $\eta = 0,5\%$, co daje $n = 320$ łańcuchów.

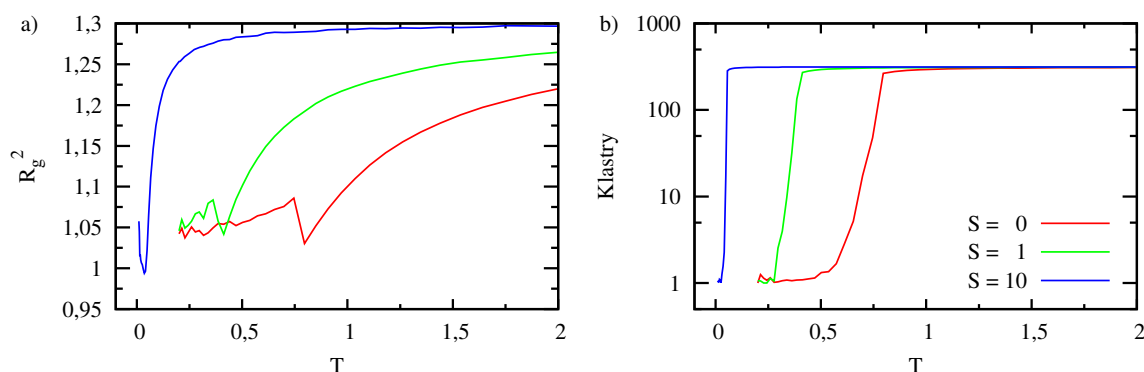
Wyniki z poszczególnych symulacji nie zostaną tu szczegółowo omówione, gdyż podobne symulacje były już opisane wcześniej. Skupimy się natomiast na tym, jaki wpływ na otrzymywane wywiera wyniki parametr S . Zaczniemy od przedstawienia wyników z trzech wybranych symulacji polimeru A_5 z użyciem $S = 0, 1$ oraz 10. Wyników dla polimeru B_5 nie będziemy szczegółowo przedstawiać, gdyż zmiana parametru ϵ dla segmentów polimeru z -1 na -2 powoduje jedynie przeskalowanie temperatury.

Po omówieniu wyników łańcucha A_5 w różnych S , przejdziemy do przedstawienia diagramu fazowego dla homopolimerów, z oznaczeniem ich punktów mętnienia w przestrzeni (S, T) .

Rys. 5.31 przedstawia E/N (a) oraz C_v (b). Dla $S = 0$ przejście fazowe (wytrą-



Rysunek 5.31: Średnia energia na segment E/N (a) oraz ciepło właściwe C_v (b) homopolimeru A_5 , o stężeniu 0,5%, dla trzech wybranych wartości parametru S : 0, 1 i 10.

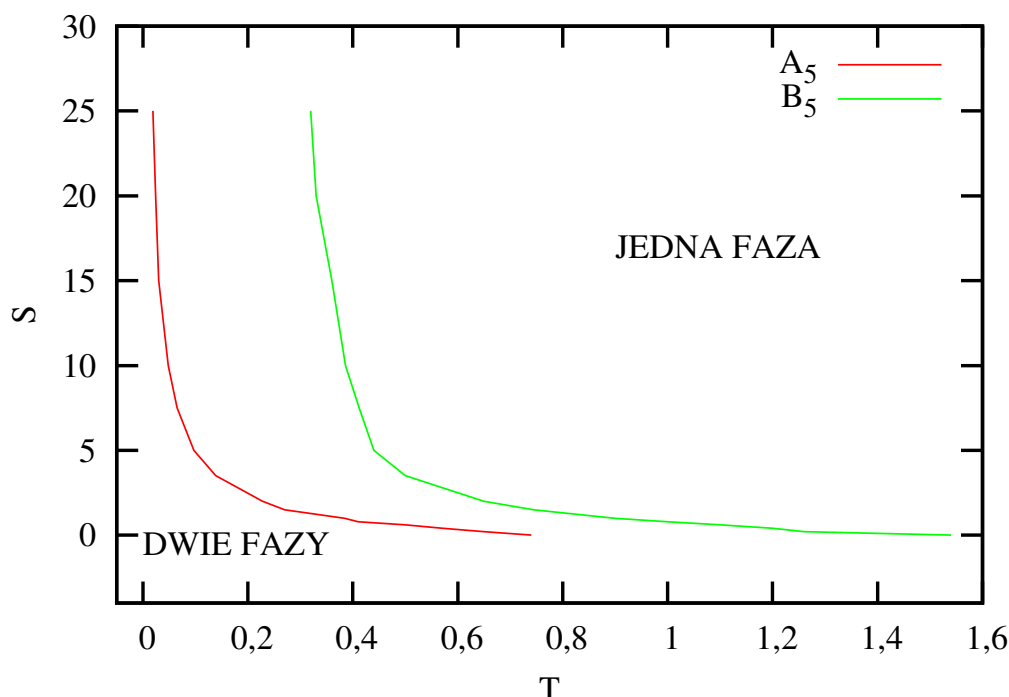


Rysunek 5.32: Średni kwadrat promienia żyracji R_g^2 (a) oraz ilość klastrów polimerowych (b) homopolimeru A_5 , o stężeniu 0,5%, dla trzech wybranych wartości parametru S : 0, 1 i 10.

canie polimeru z rozpuszczalnika) następuje w $T \approx 0,75$, co jest widoczne zarówno na wykresie E/N , jak i C_v . Maksymalna E/N , dla symulacji z $S = 0$, wyniosła około $-0,15$, a w okolicy przejścia fazowego spadła o około 2. Zwiększenie S do 1, spowodowało przesunięcie T , w której następuje przejście, do 0,38. Spadek energii w tym obszarze wyniósł około 1,1, a jej maksymalna wartość $-2,66$. Dalsze zwiększenie S do 10, spowodowało przesunięcie przejścia fazowego do $T \approx 0,05$. Spadek energii wyniósł 0,3, a jej maksymalna wartość $-4,87$.

Zwiększanie wartości parametru S spowodowało ogólne obniżenie energii układu (energii potencjalnej łańcuchów polimerowych). Wynika to z faktu, że dla dużych S , rozpuszczalnik silnie rozpuszczał łańcuchy (występowało przyciąganie pomiędzy „segmentami” rozpuszczalnika, a polimerem). W związku z tym, dalsze zwiększanie T nie powodowało wzrostu E/N , gdyż było w niej uwzględnione również oddziaływanie polimeru z rozpuszczalnikiem.

Na rys. 5.32a przedstawiono średni R_g^2 , liczony dla poszczególnych łańcuchów. Dla $S = 10$ widać, że polimer maksymalnie osiągał rozmiary około 1,3, po czym zaczynały się one zmniejszać wraz z obniżaniem T , by, w okolicy przejścia fazowego,



Rysunek 5.33: Diagram fazowy homopolimerów A_5 oraz B_5 w przestrzeni parametrów (S, T) . Obszar nad linią oznacza rozpuszczony polimer w rozpuszczalniku (jedna faza), natomiast pod linią znajduje się obszar, gdzie polimer jest wytrącony z rozpuszczalnika (dwie fazy). Linie oznaczają punkty mętnienia dla poszczególnych polimerów.

osiągnąć minimalne rozmiary (około 1), a następnie nieznacznie rosły. Podobne zachowanie obserwowano dla każdej wartości S , z tym że maksymalne wymiary łańcuchów dla niższych wartości S były mniejsze. Wynika to ze zbyt małego zakresu badanych T . Zwiększenie T w symulacji spowodowałoby osiągnięcie takich samych rozmiarów przez łańcuchy dla dowolnego S .

Rys. 5.32b przedstawia średnią ilość klastrów zbudowanych z polimerów. Dla każdego S ilość klastrów spadała ostatecznie do 1, przy czym dla większych S spadek ten był gwałtowniejszy w funkcji temperatury. Oznacza to, że przejście od dobrego do złego rozpuszczalnika nastąpiło w znacznie mniejszym zakresie temperatury.

Poza wyżej opisanymi różnicami, wprowadzenie rozpuszczalnika statystycznego, który jest parametryzowany przez S , nie wpłynęło jakościowo na wyniki symulacji. Jego działanie w głównej mierze ograniczało się do przesunięcia temperatury mętnienia, zgodnie z naszymi oczekiwaniami.

Analiza wyników symulacji homopolimerów A_5 oraz B_5 pozwoliła na określenie temperatury mętnienia, dla każdej badanej wartości parametru S . Diagram fazowy w przestrzeni (S, T) , przedstawiający punkty mętnienia dla badanych polimerów, wykreślono na rys. 5.33. W obszarze powyżej linii występowały rozpuszczone polimery (jedna faza), natomiast poniżej wytrącały się one z rozpuszczalnika, tworząc drugą fazę.

Dla $S = 0$ homopolimer A_5 posiadał $T_{CP} \approx 0,75$, natomiast B_5 posiadał

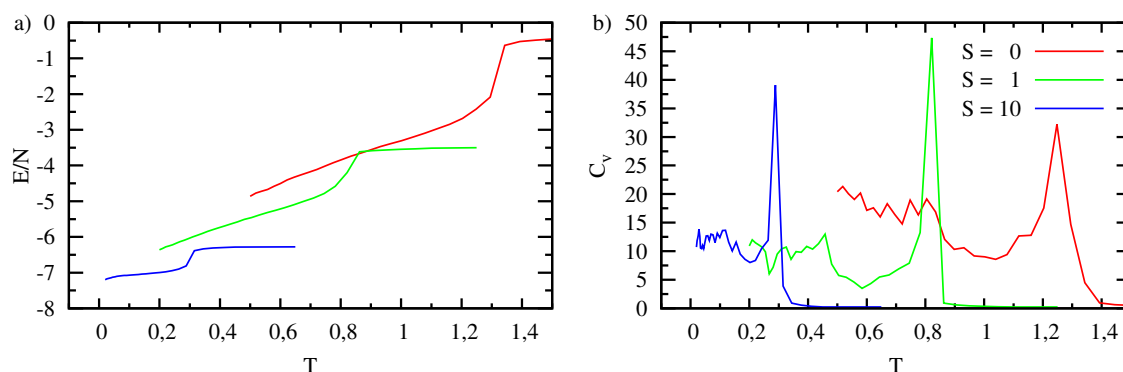
$T_{CP} \approx 1,54$. Różnica temperatur, pomiędzy punktami mętnienia obu polimerów, wynosiła więc około $\Delta T \approx 0,8$. Zwiększając S , dość gwałtownie malała ΔT i dla $S = 5$ osiągnęła 0,35. Dalsze zwiększanie S powodowało nieznaczny spadek ΔT , która minimalnie osiągnęła 0,3 dla $S = 25$. Oznacza to, że wraz ze wzrostem parametru S , maleje odległość między temperaturami mętnienia dla obu polimerów. Jednak, jak to zauważyliśmy wcześniej, dla większych S wytrącanie się polimeru następowało znacznie bardziej gwałtownie. Obserwujemy tutaj więc dwa efekty: pierwszy, polegający na zmniejszeniu różnicy temperatur pomiędzy punktami mętnienia oraz drugi, polegający na zmniejszeniu różnicy temperatur potrzebnej, by polimer się wytrącił. Pierwszy efekt odpowiada tempu zmian selektywności rozpuszczalnika, czyli temu jak duża jest różnica w jego jakości dla segmentów typu A i B . Drugi efekt natomiast określa, jak gwałtownie zmienia się jakość rozpuszczalnika dla jednego typu segmentów. Aby w układzie kopolimerów blokowych mogły powstać micelle, potrzebujemy możliwie jak najbardziej selektywnego rozpuszczalnika. Pojawia się więc pytanie, jaka wartość parametru S jest najbardziej optymalna, aby otrzymać micelle? Zależy nam, by odległość temperatur mętnienia, była jak największa oraz by jak najszybciej spadała jakość rozpuszczalnika dla danego typu segmentów. Porównując oba efekty, przykładowo dla $S = 0$ oraz $S = 10$, widać, że zwiększenie S spowodowało wzrost selektywności rozpuszczalnika, mimo zmniejszenia się różnicy temperatur mętnienia. W $S = 0$ układ potrzebował obniżenia T o około 0,3, aby przejść z obszaru początku spadku ilości klastrów, do obszaru, gdzie występował średnio jeden klastro polimerowy. Dla $S = 10$ wystarczyło już obniżenie T jedynie o około 0,03 – czyli zakres ten był 10-krotnie mniejszy. W tym samym czasie, odległość temperatur mętnienia zmniejszyła się z $\Delta T \approx 0,8$ do $\Delta T \approx 0,33$, czyli niespełna 2,5 raza. Na tej podstawie można wywnioskować, że większe S będzie tworzyć lepsze warunki do powstawania micel. Należy pamiętać, że wynika to z założeń, jakie przyjęliśmy w modelu symulacyjnym, które dotyczyły parametrów Q_{XS} . Wybór innych wartości Q_{XS} spowodowałby zmianę tego zachowania.

Przyjęty model rozpuszczalnika pozwolił na jakościowe odtworzenie w symulacjach zachowania homopolimerów polistyrenu (łańcuch typu A) oraz polibutadienu (łańcuch typu B). W szczególności, porównując rys. 5.33 z rys. 5.29 można stwierdzić, że obszar temperatur od $20^\circ C$ do $180^\circ C$ w badaniach eksperymentalnych, odpowiada mniej więcej temperaturom od 0,3 do 0,6 w przeprowadzonych symulacjach.

Kopolimer $A_5 - B_5$

Kolejnym krokiem, w badaniu micelizacji w warunkach wysokiego ciśnienia, było przeprowadzenie analogicznych symulacji dla układu $n = 160$ (stężenie $\eta = 0,5\%$) łańcuchów kopolimerowych $A_5 - B_5$. Przyjęte parametry były takie same jak dla homopolimerów, z tym że badanie zostało przeprowadzone w odmiennych temperaturach, które dobierano w taki sposób, aby symulacja obejmowała temperaturę nieco powyżej punktu mętnienia polimeru B oraz nieco poniżej punktu mętnienia polimeru A .

Omówienie wyników zaczniemy od analizy symulacji z $S = 0, 1$ i 10 , a następnie przejdziemy do diagramu fazowego i porównamy go z wynikami eksperymentalnymi.

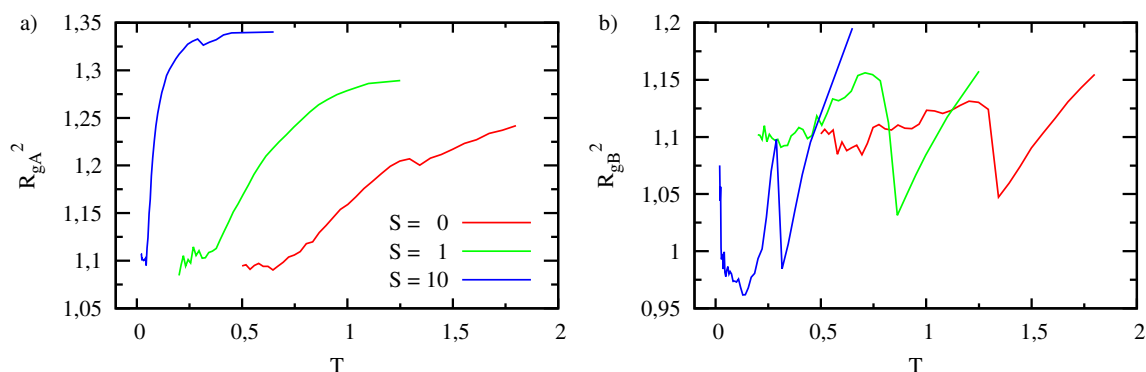


Rysunek 5.34: Średnia energia na segment E/N (a) oraz ciepło właściwe C_v (b) kopolimeru $A_5 - B_5$, o stężeniu 0,5%, dla trzech wybranych wartości parametru S : 0, 1 i 10.

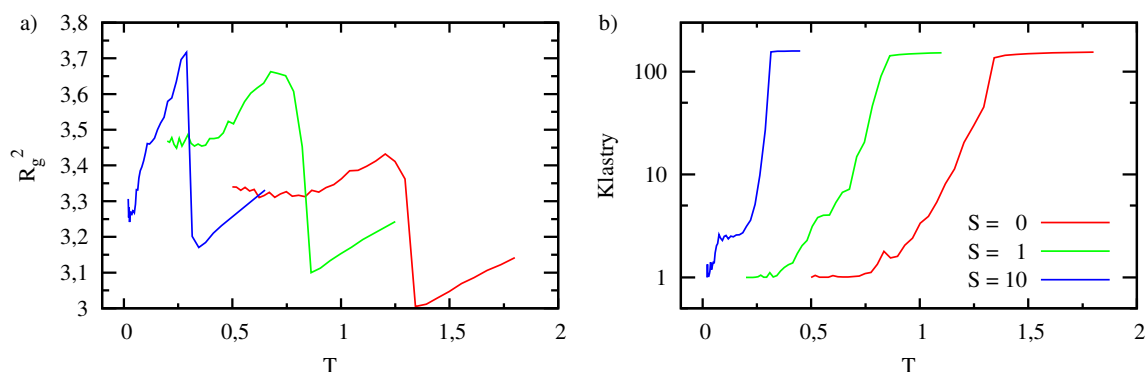
Na rys. 5.34 przedstawiono E/N (a) oraz C_v (b) dla $S = 0, 1$ oraz 10. Maksymalna wartość energii wyniosła $-0,38$ ($S = 0$), $-3,52$ ($S = 1$) oraz $-6,3$ ($S = 10$). Różnice te wynikają z oddziaływań łańcuchów z rozpuszczalnikiem. Im większe S , tym segmenty są mocniej przyciągane przez rozpuszczalnik, a co za tym idzie, maleje średnia energia na segment. Obniżając T , w okolicy przejścia fazowego występuje duży spadek energii. Dla $S = 0$ energia zmalała o ok. 1,5 w $T \approx 1,3$, dla $S = 1$ o ok. 1 w $T \approx 0,85$, a dla $S = 10$ o ok. $-0,43$ w $T \approx 0,3$. C_v posiadało wysokie maksimum w okolicy pierwszego przejścia fazowego, które odpowiadało agregacji segmentów typu B . Położenie maksimów było zbieżne z temperaturami micelizacji, które wyniosły odpowiednio $T_{MP} \approx 1,25$, $T_{MP} \approx 0,82$ oraz $T_{MP} \approx 0,29$ dla $S = 0, 1$ i 10. Temperatura micelizacji, dla każdej wartości S , była nieznacznie mniejsza niż T_{CP} wyznaczona dla homopolimeru B_5 . Obniżając dalej T zaobserwowano kolejny, nieznaczny wzrost C_v . Wystąpił on dla T nieznacznie większej niż T_{CP} wyznaczonej dla homopolimeru A_5 . Można więc wywnioskować, że wzrost ten odpowiada wytrąceniu się polimeru z rozpuszczalnika, gdyż w tej okolicy segmenty A zaczęły się agregować.

Rys. 5.35 przedstawia średnie R_g^2 , liczone dla poszczególnych bloków kopolimeru. R_{gB}^2 malało wraz ze spadkiem T , po czym dla T_{MP} nastąpił gwałtowny wzrost jego wartości. Wynika to ze zjawiska samoorganizacji się łańcuchów w struktury micelarne. Wielkość R_{gB}^2 , w najniższych T , dla każdego S , osiągała poziom ok. 1,1. Jest to wartość bardzo podobna do wymiarów bloku A , w kopolimerach $A_5 - B_{10}$ tworzących micelle zbudowane z rdzeni A (por. rozdz. 5.2).

Wymiary bloków A malały systematycznie wraz ze spadkiem T , by ostatecznie osiągnąć wartość ok. 1,1, w najniższych T . W tej okolicy łańcuchy wytrącają się z rozpuszczalnika i wszystkie znajdują się w jednym agregacie. Warto również zwrócić uwagę na nieznaczny wzrost rozmiarów bloku A w T , dla której następuje wcześniej opisany wzrost wartości R_{gB}^2 , odpowiadający tworzeniu się micel. Badając układy micelarne tworzone przez kopolimery dwublokowe w selektywnym rozpuszczalniku, również zaobserwowaliśmy wzrost wielkości bloku tworzącego koronę miceli. Mechanizm wzrostu R_{gA}^2 jest analogiczny: bloki są jednym końcem związane



Rysunek 5.35: Średni kwadrat promienia żyracji bloku A R_{gA}^2 (a) oraz bloku B R_{gB}^2 (b) kopolimeru $A_5 - B_5$, o stężeniu 0,5%, dla trzech wybranych wartości parametru S : 0, 1 i 10.

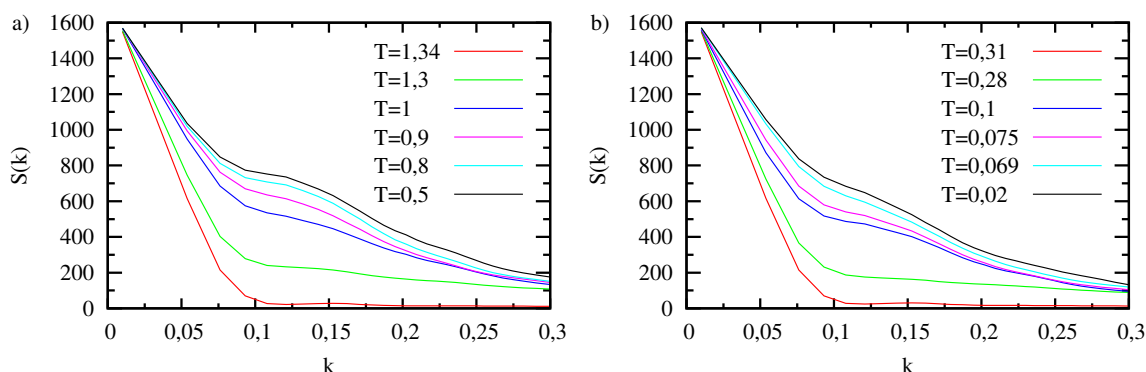


Rysunek 5.36: Średni kwadrat promienia żyracji R_g^2 (a) oraz ilość klastrów polimerowych (b) kopolimeru $A_5 - B_5$, o stężeniu 0,5%, dla trzech wybranych wartości parametru S : 0, 1 i 10.

z rdzeniem miceli oraz znajdują się w otoczeniu innych bloków, tworzących koronę. W związku z tym, blok A będzie miał nieco większe wymiary, wynikające z ograniczenia dostępnej przestrzeni w jego okolicy.

Na rys. 5.36a przedstawiono wymiary całych łańcuchów R_g^2 . Zachowanie, dla każdego S , było podobne. Najpierw obserwowaliśmy spadek rozmiarów, po czym w okolicy T_{MP} nastąpił duży ich wzrost. Następnie wymiary łańcucha malały, co było związane ze zmniejszającymi się blokami A .

Rys. 5.36b przedstawia średnią ilość klastrów, która wystąpiła w układzie. Dla T_{MP} obserwowano silny spadek ilości klastrów, a dalsze obniżanie T powodowało ciągle zmniejszanie ilości klastrów. Ostatecznie, w niskich T , formował się tylko jeden klastr. Dla $S = 10$ wyraźnie widać obszar, w którym ilość klastrów stabilizowała się na poziomie 2,5. Wynika to z dużej różnicy jakości rozpuszczalnika dla segmentów różnych typów. Jakość ta była zła dla bloków B , podczas gdy dla A rozpuszczalnik był nadal dobry. Punkt mętnienia będzie znajdował się mniej więcej w okolicy, w której ilość klastrów zbliżała się do 1.



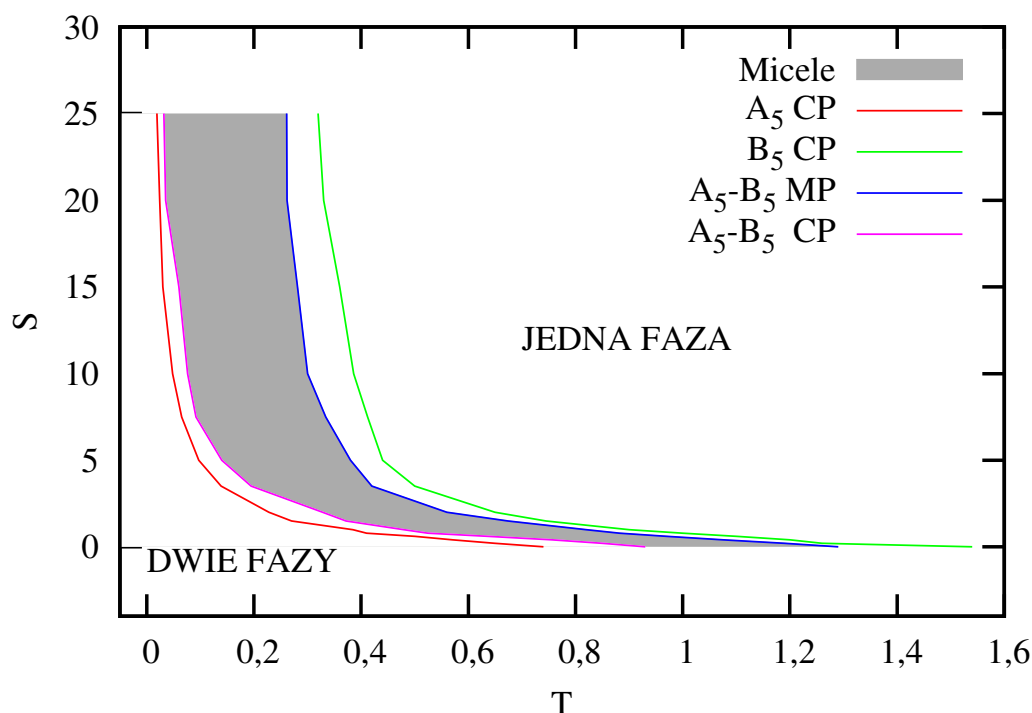
Rysunek 5.37: Czynn timer struktury $S(k)$ dla a) $S = 0$ oraz b) $S = 10$. Poszczególne linie oznaczają czynn timer struktury w różnych T – zgodnie z opisem na wykresach. Najwyższe temperatury odpowiadają układowi rozpuszczonemu, a najniższe przedstawiają czynn timer struktury dla polimerów wytrąconych z rozpuszczalnika. Gdy $S(k)$ znajdowało się między wykresom odpowiadającym rozpuszczonemu i wytrąconym polimerom, uznawano, że w tym obszarze występowały micelle.

Podstawowym kryterium określającym T_{CP} oraz T_{MP} był czynn timer struktury. Na rys. 5.37 przedstawiono po kilka wykresów $S(k)$ dla $S = 0$ oraz $S = 10$. Czerwona linia odpowiada kształtowi $S(k)$ dla rozpuszczonych polimerów. Wykreślono ją w T nieznacznie wyższej niż T_{MP} , określoną jako pierwszą T , dla której $S(k)$ wzrastało (zielone linie). W niższych T , wartość $S(k)$ była coraz większa. Ostatnia T , w której $S(k)$ był wyraźnie mniejszy od jego wartości w najniższych T , posłużyła do określenia T_{CP} . Wykres dla najwyższej T odpowiadał wytrąconemu polimerowi.

Tak wyznaczone T_{MP} oraz T_{CP} zebrano razem z wynikami dla homopolimerów A_5 oraz B_5 i wykreślono na wspólnym diagramie fazowym na rys. 5.38. Obszar pomiędzy T_{MP} i T_{CP} uznano za obszar występowania micel i oznaczono szarym wypełnieniem. T_{MP} zawsze osiągała niższe wartości niż T_{CP} wyznaczona dla homopolimeru B_5 . Natomiast T_{CP} , wyznaczona dla kopolimeru, była zawsze wyższa niż dla homopolimeru A_5 . Porównując ten diagram z diagramem otrzymanym eksperymentalnie (rys. 5.29), można dostrzec wiele podobieństw. W obu przypadkach micelle występowały w T między punktami mętnienia homopolimerów.

Podsumowując, uproszczony model rozpuszczalnika, określony parametrem S , dobrze odtworzył zachowanie kopolimerów w rozpuszczalniku pod wysokim ciśnieniem. Wymagało to odpowiedniego dobrania funkcji, określającej zależność pomiędzy S , a ϵ_{XS} , która nie jest uniwersalna, w związku z czym, próba odtworzenia zachowania innych polimerów prawdopodobnie wymagałaby użycia odmiennej funkcji.

Na zakończenie tego rozdziału zaprezentujemy zrzuty ekranu z opisanych tutaj symulacji (rys. 5.39) – po dwa dla kilku wybranych wartości S . Pierwszy zrzut pochodzi z T odpowiadającej punktowi mętnienia kopolimeru, zaś drugi z T leżącej w równych odległościach pomiędzy T_{CP} i T_{MP} . Jak widać, dla T_{CP} układ z reguły tworzył jeden lub dwa duże klastry polimerów, natomiast w wyższych temperaturach można zaobserwować micelle oraz struktury przypominające cylindry. Dla niższych S pojawiały się również swobodne łańcuchy (niebędące częścią większych

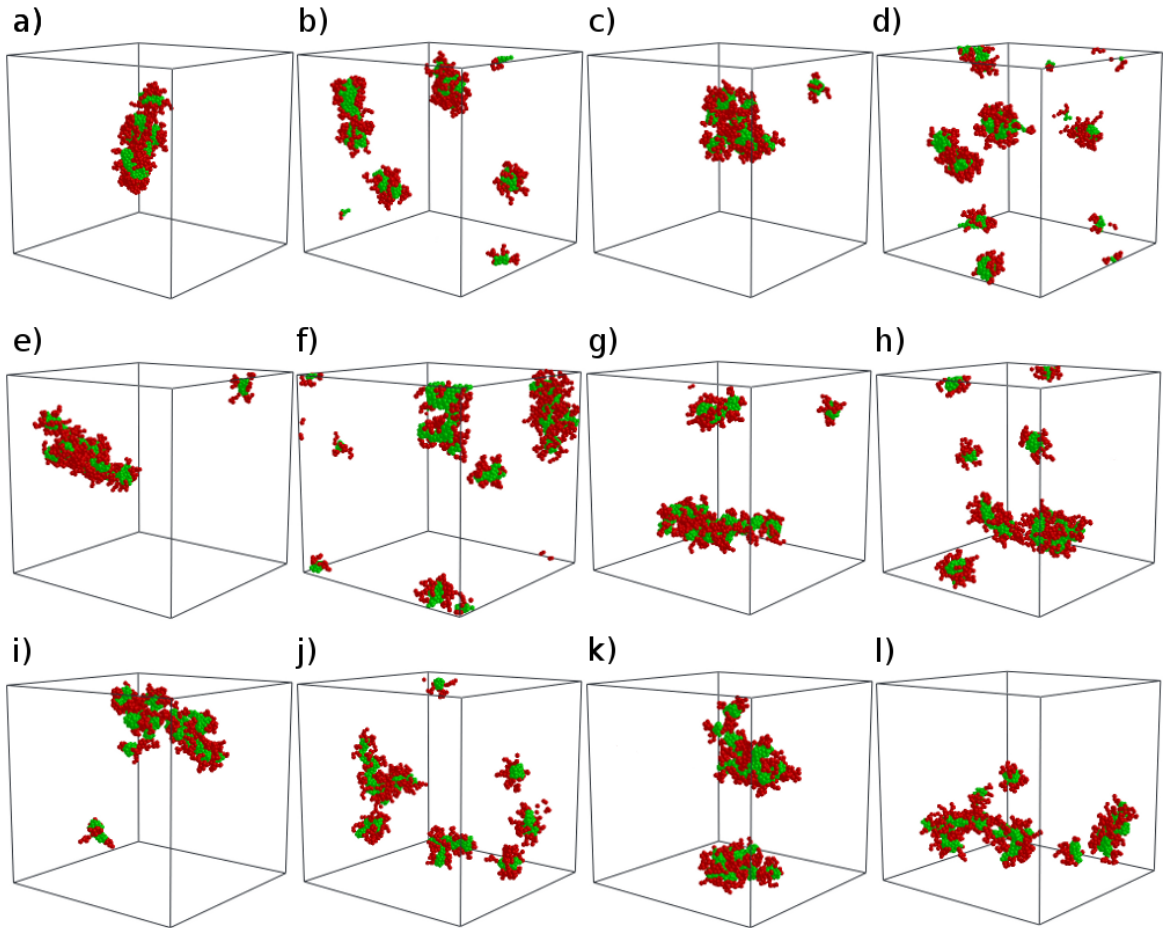


Rysunek 5.38: Diagram fazowy homopolimerów A_5 , B_5 oraz kopolimeru $A_5 - B_5$ w przestrzeni parametrów (S, T) . Poniżej linii MP (punkt micelizacji) w układzie powstawały micelle, natomiast poniżej linii CP (punkt mętnienia) polimery wytrącały się z rozpuszczalnika i układ tworzył dwie fazy. W obszarze pomiędzy linią MP i CP dla kopolimeru występowały micelle.

agregatów), które, dla większych S , prawie nie występowały, ponieważ jakość rozpuszczalnika dla bloków B była tam relatywnie gorsza, a co za tym idzie, odłączenie się łańcucha od agregatu było bardziej kosztowne energetycznie.

W układach często pojawiały się struktury cylindryczne, co również zaobserwowano w symulacjach kopolimeru $A_{10} - B_{10}$ (por. rozdz. 5.2). Aby uzyskać układ zbudowany z samych micel o podobnych rozmiarach, należy dobrać odpowiednio stosunek wielkości bloków tworzących kopolimer asymetryczny (por. rozdz. 5.2). W przeprowadzonych badaniach nie zauważono wpływu parametru S (a co za tym idzie ciśnienia) na rozmiar i kształt otrzymywanych struktur.

Interesującym wnioskiem, płynącym z przedstawionych wyżej badań, jest to, że obliczany w symulacjach czynnik struktury, nawet dla małych układów, można dość łatwo powiązać z wynikami eksperymentalnymi. Analiza $S(k)$ pozwoliła na bardziej jednoznaczne określenie T_{CP} oraz T_{MP} dla układu kopolimerów, co podczas analizy innych parametrów (takich jak C_v , R_g^2 , czy ilość klastrów) nie było jednoznaczne.



Rysunek 5.39: Zrzuty ekranu z symulacji układu $n = 160$ kopolimerów dwublokowych $A_5 - B_5$, dla wybranych wartości parametru S . Dla każdego S prezentowane są dwa zrzuty ekranu: w T_{CP} (odpowiadającej punktowi mętnienia) oraz w T leżącej w jednakowych odległościach od T_{CP} i T_{MP} (temperatura, w której zaczynały powstawać micle). Poszczególne rysunki przedstawiają układ w: a) $S = 0$, $T_{CP} \approx 0,93$, b) $S = 0$, $T \approx 1,11$, c) $S = 1$, $T_{CP} \approx 0,48$, d) $S = 1$, $T \approx 0,64$, e) $S = 5$, $T_{CP} \approx 0,14$, f) $S = 5$, $T \approx 0,254$, g) $S = 7,5$, $T_{CP} \approx 0,092$, h) $S = 7,5$, $T \approx 0,2$, i) $S = 10$, $T_{CP} \approx 0,076$, j) $S = 10$, $T \approx 0,188$, k) $S = 25$, $T_{CP} \approx 0,0319$, l) $S = 25$, $T \approx 0,139$.

Rozdział 6

Zakończenie

Na poprzednich stronach tej pracy zostało omówione wiele zagadnień dotyczących symulacji komputerowych oraz zachowania łańcuchów polimerowych w różnych warunkach. Niektóre z nich nie są niczym nowym, a posłużyły nam jedynie za wprowadzenie w tematykę symulacji polimerów oraz weryfikację użytych metod. Pozostała część przeprowadzonych badań zawiera sporo innowacyjności.

Do symulacji użyto własnego oprogramowania, napisanego w języku C++. Ze względu na rozmiary symulowanych układów i ciągłą przestrzeń pudełka symulacyjnego, trzeba było dokonać wielu optymalizacji, aby obliczenia nie zajmowały zbyt dużo czasu. Zastosowanie metody wymiany replik pozwoliło na zrównoleglenie programu, dzięki czemu można było symulować układ nawet w kilkudziesięciu punktach temperaturowych jednocześnie na wielu procesorach. Dzięki dostępowi do własnego klastra obliczeniowego oraz do zasobów Poznańskiego Centrum Superkomputerowo-Sieciowego, w jeden dzień można było uzyskać wyniki symulacji, na które trzeba by czekać miesiącami, jeśli wykonywałoby się je na zwykłym komputerze stacjonarnym. W samym Centrum Superkomputerowo-Sieciowym wykorzystano ponad 1 000 000 godzin obliczeniowych, czyli ponad 117 lat! Symulacje wygenerowały blisko 1 TB danych, które zostały zredukowane do około 100 stron tekstu.

Nietypowym rozwiązaniem było użycie nieciągłych potencjałów oddziaływania, w ciągłej przestrzeni. Mimo daleko idącego uproszczenia, jakim jest zastąpienie potencjału Lennarda-Jonesa zwykłą prostokątną studnią potencjału, wyniki jakościowo nie różniły się od analogicznych symulacji przeprowadzonych z ciągłymi potencjałami.

W przeprowadzonych badaniach, nowatorskie było użycie statystycznego modelu rozpuszczalnika oraz jego modyfikacja, mająca na celu uwzględnienie wpływu wysokiego ciśnienia na jego jakość. O ile nam wiadomo, tego typu model nie był wcześniej używany. Dzięki swojej prostocie, rozpuszczalnik ten pozwolił na symulacje układów, które bez jego zastosowania, znalazłyby się poza zasięgiem naszych możliwości.

Zarówno program, metody obliczeniowe, jak i zasoby wykorzystane do obliczeń, to tylko warsztat, który pozwolił na badanie zachowania łańcuchów polimerowych w różnorodnych warunkach.

Analizę wyników rozpoczęliśmy od pojedynczego łańcucha homopolimerowego, dla którego wyznaczyliśmy wykładniki opisujące jego skalowanie. W dobrym rozpuszczalniku wartość wykładnika wyniosła $\nu \approx 0,589$ (z błędem 1,164%), zaś w złym

$\nu \approx 0,319$ (z błędem 1,291%). Skalowanie to sprawdzono dla łańcuchów o długości do $N = 2000$ segmentów.

Na podstawie diagramów prawdopodobieństwa rozmieszczenia końców łańcucha w globuli, udało się określić obszary charakterystyczne dla dobrego, θ oraz złego rozpuszczalnika. Jak się okazało, położenie końców łańcucha w globuli nie jest skorelowane. Jedynie ułożenie skrajnych segmentów w jednej linii ze środkiem masy łańcucha występowało ze znacznie mniejszym prawdopodobieństwem. W obszarze bardzo niskich temperatur zachowanie to uległo zmianie – niektóre kąty, pomiędzy skrajnymi segmentami a środkiem masy, zaczęły występować z większym prawdopodobieństwem. Nie udało się jednak określić przyczyny ani natury tego zjawiska. Z kolei dla θ oraz dobrego rozpuszczalnika, dominujący kąt między skrajnymi segmentami wynosił 180° , a prawdopodobieństwo jego wystąpienia było największe dla dobrego rozpuszczalnika.

W kolejnych badaniach zaczęliśmy modyfikować architekturę łańcucha i wprowadziliśmy selektywny rozpuszczalnik. Przebadaliśmy kilka kopolimerów typu $(A_n - B_n)_4$, o różnej wartości parametru n . Użycie $n = 64$ doprowadziło do powstania nowego zjawiska, którego nie zaobserwowaliśmy dla krótszych łańcuchów. Pojawiła się stabilna faza „koralików na łańcuszku” oraz dwustopniowe przejście fazowe: ze stanu kłębka do „koralików na łańcuszku”, a następnie do globuli. Okazało się, że modyfikacja wielkości bloków może mieć jakościowy wpływ na otrzymywane wyniki.

Badając kopolimery typu $(A_5 - B_5)_n$, otrzymaliśmy struktury wielordzeniowe, które pod wieloma względami przypominają białka. Segmentom A można by tutaj przyporządkować cechy hydrofobowe, a segmentom B hydrofilowe. Ilość tworzonych przez polimer rdzeni zależała liniowo od długości łańcucha. Interesującą cechą tej architektury okazało się skalowanie rozmiarów, gdyż wykładnik ν , niezależnie od jakości selektywnego rozpuszczalnika, wynosił około 0,6.

Badanie pojedynczych łańcuchów polimerowych zakończyliśmy obszernym studium zachowania kopolimeru wieloblokowego $(A_n - B_n)_m$, w nieselektywnym rozpuszczalniku. Modyfikowanym parametrem była tutaj kompatybilność ω , której zmiany prowadziły do powstawania różnych struktur wewnątrzglobularnych. Rodzaj otrzymywanych struktur zależał od wielkości bloków, temperatury oraz kompatybilności. Wśród otrzymanych struktur można wyróżnić: globule warstwowe, spiralne, „uścisk dłoni” oraz torus z rdzeniem. Wyniki te porównano do zachowania stopów kopolimerów dwublokowych, dzięki czemu, wysunięto wniosek, że badanie pojedynczych kopolimerów blokowych, których bloki posiadają różne długości, może doprowadzić do zaobserwowania struktur, które do tej pory nie były jeszcze badane. Bazując na zachowaniu stopu kopolimerów dwublokowych w ograniczonej przestrzeni, podano wyjaśnienie mechanizmów, które prowadzą do tak różnorodnych struktur. Tego typu kopolimery również wykazują pewne cechy podobieństwa do białek. Oba typy segmentów są hydrofobowe, natomiast oddziaływania między nimi prowadzą do samoorganizacji w różne struktury. Z punktu widzenia symulacji białek, zależy nam na użyciu modelu, który zredukuje ilość sposobów na jakie można zwinąć łańcuch. Strukturze natywnej większości białek, odpowiada jedna konformacja łańcucha. Zastosowanie segmentów, które się odpychają, prowadzi do znacznego zredukowania ilości możliwych sposobów, na jakie łańcuch może się zwinąć w globulę. Przeprowadzonych symulacji na pewno nie można nazwać symulacjami białek, choć jest już to

pewien krok w tym kierunku.

W dalszej części pracy, badano układy składające się z wielu łańcuchów polimerowych. Dla homopolimerów wyznaczono zależność temperatury mętnienia od stężenia łańcuchów, która okazała się być logarytmiczna. Homopolimery, wewnątrz agregatu wytrącającego się z rozpuszczalnika, skalowały się tak, jak w θ rozpuszczalniku, co było zgodne z twierdzeniem Flory'ego. Zaskoczeniem był jednak fakt, że działo się tak nawet dla agregatów zbudowanych z zaledwie kilkudziesięciu łańcuchów.

W kolejnych badaniach skupiliśmy się na układach symetrycznych i asymetrycznych kopolimerów dwublokowych. Interesującym nas zjawiskiem był proces micelizacji. Kopolimery symetryczne, niezależnie od swoich wymiarów, tworzyły mieszanę micel i niewielkich cylindrów. Modyfikacja długości łańcucha powodowała przesunięcie temperatury micelizacji oraz wpływała na rozmiar otrzymywanych struktur. Dopiero użycie kopolimerów asymetrycznych doprowadziło do uzyskania w układzie czystych micel, o podobnych rozmiarach. Graniczny stosunek rozmiarów bloków, poniżej którego obserwowano czyste micelle, wyniósł 1 : 2. Blok mniejszościowy tworzył rdzeń miceli, a większościowy jej koronę.

Ostatnim poruszonym zagadnieniem były procesy micelizacji symetrycznych kopolimerów blokowych w warunkach wysokiego ciśnienia. Bazując na wynikach eksperymentalnych, zaproponowano prosty model rozpuszczalnika oraz określono jego parametry. Badania rozpoczęto od układów homopolimerów A_5 i B_5 . Analizując wielkości mierzone podczas symulacji, określone zostały punkty mętnienia dla badanych homopolimerów. Otrzymane wyniki wykazywały wiele cech podobieństwa do wyników eksperymentalnych, więc kontynuowano badania nad kopolimerami dwublokowymi. Na podstawie czynnika struktury, obliczonego dla symulowanego układu, wyznaczono punkty micelizacji oraz mętnienia. Otrzymane w ten sposób wyniki, ponownie porównano z danymi eksperymentalnymi. Sprowadzenie ciśnienia do jednego parametru modyfikującego jakość rozpuszczalnika, okazało się rozwiązaniem, które pozwoliło nie tylko otrzymać jakościowo zgodne wyniki, ale przede wszystkim, dało możliwość przeprowadzenia tych obliczeń. Wstawienie cząsteczek rozpuszczalnika do pudełka symulacyjnego sprawiłoby, że wyników tutaj zaprezentowanych by nie było, ze względu na bardzo długi czas potrzebny na przeprowadzenie takiej symulacji. Z powodu użycia symetrycznych kopolimerów dwublokowych, nie otrzymano wyłącznie micel – często występującymi strukturami okazały się również niewielkie cylindry. Wielkość parametru określającego ciśnienie, nie miała wpływu na rodzaj otrzymywanych struktur.

Zaprezentowane w tej pracy wyniki poszerzają wiedzę na temat zachowania prostych łańcuchów polimerowych w rozpuszczalnikach. Rzucają one również nieco światła na skomplikowane mechanizmy, prowadzące do zwijania się białek w struktury natywne. Szczególnie obiecująca jest ostatnia część tej pracy dotycząca micel, ze względu na możliwe zastosowanie ich jako nośników leków w medycynie.

Bibliografia

- [1] C. Tang, E.M. Lennon, G.H. Fredrickson, E.J. Kramer, C.J. Hawker. Evolution of block copolymer lithography to highly ordered square arrays. *Science*, 322(5900):429, 2008.
- [2] S. Takamuku, P. Jannasch. Multiblock copolymers containing highly sulfonated poly(arylene sulfone) blocks for proton conducting electrolyte membranes. *Macromolecules*, 45(16):6538–6546, 2012.
- [3] C. Park, J. Yoon, E.L. Thomas. Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns. *Polymer*, 44(22):6725 – 6760, 2003.
- [4] D.R. Paul, L.M. Robeson. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49(15):3187 – 3204, 2008.
- [5] T.M. Allen, P.R. Cullis. Drug delivery systems: Entering the mainstream. *Science*, 303(5665):1818–1822, 2004.
- [6] C.M. Dobson. Protein-misfolding diseases: Getting out of shape. *Nature*, 418:729–730, 2002.
- [7] A.Y. Grosberg, A.R. Khokhlov. *Giant Molecules - Here, There and Everywhere...* Academic Press, 1997.
- [8] K. Matyjaszewski, J. Spanswick. Controlled/living radical polymerization. *Materials Today*, 8(3):26 – 33, 2005.
- [9] T.E. Patten, K. Matyjaszewski. Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials. *Advanced Materials*, 10(12):901–915, 1998.
- [10] J.B. Matthew, S.H. Friend, L.H. Botelho, L.D. Lehman, G.I.H. Hanania, F.R.N. Gurd. Discrete charge calculations of potentiometric titrations for globular proteins: Sperm whale myoglobin, hemoglobin alpha chain, cytochrome c. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 81(2):416 – 421, 1978.
- [11] P.G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [12] M. Doi. *Introduction to Polymer Physics*. Clarendon Press Oxford, 1996.
- [13] C. Wu, X. Wang. Globule-to-coil transition of a single homopolymer chain in solution. *Physical Review Letters*, 80:4092–4094, 1998.

- [14] X. Wang, C. Wu. Light-scattering study of coil-to-globule transition of a poly(*n*-isopropylacrylamide) chain in deuterated water. *Macromolecules*, 32(13):4299–4301, 1999.
- [15] E. Di Cola, G.E. Yakubov, T.A. Waigh. Double-globular structure of porcine stomach mucin: a small-angle X-ray scattering study. *Biomacromolecules*, 9(11):3216–22, 2008.
- [16] D.T. Seaton, T. Wüst, D.P. Landau. A Wang–Landau study of the phase transitions in a flexible homopolymer. *Computer Physics Communications*, 180(4):587–589, 2009.
- [17] D. T. Seaton, T. Wüst, D.P. Landau. Collapse transitions in a flexible homopolymer chain: Application of the Wang-Landau algorithm. *Physical Review E*, 81(1):1–10, 2010.
- [18] F. Rampf, K. Binder, W. Paul. The phase diagram of a single polymer chain: New insights from a new simulation method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44(18):2542–2555, 2006.
- [19] S. Fujiwara, T. Sato. Structure formation of a single polymer chain. I. Growth of trans domains. *The Journal of Chemical Physics*, 114(14):6455, 2001.
- [20] R. Schiemann, M. Bachmann, W. Janke. Exact sequence analysis for three-dimensional hydrophobic-polar lattice proteins. *The Journal of chemical physics*, 122(11):114705, 2005.
- [21] E. Shakhnovich. Protein folding thermodynamics and dynamics: where physics, chemistry, and biology meet. *Chemical reviews*, 106(5):1559–88, 2006.
- [22] E.I. Shakhnovich. Protein design: a perspective from simple tractable models. *Folding & design*, 3(3):R45–58, 1998.
- [23] P.G. Khalatur, V.A. Ivanov, N.P. Shusharina, A.R. Khokhlov. Protein-like copolymers: computer simulation. *Russian Chemical Bulletin*, 47(5):855–860, 1998.
- [24] R. Khokhlov, N. Semenov, V. Subbotin. Shape transformations of protein-like copolymer globules. *The European physical journal. E, Soft matter*, 17(3):283–306, 2005.
- [25] S. Wołoszczuk, M. Banaszak, P. Knychala, K. Lewandowski, M. Radosz. Alternating multiblock copolymers exhibiting protein-like transitions in selective solvents: A Monte Carlo study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(35-39):4138–4142, 2008.
- [26] E.I. Shakhnovich. Proteins with selected sequences fold into unique native conformation. *Physical Review Letters*, 72(24):3907–3910, 1994.
- [27] S. Miyazawa, R.L. Jernigan. Residue-residue potentials with a favorable contact pair term and an unfavorable high packing density term, for simulation and threading. *Journal of molecular biology*, 256(3):623–44, 1996.
- [28] S. Wołoszczuk, M. Banaszak, P. Knychala, M. Radosz. Monte carlo phase diagram of symmetric diblock copolymer in selective solvent. *Macromolecules*, 41(15):5945–5951, 2008.
- [29] M.C. Jones, J.C. Leroux. Polymeric micelles – a new generation of colloidal drug carriers. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 48(2):101 – 111, 1999.

- [30] G.S. Kwon, T. Okano. Polymeric micelles as new drug carriers. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 21(2):107 – 116, 1996. `jcetitleTargetable Drug Carriersjcetitlej`.
- [31] D. Frenkel, B. Smit. *Understanding Molecular Simulations*. Elsevier, USA, 1996.
- [32] http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_dynamics (24.VI.2012).
- [33] http://www.ch.embnet.org/MD_tutorial (27.VI.2012).
- [34] R. Car, M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, 55:2471–2474, 1985.
- [35] G.H. Fredrickson. *The equilibrium theory of inhomogeneous polymers*, volumen 134. Oxford University Press, USA, 2006.
- [36] Lammmps, <http://lammmps.sandia.gov/>, 2011.
- [37] Charmm, <http://www.charmm.org/>, 2011.
- [38] T. Vogel, M. Bachmann, W. Janke. Freezing and collapse of flexible polymers on regular lattices in three dimensions. *Physical Review E*, 76(6):1–11, 2007.
- [39] P. Knychala, M. Banaszak. The Monte Carlo simulations of protein-like multiblock copolymer chains in a selective solvent on the simple cubic lattice - materiały niepublikowane. 2010.
- [40] S. Schnabel, M. Bachmann, W. Janke. Elastic Lennard-Jones polymers meet clusters: differences and similarities. *The Journal of Chemical Physics*, 131(12):124904, 2009.
- [41] I. Carmesin, K. Kremer. The bond fluctuation method: a new effective algorithm for the dynamics of polymers in all spatial dimensions. *Macromolecules*, 21(9):2819–2823, 1988.
- [42] J.S. Shaffer. Effects of chain topology on polymer dynamics: Bulk melts. *The Journal of Chemical Physics*, 101(5):4205, 1994.
- [43] P. Cheolmin, Y. Jongseung, L.T. Edwin. Enablin nanotechnology with self assembled block copolymer patterns. *Polymer*, 44:6725–6760, 2003.
- [44] W. Li, R.A. Wickham, R.A. Garbary. Phase diagram for a diblock copolymer melt under cylindrical confinement. *Macromolecules*, 39(2):806–811, 2006.
- [45] X. He, M. Song, H. Liang, C. Pan. Self-assembly of the symmetric diblock copolymer in a confined state: Monte carlo simulation. *Journal of Chemical Physics*, 114(23):10510, 2001.
- [46] B. Yu, P. Sun, T. Chen, Q. Jin, D. Ding, B. Li, A. Shi. Self-assembly of diblock copolymers confined in cylindrical nanopores. *Journal of Chemical Physics*, 127(11), 2007.
- [47] B. Yu, B. Li, Q. Jin, D. Ding, A. Shi. Self-assembly of symmetric diblock copolymers confined in spherical nanopores. *Macromolecules*, 40(25):9133–9142, 2007.
- [48] S. Piotto, S. Concilio, F. Mavelli, P. Iannelli. Computer simulations of natural and synthetic polymers in confined systems. *Macromolecular Symposia*, 286(1):25–33, 2009.

- [49] M. Banaszak, S. Wołoszczuk, S. Jurga, T. Pakuła. Lamellar ordering in computer-simulated block copolymer melts by a variety of thermal treatments. *The Journal of Chemical Physics*, 119(21):11451, 2003.
- [50] T.P. Lodge, B. Pudil, K.J. Hanley. The Full Phase Behavior for Block Copolymers in Solvents of Varying Selectivity. *Macromolecules*, 35(12):4707–4717, 2002.
- [51] J. Baschnagel, J.P. Wittmer, H. Meyer. *Monte Carlo Simulation of Polymers: Coarse-Grained Models*, wolumen 23 serii *NIC Series*. John von Neumann Institute for Computing, <http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume23/> (12.II.2007), 2004.
- [52] D. Frenkel. *Introduction to Monte Carlo Methods*, wolumen 23 serii *NIC Series*. John von Neumann Institute for Computing, <http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume23/> (12.II.2007), 2004.
- [53] D.J. Earl, M.W. Deem. Parallel tempering: Theory, applications, and new perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(23):3910–3916, 2005.
- [54] A. Kone, D.A. Kofke. Selection of temperature intervals for parallel-tempering simulations. *Journal of Chemical Physics*, 122(20):1–2, 2005.
- [55] D.A. Kofke. On the acceptance probability of replica-exchange monte carlo trials. *Journal of Chemical Physics*, 117:6911, 2002.
- [56] D. Gront, A. Koliński. Efficient scheme for optimization of parallel tempering monte carlo method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(3), 2007.
- [57] C. Predescu, M. Predescu, C.V. Ciobanu. On the efficiency of exchange in parallel tempering monte carlo simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(9):4189–4196, 2005.
- [58] H.G. Katzgraber, S. Trebst, D.A. Huse, M. Troyer. Feedback-optimized parallel tempering monte carlo. *Journal of Statistical Mechanics*, strona 03018, 2006.
- [59] V. Cerny. Thermodynamical approach to the traveling salesman problem: An efficient simulation algorithm. *Journal of Optimization Theory and Applications*, 45(1):41–51, 1985.
- [60] D. Sabo, M. Meuwly, D.L. Freeman, J.D. Doll. A constant entropy increase model for the selection of parallel tempering ensembles. *Journal of Chemical Physics*, 128(17), 2008.
- [61] K. Lewandowski, P. Knychala, 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(1):29–35, 2010.
- [62] N. Rathore, M. Chopra, J.J. de Pablo. Optimal allocation of replicas in parallel tempering simulations. *Journal of Chemical Physics*, 122(2):024111, 2005.
- [63] J.C. Le Guillou, J. Zinn-Justin. Critical exponents from field theory. *Physical Review Letter B*, 21:3976–3998, 1980.
- [64] P.J. Flory. The configuration of real polymer chains. *The Journal of Chemical Physics*, 17(3):303–310, 1949.

- [65] K. Lewandowski, P. Knychala, M. Banaszak. Protein-like behavior of multiblock copolymer chains in a selective solvent by a variety of lattice and off-lattice monte carlo simulations. *Physica Status Solidi B*, 245(11):2524–2532, 2008.
- [66] D.F. Parsons, D.R.M. Williams. An off-lattice wang-landau study of the coil-globule and melting transitions of a flexible homopolymer. *Physical Review Letters*, 99:228302, 2007.
- [67] K. Lewandowski, M. Banaszak. Intraglobular structures in multiblock copolymer chains from a monte carlo simulation. *Physical Review Letter E*, 84:011806, 2011.
- [68] M.W. Matsen, M. Schick. Stable and Unstable Phases of a Linear Multiblock Copolymer Melt. *Macromolecules*, 27(24):7157–7163, 1994.
- [69] M.W. Matsen, G.H. Griffiths, R.A. Wickham, O.N. Vassiliew. Monte carlo phase diagram for diblock copolymer melts. *Journal of Chemical Physics*, 124:024904, 2006.
- [70] M.F. Sykes, D.S. Gaunt, M. Glen. Percolation processes in three dimensions. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 9(10):1705–1712, 1976.
- [71] S. Wołoszczuk, M. Banaszak, S. Jurga, T. Pakula, M. Radosz. Low-temperature ordering effects in diblock copolymer melts from lattice simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 121(22):12044, 2004.
- [72] K. Binder, M. Müller. Monte carlo simulation of block copolymers. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5(5-6):315–323, 2000.
- [73] M. Ma, V. Krikorian, J.H. Yu, E.L. Thomas, G.C. Rutledge. Electrospun polymer nanofibers with internal periodic structure obtained by microphase separation of cylindrically confined block copolymers. *Nano Letters*, 6(12):2969–2972, 2006.
- [74] J. Feng, H. Liu, Y. Hu. Mesophase separation of diblock copolymer confined in a cylindrical tube studied by dissipative particle dynamics. *Macromolecular Theory and Simulations*, 15(9):674–685, 2006.
- [75] P. Knychala. Nanostruktury w układach kopolimerów wieloblokowych badane sieciowymi metodami Monte Carlo. strony 48–49, 2012.
- [76] L. Leibler, H. Orland, Wheeler J.C. Theory of critical micelle concentration for solutions of block copolymers. *The Journal of Chemical Physics*, 79(7):3550 – 3557, 1983.
- [77] I.W. Hamley. *Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2005.
- [78] C. Allen, D. Maysinger, A. Eisenberg. Nano-engineering block copolymer aggregates for drug delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 16:3–27, 1999.
- [79] Z. Tyrrell, Y. Shen, M. Radosz. Near-Critical Fluid Micellization for High and Efficient Drug Loading: Encapsulation of Paclitaxel into PEG-b-PCL Micelles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115:11951–11956, 2011.
- [80] Z. Tyrrell, Y. Shen, M. Radosz. Fabrication of micellar nanoparticles for drug delivery through the self-assembly of block copolymers. *Progress in Polymer Science*, 35:1128–1143, 2010.

- [81] Z. Tyrrell, W. Winoto, Y. Shen, M. Radosz. Block Copolymer Micelles Formed in Supercritical Fluid Can Become Water-Dispensable Nanoparticles: Poly(ethylene glycol)-block-Poly(E-caprolactone) in Trifluoromethane. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48:1928–1932, 2009.
- [82] W. Winoto, S.P. Tan, Y. Shen, M. Radosz, K. Hong, J.W. Mays. High-Pressure Micellar Solutions of Symmetric and Asymmetric Styrene-Diene Diblocks in Compressible Near-Critical Solvents: Micellization Pressures and Cloud Pressures Respond but Micellar Cloud Pressures Insensitive to Copolymer Molecular Weight, Concentration, and Block Ratio Changes . *Macromolecules*, 42:7155–7163, 2009.
- [83] J. Green, Z. Tyrrell, M. Radosz. Micellization of Poly(ethylene glycol)-block-Poly(caprolactone) in Compressible Near Critical Solvents. *Journal of Physical Chemistry*, 114:16082–16086, 2010.

Dodatek A

Dorobek naukowy

- Diblock Copolymer Melt in Spherical Unit Cells of Higher Dimensionalities, M. Banaszak, A. Koper, P. Knychala, K. Lewandowski, *Acta Physica Polonica-Series A General Physics* 121(3):703, 2012,
- Phase Diagram of Diblock Copolymer Melt in Dimension $d=5$, M. Dziecielski, K. Lewandowski, M. Banaszak, *Computational Methods in Science and Technology* 17(1-2):17-23, 2011,
- Intraglobular structures in multiblock copolymer chains from a Monte Carlo simulation, K. Lewandowski, M. Banaszak, *Physical Review Letter E* 84(1):011806, 2011,
- Parallel-Tempering Monte-Carlo Simulation with Feedback-Optimized Algorithm Applied to a Coil-to-Globule Transition of a Lattice Homopolymer, K. Lewandowski, P. Knychala, M. Banaszak, *Computational Methods in Science and Technology* 16(1):29-35, 2010,
- Collapse-driven self-assembly of multiblock chains: A Monte Carlo off-lattice study, K. Lewandowski, M. Banaszak, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355(24):1289-1294, 2009,
- Alternating multiblock copolymers exhibiting protein-like transitions in selective solvents: A Monte Carlo study, S. Wołoszczuk, M. Banaszak, P. Knychala, K. Lewandowski, M. Radosz, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354(35):4138-4142, 2008,
- Protein-like behavior of multiblock copolymer chains in a selective solvent by a variety of lattice and off-lattice Monte Carlo simulations, K. Lewandowski, P. Knychala, M. Banaszak, *Physica Status Solidi (b)* 245(11):2524-2532, 2008.