

## Streszczenie rozprawy doktorskiej

### **„Struktura i przemiany fazowe w monowarstwach kopolimerów blokowych. Teoria i symulacje komputerowe”**

Edyta Słyk

Kopolimery blokowe stanowią interesującą grupę związków organicznych o unikalnych właściwościach fizykochemicznych. Zdolność do tworzenia periodycznych nanostruktur o wysokim stopniu uporządkowania sprawia, że przyciągają one coraz większą uwagę środowisk naukowych. Obiecujący obiekt badań w kontekście obecnych i przyszłych zastosowań m.in. jako maski nanolitograficzne, membrany nanoporowate, czy w urządzeniach optoelektronicznych stanowią cienkie filmy tworzone przez kopolimery. Niezwykle ważne, ale w praktyce nie zawsze proste zadanie stanowi precyzyjna kontrola procesu otrzymywania takich filmów. Obserwowane struktury, w tym ich morfologia i sposób orientacji względem powierzchni w dużym stopniu zależą od budowy chemicznej cząsteczek (architektury i długości łańcucha, obecności grup mezogenicznych) oraz oddziaływań pomiędzy cząsteczkami i z powierzchnią, na której został zaadsorbowany film. Stąd istotne jest zrozumienie, jaki jest związek pomiędzy budową cząsteczki kopolimeru a otrzymywaną strukturą oraz jak wpływa ona na obserwowane w takich układach przemiany fazowe. Uzyskane teoretycznie wyniki oraz wyciągnięte na ich podstawie wnioski mogą dać ogólne wskazówki w kontekście otrzymywania cienkich filmów kopolimerowych.

W celu zbadania procesu adsorpcji na powierzchni ciał stałych przeprowadzono symulacje Monte Carlo cząsteczek rozmieszczonych na sieci. W badaniach uwzględniono wpływ całkowitej długości cząsteczki kopolimeru blokowego, jej sztywności oraz parametrów charakteryzujących oddziaływanie pomiędzy segmentami na morfologię otrzymywanych monowarstw kopolimerów blokowych oraz obserwowane przemiany fazowe. Dodatkowo do opisu procesu tworzenia monowarstw zaproponowano klasyczną teorię funkcjonału gęstości. Wykazano, że istnieje wyraźny związek pomiędzy budową łańcucha kopolimeru a zaobserwowanymi w monowarstwach przemianami fazowymi. Stwierdzono dwa rodzaje uporządkowanej fazy lamelarnej (o wyprostowanych i zgiętych łańcuchach polimerowych) oraz jednej fazy nielamelarnej, do tej pory nieopisanej w literaturze. Dla

rozważanych modeli otrzymano diagramy fazowe różnych typów, zawierające punkty potrójne (jeden lub więcej, w tym punkt perytektyczny), krytyczny punkt końcowy, punkt trójkrytyczny oraz diagram fazowy typu „łabędziej szyi” cechujący się występowaniem jedynie przemiany gaz-faza uporządkowana.

Praca składa się z dwóch części: części literaturowej oraz opisu przeprowadzonych badań wraz z omówieniem uzyskanych wyników. Pierwsza z nich to ogólne wprowadzenie do tematyki kopolimerów blokowych oraz zastosowanych metod badawczych. Zawiera krótką charakterystykę układów kopolimerowych w tym obserwowane struktury uporządkowane, ze szczególnym zwróceniem uwagi na cienkie filmy adsorpcyjne tworzone na powierzchniach ciał stałych przez kopolimery w pełni giętkie oraz sztywno-giętkie. W dalszej części pracy zawarto podstawowe informacje dotyczące przemian fazowych, w tym opis kilku, dostępnych w literaturze przykładów wpływu budowy cząsteczki oraz energii oddziaływania na typy diagramów fazowych. Część pierwszą kończy charakterystyka użytych technik symulacyjnych (w tym metody Monte Carlo) oraz metod analizy wyników symulacyjnych, a także klasycznej teorii funkcjonału gęstości DFT w kontekście opisu płynów prostych oraz płynów polimerowych. Drugą część pracy poświęcono analizie uzyskanych wyników. Prezentację wyników poprzedza krótkie omówienie celu ogólnego badań oraz opis zastosowanego modelu. Najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań zebrano w ostatniej części pracy stanowiącej jej podsumowanie.