



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
IM. HENRYKA NIEWODNICZAŃSKIEGO
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

ROZPRAWA DOKTORSKA

Badanie rozcieńczonych roztworów pierścieniowych oraz gwiazdzistych polimerów w ograniczonych przestrzeniach

Joanna Hałun

Promotor rozprawy: dr hab. prof. PK Zoriana Danel

Kraków, 2023

Spis treści

0.1	Streszczenie w języku polskim	3
0.2	Streszczenie w języku angielskim	6
1	Wprowadzenie	9
1.1	Zarys historyczny	10
1.2	Budowa polimerów	14
1.3	Właściwości fizyczne polimerów	16
1.4	Zastosowanie polimerów	16
1.5	Cel badań	18
2	Idealny łańcuch polimerowy	20
2.1	Model Edwardsa	21
2.2	Model Gaussa	24
2.3	Inne modele	30
3	Analogia pomiędzy ferromagnetykami a polimerami	32
4	Teoria i model	37
5	Polimer pierścieniowy	45
5.1	Profil gęstości polimerów w warstwie przy warunku brzegowym Dirichleta–Neumanna	51
5.2	Profil gęstości polimerów w warstwie przy warunku brzegowym Dirichleta–Dirichleta	54

6	Polimer gwiaździsty	57
6.1	Rozcieńczony roztwór idealnych polimerów gwiaździstych w ograniczonej przestrzeni pomiędzy dwiema równoległymi ściankami, z których jedna jest obojętna, a druga odpychająca	63
6.2	Rozcieńczony roztwór idealnych polimerów gwiaździstych w ograniczonej przestrzeni pomiędzy dwiema odpychającymi ściankami	69
6.3	Profil gęstości monomerów przy powierzchni	73
7	Profil gęstości monomerów w ograniczonej przestrzeni dużych koloidalnych cząstek	77
8	Profil gęstości monomerów w ograniczonej przestrzeni małych koloidalnych cząstek	85
9	Podsumowanie	93
9.1	Wnioski	93
9.2	Moje wyniki	97

0.1 Streszczenie w języku polskim

Przedmiotem badań niniejszej pracy był zarówno rozcieńczony roztwór idealnych polimerów pierścieniowych, jak i polimerów gwiaździstych złożonych odpowiednio z: trzech ($f = 3$), czterech ($f = 4$) i pięciu ($f = 5$) ramion w Θ -rozpuszczalniku zanurzonego w ograniczonej geometrii szczeliny dwóch równoległych ścianek, a także dużych i małych koloidalnych cząstek o różnych właściwościach adsorbująco-odpychających w stosunku do polimeru. Celem pracy było przedstawienie jaki wpływ na wielkości fizyczne tj.: siła oddziaływania, potencjał oddziaływania, profil gęstości monomerów, które powstają przez umieszczenie roztworu polimeru w ograniczających go powierzchniach będzie miała zmiana topologii polimeru.

W ramach Gaussowskiego modelu przy wymiarowości przestrzeni $d = 3$ oraz uwzględnieniu analogii pomiędzy ferromagnetykami a polimerami zaproponowaną przez de Gennesa [1] przeprowadziłam analityczne obliczenia na siłę oddziaływania i potencjał oddziaływania dla rozcieńczonego roztworu polimerów pierścieniowych oraz polimerów gwiaździstych w szczelinie dwóch równoległych ścianek typu cienkich warstw. Każda ze ścianek w cienkiej warstwie ma inne właściwości adsorbująco-odpychające w stosunku do polimeru. Warunek brzegowy Dirichleta-Dirichleta odpowiada sytuacji, kiedy obie powierzchnie są odpychające, natomiast warunek brzegowy Dirichleta-Neumanna opisuje przypadek mieszanych ścianek, czyli kiedy jedna z nich jest odpychająca a druga obojętna. Ponadto biorąc pod uwagę aproksymację Derjaguina [2] dzięki której przeprowadziłam obliczenia dla roztworu dużych koloidalnych cząstek dla siły oddziaływania i profilu gęstości monomerów dla wyżej wymienionych przypadków. Poza tym wykonałam obliczenia profilu gęstości monomerów w warstwie oraz uniwersalnej amplitudy dla powyższych topologii polimeru znajdujących się w ograniczonej przestrzeni cienkich warstw, jak również koloidalnych cząstek dużego oraz małego rozmiaru.

Na wpływ właściwości fizycznych makrocząsteczki ma zmiana jej architektury, konformacja, jak również powierzchnie o różnych właściwościach adsorbująco-odpychających w stosunku do polimeru ograniczające roztwór.

Wartość bezwzględna bezwymiarowej siły oddziaływania dla rozcieńczonego roztworu idealnych gwiazdzistych polimerów w obu przypadkach jest przyciągająca, ale większa niż odpowiednie siły dla idealnych liniowych, a także pierścieniowych łańcuchów polimerowych niezależnie od liczby ramion w polimerze gwiazdzistym w przypadku dwóch odpychających powierzchni. Należy wspomnieć, że siła oddziaływania w sytuacji mieszanych ścianek, czyli gdy jedna powierzchnia jest odpychająca a druga obojętna, jest mniejsza niż w przypadku dwóch powierzchni odpychających. Ponadto wykazuje ona odwrotne zachowanie w stosunku dla rozcieńczonego roztworu idealnych pierścieniowych polimerów w ograniczonej geometrii dwóch równoległych ścianek o mieszanych powierzchniach.

Maksimum gęstości monomerów w warstwie, gdy obie powierzchnie są odpychające znajduje się w środku szczeliny przy $L/2$. Natomiast, jeżeli jedna powierzchnia jest odpychająca a druga obojętna to maksimum gęstości monomerów w warstwie usytuowane jest w pobliżu odległej ścianki z powierzchnią obojętną, przy której występuje próg adsorpcji. Bardziej skomplikowanej strukturze topologicznej odpowiada mniejszy promień bezwładności, co prowadzi do zmniejszenia gęstości monomerów w warstwie wraz ze wzrostem złożoności struktury topologicznej w obszarze między dwiema odpychającymi powierzchniami, jak również w pobliżu powierzchni, przy której ma miejsce tzw. próg adsorpcji, czyli w sytuacji mieszanych ścianek. Nasuwa się następujący wniosek, że skomplikowana struktura topologiczna polimerów pierścieniowych zapobiega ich adsorpcji na powierzchni i prowadzi do zmniejszenia gęstości monomerów w warstwie, w pobliżu powierzchni adsorpcyjnej. W relacji gęstość-siła niezależnie od topologii polimeru stosunek uniwersalnej amplitudy wynosi $B = 2$, pomimo że wartości profilu gęstości monomerów, jak również siły dla polimerów liniowych i pierścieniowych są różne.

Profil gęstości monomerów w warstwie dla liniowych łańcuchów polimerowych jest większy w przypadku odpychającej powierzchni niż dla polimerów gwiazdzistych. Natomiast w sytuacji, kiedy powierzchnia jest obojętna ma miejsce odwrotne zachowanie. To znaczy, że polimery gwiazdziste o większej liczbie ramion mają większą gęstość monomerów blisko powierzchni odpowiadającej warunkowi brzegowemu Neumanna, gdzie występuje tzw. próg adsorpcji.

Gęstość monomerów w warstwie zależy zarówno od promienia bezwładności polimerów pierścieniowych, jak i odległości między ściankami, przy czym $y = \frac{L}{R_x}$, gdzie $R_x = 2R_g$. W przypadku rozcieńczonego roztworu idealnych pierścieniowych polimerów ograniczonych jedną lub dwiema koloidalnymi cząstkami na wpływ gęstości monomerów w warstwie ma wielkość mezoskopowej cząstki, jak również odległość a między ścianką a cząstką lub między dwiema cząstkami.

Zależność między profilami gęstości monomerów dla polimeru pierścieniowego z węzłem typu 0_1 do profilu gęstości monomerów idealnych liniowych łańcuchów polimerowych w przypadku dwóch równoległych ścianek o powierzchniach odpychających, a także jednej odpychającej a drugiej obojętnej jest równa jeden [3]. Szczególną rolę w profilach gęstości monomerów w ograniczonych geometriach odgrywiają efekty entropowe oraz topologia polimeru.

Rozcieńczony roztwór gwiazdzistych łańcuchów polimerów znajdujący się pomiędzy dużą koloidalną cząstką a ścianką lub dwiema dużymi cząstkami pokazuje, że wraz ze wzrostem liczby ramion polimeru gwiazdzistego wzrasta wartość bezwzględna bezwymiarowego potencjału oddziaływania. Ponadto wartość bezwzględna bezwymiarowego potencjału oddziaływania w przypadku, gdy cząstka i ścianka są odpychające względem polimeru jest zdecydowanie większa niż w sytuacji, gdy cząstka i ścianka spełnia warunek brzegowy Dirichleta-Neumanna. Takie zachowanie obserwuje się niezależnie od liczby ramion w polimerze gwiazdzistym.

W przypadku małej, koloidalnej cząstki lub nanocząstki w pobliżu ścianki z powierzchnią obojętną otrzymujemy, że siła jest równa zero dla rozcieńczonego roztworu liniowych łańcuchów polimerowych, co wskazuje, że na rozcieńczony roztwór polimeru nie wpływa obecność ścianki. Jeżeli rozważamy rozcieńczony roztwór idealnych pierścieniowych lub gwiazdzistych łańcuchów polimerowych zamkniętych w roztworze małych, koloidalnych cząstek lub nanocząstek przy ściance z powierzchnią obojętną obserwujemy, że polimer adsorbuje się na ściance, co prowadzi do odpychania między małą, koloidalną cząstką a ścianką. Natomiast, gdy powierzchnia jest odpychająca (warunek brzegowy Dirichleta) pokazuje, że odpowiednia siła oddziaływania staje się przyciągająca. Oznacza to, że zarówno liniowy,

pierścieniowy, jak również gwiaździsty polimer znajdujący się w przestrzeni między małą cząstką a ścianką z powierzchnią odpychającą posiada tendencję do uciekania z ograniczającego go obszaru, co prowadzi do nierównoważonego ciśnienia na zewnątrz i przyciągania pomiędzy małą, koloidalną cząstką lub nanocząstką a ścianką.

Badanie adsorpcji polimerów na powierzchniach oraz w roztworach dużych, jak i małych koloidalnych cząstek lub nanocząstek cieszy się dużym zainteresowaniem ze względu na szerokie praktyczne zastosowanie w mikro i nanoelektronice, a także medycynie w celu lepszego zrozumienia systemów dostarczania leków, czy też zapobiegania fuzji wirusa z komórkami gospodarza.

0.2 Streszczenie w języku angielskim

The subject of this study were a diluted solution of ideal ring polymers and star polymers composed of: three ($f = 3$), four ($f = 4$) and five ($f = 5$) arms in a Θ -solvent immersed in the confined geometry slit of two parallel walls, as well as the solution of big and small colloidal particles with different adsorbing and repelling properties in respect to the polymer. The aim of the work was to present the influence of the change of the polymer topology on the physical quantities, i.e. the depletion force, the depletion interaction potential and the monomer density profile, which are formed by placing the polymer solution in its bounding surfaces.

Within the Gaussian model with the dimensionality of the space $d = 3$ and taking into account the analogy between ferromagnets and polymers proposed by de Gennes [1], analytical calculations were carried out on the depletion force and the depletion interaction potential for a dilute solution of ring polymers and star polymers in the slit geometry of two parallel walls of thin-film type. Each of the walls in a thin layer has different adsorbing and repelling properties in respect to the polymer. The Dirichlet-Dirichlet boundary condition corresponds to the situation when two surfaces are repulsive, while the Dirichlet-Neumann boundary condition describes the case of mixed walls, i.e. when one of them is repulsive and the other is inert. Moreover, taking into account the approximation of Derjaguin [2], which describes the solution of large colloidal particles, calculations were performed for the interaction strength and the monomer density profiles for the above-mentioned cases. In addition, calculations of the layer monomer density profiles and the universal amplitude for the above polymer topologies residing in the slit geometry of thin films as well as in solution of big or small colloidal particles were performed.

The physical properties of a macromolecule are influenced by a change in its architecture, the conformation as well as surfaces with different adsorbing and repelling properties in respect to the polymer limiting solution.

The absolute value of the dimensionless depletion force for a dilute solution of ideal star polymers is attractive but greater than the corresponding depletion force for ideal linear as well as ring polymer chains in the case of two repulsive walls. Such behaviour is observed for all numbers of arms in star polymers. It should be mentioned that the impact force in the case of mixed walls, i.e. when one surface is repulsive and the other inert is smaller than in the case of

two repulsive walls and shows the opposite behaviour in the case of a dilute solution of ideal ring polymers in the slit geometry of two parallel walls with mixed walls.

The maximum monomer density in the layer when both surfaces are repulsive is in the centre of the slit at $L/2$. On the other hand, if one surface is repulsive and the other is inert, then the maximum monomer density in the layer is located near the distant wall with the inert surface, where the adsorption threshold takes place. A more complex topological structure corresponds to a smaller radius of gyration, which leads to a decrease in the density of monomers in the layer as the complexity of the topological structure increases in the area between two repulsive walls as well as in the vicinity of the surface where the so-called adsorption threshold occurs, i.e. in the case of mixed walls. The conclusion is that the complicated topological structure of the ring polymers prevents their adsorption on the surface and leads to a reduction of the monomer density in the region near the adsorption surface. In the density-force relation, regardless of the topology of the polymer in the layer, the ratio of the universal amplitude is $B = 2$, although both the value of the monomer density profile and the force for linear and ring polymers are different.

The normalized monomer density for linear polymer chains is higher in the case of Dirichlet b.c. than the results for star polymers. From other side in the case of Neumann b.c. the opposite behaviour is observed. So, it means that star polymers with bigger number of arms have bigger monomer density near the surface with Neumann b.c., where the adsorption threshold takes place.

The monomer density in the layer depends on both the radius of gyration of the ring polymers and the distance between the walls $y = \frac{L}{R_x}$, where L —the width of the slit and R_x is the x component of the radius. In the case of a dilute solution of ideal ring polymers limited by one or two colloidal particles, the effect of the monomer density of the layer is the size of the mesoscopic particle, as well as the distance a between the wall and the particle or between two particles $y = \frac{a}{R_x}$.

The relations between the monomer density profiles for a ring polymer with a knot of the 0_1 type and the monomer density profile of ideal linear polymer chains in the case of two parallel walls with repulsive surfaces, as well as one repulsive and the other inert, is equal to one

[3]. The entropy effects and the polymer topology play a special role in the monomer density profiles in confined geometries.

In the case of a small, colloidal particle or nanoparticle near the wall with the inert surface, we get the force equal to zero for a dilute solution of linear polymer chains, indicating that the dilute polymer solution is not affected by the presence of the wall. If we consider a dilute solution of ideal polymer ring chains enclosed in a solution of a small, colloidal particle or nanoparticle against a wall with an inert surface, we observe that the polymer adsorbs on the wall, which leads to repulsion between the small, colloidal particle and the wall. On the other hand, in a situation where the wall is repulsive (Dirichlet boundary condition), it shows that the appropriate depletion force becomes attractive. This means that both linear and ring polymers in the space between a small particle and a wall with a repellent surface tend to run away from the bounding area, leading to an unbalanced pressure to the outside and the attraction between the small, colloidal particle or nanoparticle and the wall.

The study of the adsorption of polymers on surfaces and in solutions of big or small colloidal particles or nanoparticles is of great interest due to the wide practical applications in micro and nanoelectronics as well as medicine in order to better understand drug delivery systems or to prevent virus fusion with the host cells.

Rozdział 1

Wprowadzenie

Intensywny rozwój cywilizacji przyczynia się do tworzenia nowych funkcjonalnych materiałów, do których zaliczamy polimery. Ze względu na szeroki zakres właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych polimery znajdują szereg zastosowań zarówno w medycynie, jak i przemyśle. Pełnią one kluczową rolę w tworzeniu organizmów żywych i przyczyniają się do szybszego rozwoju techniki. W XXI wieku istotnym staje się, aby polimer spełniał takie cechy jak: biokompatybilność, biodegradowalność, transparentność, a zarazem był otrzymywany standardowymi metodami produkcji. Dlatego tak istotne jest badanie polimerów, a szczególnie ich właściwości fizycznych uwzględniając ich architekturę i konformacje, jakie mogą przyjmować.

Praca została podzielona na dziewięć rozdziałów. Rozdział pierwszy obejmuje krótki zarys historii nauki o polimerach, ich budowę oraz zastosowania. Ponadto zawiera cel badań, jakim poświęcona jest praca. W drugim rozdziale zawarto opis idealnych łańcuchów polimerowych w zależności od wybranego modelu, w ramach którego przeprowadza się obliczenia statystyczne. Trzeci rozdział pokazuje analogię pomiędzy ferromagnetykami a polimerami, którą dostrzegł noblista de Gennes [1]. W czwartym rozdziale opisano model idealnego polimeru pierścieniowego znajdującego się w szczelinie dwóch równoległych ścianek wykorzystując do tego dobrze znana analogię pomiędzy ferromagnetykami a polimerami opracowaną przez de Gennesa z wykorzystaniem modelu Gaussowskiego przy wymiarowości przestrzeni $d = 3$ [1]. Rozdział piąty zawiera analityczne obliczenia profilu gęstości monomerów w warstwie przeprowadzone dla polimerów pierścieniowych przy warunkach

brzegowych: Dirichleta-Neumanna oraz Dirichleta-Dirichleta. Rozdział szósty dotyczy rozcieńzonego roztworu idealnych polimerów gwiaździstych w ograniczonej geometrii szczeliny dwóch równoległych ścianek charakteryzujących się różnymi właściwościami adsorbująco-odpychającymi w stosunku do polimeru, jak również opisu profilu gęstości polimerów gwiaździstych przy powierzchni obojętnej. W siódmym rozdziale zaprezentowano przybliżenie Derjaguina [2], w ramach którego przeprowadzono obliczenia profilu gęstości monomerów w warstwie dla pierścieniowych i gwiaździstych łańcuchów polimerowych zanurzonych w roztworze dużych koloidalnych cząstek z różnymi adsorbująco-odpychającymi właściwościami w stosunku do polimeru. Rozdział ósmy poświęcony jest rozcieńczonemu roztworowi idealnych polimerów pierścieniowych i gwiaździstych zanurzonych w roztworze małych koloidalnych cząstek lub nanocząstek skończonego rozmiaru o różnych właściwościach adsorbująco-odpychających w stosunku do polimeru. Ostatni, dziewiąty rozdział zawiera główne wnioski płynące z przeprowadzonych obliczeń wraz z porównaniem otrzymanych rezultatów do wyników uzyskanych w ramach dynamiki molekularnej.

1.1 Zarys historyczny

Dostępność do różnego rodzaju materiałów, z których wytwarzane były między innymi przedmioty codziennego użytku wpłynęła na historię ludzkości. Już w prehistorii, która najbardziej ciekawi archeologów, możemy wyróżnić okresy, w których przodkowie zaczynają wykorzystywać podstawowe surowce mające na celu ułatwienie wykonywania codziennych czynności. Prehistorię dzielimy na epoki: kamienia, brązu i żelaza, a wraz z ich rozwojem człowiek tworzył doskonalsze narzędzia wykorzystując do tego dominujący w danym okresie kruszec. Rozwój nauki i przemysłu spowodował wykorzystywanie nowych materiałów i tak wiek dwudziesty zapoczątkował rozwój polimerów.

Ludzie od wielu lat używali naturalnie występujących polimerów, zwanych biopolimerami, takich jak kauczuk pochodzący z drzewa kauczukowego, nie zdając sobie sprawy z budowy tego surowca. W połowie XIX wieku chemicy rozpoczęli syntezę makrocząsteczek. W 1920 roku Staudinger zaproponował makrocząsteczkową hipotezę, która brzmiała następująco: polimery są makrocząsteczkami zbudowanymi z elementarnych

jednostek, zwanych monomerami, połączonymi wiązaniami kowalencyjnymi. W ciągu następnych 30 lat kształtowały się główne koncepcje nauki o polimerach. W okresie tym opracowano i udoskonalono narzędzia do syntezy polimerów. Wprowadzono również fundamentalne zagadnienia opisujące fizykę polimerów. Obejmują one prace: Kuhna nad rozmiarem makromolekuły [4], Flory'ego dotyczącą pęcznienia pojedynczego łańcucha polimerowego w dobrym rozpuszczalniku [5], Hugginsa i Flory'ego, która odnosi się do opisu termodynamicznego [5, 6], Flory'ego i Stockmayera na temat żelowania [7, 8], a także Kuhna, Jamesa i Gutha poświęconą elastyczności gumy [9, 10]. W tym czasie zostały również opracowane przez Rousea i Zimma jednocząsteczkowe modele dynamiki polimerów [11, 12]. W kolejnych 20 latach opracowano główne zasady współczesnej fizyki polimerów. Należą do nich: model Edwardsa [13], prace des Cloizeauxa [14] i de Gennesa na temat półrozcieńczonych roztworów oraz teorię ruchu splątanych łańcuchów polimerowych w roztworach opracowaną przez de Gennesa [1]. Ponadto Doi i Edwards rozwinęli teorię reptacji zaproponowaną przez de Gennesa do opisu dynamiki stopionych polimerów [15, 16].

Rozwój prac nad polimerami już w dwudziestym wieku został doceniony poprzez przyznanie nagrody Nobla głównie z dziedziny chemii dla: Staudingera (1953) za wkład w zrozumienie chemii makromolekularnej; Natty i Zieglera (1963) za wkład w syntezę polimerów (kataliza Zieglera-Natty); Flory'ego (1974) za wkład w teoretyczną chemię polimerów. W 1991 roku została przyznana nagroda Nobla z dziedziny fizyki dla słynnego francuskiego fizyka-teoretyka de Gennesa za opracowanie ogólnej teorii przejść fazowych ze szczególnymi zastosowaniami do opisu uporządkowania i przejść fazowych w polimerach. Do dokonań de Gennesa z zakresu fizyki polimerów należą również m.in. prace nad przechodzeniem polimeru przez rury i membrany (pory), a także adsorpcja polimeru w roztworze na stałych powierzchniach [17].

Rozwój badań nad polimerami prowadzonych w latach siedemdziesiątych XX w. przez de Gennesa i Barbera [17]–[20], jak również w latach dziewięćdziesiątych przez Eisenrieglera [21] dla polimerów liniowych znajdujących się w pobliżu płaskiej ścianki przyczynił się do rozszerzenia wiedzy i zainteresowania naukowców badaniami roztworów polimerów ograniczonych różnymi powierzchniami.

W ramach masywnej teorii pola uzyskano siłę oddziaływania dla liniowych polimerów znajdujących się w szczelinie pomiędzy dwiema równoległymi ściankami o różnych właściwościach adsorbująco-odpychających w stosunku do polimeru [22]. Poza analitycznym obliczeniem siły oddziaływania wykonano również szereg obliczeń numerycznych [23, 24] z wykorzystaniem modelu przypadkowego błędzenia (RW) dla idealnego liniowego łańcucha polimerowego znajdującego się w Θ rozpuszczalniku oraz modelu błędzenia z unikaniem (SAW) dla rzeczywistego łańcucha polimerowego z efektem wyłączonej objętości (EVI) w dobrym rozpuszczalniku, zamkniętego w szczelinie dwóch odpychających ścianek.

Uniwersalna relacja gęstość-siła, która została zaproponowana przez Joanny'ego, Leiblera i de Gennesa [25] została potwierdzona przez Eisenrieglera [26] dla różnych przypadków rozcieńczonego roztworu liniowych łańcuchów polimerowych w ograniczonych geometriach, jak również dla przypadku półrozcieńczonego roztworu polimerów liniowych w półprzestrzeni, a także dla przypadku polimeru w półprzestrzeni zawierającego mezoskopową, koloidalną cząstkę o dowolnym kształcie. Wspomniana wyżej uniwersalna zależność gęstość-siła została zweryfikowana metodami symulacyjnymi z użyciem modelu „koralik-sprężyna” dla łańcucha polimerowego uwięzionego między dwiema równoległymi, odpychającymi ściankami [23], m.in. symulacjami Monte Carlo (MC) z wykorzystaniem algorytmu na regularnej sześcienniej sieci w trzech wymiarach [24].

W serii artykułów [27, 28] wyznaczono uniwersalną amplitudę w zależności gęstość-siła dla rozcieńczonego roztworu idealnych i rzeczywistych polimerów liniowych z efektem wyłączonej objętości (EVI) w dobrym rozpuszczalniku zanurzonym w szczelinie dwóch równoległych ścianek o różnych warunkach brzegowych, jak również w przypadku rozcieńczonego roztworu polimerów liniowych zamkniętych w półnieskończonej przestrzeni zawierającej mezoskopową, sferyczną, koloidalną cząstkę o dużym promieniu. Wynik ten otrzymano w ramach podejścia opartego na masywnej teorii pola przy ustalonym wymiarze przestrzeni $d = 3$. Ponadto oddziaływanie długich, elastycznych, nieadsorpcyjnych polimerów liniowych z mezoskopową, koloidalną cząstką dużego i małego rozmiaru oraz różnego kształtu było tematem serii artykułów [29, 30].

Uzyskane wyniki dla długich elastycznych liniowych łańcuchów polimerowych wskazują, że rozważanie takich układów prowadzi do uniwersalnych rezultatów, które są niezależne od mikroskopowych szczegółów i są pozbawione nieuniwersalnych parametrów modelu, a zależą tylko od kształtów cząstek i proporcji trzech charakterystycznych długości takich jak: rozmiar polimeru, promień cząstki, odległość między cząstką a ścianką lub odpowiednio między dwiema cząstkami.

Patrząc na historię badań nad statystycznymi właściwościami mechanicznymi polimerów pierścieniowych warto wspomnieć, że interesującym punktem, który został potwierdzony badaniami numerycznymi w [31] jest to, że polimery o długich łańcuchach pierścieniowych są zwykle związane z większą częstością występowania węzłów i ich złożonością. Natomiast w pracy [32] stwierdzono, że polimery pierścieniowe o bardziej złożonej strukturze są bardziej zwarte i mają mniejszy promień bezwładności, co zmniejsza ich zdolność do rozprzestrzeniania się na zewnątrz ograniczającej ich powierzchni. Badaniom polimerów pierścieniowych, które znajdują się w szczelinie poświęcono szereg artykułów [33]–[35]. Praca [33] zawiera wyniki symulacji MC, które sugerują, że polimer pierścieniowy będzie wywierał większą siłę entropową na ścianki go ograniczające niż polimer liniowy. Ponadto stwierdzono, że polimer pierścieniowy znajdujący się w szerokiej szczelinie preferuje rozprzestrzeniać się w tym obszarze, co jest zupełnym przeciwieństwem w stosunku do polimerów liniowych, które po osiągnięciu określonej szerokości szczeliny osiągały stały poziom. W ramach dynamiki molekularnej przy zastosowaniu modelu „koralik-sprężyna” obliczono siłę entropową wywieraną na ścianki, która powstaje w wyniku uwięzienia polimeru pierścieniowego w szczelinie [3]. Stwierdzono w niej, że w przypadku wąskiej szczeliny polimer o bardziej złożonej topologii wywiera większe siły na ograniczającego go ścianki w porównaniu z mniej złożonymi łańcuchami polimerowymi o tej samej długości [36]–[40]. Natomiast, w przypadku szerokich szczelin występuje odwrotne zachowanie. Jak zostało pokazano w [35]–[40] ograniczenie polimeru pierścieniowego przez powierzchnię prowadzi do powstania siły odpychającej, która zależy od konformacji polimeru. Ponadto otrzymano profile sił oddziaływania, które są niezbędne do przewyciężenia efektu entropowego wywołanego odpychaniem. Uzyskano je w ramach nowego podejścia numerycznego, jakim

była implementacja uogólnionego algorytmu próbkowania (GAS) dla węzłów sieciowych zaproponowana przez Rensburga i Rechnitzera w [41].

Postęp w technikach kontrolowanej polimeryzacji przyczynił się do ułatwienia syntezy złożonych łańcuchów polimerowych. Jednym z przykładów polimerów o złożonej architekturze są polimery gwiaździste, które należą do szerokiej klasy polimerów rozgałęzionych.

Polimery gwiaździste są syntetyzowane i charakteryzowane od 1980 roku. W ciągu ostatniej dekady polimery gwiaździste oraz dendrymery są szeroko stosowane dla celów biomedycznych, tj.: dostarczanie leków, dostarczanie genów, inżynierii tkankowej, czy jako antybakteryjne biomateriały. Głębsze zrozumienie tzw. właściwości statystycznych i konformacyjnych polimerów gwiaździstych jest ważne, ponieważ wiąże się z badaniem miceli, a także innych układów polimerowych [42, 43] np. sieci polimerowych [44, 45].

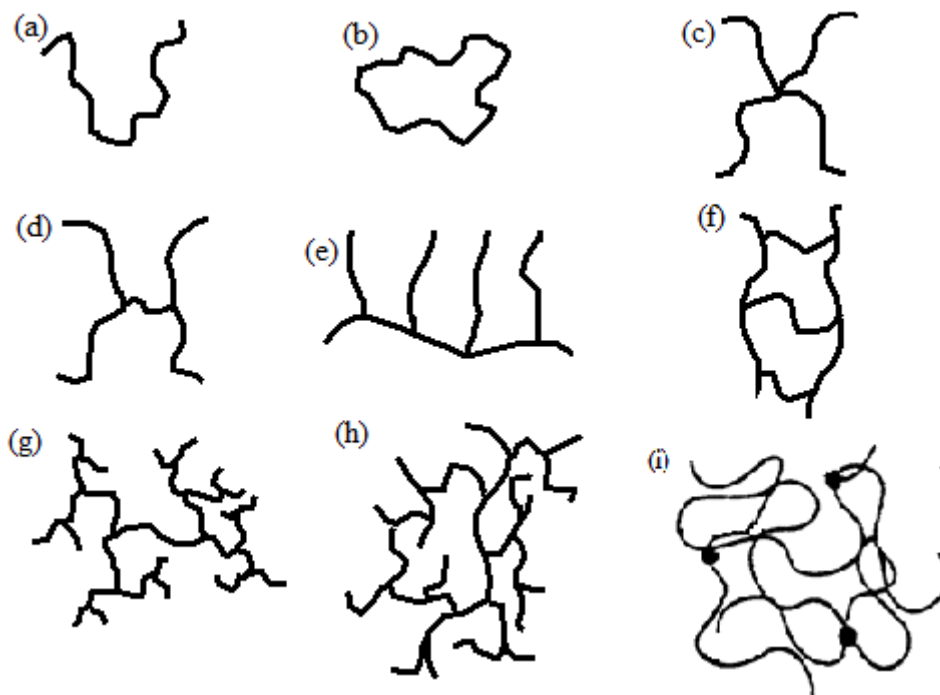
Ponadto polimery gwiaździste mają szerokie zastosowanie w produkcji funkcjonalnych materiałów nowej generacji, które mogą być stosowane w nanotechnologii, jak i naukach biomedycznych [40, 46].

1.2 Budowa polimerów

Polimer zbudowany jest z dużej ilości powtarzających się zazwyczaj jednakowych elementów tzw. jednostek strukturalnych zwanych merami. Monomery wskutek reakcji polimeryzacji łączą się tworząc polimer [47].

Ze względu na pochodzenie polimery możemy podzielić na: naturalne, do których zaliczamy kauczuk, proteiny, czy DNA oraz syntetyczne, które są wytworem człowieka i powstają w procesie polimeryzacji.

Uwzględniając budowę fizyczną łańcucha, czyli sposób połączenia merów, w jaki mogą się one rozgałęziać wyróżniamy następujące topologie polimerów: liniową, pierścieniową (kolistą), gwiaździstą, H-rozgałęzioną, drabinopodobną, dendrymery, przypadkowo rozgałęzioną i usieciowaną, co przedstawia poniższy Rys. 1.1.



Rys. 1.1: Architektura polimerów: (a) liniowa, (b) pierścieniowa (kolista), (c) gwiazdzista, (d) H–rozgałęziona, (e) grzebieniopodobna, (f) drabinopodobna, (g) dendrymery, (h) przypadkowo rozgałęziona, (i) usieciowana.

Biorąc pod uwagę skład chemiczny polimeru wyróżniamy homopolimery, które zbudowane są z identycznych jednostek strukturalnych i kopolimery, które zawierają dwa lub więcej różnych typów merów. Kopolimer w łańcuchu liniowym zbudowanym z dwóch typów merów A i B może przyjąć następujące ułożenie:

- statystyczne—mery w łańcuchu polimerowym zajmują zupełnie przypadkowe pozycje np. ABBBABBABABA,
- gradientowe—rozkład merów jest losowy, ale na jednym z końców łańcucha dominują mery jednego typu, a na drugim innego typu np. AAAABBABBBABBBBB,
- naprzemienne—mery występują po sobie naprzemiennie np. ABABABABABABA,
- blokowe—mery występują w blokach np. AAAAAABBBBBB,
- szczepionowe—do głównego łańcucha polimeru przyczepione boczne odgałęzienia inne niż w łańcuchu głównym [47].

1.3 Właściwości fizyczne polimerów

Większość polimerów występuje w stanie stałym w formie amorficznej (bezpостaciowej), w której makrocząsteczki posiadają topologię kłębków i tworzą nieuporządkowane, skłębione struktury stabilizowane jedynie przez słabe oddziaływania międzycząsteczkowe. Polimery amorficzne mogą występować w jednym z trzech stanów fizycznych: szklistym (kruchym), elastycznym i plastycznym (ciekłym). Stan szklisty charakteryzuje się twardością i kruchością wynikającą z tego, iż polimer jest w tym stanie przechłodzoną cieczą. W stanie szklistym wszelkie odkształcenia polimeru mają charakter nieodwracalny (np. pod wpływem przyłożonej siły polimer pęka). W stanie elastycznym odkształcenie ma charakter odwracalny (odkształcenie zanika po zaprzestaniu działania siły). Przeciwnie do polimerów bezpostaciowych są polimery krystaliczne, które wykazują istnienie w pewnych obszarach dużego stopnia uporządkowania i tylko w pewnych obszarach jest on krystaliczny [48].

Kolejnym ważnym parametrem w opisie polimerów jest temperatura zeszklenia T_g , w której następuje przejście ze stanu szklistego do elastycznego lub odwrotnie. Natomiast temperatura przejścia ze stanu elastycznego do plastycznego lub odwrotnie nosi nazwę temperatury płynięcia T_f [48, 49].

1.4 Zastosowanie polimerów

Polimery naturalne są jednym z podstawowych budulców organizmów żywych: DNA czy białka np. keratyna tworząca włosy, skórę czy też paznokcie. Ludzkość wykorzystywała naturalne polimery, do których należą np. kauczuk, celuloza, wełna, len na długo przed poznaniem ich właściwości fizyko-chemicznych. Badania nad właściwościami i zastosowaniem polimerów przyczyniły się do ułatwienia życia człowieka. Polimery stanowią podstawę dla m.in.:

- budownictwa (materiały konstrukcyjne, instalacje),
- przemysłu:

-
- maszynowego, samochodowego, lotniczego, kosmicznego, zbrojeniowego (farby, lakiery, opony),
 - tekstylnego (celuloza, jedwab),
 - produkcji żywności (proteiny),
 - komunikacji (papier, mikroelektronika),
- medycyny (sprzęt medyczny, protezy, części narządów),
 - farmacji (środki opatrunkowe, nośniki leków) [47].

Do wykorzystywania polimerów w różnych gałęziach przemysłu niezwykle kluczowa staje się wiedza o ich właściwościach, architekturze, jak i topologii, co szczególnie wykorzystywane jest m.in. w procesie przenoszenia leków do komórek gospodarza.

Rozwój kolejnej dziedziny nauki, jaką są polimery daje szereg nowych możliwości związanych z coraz głębszym zrozumieniem mechanizmów zachodzących np. w replikowaniu się wirusów oraz procesie tworzenia nowych funkcjonalnych materiałów. Dynamika dzisiejszego świata przyczyniła się do wzrostu badań numerycznych i doświadczalnych potwierdzających prace teoretyczne nad właściwościami i zastosowaniami polimerów. Badanie adsorpcji polimerów na powierzchni oraz roztworów koloidalnych cząstek lub nanocząstek z polimerami cieszą się przez ostatnie kilkadziesiąt lat dużym zainteresowaniem ze względu na szerokie praktyczne zastosowanie w materiałoznawstwie czy medycynie w celu lepszego zrozumienia systemów dostarczania leków, jak również poznania biologicznego mechanizmu wnikania bakteriofagów λ do komórek bakterii E.Coli [50]–[54].

Kolejną dziedziną nauki, w której polimery znajdują zastosowanie jest elektronika. Ze względu na swoje właściwości fizyko-chemiczne i niskie koszty produkcji polimery stały się konkurencją dla materiałów wykorzystywanych w tej gałęzi przemysłu, do których należą metale i krzem. Polimery posiadają również znakomite właściwości mechaniczne w porównaniu z krzemem, który jest kruchy, co przyczynia się do trwałości urządzeń elektronicznych czy elektrotechnicznych. Istotnym czynnikiem dla środowiska jest łatwość recyklingu, której podlega elektronika polimerowa. Tworzenie nowych materiałów przyczynia

się do nowych zastosowań, które powodują, że elektronika może być lżejsza, tańsza oraz bardziej energooszczędna [55].

Tworzywa sztuczne są w obecnym czasie najpowszechniej stosowanymi materiałami, które wykorzystujemy zarówno w życiu codziennym, jak i niemal we wszystkich gałęziach gospodarki. Rozpowszechnienie się tworzyw sztucznych związane jest w głównej mierze z ich użytecznymi właściwościami, do których należą m.in.: mały ciężar właściwy, wysoka odporność na działanie czynników chemicznych, duża wytrzymałość mechaniczna, łatwość przetworstwa i barwienia. Produkcja przedmiotów codziennego użytku, urządzeń, konstrukcji i opakowań z tworzyw sztucznych jest obecnie jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin światowej gospodarki, co przyczynia się do zanieczyszczenia naszej planety. Z pomocą w rozwiązaniu jakże istotnego problemu wychodzą naprzeciw polimery biodegradowalne, które są wytwarzane z surowców naturalnych. Polimer w pełni biodegradowalny jest przetwarzany przez drobnoustroje w nieszkodliwy dla środowiska dwutlenek węgla, wodę czy biomasę w czasie sześciu miesięcy [56].

1.5 Cel badań

Praca zawiera analityczny opis rozcieńczonych roztworów polimerów pierścieniowych, a także polimerów gwiazdzistych w zamkniętych przestrzeniach geometrycznych typu cienkich warstw oraz w roztworze koloidalnych cząstek dużego i małego rozmiaru. Każda ze ścianek w cienkiej warstwie czy koloidalnej cząstce ma inne właściwości adsorbująco-odpychające w stosunku do polimeru, co opisują warunki brzegowe. Warunek brzegowy Dirichleta-Dirichleta odpowiada sytuacji, gdy obie powierzchnie są odpychające, natomiast warunek brzegowy Dirichleta-Neumanna opisuje przypadek mieszanych ścianek, czyli kiedy jedna z nich jest odpychająca a druga obojętna. Biorąc pod uwagę analogię pomiędzy ferromagnetykami a polimerami zaproponowaną przez de Gennesa [1] oraz wykorzystując Gaussowski model przy wymiarowości przestrzeni $d = 3$ dla przypadku długiego, elastycznego liniowego łańcucha polimerowego zostały przeprowadzone obliczenia na siłę oddziaływania i potencjał oddziaływania dla rozcieńzonego roztworu polimerów gwiazdzistych w szczelinie dwóch równoległych ścianek, z wymienionymi wyżej warunkami brzegowymi. Dalsze obliczenia

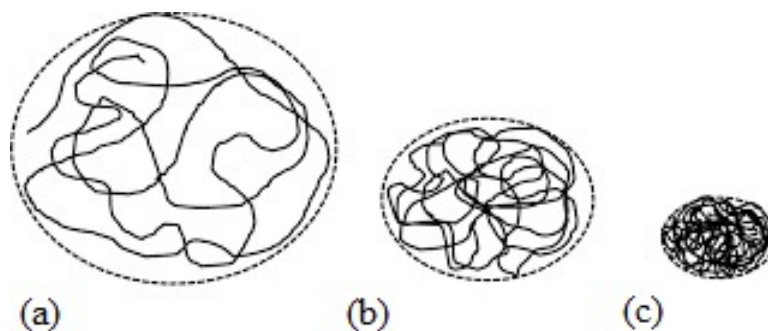
dotyczą profilu gęstości monomerów i uniwersalnej amplitudy dla powyższych topologii polimerów znajdujących się w zamkniętej przestrzeni zarówno cienkich warstw, jak i koloidalnych cząstek dużego i małego rozmiaru. Ponadto przeprowadzono obliczenia dla profilu gęstości monomerów przy powierzchni adsorbującej dla rozcieńczonego roztworu polimerów gwiazdzistych. Metoda badawcza użyta w pracy daje bardzo dobre efekty porównawcze z metodami numerycznymi takimi jak symulacje Monte Carlo i rezultatami eksperymentu, jak to było udowodnione w przypadku liniowych polimerów [22]. Tematyka badań polimerów pierścieniowych i gwiazdzistych jest bardzo interesująca ze względu na szerokie spektrum zastosowań zarówno w mikro- i nanoelektronice, jak i medycynie [46].

Rozdział 2

Idealny łańcuch polimerowy

Rozwój fizyki polimerów w dwudziestym wieku przyczynił się do powstania różnych modeli łańcucha polimerowego. Samo pojęcie *model* oznacza hipotetyczną reprezentację badanego układu rzeczywistego, w ramach którego przeprowadza się obliczenia statystyczne. Idealny łańcuch polimerowy zakłada, że nie ma oddziaływań pomiędzy monomerami znacznie oddalonymi od siebie, czyli nie występuje efekt wyłączonej objętości, który odpowiedzialny jest za oddziaływania dalekiego zasięgu. Wpływ na konformację łańcucha polimerowego, która wynika z ruchu obrotowego wokół pojedynczych wiązań chemicznych ma również oddziaływanie z rozpuszczalnikiem [49, 57]. Współczynnik ekspansji opisuje wpływ efektów objętościowych na zmianę rozmiarów kłęбка makrocząsteczki i zależy od rodzaju rozpuszczalnika [49].

W dobrym rozpuszczalniku, dla którego współczynnik ekspansji α jest większy od jeden ($\alpha > 1$) kłębek gwałtownie zwiększa swoje rozmiary, ze względu na oddziaływania międzycząsteczkowe. W przeciwnym przypadku, gdy mamy zły rozpuszczalnik ($\alpha < 1$), w którym przeważają oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe następuje kurczenie się polimeru, co prowadzi do jego spęczenia. Przy temperaturze Θ , gdy współczynnik ekspansji jest równy jeden ($\alpha = 1$) makrocząsteczka nie zmienia swoich rozmiarów i zanika efekt wyłączonej objętości dzięki wzajemnemu przyciąganiu [49]. Zachowanie polimerowego kłęбка w różnych rodzajach rozpuszczalnika zostało pokazane na Rys. 2.1.



Rys. 2.1: Łańcuch polimerowy: (a) – w dobrym rozpuszczalniku ($\alpha > 1$); (b) – w Θ rozpuszczalniku ($\alpha = 1$) i (c) – w złym rozpuszczalniku ($\alpha < 1$) [58].

Rozpatrywanie idealnych łańcuchów polimerowych w fizyce polimerów stanowi wzorcowy punkt wyjścia do badań nad bardziej złożonymi modelami.

2.1 Model Edwardsa

Istotny wpływ do analitycznego opisu roztworów polimerowych miały badania Edwardsa wybitnej sławy fizyka-teoretyka. Sformułował on problem w kategoriach całek po trajektoriach i korzystając z teorii pola samouzgodnionego rozwiązał go z doskonałym przybliżeniem. Metoda Edwardsa znalazła zastosowanie w fizyce polimerów, ale nie tylko do opisu pojedynczych łańcuchów. Stosowana jest również dla rozcieńczonych i stężonych roztworów, faz nieuporządkowanych (guma i żele), faz naładowanych (polielektrolity). Podejście to w kolejnych latach zostało opracowane bardzo szczegółowo, co umożliwiło dokładne obliczenie uniwersalnych funkcji skalujących występujących w fizykochemii wszystkich polimerów w roztworach i zapewniło doskonałą zgodność z eksperymentem [13].

Ze względu na skomplikowane i czasochłonne obliczenia dotyczące lokalnej struktury polimeru, które uwzględniają oddziaływania krótko- i długozasięgowe pomiędzy monomerami, często rozważa się stosunkowo krótkie łańcuchy, o małym stopniu polimeryzacji N . W celu uproszczenia obliczeń naukowcy wybierają gruboziarniste modele łańcuchów polimerowych, które można podzielić na modele pozasieciowe i sieciowe. Przy rozpatrywaniu bardzo długich łańcuchów polimerowych oba typy modeli prowadzą do zbieżnych rezultatów. Jak wykazali Doi i Edwards wszystkie zmienne dyskretne i operatory łańcucha sieciowego można przekształcić w

ciągłe [15]. Dzięki temu równania wyprowadzone dla łańcuchów sieciowych można z łatwością przekształcić w równoważne wyrażenia dla łańcuchów pozasieciowych [59].

Rozważmy łańcuch o stałych długościach wiązań l . Taki łańcuch można zbudować poprzez dołączanie kolejnego wiązania do istniejącego. W taki sposób polimer można zastąpić wektorami N wiązań. Gdy na segmenty działa pole zewnętrzne to każda konformacja lub układ wiązań musi być ważony współczynnikiem Boltzmanna [59]:

$$e^{-\frac{1}{k_B T} \sum_{i=0}^N U(\mathbf{r}_i)}, \quad (2.1)$$

gdzie $U(\mathbf{r}_i)$ jest potencjałem, który zależy od położenia i -tego segmentu wzdłuż łańcucha polimerowego. Natomiast \mathbf{r}_i oznacza wiązanie pomiędzy monomerami ($\mathbf{r}_j = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j-1}$), przy czym \mathbf{R}_j to pozycja monomeru.

Przestrzenny rozkład segmentów możemy opisać za pomocą funkcji Greena $G_N(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N)$ z dwoma argumentami, które odpowiadają położeniom końców łańcucha polimerowego (\mathbf{R}_0 – początkowe, a \mathbf{R}_N – końcowe położenie). Funkcja ta określa prawdopodobieństwo, że łańcuch rozpoczynający się od pozycji \mathbf{R}_0 osiągnie położenie \mathbf{R}_N w N krokach. Zatem prawdopodobieństwo, że łańcuch znajduje się w \mathbf{R}_N możemy zapisać następująco [59]:

$$G_N(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N) = \frac{1}{Z} \sum_i G_{N-1}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N - \mathbf{l}_i) e^{-\frac{U(\mathbf{R}_N)}{k_B T}}, \quad (2.2)$$

gdzie $e^{-\frac{U(\mathbf{R}_N)}{k_B T}}$ jest wagą, z jaką każdy kolejny krok jest liczony, a Z oznacza liczbę sąsiednich miejsc, które segment może zająć.

Biorąc pod uwagę prawą stronę równania (2.2) $G_{N-1}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N - \mathbf{l}_i)$ możemy ją zapisać jako [59]:

$$G_{N-1}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N - \mathbf{l}_i) \approx G_N(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N) - \frac{\partial G_N(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N)}{\partial N} - \frac{\partial G_N(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N)}{\partial R_{N,\alpha}} l_{i,\alpha} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G_N(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N)}{\partial R_{N,\alpha} \partial R_{N,\beta}} l_{i,\alpha} l_{i,\beta}, \quad (2.3)$$

przy czym $R_{N,\alpha}, R_{N,\beta}, l_{i,\alpha}, l_{i,\beta}$ są odpowiednio składowymi wektorów: \mathbf{R}_N i \mathbf{l}_i , a sumowanie po nich następuje zgodnie z konwencją sumacyjną Einsteina [60].

Stosując konwencję sumacyjną Einsteina w równaniu (2.3) otrzymujemy [59]:

$$G_N(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N) \approx e^{-\frac{U(\mathbf{R}_N)}{k_B T}} G_N(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N) - \frac{\partial G_N(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N)}{\partial N} - \frac{l^2}{6} \frac{\partial^2 G_N(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N)}{\partial \mathbf{R}_N^2}. \quad (2.4)$$

Następnie dokonując rozwinięcia w szereg Taylora wyrażenia $e^{-\frac{U(\mathbf{R}_N)}{k_B T}}$, gdzie:

$$e^{-\frac{U(\mathbf{R}_N)}{k_B T}} \approx 1 - \frac{U(\mathbf{R}_N)}{k_B T}, \quad (2.5)$$

które po podstawieniu do równania (2.4) daje [59]:

$$\frac{\partial G_N(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N)}{\partial N} \approx \frac{l^2}{6} \frac{\partial^2 G_N(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N)}{\partial \mathbf{R}_N^2} - \frac{U(\mathbf{R}_N)}{k_B T} G_N(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N), \quad (2.6)$$

przy czym $U(\mathbf{R}_N)$ oznacza nieokreślony potencjał zewnętrzny. Powyższe wyrażenie (2.6) nazywane jest często równaniem Edwardsa [59]. Z drugiej strony równanie (2.6) ma taką samą postać, jak równanie Schroedingera, które posiada rozwiązanie ogólne:

$$G_N(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N) = \sum_k g_k^*(\mathbf{R}_0) g_k(\mathbf{R}_N) e^{-N\epsilon_k}, \quad (2.7)$$

gdzie g_k i ϵ_k to odpowiednio funkcje własne i wartości własne określone przez równanie [59]:

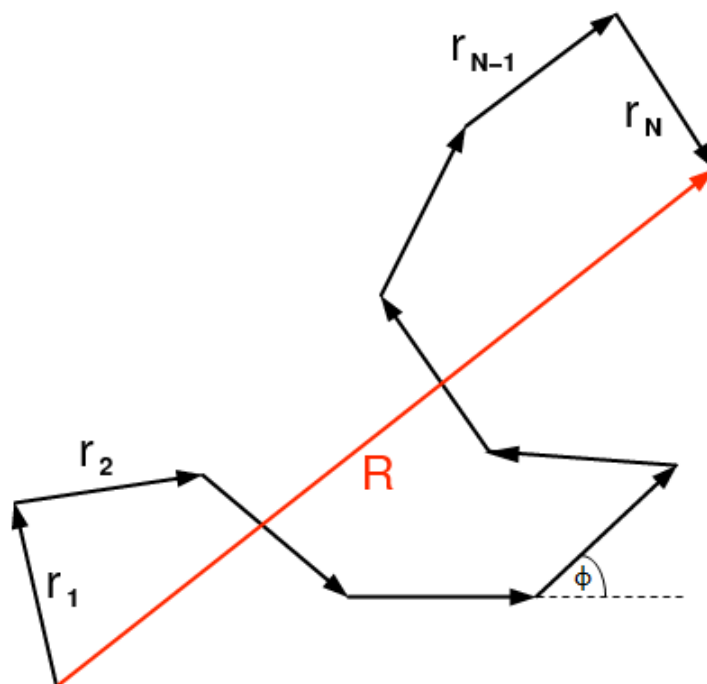
$$-g_k(\mathbf{R}_N) \epsilon_k = \frac{l^2}{6} \frac{\partial^2 g_k(\mathbf{R}_N)}{\partial \mathbf{R}_N^2} - \frac{U(\mathbf{R}_N)}{k_B T} g_k(\mathbf{R}_N). \quad (2.8)$$

W sytuacji, gdy rozpatrujemy bardzo długie łańcuchy polimerowe pomijamy wszystkie wyższe człony rozwinięcia funkcji własnych stanu podstawowego [59]:

$$G_N(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N) \approx g_0^*(\mathbf{R}_0) g_0(\mathbf{R}_N) e^{-N\epsilon_0}. \quad (2.9)$$

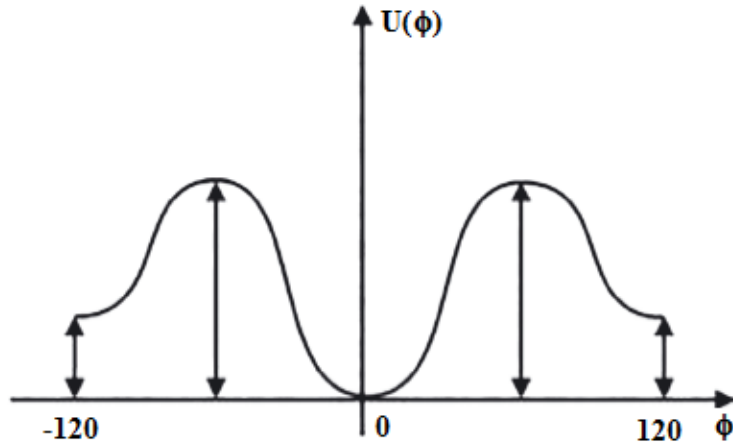
2.2 Model Gaussa

Model łańcucha idealnie giętkiego (ang. freely jointed chain) jest najprostszym z rozpatrywanych modeli łańcucha polimerowego. Zakładamy, że łańcuch zbudowany jest z N identycznych wiązań o długości l połączonych w liniową sekwencję, co zostało pokazane na Rys. 2.2. Ponadto kąty walencyjne między kolejnymi wiązaniami mogą przyjmować dowolne wartości, a wokół pojedynczych wiązań występuje swobodna rotacja [49].



Rys. 2.2: Model łańcucha idealnie giętkiego [61].

Łańcuch z dużą liczbą rotacyjnych stopni swobody zachowuje się jak układ giętki i przyjmuje konformację statystycznego kłęбка. Wzajemne oddziaływania atomów połączonych wiązaniem pojedynczym są odpowiedzialne za występowanie minimów w zależności energii potencjalnej U i kąta obrotu ϕ . Możemy wyróżnić trzy izomery rotacyjne: *trans*, *gauche*⁺, *gauche*⁻, które odpowiadają lokalnym minimom energii oddziaływania grup atomów, co zostało przedstawione na Rys. 2.3 [49, 57].



Rys. 2.3: Wykres zależności $U(\phi)$ —lokalne minima: $trans(0^\circ)$, $gauche^+(120^\circ)$ i $gauche^-(-120^\circ)$ [16].

W idealnie giętkim łańcuchu polimerowym wiązania przyjmują przypadkowe położenia w przestrzeni, które są niezależne od orientacji i położenia wiązań sąsiednich. Wektor \mathbf{R} jest skierowany od początku do końca łańcucha tzw. odległość koniec-koniec (patrz Rys. 2.2), który przyjmuje poniższą formę [62]:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0 = \sum_{j=1}^N r_j, \quad (2.10)$$

gdzie r_j oznacza długość wiązania ($r_j = l$).

Podstawowym założeniem modelu giętkiego łańcucha polimerowego jest swoboda rotacji wiązań bez wpływu jakichkolwiek innych wiązań, którą możemy wyrazić jako [62]:

$$\langle r_i \cdot r_j \rangle = l^2 \delta_{ij}. \quad (2.11)$$

Odległość pomiędzy sąsiednimi monomerami l jest stała i określona poprzez uśrednienie po wszystkich możliwych stanach (2.11).

W łańcuchu idealnie giętkim kąty między wiązaniami przyjmują dowolne wartości i nie występuje pomiędzy nimi żadna korelacja. Zatem średni kwadrat odległości końców łańcucha jest proporcjonalny do liczby wiązań lub merów w szkieletcie łańcucha i wyraża się wzorem:

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i,j=1}^N \langle r_i \cdot r_j \rangle = l^2 N, \quad (2.12)$$

gdzie R jest rozmiarem polimeru zależnym od liczby monomerów N . Wyrażenie (2.12) możemy zapisać jako [62]:

$$R \sim lN^\nu. \quad (2.13)$$

Wartość wykładnika ν jest zależna od rozpatrywanego modelu i wymiarowości przestrzeni d . W omawianej sytuacji ν wynosi $1/2$ [62].

Inną wielkością niż średnia kwadratowa odległość końców łańcucha, która charakteryzuje statystyczny rozmiar łańcucha polimerowego jest promień bezwładności makrocząsteczki $\langle R_g^2 \rangle$, który można wyznaczyć doświadczalnie np. metodą rozpraszania światła w rozcieńczonych roztworach polimeru. Promień bezwładności w fizyce polimerów określany jest względem położenia środka masy łańcucha, danego wektorem [57]:

$$\mathbf{R}_c = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \mathbf{R}_i, \quad (2.14)$$

gdzie \mathbf{R}_i określa i -te położenia elementów w łańcuchu, połączonych N wiązaniami. Zakłada się, że elementy te mają jednakową masę.

Natomiast kwadrat promienia bezwładności łańcucha polimerowego w danej konformacji definiuje się jako średnią arytmetyczną kwadratów odległości elementów od środka masy \mathbf{R}_c [57]:

$$\mathbf{R}_g^2 = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_c)^2. \quad (2.15)$$

Podstawą doświadczalnych metod wyznaczania statystycznych rozmiarów makrocząsteczek stanowi wyprowadzony przez Zimma i Stockmayera wzór [63]:

$$\mathbf{R}_g^2 = \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2, \quad (2.16)$$

który można bezpośrednio wyprowadzić z równania (2.15) [57].

Biorąc pod uwagę makrocząsteczkę, która ustawicznie zmienia swój kształt istotne jest uśrednienie po wszystkich konformacjach. Średnia kwadratowa odległość i -tego meru łańcucha od środka masy dla idealnego giętkiego łańcucha określona jest następująco:

$$\langle (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2 \rangle = l^2 N \left[1 - \frac{3(N-i)}{N^2} \right], \quad (2.17)$$

gdzie l – długość segmentu oraz N – liczba segmentów. Wyrażenie (2.17) zostało otrzymane w latach pięćdziesiątych XX wieku przez Ishihara oraz Debye i Bueche [64, 65].

Podstawiając wzór (2.15) do (2.17) i dokonując uśrednienia względem rozkładu konformacji uzyskujemy wyrażenie na średnią kwadratową promienia bezwładności łańcucha giętkiego:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{6} l^2 N. \quad (2.18)$$

Porównując ze sobą wielkości charakteryzujące rozmiar makrocząsteczki tj. średni kwadratowy promień bezwładności i średnią kwadratową odległość końców łańcucha giętkiego określoną odpowiednio wzorami (2.13) i (2.18) otrzymujemy następujący związek [57]:

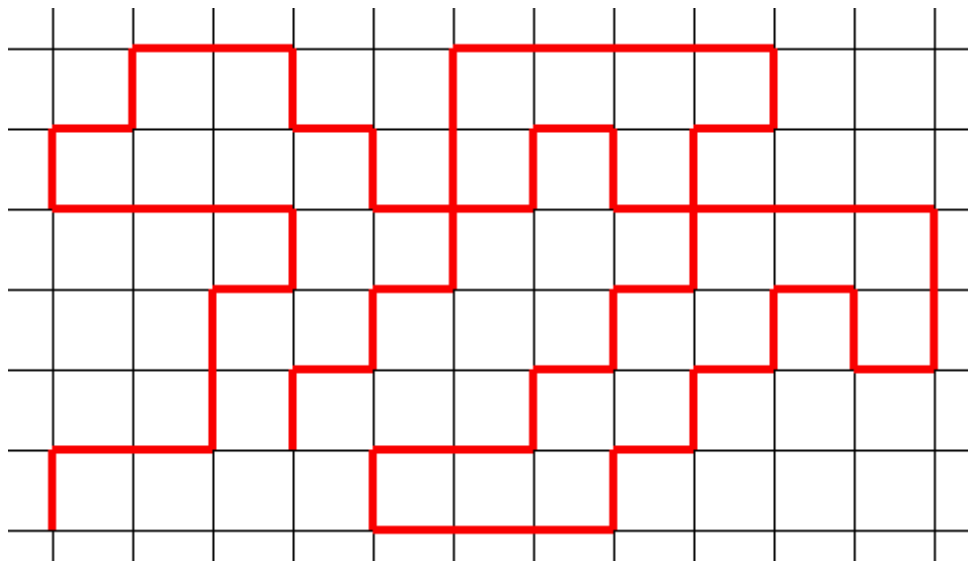
$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle R^2 \rangle. \quad (2.19)$$

Uwzględniając statystykę konformacyjną giętkiego, niezaburzonego łańcucha polimerowego opisaną modelem prostego łańcucha swobodnie połączonych segmentów statystycznych otrzymujemy energię potencjalną łańcucha w danej konformacji \mathbf{R}_N , która jest sumą energii pojedynczych segmentów [57]:

$$U(\mathbf{r}_N) = \sum_{j=1}^N U_j(\mathbf{r}_j). \quad (2.20)$$

Ze względu na oddziaływania między segmentami, w wyżej wymienionym modelu, które mogą się wzajemnie przenikać bez wykluczania zajmowanej przez siebie

objętości idealnie giętki łańcuch polimerowy można przedstawić, jako trajektorię błędzenia przypadkowego (ang. random walk) na siatce kwadratowej, co widoczne jest na Rys. 2.4 [49].



Rys. 2.4: Schematyczne przedstawienie toru błędzenia przypadkowego łańcucha polimerowego na siatce kwadratowej.

Funkcja $\Psi(\mathbf{r}_N)$ określa rozkład statystyczny konformacji łańcucha swobodnie połączonych segmentów, które znajdują się w stanie równowagi termodynamicznej [57]:

$$\Psi(\mathbf{r}_N) = \frac{1}{Z} \prod_{j=1}^N e^{-\frac{U(\mathbf{r}_j)}{k_B T}} = \prod_{j=1}^N \Psi_j(\mathbf{r}_j), \quad (2.21)$$

gdzie $\Psi_j(\mathbf{r}_j)$ zawiera iloczyn funkcji rozkładu statystycznych pojedynczych segmentów:

$$\Psi_j(\mathbf{r}_j) = \frac{1}{Z_j} e^{-\frac{U(\mathbf{r}_j)}{k_B T}}. \quad (2.22)$$

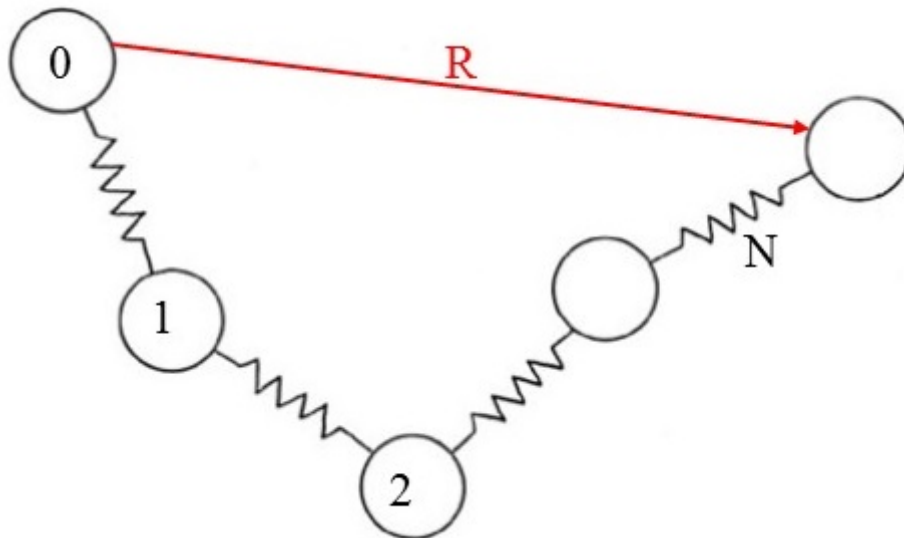
Oznaczenia Z i Z_j odpowiednio w wyrażeniach (2.21) i (2.22) są całkami konfiguracyjnymi, które normalizują funkcję rozkładu.

Łańcuch gaussowski może być również przedstawiany za pomocą modelu mechanicznego, złożonego z $N + 1$ perełek o pozycjach $(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ połączonych kolejno N idealnymi sprężynkami, które oznaczają wiązania $(\mathbf{r}_j = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j-1})$ z (ang. bead-spring model). Przykładowa konformacja takiego łańcucha została przedstawiona na Rys. 2.5. Energia potencjalna w konformacji $\{\mathbf{r}_N\}$ jest sumą energii potencjalnych wszystkich

sprężynek:

$$U(\{\mathbf{r}_N\}) = k_B T \sum_{j=1}^N \frac{3\mathbf{r}_j^2}{2l^2}, \quad (2.23)$$

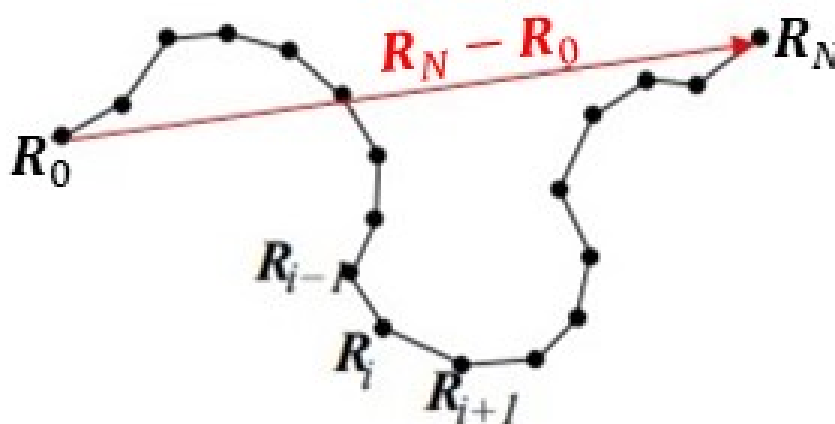
gdzie l^2 jest średnią kwadratową długością wektora wiązania, stałą dla wszystkich segmentów w łańcuchu [57].



Rys. 2.5: Łańcuch gaussowski, przedstawiony modelem $N + 1$ perełek połączonych kolejno N idealnymi sprężynkami [66].

2.3 Inne modele

Bardziej realistycznym modelem łańcucha w porównaniu do modelu gaussowskiego jest model łańcucha sztywnego (ang. worm-like chain model), który opisuje sztywne polimery, takie jak białka czy DNA. Koncepcję opisu modelu łańcucha persystentnego wyprowadzili pod koniec lat czterdziestych Kratky i Porod [67]. W modelu tym kolejne odcinki łańcucha układają się mniej więcej w tym samym kierunku, co zostało pokazane na Rys. 2.6, a polimer przyjmuje konformacje, które przypominają gładką krzywą.



Rys. 2.6: Model łańcucha sztywnego [68].

Ideę łańcucha persystentnego można zobrazować, wychodząc z modelu łańcucha ze swobodną rotacją wiązań o ustalonej długości wiązania l oraz kącie między sąsiednimi wiązaniami Θ , który niekoniecznie oznacza rzeczywisty kąt walecyjny. Łańcuch persystentny (Rys. 2.6) zdefiniowany jest jako łańcuch ciągły, w granicy $l \rightarrow 0$ i $\Theta \rightarrow \pi$, przy warunku, że długość persystentna oraz długość konturowa łańcucha $L = lN$ są zachowane jako wartości stałe. Łańcuch persystentny jest modelem łańcucha idealnego, ponieważ nie występują w nim oddziaływania dalekiego zasięgu, które są odpowiedzialne za efekt wyłączonej objętości [16, 57].

Łańcuch z zahamowaną rotacją wewnętrzną (ang. hindered rotation model) uwzględnia rotacje wewnętrzne w makrocząsteczkach, które przejawiają się występowaniem minimów energii potencjału $U(\phi)$ (patrz Rys. 2.3). Prowadzi to do zwiększenia zasięgu korelacji między kierunkami sąsiednich wiązań. Położenie w przestrzeni i -tego wiązania uwarunkowane jest

nie tylko od kątów walencyjnych między wiązaniami poprzedzającymi, ale również od wartości kątów rotacji wewnętrznej ϕ [49].

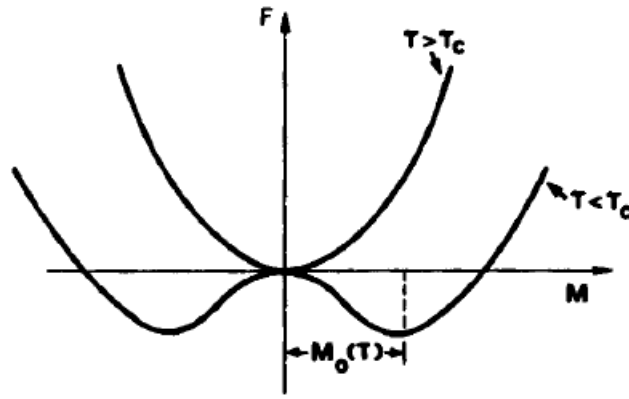
Model rotacyjnego stanu izomerycznego (ang. rotational isomeric state) stosowany jest w statystycznych obliczeniach mechaniki konformacyjnej polimerów. Zakłada się, że wszystkie długości i kąty wiązania są takie same, a każdy monomer może przyjąć jeden z możliwych dyskretnych stanów skrętnych odpowiadających minimom energii potencjalnej konfiguracji rotacyjnych (*trans*, *gauche*⁻ lub *gauche*⁺) [16].

Rozdział 3

Analogia pomiędzy ferromagnetykami a polimerami

W celu przedstawienia zbieżności, która ma miejsce pomiędzy ferromagnetykami a polimerami opiszemy kilka istotnych zagadnień ferromagnetycznych.

Z makroskopowego punktu widzenia ferromagnetyki charakteryzują się magnetyzacją (namagnesowaniem) M . Magnetyzacja jest wielkością fizyczną określającą wytwarzane przez materiał pole magnetyczne, które definiuje się przez określenie momentów magnetycznych wytworzonych w jednostce objętości [69]. Namagnesowanie jest wektorem o n niezależnych składowych. Gdy momenty magnetyczne są równoległe do jednej z osi (ferromagnetyk jednoosiowy) wtedy $n = 1$, co odpowiada modelowi Isinga. Kiedy momenty magnetyczne ograniczone są do płaszczyzny namagnesowania, model XY, to $n = 2$. Natomiast najczęstszy przypadek odpowiada modelowi Heisenberga, gdy $n = 3$. Średnie namagnesowanie M jest funkcją zależną od temperatury T i pola magnetycznego H . W zerowym polu magnetyzacja zanika dzięki symetrii, w której spiny mają równo prawdopodobne szanse być zwrócone 'w górę' lub 'w dół'. Natomiast poniżej temperatury Curie ferromagnetyk podzielony jest na małe obszary spontanicznego, jednorodnego namagnesowania zwane domenami. W przypadku braku zewnętrznego pola magnetycznego momenty magnetyczne domen są zorientowane w przestrzeni w taki sposób, że wypadkowy moment magnetyczny rozmagnesowanej próbki jest równy zero. [1, 69, 70]. Wykres energii swobodnej F od namagnesowania M posiada dwa równoważne minima, co przedstawia Rys. 3.1.



Rys. 3.1: Wykres zależności energii swobodnej od namagnesowania $F(M)$ [1].

Temperatura Curie (temperatura krytyczna) jest to temperatura, powyżej której zanika spontanicznie namagnesowanie. Oddziela ona obszar występowania nieuporządkowanej fazy paramagnetycznej ($T > T_c$), od obszaru występowania uporządkowanej fazy ferromagnetycznej ($T < T_c$), patrz Rys. 3.1 [69].

W zerowym polu magnetycznym, średnia magnetyzacja jest dodatnia dla ($T < T_c$), natomiast gdy ($T > T_c$) magnetyzacja jest równa zero. Jeżeli natomiast spojrzymy na lokalny rozkład funkcji namagnesowania od temperatury $M(T)$ możemy stwierdzić, że dla małych ϵ , gdzie $\epsilon = (T - T_c)/T_c$, istnieją obszary, dla których średnie namagnesowanie jest różne od zera. Wielkość, która charakteryzuje te regiony zwana jest długością korelacji ξ i jest zgodna z prawem skalowania zapisanym w poniższej postaci [1]:

$$\xi \cong a|\epsilon|^{-\nu}, \quad (3.1)$$

gdzie a – odległość między sąsiednimi atomami, ν – to krytyczna eksponenta i $\epsilon \rightarrow 0$.

Gdy ϵ jest małe i ξ jest znacznie większe niż odległość między sąsiednimi atomami wtedy wszystkie szczegóły struktury sieci są zaniechywane. Dochodzimy do krytycznego obszaru, w którym funkcje zależą od dwóch parametrów: wymiarowość przestrzeni d oraz liczby rozważanych składników n . Okazuje się, że wszystkie krytyczne wykładniki takie jak ν zależą od tychże parametrów [1].

Analogiczne zachowanie ma miejsce dla łańcuchów polimerowych o dużym stopniu polimeryzacji N , gdzie pewne prawa stają się uniwersalne i nie zależą od szczegółów struktury. Wysoki stopień uniwersalności uzyskujemy, gdy $\epsilon \rightarrow 0$ lub $N \rightarrow \infty$ [1].

W związku z tym, jak wiadomo pojedynczy łańcuch polimerowy może być opisany numerycznie jako model przypadkowego błędzenia cząstki na regularnej sieci, co zostało pokazane na Rys. 2.4. Biorąc pod uwagę formalną analogię pomiędzy polimerami a ferromagnetykami otrzymaną poprzez de Gennesa [1, 18, 19] i Barbera [20] można zauważyć, że właściwości długich, giętkich polimerów w granicy nieskończonej liczby kroków $N \rightarrow \infty$ mogą być uzyskane w formalnej granicy ($n \rightarrow 0$) przy obliczeniach przeprowadzonych w ramach $O(n)$ -wektorowego modelu teorii pola w jego punkcie krytycznym, gdzie n – to wymiarowość parametru porządku. Warto zauważyć, że $1/N$ odgrywa rolę krytycznego parametru, analogicznego do zredukowanej temperatury krytycznej dla systemów ferromagnetycznych.

Średni kwadrat odległości koniec-koniec wyraża się wzorem:

$$\langle R^2 \rangle \sim N^{2\nu}, \quad (3.2)$$

a relacja skalowania dla funkcji rozdziału pojedynczego polimeru w nieograniczonej przestrzeni, w granicy $N \rightarrow \infty$ przedstawia się wzorem [22]:

$$Z_N \sim q^N N^{\gamma-1}, \quad Z_N(x) \sim q^N N^{-(2-\alpha)}, \quad (3.3)$$

gdzie ν , γ , α to uniwersalne krytyczne wykładniki odpowiednio dla: długości korelacji, podatności i ciepła właściwego, które można wyliczyć z $O(n)$ -wektorowego modelu teorii pola w granicy ($n \rightarrow 0$), gdzie d oznacza wymiarowość przestrzeni, a q jest nieuniwersalną fugatywnością.

W przypadku polimeru pierścieniowego, którego końce pokrywają się: $\mathbf{x} = \mathbf{x}' + \Delta\mathbf{x}$, przy założeniu, że $\Delta\mathbf{x} \rightarrow 0$ zachowanie właściwości skalowania funkcji rozdziału w granicy $N \rightarrow \infty$ może być zapisane w postaci:

$$Z_N(\mathbf{x}, \mathbf{x} + \Delta\mathbf{x}) \sim e^{Nl^2\tau_c} N^{-d\nu}, \quad (3.4)$$

gdzie τ_c jest miarą odległości od punktu krytycznego, co zostało pokazane przez Eisenrieglera [21, 71].

Zachowanie funkcji rozdziału dla polimeru pierścieniowego różni się od zachowania obserwowanego dla funkcji rozdziału polimeru liniowego znajdującego się w nieskończonej przestrzeni z jednym końcem zamocowanym w punkcie \mathbf{x} , co może być zapisane następującym wyrażeniem:

$$Z_N(\mathbf{x}) \sim e^{Nl^2\tau_c} N^{\gamma-1}. \quad (3.5)$$

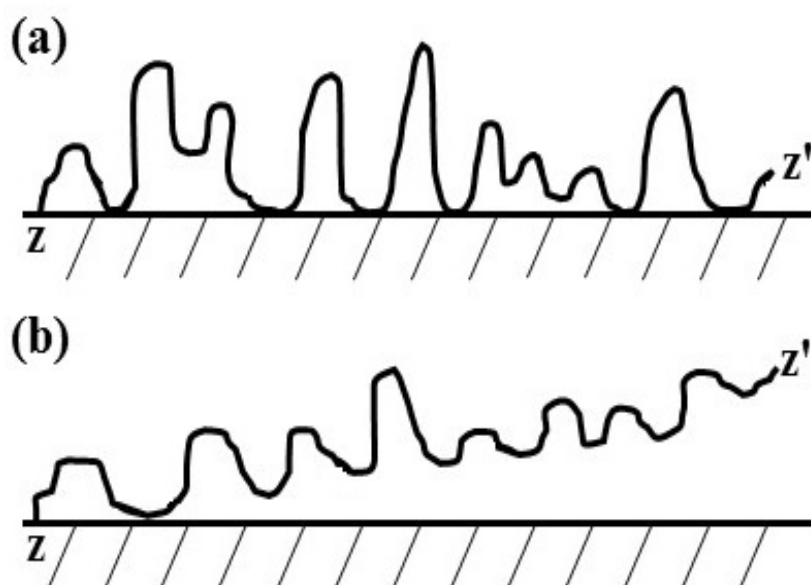
Natomiast właściwości skalowania dla funkcji rozdziału pojedynczego polimeru gwiazdowego znajdującego się w nieskończonej przestrzeni, którego końce łańcuchów łączą się w jednym punkcie zwanym rdzeniem, wyraża się następującą relacją [72]:

$$Z_{N,f}(\mathbf{x}_f, \mathbf{x}_0) \sim q^{Nf} N^{\gamma_f-1}, \quad (3.6)$$

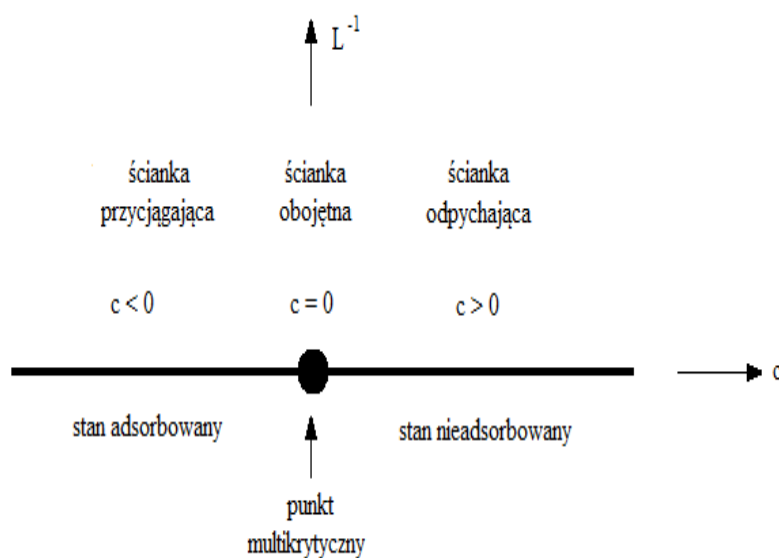
gdzie f oznacza liczbę ramion w pojedynczym polimerze gwiazdowym.

W sytuacji, gdy roztwór polimerowy styka się z podłożem stałym, monomery oddziałują z powierzchnią. Przy temperaturach $T < T_a$, gdzie T_a – to temperatura adsorpcji, przyciąganie pomiędzy monomerami a powierzchnią prowadzi do krytycznego adsorbowanego stanu, gdzie skończona część monomerów jest przyczepiona do ścianki tworząc $d - 1$ wymiarową strukturę. Przy odchyleniu od progu adsorpcji $c \propto (T - T_a)/T_a$ zmienia się znak przy przejściu między adsorbowanym (tzw. normalnym przejściem przy $c < 0$), a nieadsorbowanym (tzw. zwykłym przejściem przy $c > 0$) stanem, co odpowiednio przedstawia Rys. 3.2(a) i Rys. 3.2(b). W tym przypadku wartość c odgrywa rolę drugiego krytycznego parametru. Wartość ta odpowiada energii adsorpcji w przeliczeniu na $k_B T$. Próg adsorpcji dla nieskończenie długich, elastycznych łańcuchów polimerowych, gdzie $1/N$ i $c \rightarrow 0$ jest zjawiskiem multikrytycznym

[23, 73]–[76].



Rys. 3.2: Typowe ułożenie idealnego łańcucha polimerowego w stanie: (a) adsorbowanym ($c < 0$) i (b) nieadsorbowanym ($c > 0$) [21].



Rys. 3.3: Diagram fazowy dla łańcucha polimerowego znajdującego się blisko powierzchni (ścianki). Na rysunku zaznaczone są odpowiednie powierzchniowe przejścia fazowe: normalne przy $c < 0$, specjalne przy $c = 0$ i zwykłe przy $c > 0$. Punkt multikrytyczny odpowiada progu adsorpcji polimeru na powierzchni [21].

Rozdział 4

Teoria i model

Ciała makroskopowe zanurzone w ośrodku często czują siły dalekiego zasięgu (siły długodystansowe), które pochodzą ze zmian zachodzących w danym ośrodku. Siły te występują powszechnie w przyrodzie, w wyniku uwięzienia kwantowych fluktuacji pola elektromagnetycznego między dwiema metalowymi płytkami przewodzącymi z powodu dobrze znanego kwantowo-elektrodynamicznego efektu Casimira [77].

Efekt Casimira to zjawisko fizyczne, w którym następuje przyciąganie pomiędzy dwiema pozbawionymi ładunku elektrycznego płytkami wykonanymi z przewodnika spowodowane różnicą ciśnień oddziałujących na nie cząstek wirtualnych. Efekt Casimira możemy zaobserwować dopiero wtedy, kiedy odległość między płytkami wynosi mniej niż jeden mikrometr ($1\mu m$).

Termodynamiczny efekt Casimira związany z fluktuacjami termicznymi w pobliżu temperatury krytycznej został potwierdzony doświadczalnie poprzez bezpośrednie obserwacje ciekłej, dwuskładnikowej mieszaniny [78] oraz znalazł zastosowania praktyczne. Uwięzione termiczne fluktuacje parametru porządku w krytycznych punktach ciekłej mieszaniny dwuskładnikowej prowadzą do skutecznych sił dalekiego zasięgu pomiędzy ograniczającymi ściankami lub cząsteczkami zanurzonymi w cieczy, co zostało przewidziane przez Fishera i de Gennesa [79].

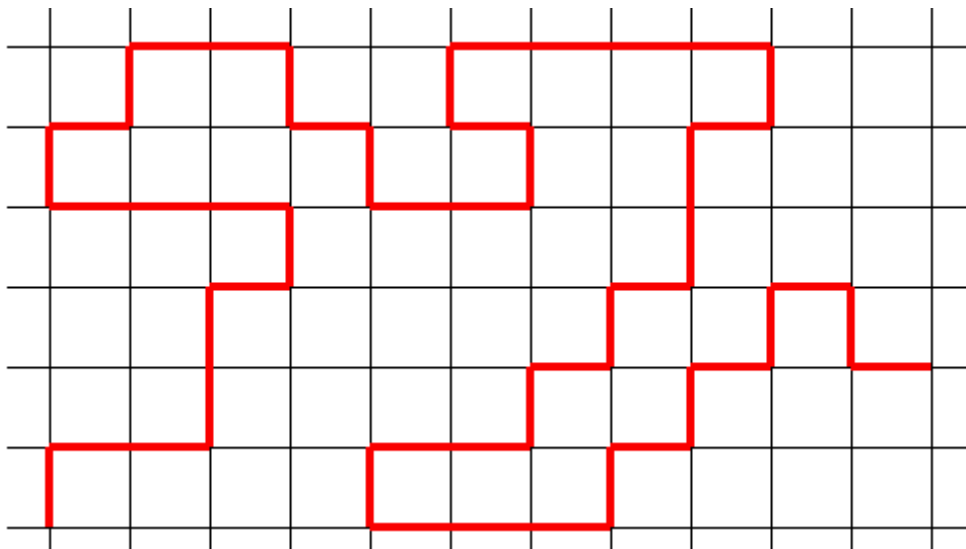
Siły, które powstają w wyniku umieszczenia rozcieńczonych roztworów polimerowych w ograniczonych przestrzeniach takich jak cienkie warstwy lub szczeliny przypominają nam termodynamiczne siły Casimira. Niemniej jednak przyczyna pojawienia się takich sił w

roztworach polimerowych jest inna, ponieważ powstają one na skutek obecności warstwy zużycia liczby monomerów przy ściankach odpychających. Roztwór polimerowy przyczynia się do powstania takich sił ze względu na dodatkową ilość energii dla polimerów zamkniętych w szczelinach albo w przestrzeni pomiędzy koloidalnymi cząstkami. Z przyczyn entropowych łańcuch polimerowy unika przestrzeni pomiędzy ściankami lub bliskimi koloidalnymi cząstkami, co prowadzi do nie zrównoważonego ciśnienia zewnętrznego, które powoduje, że dwie ścianki lub dwie koloidalne cząstki są do siebie nawzajem przyciągane.

Takie zachowanie roztworów polimerowych idealnych i rzeczywistych liniowych łańcuchów polimerowych w ograniczonych przestrzeniach było zbadane w serii prac doświadczalnych i teoretycznych [22, 78, 80]. Powstaje pytanie, czy zmiana topologii polimerów wpłynie w jakiś sposób na powstające w cienkich warstwach lub szczelinach siły oddziaływania?

Wykorzystywany przez nas model zakłada, że roztwór polimerowy jest wystarczająco rozcieńczony, tak aby oddziaływania między łańcuchowe, które nakładają się od różnych łańcuchów mogły zostać pominięte. W pracy rozważono przypadek idealnego polimeru pierścieniowego i gwiazdzistego, który odpowiada sytuacji, kiedy łańcuch polimerowy znajduje się w Θ -rozpuszczalniku.

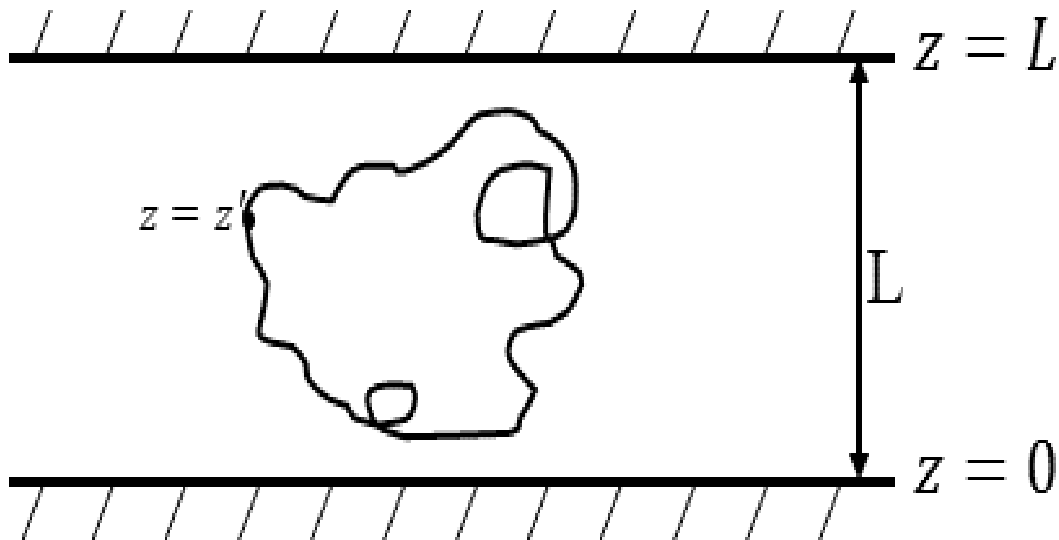
W temperaturze Θ siły przyciągania pomiędzy segmentami łańcucha równoważą siły odpychania odpowiedzialne za efekt objętości wyłączonej. W tej temperaturze zanikają oddziaływania dalekiego zasięgu i efekt objętości wyłączonej, a łańcuch zachowuje się wówczas jak idealny, tak jakby składał się z segmentów o zerowej objętości, co zostało pokazane na Rys. 2.4. Oddziaływanie dalekiego zasięgu wiąże się z oddziaływaniem między oddalonymi od siebie segmentami łańcucha. Polega ono na tym, że w danej chwili dwa zbliżone do siebie segmenty nie mogą zająć w tym samym czasie tego samego miejsca, co widać na Rys. 4.1 [1].



Rys. 4.1: Schematyczne przedstawienie łańcucha polimerowego na siatce kwadratowej – błądzenie z unikaniem (ang. self-avoiding walk).

Na efekt objętości wyłączonej mają także wpływ siły przyciągania lub odpychania, które występują między cząsteczkami rozpuszczalnika i segmentami cząsteczek polimeru. Wraz ze zwiększeniem termodynamicznej dobroci rozpuszczalnika wzrasta preferencja kontaktów polimer-rozpuszczalnik, co powoduje rozkłębianie się makrocząsteczki. W przypadku, kiedy zmniejszamy dobroć rozpuszczalnika, np. poprzez obniżanie temperatury wzrasta kontakt między cząstkami rozpuszczalnika, co prowadzi do skłębienia makrocząsteczek. W temperaturze Θ siły przyciągania działające między segmentami cząsteczek polimeru kompensują ich efekt objętości wyłączonej.

Celem obecnych badań jest opisanie zachowań rozcieńczonego roztworu idealnych polimerów ograniczonych dwiema równoległymi ściankami z różnymi właściwościami adsorbująco-odpachającymi w stosunku do polimeru. W pierwszej kolejności rozważymy przypadek rozcieńczonego roztworu idealnych polimerów pierścieniowych znajdujących się w szczelinie dwóch równoległych ścianek, które są w równowadze z roztworem polimerowym znajdującym się w zbiorniku poza szczeliną. Ścianki usytuowane są w odległości L jedna od drugiej w kierunku osi z , w taki sposób, że powierzchnia ścianki górnej znajduje się przy $z = L$, a dolnej przy $z = 0$, co widoczne jest na poniższym rysunku Rys. 4.2.



Rys. 4.2: Idealny polimer pierścieniowy znajdujący się pomiędzy dwiema równoległymi ściankami, gdzie L – odległość pomiędzy ściankami; $z = 0$ i $z = L$ – to odpowiednio położenie ścianek dolnej i górnej w kierunku osi z ; z, z' – końce łańcucha.

Każda z tych dwóch powierzchni charakteryzuje się pewną energią adsorpcji c_i , gdzie $i = 1, 2$. Układ rozcieńzonego roztworu polimerowego znajdującego się w szczelinie pomiędzy dwiema ściankami opisuje hamiltonian Landaua-Ginzburga-Wilsona, który może być zapisany w postaci [22]:

$$H_{\parallel}[\vec{\phi}] = \int d^{d-1}r \int_0^L \left\{ \frac{1}{2} (\nabla \vec{\phi})^2 + \frac{1}{2} \mu_0^2 \vec{\phi}^2 \right\} dz + \frac{c_1}{2} \int d^{d-1}r \vec{\phi}^2(\mathbf{r}, z=0) + \frac{c_2}{2} \int d^{d-1}r \vec{\phi}^2(\mathbf{r}, z=L), \quad (4.1)$$

gdzie $\vec{\phi}(\mathbf{x})$ jest n -wektorowym polem z odpowiednimi komponentami $\phi_i(\mathbf{x})$, przy czym $i = 1, \dots, n$ i $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, z)$, a μ_0 jest początkową nieznormalizowaną masą w terminologii teorii pola, która związana jest z potencjałem chemicznym. Obecność powierzchni odpowiada za powstanie w układzie anizotropii, co powoduje, że kierunki równoległe i prostopadłe do powierzchni nie są ekwiwalentne. W rozpatrywanym przypadku niezmienniczość translacyjna zachowuje się tylko w $d - 1$ wymiarach równoległych do ścianek i odpowiednio mają miejsce tylko równoległe do powierzchni transformacje Fouriera.

Wzajemne oddziaływania pomiędzy łańcuchem polimerowym a ścianką są realizowane poprzez różne warunki brzegowe. Jak wspomniano powyżej, najpierw rozważymy przypadek mieszanych ścianek, czyli gdy jedna powierzchnia jest obojętna, co odpowiada progowi adsorpcji,

a druga odpychająca, dla których spełniony jest warunek brzegowy Dirichleta-Neumanna (DN) [22]:

$$\vec{\phi}(\mathbf{r}, 0) = 0, \quad \left. \frac{\partial \vec{\phi}(\mathbf{r}, z)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0. \quad (4.2)$$

W sytuacji, gdy dwie powierzchnie są odpychające, spełniony jest warunek brzegowy Dirichleta-Dirichleta (DD) [22]:

$$\vec{\phi}(\mathbf{r}, 0) = \vec{\phi}(\mathbf{r}, L) = 0. \quad (4.3)$$

Warto zauważyć, że w rozpatrywanych przypadkach ważnymi długościami są średnia odległość koniec-koniec, która jest związana ze średnią długością korelacji $\xi_R = \sqrt{\langle R^2 \rangle} \sim N^\nu$ i odległość między dwiema ściankami L . Właściwości układu zależą od ilorazu L/ξ_R . Tak jak było zaznaczone w [22] wykorzystana metoda obliczeń nie może być stosowana do opisu przejścia pomiędzy d wymiarowym układem a $d - 1$ wymiarowym układem, który powstaje w przypadku $L \ll \xi_R$. Jak wiadomo układy d wymiarowe i $d - 1$ wymiarowe charakteryzują się innymi temperaturami krytycznymi. Jako przykład możemy podać sytuacje w ferromagnetykach i cienkich warstwach, w których temperatura przy przejściu od d wymiarów do $d - 1$ wymiarów zmienia się. Obecna teoria jest ważna dla przypadku $L \geq \xi_R$.

Ogólno znane argumenty analogii pomiędzy polimerami a ferromagnetykami zakładają zgodność pomiędzy funkcją rozdziału $Z_{\parallel}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ dla polimeru z dwoma zamocowanymi końcami w punktach \mathbf{x} i \mathbf{x}' , który jest umieszczony w szczelinie pomiędzy dwiema równoległymi ściankami i dwupunktową funkcją korelacji $O(n)$ -wektorowego modelu teorii pola przy formalnej granicy $n \rightarrow 0$ [36, 37]:

$$Z_N(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; L, \mu_0) = IL_{\mu_0^2 \rightarrow N} \left[\left\langle \vec{\phi}(\mathbf{x}) \vec{\phi}(\mathbf{x}') \right\rangle \Big|_{n \rightarrow 0} \right], \quad (4.4)$$

gdzie \mathcal{IL} oznacza odwrotną transformację Laplace'a $\mu_0^2 \rightarrow N$ dwupunktowej funkcji korelacji układu opisywanego poprzez odpowiedni hamiltonian Landaua-Ginzburga-Wilsons.

Najczęściej w fizyce polimerów, aby wyznaczyć rozmiar łańcuchów polimerowych, które obserwowane są w eksperymencie [14, 21, 81] stosuje się taką wielkość fizyczną, jak

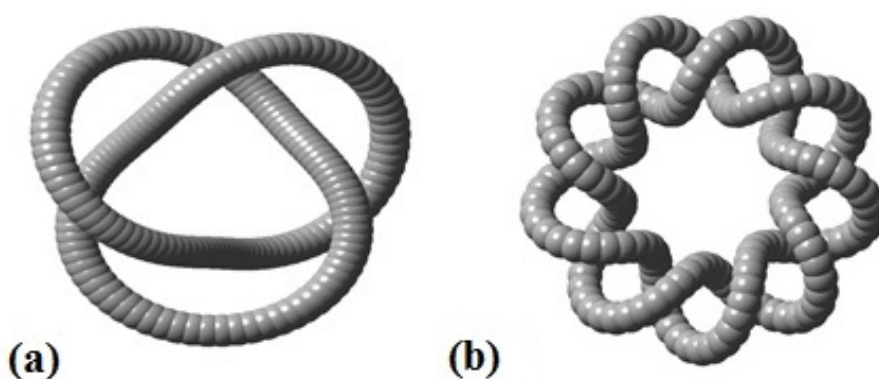
promień bezwładności R_g , który może być opisany następująco:

$$R_g^2 = \chi_d^2 \frac{R_x^2}{2}, \quad (4.5)$$

gdzie χ_d jest numerycznym współczynnikiem, który zależy od wymiarowości układu d . Dla idealnego łańcucha polimerowego mamy: $\chi_d^2 = \frac{d}{3}$ i wtedy w przypadku trójwymiarowym R_g^2 dla polimeru pierścieniowego wynosi $\frac{R_x^2}{4}$ [21].

Promień bezwładności polimeru pierścieniowego zależy również od jego konformacji. W pracy będziemy rozpatrywać następujące struktury topologiczne: $0_1, 3_1, 6_1, 9_1, 12_1$, które należą do rodziny węzłów torusowych, a odpowiadające im wartości promienia bezwładności zostały zaczerpnięte z publikacji [3], które zostały policzone dla $N = 300$ liczby monomerów w ramach modelu 'koralik-sprężyna' (ang. bead-spring model) z wykorzystaniem dynamiki molekularnej $R_g^r(0_1) = 10.65 \pm 0.01(l)$, $R_g^r(3_1) = 9.01 \pm 0.01(l)$, $R_g^r(6_1) = 7.78 \pm 0.01(l)$, $R_g^r(9_1) = 7.28 \pm 0.01(l)$ i $R_g^r(12_1) = 6.9 \pm 0.01(l)$ oraz dla liniowego łańcucha polimerowego $R_g^l = 14.2 \pm 0.01(l)$.

Powyższy zapis odnosi się do standardowej notacji C_p , gdzie C oznacza minimalną liczbę skrzyżowań w dowolnym rzucie, a indeks p służy do rozróżniania węzłów o takiej samej liczbie skrzyżowań C [82]. Poniższy rysunek Rys. 4.3 przedstawia ułożenie polimeru pierścieniowego odpowiednio w konformacji: 3_1 i 9_1 .



Rys. 4.3: Schematyczne ułożenie polimeru pierścieniowego w konformacji: (a) – 3_1 i (b) – 9_1 .

Podstawowa funkcja korelacji opisująca układ rozcieńczonego roztworu polimerowego znajdującego się w szczelinie pomiędzy dwiema powierzchniami ma następującą postać [22,

83]:

$$\tilde{G}_{ij}^{(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; z, z') = (2\pi)^{d-1} \delta_{ij} \delta(\mathbf{p} + \mathbf{p}') \tilde{G}_{\parallel}(\mathbf{p}; z, z'; \mu_0, c_1, c_2, L), \quad (4.6)$$

gdzie swobodny propagator $\tilde{G}_{\parallel}(\mathbf{p}; z, z'; \mu_0, c_1, c_2, L)$, zgodnie z tym jak było przedstawione w [22], może być zapisany jako:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{\parallel}(\mathbf{p}; z, z'; \mu_0, c_1, c_2, L) = & \\ & \frac{1}{2\kappa_0} [(\kappa_0^2 + \kappa_0(c_1 + c_2) + c_1c_2) e^{\kappa_0 L} - (\kappa_0^2 - \kappa_0(c_1 + c_2) + c_1c_2) e^{-\kappa_0 L}]^{-1} \cdot \\ & \left[(\kappa_0^2 + \kappa_0(c_1 + c_2) + c_1c_2) e^{\kappa_0(L-|z-z'|)} + (\kappa_0^2 - \kappa_0(c_1 + c_2) + c_1c_2) e^{-\kappa_0(L-|z-z'|)} \right. \\ & \left. + (\kappa_0^2 + \kappa_0(c_2 - c_1) - c_1c_2) e^{\kappa_0(L-z-z')} + (\kappa_0^2 - \kappa_0(c_2 - c_1) - c_1c_2) e^{-\kappa_0(L-z-z')} \right], \quad (4.7) \end{aligned}$$

gdzie $\kappa_0 = \sqrt{p^2 + \mu_0^2}$.

Należy zwrócić uwagę, że wektor pędu \mathbf{p} jest $d - 1$ wymiarowym wektorem i jest związany z $d - 1$ niezmienniczymi kierunkami translacji w układzie, w którym zachowują się tylko równoległe do powierzchni składowe wektora pędu. W przypadku szczeliny dwóch równoległych powierzchni, jak było zaznaczone w [22] dwupunktowa funkcja korelacji spełnia następujące warunki brzegowe:

$$\left. \frac{\partial}{\partial z} \tilde{G}_{ij}^{(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; z, z') \right|_{z=0} = c_1 \tilde{G}_{ij}^{(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; z=0, z'), \quad (4.8)$$

$$-\left. \frac{\partial}{\partial z} \tilde{G}_{ij}^{(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; z, z') \right|_{z=L} = c_2 \tilde{G}_{ij}^{(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; z=L, z'). \quad (4.9)$$

Powierzchniowy propagator (ang. half-space (HS)) dla pojedynczej ścianki, jak było otrzymane w [22] ma następującą postać:

$$\tilde{G}_{HS}(\mathbf{p}; z, z'; \kappa_0, c_0) = \frac{1}{2\kappa_0} \left(e^{-\kappa_0|z-z'|} + \frac{\kappa_0 - c_0}{\kappa_0 + c_0} e^{-\kappa_0(z+z')} \right). \quad (4.10)$$

W przypadku gdy $L \rightarrow \infty$ i $0 \leq z, z' \ll L$ lub $0 \ll z', z \leq L$ swobodny propagator (4.7) pokrywa się ze swobodnym propagatorem w półnieskończonym modelu [22, 84] z odpowiednimi powierzchniami przy: $z = 0$ i stałej powierzchni c_1 lub przy $z = L$ i

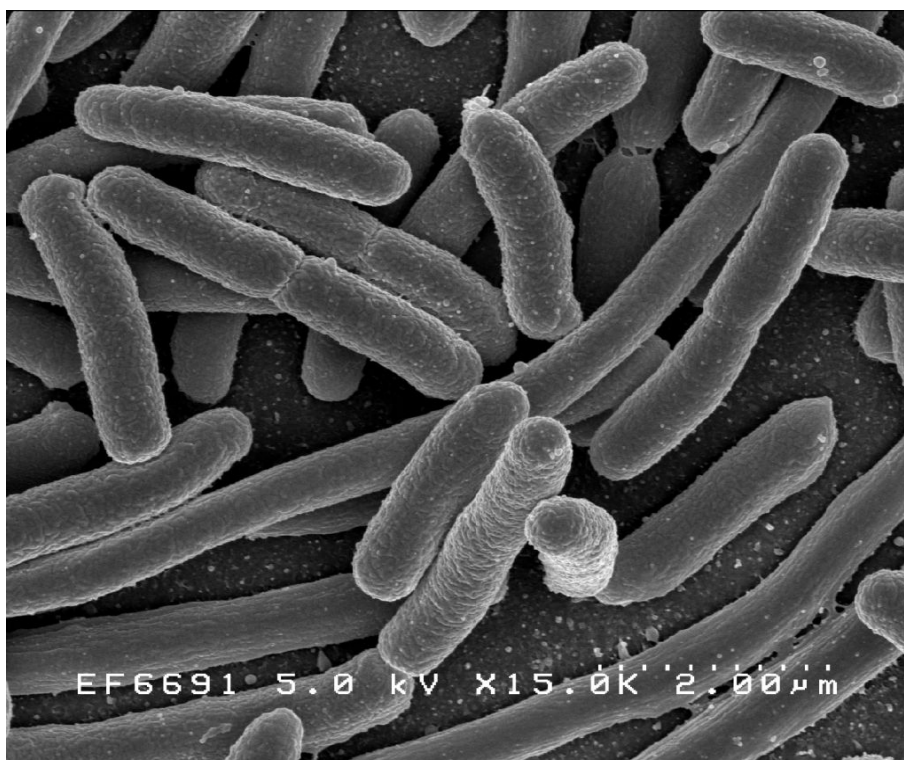
stałej powierzchni c_2 . Dla nieskończenie dużych szczelin, kiedy ścianki znajdują się bardzo daleko od siebie, układ może być rozłożony na dwa półnieskończone układy, z których każda powierzchnia rozpatrywana jest oddzielnie.

Rozdział 5

Polimer pierścieniowy

Biopolimery występujące naturalnie w żywych organizmach, do których zaliczamy DNA bardzo często przyjmują formę pierścieniową, co zostało pokazane w serii prac doświadczalnych wykorzystujących spektroskopie sił atomowych AFM [85, 86]. Struktura cząsteczek DNA niektórych wirusów może zmieniać się diametralnie oscylując pomiędzy formą liniową a kolistą. Jeżeli np. w dojrzałych cząsteczkach wirusowych DNA ma formę liniową, to po dostaniu się do organizmu gospodarza fagowy DNA zmienia swoją budowę na kolistą.

Idealnym przykładem polimeru pierścieniowego jest bakteria *E. coli* (*Escherichia coli*), ponieważ mapa genetyczna chromosomu tej bakterii ma formę pierścieniową (kolistą). Ze względu na powszechne choroby związane z tą bakterią przeprowadzono wiele badań zarówno doświadczalnych, jak i numerycznych [87]–[90]. Poniższy Rys. 5.1 przedstawia bakterie *E.coli* [91]. Efekty fizyczne wynikające z ograniczających powierzchni i architektury polimeru odgrywają istotną rolę w kształtowaniu poszczególnych chromosomów, a także w procesie ich segregacji, zwłaszcza w sytuacji wydłużonych komórek bakteryjnych [90]–[95].

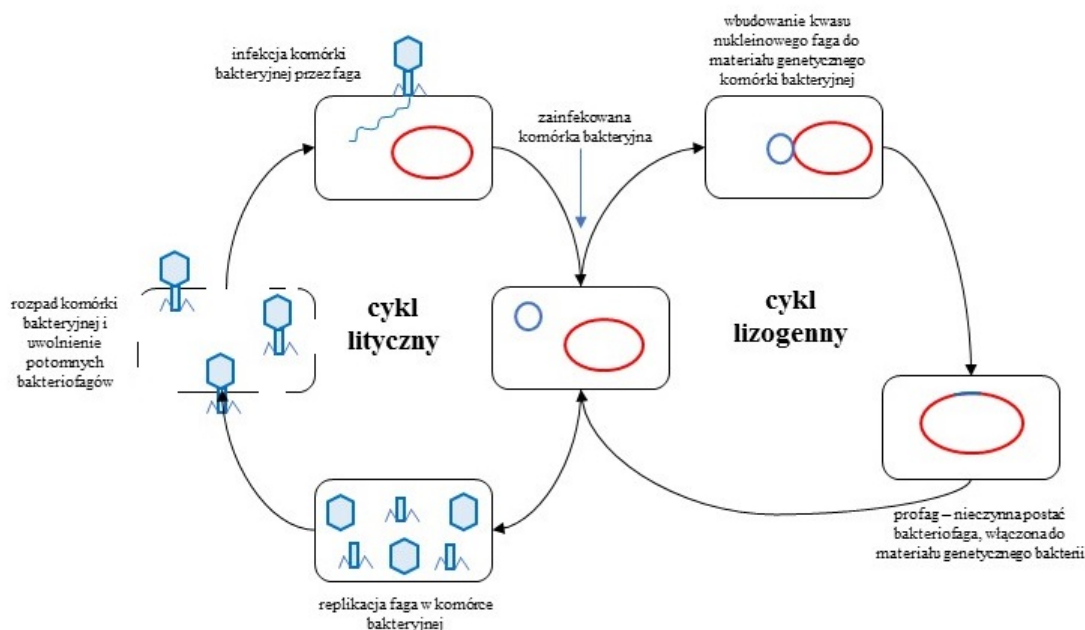


Rys. 5.1: Bakteria E.coli (Escherichia coli) [91].

Bakteriofagi już od początku swojego odkrycia (przełom XIX i XX wieku) stały się przedmiotem badań wielu naukowców w leczeniu chorób zakaźnych. Rozwój prac badawczych nad antybiotykami i powszechne ich stosowanie w leczeniu spowodował nasilenie się zjawiska antybiooporności. Popularność antybiotykoterapii wprowadziła silną presję ewolucyjną na bakterie i wymusiła upowszechnienie się mechanizmów unieczynnających stosowane antybiotyki. W wyniku tego obniżyła się skuteczność w walce z zakażeniami bakteryjnymi, co zmusiło do szukania alternatywnych terapii antybakteryjnych. Dlatego też rozwój terapii fagowej wydaje się konieczny w obliczu nabywania oporności przez zjadliwe szczepy bakterii [96].

Bakteriofagi zbudowane są z materiału genetycznego, który otoczony jest białkami strukturalnymi tworzącymi tzw. kapsyd. Sposób replikacji bakteriofagów możemy podzielić na dwie grupy. Pierwszy cykl replikacji bakteriofagów tzw. lizogeniczny odnosi się do łagodnych bakteriofagów (np. fag λ). W wyniku tego procesu materiał genetyczny bakteriofaga po wnikięciu do komórki bakterii pozostaje niejako 'uśpiony'. W momencie, w którym bakteria ulega podziałom do komórek potomnych kopiowany jest zarówno genom faga, jak i jej własny chromosom. Natomiast drugi, cykl lityczny, polega na namnażaniu się nowych wirionów w

komórce, a następnie ich uwolnieniu poprzez rozpad komórki gospodarza. Oba cykle replikacji bakteriofagów zostały przedstawione na Rys. 5.2 [96, 97].



Rys. 5.2: Schemat infekcji komórki bakteryjnej przez bakteriofaga λ [96].

Bakteriofagi bronią nas każdego dnia, ograniczając populacje niezliczonych rzeszy bakterii, które w innym przypadku mogłyby stać się zagrożeniem. Ponadto badania naukowe nad bakteriofagami przyczyniły się do zastosowania fagów w biotechnologii i inżynierii genetycznej. Poza tym używane są również do celowanego dostarczania leków, stymulacji układu odpornościowego, terapii genowej, optymalizacji nowych leków peptydowych czy do produkcji biosensorów wykrywających konkretne szczepy bakteryjne [96].

W badaniu adsorpcji polimerów wpływ ma oddziaływanie polimeru z powierzchnią lub koloidalną cząstką. Ze względu na sposób oddziaływania roztworu polimerowego znajdującego się w ograniczonej przestrzeni wyróżniamy dwa przypadki, które zazwyczaj prowadzą do jakościowo innych wyników. Pierwszy odpowiada sytuacji, gdy polimer może adsorbować się na powierzchni czy też koloidalnej cząstce lub nanocząstce, co prowadzi do ochrony przed flokulacjami cząstek i stabilizacji zawiesiny [98, 99]. Drugi opisuje sytuację, kiedy polimer unika przestrzeni zarówno pomiędzy powierzchniami, jak i koloidalnymi cząstkami, a także nanocząstkami, w wyniku czego z przyczyn entropowych polimer opuszcza obszar go ograniczający [100]. Na skutek niezrównoważonego ciśnienia zewnętrznego dwie ścianki lub

koloidalne cząstki są do siebie przyciągane. Znaczącą rolę odgrywa w tym przypadku potencjał oddziaływania, który przyczynia się do wzrostu siły oddziaływania pomiędzy koloidalnymi cząstkami lub nanocząstkami, a także między ściankami czy też ścianką a koloidalną cząstką bądź nanocząstką. Nasuwa się pytanie: czy zmiana topologii polimeru oraz kształt i rozmiar cząstek, a wraz z nim odległość pomiędzy ograniczającymi powierzchniami przyczynią się do zmiany siły oddziaływania?

Zachowanie zarówno roztworu rozcieńczonych łańcuchów polimerowych przy powierzchni, jak i idealnych łańcuchów polimerowych w dobrym rozpuszczalniku zostało opisane przez Eisenrieglera [21, 71].

Gęstość monomerów w pobliżu ścianki związana jest z siłą, jaką polimer wywiera na ograniczającą go powierzchnię. Siła ta podzielona przez powierzchnię A określona jest wzorem:

$$\frac{f}{A} = nk_B T, \quad (5.1)$$

gdzie n jest gęstością łańcuchów polimerowych w całej objętości.

Gęstość monomerów w warstwie $\rho_\lambda(\tilde{z})$, która była zaproponowana przez Joanny'ego, Leiblera i de Gennesa [25, 101] oraz potwierdzona przez Eisenrieglera [26, 71] wyraża się wzorem:

$$\rho_\lambda(\tilde{z})d\tilde{z} = \frac{(2R_g)^{1/\nu}}{N} dN_\lambda(\tilde{z}), \quad (5.2)$$

gdzie wartość $dN_\lambda(\tilde{z})$ opisuje ilość monomerów w warstwie pomiędzy \tilde{z} a $\tilde{z} + d\tilde{z}$. Ponadto całkując komponenty równoległe do ścianek $\rho(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{z})$ możemy obliczyć ją dla $d - 1$ wymiarowej struktury, tzn. w przypadku dwóch równoległych ścianek [26].

Skalowalna wymiarowość gęstości monomerów w warstwie $\rho(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{z})$ wynosi $l^{1/\nu-d}$ i równa się wymiarowości wyrażenia:

$$\Psi(\tilde{\mathbf{x}}) = \frac{(2R_g)^{1/\nu}}{2L_0} \Phi^2(\tilde{\mathbf{x}}), \quad (5.3)$$

gdzie dla polimerów pierścieniowych $L_0 = \frac{R_g^2}{4}$.

Średnia kwadratowa odległość końców łańcucha związana jest z promieniem bezwładności relacją (2.19) opisaną w rozdziale drugim. W przypadku polimerów pierścieniowych będziemy używać następującej zależności $R_x = 2R_g$.

Ogólnie gęstość monomerów w warstwie dla pojedynczego łańcucha polimerowego znajdującego się w szczelinie dwóch równoległych ścianek możemy zapisać w następujący sposób [26]:

$$\langle \rho(\tilde{\mathbf{x}}) \rangle = \frac{\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0} \langle \Psi(\tilde{\mathbf{x}}) \cdot \vec{\phi}(\mathbf{x}) \vec{\phi}(\mathbf{x}') \rangle_{ww}}{\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0} \langle \vec{\phi}(\mathbf{x}) \vec{\phi}(\mathbf{x}') \rangle_{ww}}, \quad (5.4)$$

w granicy, gdy $n \rightarrow 0$. Oznaczenie $\langle \rangle_{ww}$ w równaniu (5.4) odpowiada statystycznej średniej w terminologii teorii pola Landaua-Ginzburga-Wilsona w przestrzeni ograniczonej dwiema powierzchniami. Ponadto kropka we wzorze (5.4) oznacza pierwszą kumulantę, a \mathcal{IL} określa odwrotną transformatę Laplace'a $\mu_0^2 \rightarrow L_0$.

Biorąc pod uwagę umowę normowania $\int d^d \tilde{\mathbf{x}} \langle \rho(\tilde{\mathbf{x}}) \rangle = (2R_g)^{1/\nu}$ ma miejsce następująca zależność:

$$\int_0^L d\tilde{z} \int d^{d-1} \tilde{\mathbf{r}} \mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0} \langle \Psi(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{z}) \cdot \vec{\phi}(\mathbf{x}) \vec{\phi}(\mathbf{x}') \rangle_{ww} = (2R_g)^{1/\nu} \mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0} \langle \vec{\phi}(\mathbf{x}) \vec{\phi}(\mathbf{x}') \rangle_{ww}. \quad (5.5)$$

Jak zostało to zauważone dla przypadku jednej powierzchni odpychającej, która odpowiada warunkowi brzegowemu Dirichleta, ekspansja Φ^2 na krótkich odległościach ($l \ll \tilde{z}$, przy czym l jest rozmiarem monomeru) zakłada [21, 26, 102]:

$$\Psi(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{z}) \rightarrow B \tilde{z}^{1/\nu} \frac{[\Phi_{\perp}(\tilde{\mathbf{r}})]^2}{2}, \quad (5.6)$$

gdzie $\frac{[\Phi_{\perp}(\tilde{\mathbf{r}})]^2}{2}$ to operator powierzchniowy, a $\Phi_{\perp} = \left. \frac{\partial \Phi(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{z})}{\partial \tilde{z}} \right|_{\tilde{z}=0}$ jest tensorem naprężeń prostopadłym do ścianek.

Biorąc pod uwagę translację (ang. shift identity) [21, 75, 76] w przypadku dwóch równoległych ścianek, które znajdują się w odległości L jedna od drugiej, gęstość monomerów w warstwie $\rho_{\lambda}(\tilde{z})$ dla idealnych polimerów pierścieniowych zgodnie z równaniem (5.4) i (5.6) otrzymujemy uniwersalną zależność pomiędzy gęstością a siłą w obszarze $l \ll \tilde{z}$ i $\tilde{z} \ll R_g$, która może być zapisana w prostszej formie, jak miało to miejsce dla liniowych polimerów

[26]:

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle = B\tilde{z}^{1/\nu} \frac{f}{k_B T}, \quad (5.7)$$

gdzie:

$$\frac{f}{k_B T} = \lim_{\Delta \mathbf{x} \rightarrow 0} \frac{d}{dL} \ln \left[\mathcal{I}\mathcal{L}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0} \int d^d \mathbf{x} \langle \vec{\phi}(\mathbf{x}) \vec{\phi}(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}) \rangle_{ww} \right] \quad (5.8)$$

jest siłą, jaką łańcuch polimerowy wywiera na ścianki. W celu przeprowadzenia obliczeń dla polimerów pierścieniowych zakładamy, że $\Delta \mathbf{x} \rightarrow 0$, jak zostało to opisane w rozdziale czwartym.

Uniwersalna amplituda B jest zdefiniowana przez relacje skalowania gęstości monomerów w warstwie i siły $B = \lim_{x \rightarrow 0} x^{-1/\nu} X(x, y)/Y(y)$, gdzie X oraz Y odpowiadają uniwersalnym funkcjom poprzez analogię zaproponowaną dla polimerów liniowych [26].

Profil gęstości monomerów w warstwie dla pojedynczego polimeru pierścieniowego znajdującego się w szczeliny dwóch równoległych ścianek możemy zapisać zgodnie ze wzorem (5.4) w następującej postaci [40]:

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle^r = \frac{R_x^{1/\nu} \mathcal{I}\mathcal{L}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0} \langle \phi(r_A, z_A) \phi(r_A, z_A)^{\frac{1}{2}} \phi^2(\tilde{r}, \tilde{z}) \rangle_{ww}}{L_0 \mathcal{I}\mathcal{L}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0} \langle \phi(r_A, z_A) \phi(r_A, z_A) \rangle_{ww}}. \quad (5.9)$$

Przechodząc z reprezentacji położeniowej (5.9), na reprezentację położeniowo-pędową oraz uwzględniając geometrię szczeliny, w której zachowują się tylko równoległe do powierzchni transformacje Fouriera dokonujemy całkowania w $d - 1$ wymiarowej przestrzeni pędów i otrzymujemy delte Kroneckera, która zgodnie z definicją daje nam, że $p_i = p$. Zgodnie z tym uzyskujemy profil gęstości monomerów w warstwie w poniższej postaci [40]:

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle^r = \frac{R_x^{1/\nu} \mathcal{I}\mathcal{L}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0} [\int_0^L dz_A \tilde{G}_{\parallel}^r(0; z_A, \tilde{z}) \tilde{G}_{\parallel}^r(0; \tilde{z}, z_A)]}{L_0 \mathcal{I}\mathcal{L}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0} [\int_0^L dz_A \tilde{G}_{\parallel}^r(0; z_A, z_A)]}, \quad (5.10)$$

gdzie $\tilde{G}_{\parallel}^r(0; z_A, \tilde{z})$, $\tilde{G}_{\parallel}^r(0; \tilde{z}, z_A)$ i $\tilde{G}_{\parallel}^r(0; z_A, z_A)$ to odpowiednio wyrażenia dla swobodnego propagatora powierzchniowego opisanego równaniem (4.7).

5.1 Profil gęstości polimerów w warstwie przy warunku brzegowym Dirichleta–Neumanna

W dalszej części skupimy się na przeprowadzeniu obliczeń dla profilu gęstości monomerów w warstwie, której powierzchnie charakteryzują się różnymi warunkami brzegowymi. W pierwszej kolejności rozważymy przypadek, kiedy rozcieńczony roztwór polimerów pierścieniowych znajduje się w szczelinie dwóch równoległych ścianek, z których jedna jest obojętna a druga odpychająca, co opisuje warunek brzegowy Dirichleta-Neumanna.

Zgodnie z wyrażeniem (4.7) zapisujemy kolejno swobodne propagatory odpowiadające sytuacji mieszanych ścianek, czyli gdy jedna powierzchnia znajduje się przy progu adsorpcji a druga jest odpychająca, które występują w wyrażeniu (5.10) [40]:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{\parallel}^{r(DN)}(0; \tilde{z}, z_A; \mu_0, c_1, 0, L) &= \frac{1}{2\mu_0(e^{\mu_0 L} + e^{-\mu_0 L})} \\ &\cdot [e^{\mu_0(L-|\tilde{z}-z_A|)} - e^{-\mu_0(L-|\tilde{z}-z_A|)} + e^{\mu_0(L-\tilde{z}-z_A)} - e^{-\mu_0(L-\tilde{z}-z_A)}], \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{\parallel}^{r(DN)}(0; z_A, \tilde{z}; \mu_0, c_1, 0, L) &= \frac{1}{2\mu_0(e^{\mu_0 L} + e^{-\mu_0 L})} \\ &\cdot [e^{\mu_0(L-|z_A-\tilde{z}|)} - e^{-\mu_0(L-|z_A-\tilde{z}|)} + e^{\mu_0(L-z_A-\tilde{z})} - e^{-\mu_0(L-z_A-\tilde{z})}], \end{aligned} \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{\parallel}^{r(DN)}(0; z_A, z_A; \mu_0, c_1, 0, L) &= \frac{1}{2\mu_0(e^{\mu_0 L} + e^{-\mu_0 L})} \\ &\cdot [e^{\mu_0 L} - e^{-\mu_0 L} + e^{\mu_0(L-2z_A)} - e^{-\mu_0(L-2z_A)}]. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Dla przejrzystości zapisu lewej strony równania: (5.11), (5.12) i (5.13) w dalszych wzorach będziemy ją zapisywać odpowiednio: $\tilde{G}_{\parallel}^{r(DN)}(0; \tilde{z}, z_A)$, $\tilde{G}_{\parallel}^{r(DN)}(0; z_A, \tilde{z})$ i $\tilde{G}_{\parallel}^{r(DN)}(0; z_A, z_A)$.

Podstawiając w równanie (5.10) odpowiednie wyrażenia dla swobodnego propagatora (5.11), (5.12) i (5.13) oraz dokonując całkowania wraz z obliczeniem odwrotnej transformaty Laplace'a uzyskujemy następujący rezultat [40]:

$$\begin{aligned} \langle \rho_{\lambda}(\tilde{z}) \rangle^{r(DN)} &= \frac{(2R_g)^{1/\nu} \mathcal{IL} \int_0^L dz_A \tilde{G}_{\parallel}^{r(DN)}(0; z_A, \tilde{z}) \tilde{G}_{\parallel}^{r(DN)}(0; \tilde{z}, z_A)}{L_0 \mathcal{IL} \int_0^L dz_A \tilde{G}_{\parallel}^{r(DN)}(0; z_A, z_A)} \\ &\approx 2 \frac{\tilde{z}^{1/\nu}}{L} + \frac{\tilde{z}}{y^2} \frac{(e^{-4y^2} - e^{-16y^2})}{(1 - 2e^{-4y^2} + 2e^{-16y^2})}, \end{aligned} \quad (5.14)$$

który po dokonaniu odpowiednich uproszczeń przyjmuje poniższą formę [40]:

$$\langle \rho_\lambda(z^*) \rangle^{r(DN)} L^{-1} \approx 2(z^*)^2 + \frac{z^*}{y^2} (e^{-4y^2} + 2e^{-8y^2} + 4e^{-12y^2} - e^{-16y^2} + \dots), \quad (5.15)$$

gdzie $z^* = \tilde{z}/L$, a $y = L/R_x$.

Powyższa zależność (5.15) jest ostatecznym wynikiem na profil gęstości monomerów w warstwie dla polimerów pierścieniowych znajdujących się w szczelinie dwóch równoległych ścianek przy warunku brzegowym Dirichleta-Neumana.

W celu obliczenia uniwersalnej amplitudy posłużymy się relacją (5.7), która opisuje związek pomiędzy siłą oddziaływania a gęstością monomerów w warstwie. Chcąc obliczyć siłę, jaką polimer pierścieniowy wywiera na ścianki, posłużymy się wyrażeniem (5.8), które w naszym przypadku przyjmuje formę [40]:

$$\frac{f^{r(DN)}}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial L} \ln \left[\mathcal{I}\mathcal{L}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0} \int_0^L dz_A \tilde{G}_{\parallel}^{r(DN)}(0; z_A, z_A; \mu_0, c_1, 0, L) \right]. \quad (5.16)$$

Podstawiając w powyższe wyrażenie (5.16) formułę na swobodny propagator w szczelinie dwóch równoległych ścianek (5.13) otrzymujemy po przecałkowaniu i obliczeniu odwrotnej transformaty Laplace'a następujący rezultat:

$$\mathcal{I}\mathcal{L}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0} \int_0^L dz_A \tilde{G}_{\parallel}^{r(DN)}(0; z_A, z_A; \mu_0, c_1, 0, L) = \frac{L}{R_x} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(1 - 2e^{-2y^2} + 2e^{-8y^2} \right), \quad (5.17)$$

co po zlogarytmowaniu i obliczeniu pochodnej cząstkowej oraz uwzględnieniu założenia, że $L \gg R_x$ daje nam poniższą relację:

$$\frac{f^{r(DN)}}{k_B T} = \frac{1}{L} + \frac{y^2(4e^{-2y^2} - 16e^{-8y^2})}{L(1 - 2e^{-2y^2} + 2e^{-8y^2})}. \quad (5.18)$$

Dzieląc profil gęstości monomerów w warstwie (5.14) przez siłę, jaką polimer pierścieniowy wywiera na ścianki (5.18) zgodnie z relacją opisaną wzorem (5.7) otrzymujemy uniwersalną amplitudę, która w przypadku polimerów pierścieniowych wynosi $B = 2$. Zależność ta jest zachowana, jak miało to miejsce w przypadku polimerów liniowych, pomimo że rezultaty

obliczeń profilu gęstości monomerów w warstwie i siły są różne to ich stosunek w odniesieniu do topologii polimeru jest stały [28, 103]. Rezultaty obliczeń profilu gęstości monomerów w warstwie zostały zawarte w poniższej tabeli (Tab.5.1) [40].

z^*	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
R_g^l	0.0	0.09252	0.37007	0.83267	1.48030	2.31296
$R_g^r(0_1)$	0.0	0.08709	0.33417	0.74126	1.30834	2.03543
$R_g^r(3_1)$	0.0	0.08119	0.32239	0.72358	1.28477	2.00597
$R_g^r(6_1)$	0.0	0.08016	0.32033	0.72049	1.28065	2.00082
$R_g^r(9_1)$	0.0	0.08006	0.32011	0.72017	1.28022	2.00028
$R_g^r(12_1)$	0.0	0.08002	0.32004	0.72006	1.28009	2.00011

Tab. 5.1: Bezwymiarowy profil gęstości monomerów w warstwie $\langle \rho_\lambda(z^*) \rangle^{r(DN)} L^{1-1/\nu}$ dla idealnych polimerów pierścieniowych znajdujących się w szczelinie dwóch równoległych ścianek, z których jedna jest odpychająca a druga obojętna, co odpowiada warunkowi brzegowemu DN, jako funkcja zależna od $z^* = \tilde{z}/L$, przy założeniu że $L = 20$ [40].

Powyższa Tab. 5.1 przedstawia profil gęstości monomerów w warstwie $\langle \rho_\lambda(z^*) \rangle^{r(DN)} L^{1-1/\nu}$ w przypadku rozcieńczonego roztworu idealnych polimerów pierścieniowych znajdującego się w szczelinie dwóch równoległych ścianek, które odpowiadają warunkowi brzegowemu Dirichleta-Neumanna, czyli sytuacji, gdy jedna powierzchnia jest odpychająca a druga znajduje się przy progu adsorpcji. W takim przypadku maksymalna gęstość monomerów w warstwie jest blisko ścianki, której powierzchnia jest obojętna tzn. występuje próg adsorpcji. Profil gęstości monomerów w warstwie zależy zarówno od topologii polimeru, jak i od wartości $y = L/R_x$, przy czym $R_x = 2R_g$, jak możemy to odczytać z równania (5.15) i Tab. 5.1. Analizując powyższą Tab. 5.1 widzimy, że im mniejszy promień bezwładności polimeru, czyli bardziej skomplikowana struktura topologiczna makrocząsteczki tym gęstość monomerów w warstwie zmniejsza się, co zapobiega ich adsorpcji na powierzchni.

5.2 Profil gęstości polimerów w warstwie przy warunku brzegowym Dirichleta–Dirichleta

Analogiczne obliczenia zostały przeprowadzone w sytuacji, kiedy rozcieńczony roztwór polimerów pierścieniowych znajduje się w szczelinie dwóch równoległych ścianek, a każda z powierzchni jest odpychająca, co opisuje warunek brzegowy Dirichleta-Dirichleta.

Zgodnie z równaniem (4.7) zapisujemy kolejne swobodne propagatory odpowiadające sytuacji dwóch odpychających ścianek, które występują w wyrażeniu (5.10) [40]:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{\parallel}^{r(DD)}(0; \tilde{z}, z_A; \mu_0, c_1, c_2, L) &= \frac{1}{2\mu_0(e^{\mu_0 L} - e^{-\mu_0 L})} \\ &\cdot [e^{\mu_0(L-|\tilde{z}-z_A|)} + e^{-\mu_0(L-|\tilde{z}-z_A|)} - e^{\mu_0(L-\tilde{z}-z_A)} - e^{-\mu_0(L-\tilde{z}-z_A)}], \end{aligned} \quad (5.19)$$

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{\parallel}^{r(DD)}(0; z_A, \tilde{z}; \mu_0, c_1, c_2, L) &= \frac{1}{2\mu_0(e^{\mu_0 L} - e^{-\mu_0 L})} \\ &\cdot [e^{\mu_0(L-|z_A-\tilde{z}|)} + e^{-\mu_0(L-|z_A-\tilde{z}|)} - e^{\mu_0(L-z_A-\tilde{z})} - e^{-\mu_0(L-z_A-\tilde{z})}], \end{aligned} \quad (5.20)$$

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{\parallel}^{r(DD)}(0; z_A, z_A; \mu_0, c_1, c_2, L) &= \frac{1}{2\mu_0(e^{\mu_0 L} - e^{-\mu_0 L})} \\ &\cdot [e^{\mu_0 L} + e^{-\mu_0 L} - e^{\mu_0(L-2z_A)} - e^{-\mu_0(L-2z_A)}]. \end{aligned} \quad (5.21)$$

Dla prostoty zapisu lewej strony równania: (5.19), (5.20) i (5.21) skrócimy ją do odpowiednich form: $\tilde{G}_{\parallel}^{r(DD)}(0; \tilde{z}, z_A)$, $\tilde{G}_{\parallel}^{r(DD)}(0; z_A, \tilde{z})$ i $\tilde{G}_{\parallel}^{r(DD)}(0; z_A, z_A)$.

Podstawiając w równanie (5.10) odpowiednie wyrażenia dla swobodnego propagatora (5.19), (5.20) i (5.21) oraz dokonując całkowania wraz z obliczeniem odwrotnej transformaty Laplace'a uzyskujemy następujący rezultat [40]:

$$\begin{aligned} \langle \rho_{\lambda}(\tilde{z}) \rangle^{r(DD)} &= \frac{(2R_g)^{1/\nu} \mathcal{I}\mathcal{L} \int_0^L dz_A \tilde{G}_{\parallel}^{r(DD)}(0; z_A, \tilde{z}) \tilde{G}_{\parallel}^{r(DD)}(0; \tilde{z}, z_A)}{L_0 \mathcal{I}\mathcal{L} \int_0^L dz_A \tilde{G}_{\parallel}^{r(DD)}(0; z_A, z_A)} \\ &\approx 2 \frac{\tilde{z}^{1/\nu}}{L} \frac{(1 + 2e^{-4y^2} + 2e^{-16y^2})}{(1 + 2e^{-4y^2} + 2e^{-16y^2}) - \frac{\sqrt{\pi}}{2y}} + O(e^{-4y^2}). \end{aligned} \quad (5.22)$$

Biorąc pod uwagę założenie, że $L \gg R_x$ oraz dokonując odpowiednich uproszczeń w równaniu (5.22) otrzymujemy ostateczny wynik na profil gęstości monomerów w warstwie dla polimerów pierścieniowych znajdujących się w szczelinie dwóch równoległych ścianek przy warunku

brzegowym Dirichleta-Dirichleta [40]:

$$\begin{aligned} \langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle^{r(DD)} &= \frac{(2R_g)^{1/\nu} \mathcal{I}\mathcal{L} \int_0^L dz_A \tilde{G}_{\parallel}^{r(DD)}(0; z_A, \tilde{z}) \tilde{G}_{\parallel}^{r(DD)}(0; \tilde{z}, z_A)}{L_0 \mathcal{I}\mathcal{L} \int_0^L dz_A \tilde{G}_{\parallel}^{r(DD)}(0; z_A, z_A)} \\ &\approx 2 \frac{\tilde{z}^{1/\nu}}{L} \left(1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2y} + \frac{\pi}{4y^2} + \frac{\pi^{3/2}}{8y^3} + O(e^{-4y^2}) \right). \end{aligned} \quad (5.23)$$

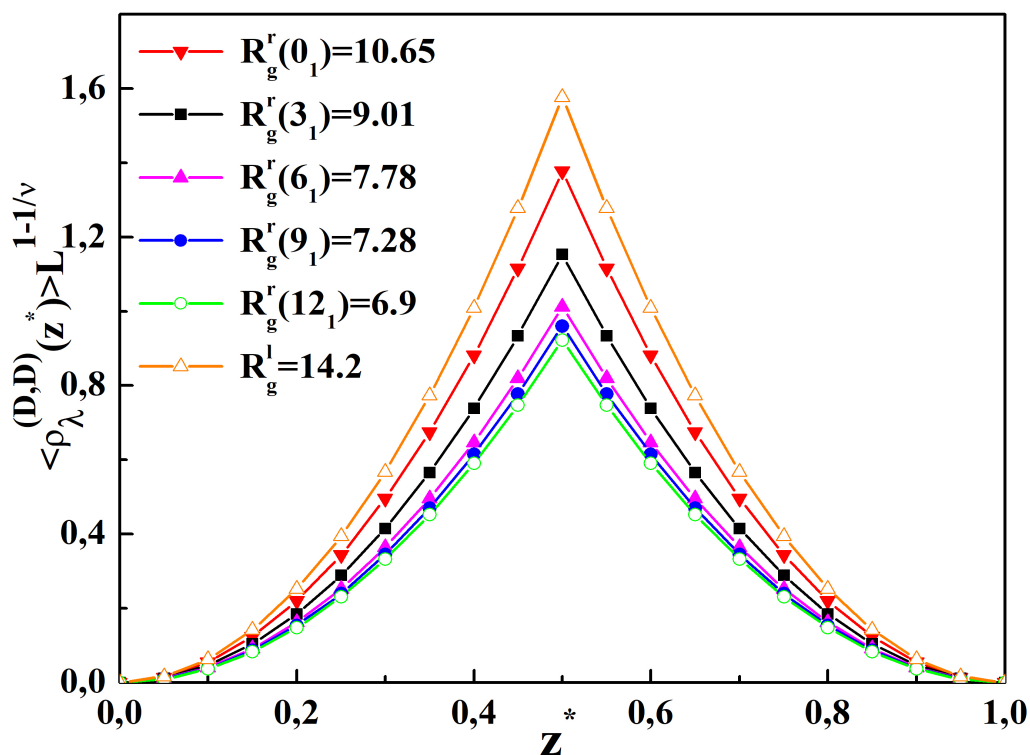
Zgodnie z relacją opisaną równaniem (5.7) została obliczona uniwersalna amplituda, której siła, jaką polimer wywiera na ścianki dana jest wzorem (5.16). Podstawiając do wyrażenia (5.16) formułę (5.21) na swobodny propagator w szczelinie dwóch równoległych ścianek, z których obie powierzchnie są odpychające otrzymujemy po dokonaniu całkowania i policzeniu odwrotnej transformaty Laplace'a poniższe wyrażenie [40]:

$$\begin{aligned} \mathcal{I}\mathcal{L}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0} \int_0^L dz_A \tilde{G}_{\parallel}^{r(DD)}(0; z_A, z_A; \mu_0, c_1, c_2, L) \\ \approx \frac{L}{R_x} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(1 + e^{-2y^2} + e^{-8y^2} \right) - \frac{1}{2}, \end{aligned} \quad (5.24)$$

gdzie po zlogarytmowaniu i obliczeniu pochodnej cząstkowej otrzymujemy następujący wynik [40]:

$$\frac{f^{r(DD)}}{k_B T} \approx \frac{1}{L} \left(1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2y} + \frac{\pi}{4y^2} + \frac{\pi^{3/2}}{8y^3} + O(e^{-4y^2}) \right). \quad (5.25)$$

Zgodnie z relacją (5.7) uzyskujemy uniwersalną amplitudę, gdy rozcieńczony roztwór polimerów pierścieniowych znajduje się w szczelinie dwóch równoległych ścianek, z których obie powierzchnie są odpychające. W wyniku podzielenia profilu gęstości monomerów w warstwie (5.22) przez siłę (5.25) otrzymujemy wartość uniwersalnej amplitudy $B = 2$, która potwierdza wynik uzyskany dla przypadku rozcieńczonego roztworu polimerów pierścieniowych zamkniętych w szczelinie dwóch równoległych ścianek przy warunku brzegowym DN. Poniższy Rys. 5.3 przedstawia profil gęstości monomerów w warstwie w zależności od z^* , gdzie $z^* = \tilde{z}/L$, na którym możemy zauważyć, że zarówno zmiana topologii, jak i konformacja polimeru pierścieniowego przyczynia się do zmiany gęstości monomerów w warstwie.



Rys. 5.3: Profil gęstości monomerów w warstwie w zależności od $z^* = \tilde{z}/L$ ograniczony dwiema odpychającymi ściankami, które odpowiadają warunkowi brzegowemu DD [40].

Profil gęstości monomerów w warstwie $\langle \rho_\lambda(z^*) \rangle^{r(DD)} L^{1-1/\nu}$, gdy rozcieńczony roztwór idealnych polimerów pięścieniowych zamkniętych w szczelinie dwóch równoległych ścianek o odpychających powierzchniach, które opisuje warunek brzegowy Dirichleta-Dirichleta został przedstawiony na Rys. 5.3. Jak widać na Rys. 5.3 maksimum gęstości monomerów w warstwie znajduje się w środku szczeliny $L/2$. Ponadto jak możemy zauważyć z równania (5.22) oraz Rys. 5.3 profil gęstości monomerów w przypadku polimerów pierścieniowych zależy od wartości $y = L/R_x$, przy czym $R_x = 2R_g$, a także od promienia bezwładności. Im struktura topologiczna polimeru jest bardziej skomplikowana, tym mniejszy jest promień bezwładności takiej molekuly, co zostało pokazane na Rys. 5.3. Skutkiem wzrostu złożoności struktury topologicznej jest zmniejszanie się gęstości monomerów w warstwie, co zapobiega adsorpcji polimeru na powierzchni.

Rozdział 6

Polimer gwiaździsty

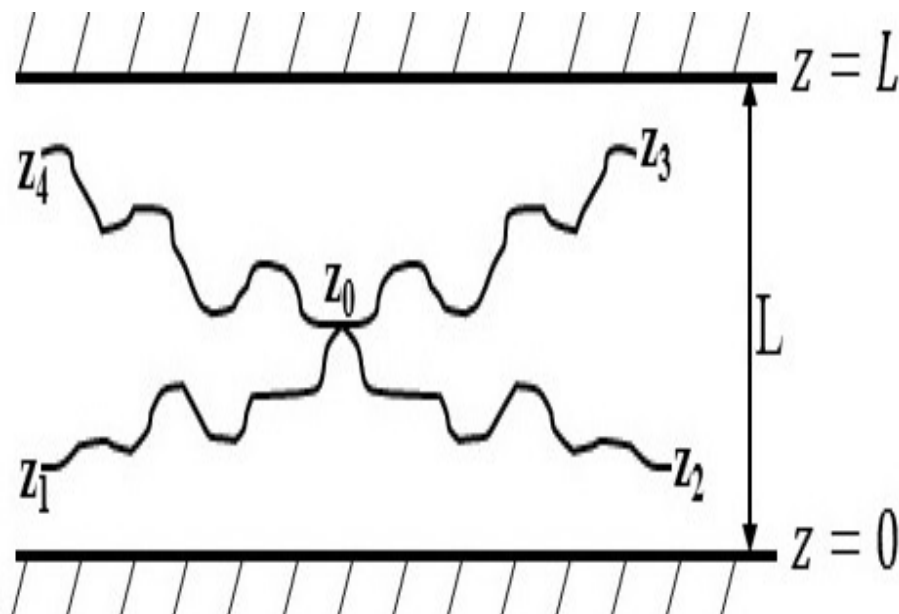
Polimer gwiaździsty charakteryzuje się wyraźnym centrum zwanym rdzeniem i wychodzącymi z niego co najmniej trzech łańcuchów (ramion), co zostało pokazane na Rys. 1.1(c). Unikalny kształt polimerów gwiaździstych i związane z nimi właściwości reologiczne tj. odkształcenia polimeru pod wpływem działania sił zewnętrznych, czynią z nich obiecujące narzędzie do transportu leków i innych zastosowań biomedycznych. Ponadto mogą być wykorzystywane jako materiał w tworzywach termoplastycznych czy nanoelektronice [47].

Podstawowe właściwości fizyczne tj. promień bezwładności, promień hydrodynamiczny oraz lepkość graniczna dla polimerów gwiaździstych zostały przeanalizowane w pracy [104], a Głębsze zrozumienie zarówno właściwości statystycznych, jak i konformacyjnych polimerów gwiaździstych jest istotne, ponieważ wiąże się ono z badaniem innych układów polimerowych np. miceli [42, 43], a także sieci polimerowych [44, 45].

Zachowanie polimerów liniowych oraz pierścieniowych znajdujących się w szczelinie dwóch równoległych ścianek zostało opisane m.in. w pracach [22, 36, 37]. Badania dotyczące polimerów pierścieniowych pokazały, że zmiana topologii wpływa na potencjał oddziaływania i siłę oddziaływania polimeru z ograniczającą go powierzchnią. Nasuwa się pytanie, jak zachowa się roztwór idealnych polimerów gwiaździstych w ograniczonej przestrzeni?

W tym rozdziale opiszemy zachowanie rozcieńczonego roztworu idealnych polimerów gwiaździstych w obrębie zamkniętej szczeliny dwóch równoległych ścianek, które są w równowadze termodynamicznej z roztworem polimerowym znajdującym się w zbiorniku

poza szczeliną. Schematyczne ułożenie idealnego polimeru gwiaździstego pomiędzy dwiema równoległymi ściankami przedstawia Rys. 6.1.



Rys. 6.1: Idealny polimer gwiaździsty znajdujący się pomiędzy dwiema równoległymi ściankami, gdzie L —odległość pomiędzy ściankami; $z = 0$ i $z = L$ —to położenie ścianek odpowiednio dolna i górna w kierunku osi z , natomiast z_1, z_2, z_3, z_4 —końce ramion.

Ścianki usytuowane są w odległości L jedna od drugiej w kierunku osi z , tak że powierzchnia ścianki górnej znajduje się przy $z = L$, a dolnej przy $z = 0$, co widoczne jest na Rys. 6.1. Każda z powierzchni charakteryzuje się pewną energią adsorpcji c_j , gdzie $j = 1, 2$. Układ rozcieńczonych roztworów polimerów znajdujących się w Θ —rozpuszczalniku ograniczonych szczeliną dwóch równoległych ścianek opisuje dwupunktowa funkcja korelacji (4.6), która w przypadku idealnego polimeru gwiaździstego przyjmuje następującą postać [40]:

$$G_{st}^f(\mu_0) = \langle \sum_{j_1, \dots, j_f=1}^n T_{i_1, \dots, i_f} \phi^{i_1}(x_0) \dots \phi^{i_f}(x_0) \phi^{j_1}(x_1) \dots \phi^{j_f}(x_f) \rangle_{n \rightarrow 0}^{H_{st}}, \quad (6.1)$$

przy czym $H_{st}[\vec{\phi}]$ opisuje hamiltonian Landaua-Ginzburga-Wilsona, który przyjmuje poniższą formę [40]:

$$H_{st}[\vec{\phi}] = \sum_{a=1}^f \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} (\nabla \vec{\phi}_a)^2 + \frac{\mu_{0,a}^2}{2} \vec{\phi}_a^2 \right\} + \sum_{a=1}^f \sum_{j=1}^2 \frac{c_{j,a}}{2} \int d^{d-1} r \vec{\phi}_a^2, \quad (6.2)$$

gdzie $\vec{\phi}_a(\mathbf{x})$ jest n -wektorowym polem z odpowiednimi komponentami $\vec{\phi}_a(\mathbf{x}) = (\phi^1, \dots, \phi^n)$, przy czym a to numer ramienia w polimerze gwiazdzistym i $a = 1, \dots, f$, natomiast $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, z)$, μ_0 jest nieznormalizowaną masą w terminologii teorii pola, a f oznacza liczbę ramion wychodzących z rdzenia.

Obecność powierzchni odpowiada za powstanie w układzie anizotropii, co powoduje, że kierunki równoległe i prostopadłe do powierzchni nie są ekwiwalentne. Zgodnie z tym, że mamy do czynienia z geometrią szczeliny, niezmienniczość translacyjna zachowuje się tylko w $d - 1$ wymiarach równoległych do ścianek i odpowiednio mają miejsce tylko równoległe do powierzchni transformacje Fouriera. Ponadto we wzorze (6.1) pojawia się bezśladowy tensor T_{i_1, \dots, i_f} w symetrii $SO(n)$ spełniający warunek [105]:

$$\sum_{i=1}^n T_{i_1, \dots, i_f} = 0, \quad (6.3)$$

który zbiera końce ramion w jednym punkcie [105]:

$$(\phi)_{st}^f(x) = T_{i_1, \dots, i_f} \phi^{i_1}(x) \dots \phi^{i_f}(x). \quad (6.4)$$

Do wyznaczenia doświadczalnie rozmiaru łańcucha polimerowego wykorzystuje się promień bezwładności, który został opisany w rozdziale drugim i czwartym. Promień bezwładności R_g zależy od architektury polimeru i dla polimerów gwiazdzistych opisany jest następującym wzorem [16]:

$$\langle R_g^2 \rangle_f = \frac{Nl^2}{6f} \left(3 - \frac{2}{f} \right). \quad (6.5)$$

W pracy rozważamy polimer gwiazdzisty złożony z: trzech, czterech i pięciu ramion, w takim przypadku promień bezwładności w kierunku osi x wynosi odpowiednio:

$$\langle R_g^2 \rangle_{f=3} = \frac{7}{18} \langle R_x^2 \rangle, \quad (6.6)$$

$$\langle R_g^2 \rangle_{f=4} = \frac{5}{16} \langle R_x^2 \rangle, \quad (6.7)$$

$$\langle R_g^2 \rangle_{f=5} = \frac{13}{50} \langle R_x^2 \rangle. \quad (6.8)$$

Rozpatrujemy rozcieńczony roztwór idealnych polimerów gwiazdzistych znajdujących się w szczelinie dwóch równoległych ścianek i pozwalamy na wymianę splotu polimerów pomiędzy szczeliną a zbiornikiem, co zostało przedstawione m.in. w pracach [22, 36, 37]. W ten sposób roztwór polimerowy w szczelinie jest w równowadze termodynamicznej z równorzędnym roztworem w zbiorniku. Energia swobodna wzajemnych oddziaływań pomiędzy ściankami w dużym zespole kanonicznym jest zdefiniowana jako różnica energii swobodnej w zespole, gdzie rozdzielone ścianki są zamocowane w skończonej odległości L i ścianki znajdują się nieskończenie daleko od siebie.

$$\delta F_f^{st} = -k_B T \mathcal{N} \ln \left(\frac{Z_{\parallel,f}^{st}(L)}{Z_{\parallel,f}^{st}(L \rightarrow \infty)} \right) = -k_B T \mathcal{N} \left(\ln \left(\frac{Z_{\parallel,f}^{st}(L)}{Z_{b,f}^{st}} \right) - \ln \left(\frac{Z_{\parallel,f}^{st}(L \rightarrow \infty)}{Z_{b,f}^{st}} \right) \right), \quad (6.9)$$

gdzie \mathcal{N} jest całkowitą liczbą polimerów w roztworze, T – temperaturą, a $Z_{\parallel,f}^{st}(L)$ – funkcją rozdziału pojedynczego polimeru gwiazdzistego znajdującego się w objętości V , która zawiera szczelinę wraz ze ściankami znajdującymi się w odległości L jedna od drugiej:

$$Z_{\parallel,f}^{st}(L) = \int_V d^d x_0 \prod_{i=1}^f \left[\int_V d^d x_i Z_{\parallel,f}^{st}(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_i) \right], \quad (6.10)$$

przy czym $Z_{\parallel,f}^{st}(L)$ reprezentuje funkcję rozdziału pojedynczego polimeru gwiazdzistego w szczelinie.

W celu ułatwienia obliczeń znormalizujemy funkcję rozdziału $Z_{\parallel,f}^{st}(L)$ i $Z_{\parallel,f}^{st}(L \rightarrow \infty)$ na funkcję rozdziału $Z_{b,f}^{st}$ pojedynczego łańcucha polimerowego w tej samej objętości V , ale bez ścianek.

Całkowitą objętość V układu można podzielić na dwa niezależne układy odpowiednio V_j – wewnątrz i V_0 – na zewnątrz szczeliny [22]. Pozwala to zapisać wyrażenie (6.9) w następujący sposób [40]:

$$Z_{\parallel,f}^{st}(L) = \int_V d^d x_0 \prod_{i=1}^f \left[\int_V d^d x_i Z_{\parallel,f}^{st}(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_i) \right] = \int_{V_0} d^d x_0 \prod_{i=1}^f \left[\int_V d^d x_i Z_{0,f}^{st}(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_i) \right] + \int_{V_j} d^d x_0 \prod_{i=1}^f \left[\int_{V_j} d^d x_i Z_{j,f}^{st}(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_i) \right]. \quad (6.11)$$

W granicy termodynamicznej, gdy $(\mathcal{N}, L \rightarrow \infty)$ wkład z pierwszego członu równania (6.11) znika, ponieważ $Z_{0,f}^{st}(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_i)/Z_{b,f}^{st}$ jest niezależny od odległości L . W ten sposób zredukowana energia swobodna oddziaływania δf_f^{st} dla polimeru gwiazdzistego w przeliczeniu na jednostkę powierzchni $A = 1$ ścianek ograniczających szczelinę może być zapisana w poniższej postaci:

$$\delta f_f^{st} = \frac{\delta F_f^{st}}{n_p k_B T} = L - \int_{V_j} d^d x \left(\frac{Z_{j,f}^{st}(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_i)}{Z_{b,f}^{st}} \right) + \int_{V_{HS_1}} d^d x \left(\frac{Z_{HS_{1,f}}^{st}(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_i)}{Z_{b,f}^{st}} - 1 \right) + \int_{V_{HS_2}} d^d x \left(\frac{Z_{HS_{2,f}}^{st}(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_i)}{Z_{b,f}^{st}} - 1 \right), \quad (6.12)$$

gdzie $Z_f^{st} = V Z_{b,f}^{st}$, a $Z_{b,f}^{st} = \int_V d^d x Z_{b,f}^{st}(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_i)$, natomiast $Z_{b,f}^{st}(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_i)$ jest funkcją rozdziału pojedynczego polimeru gwiazdzistego znajdującego się w nieskończonej przestrzeni z ramionami mającymi swój początek w punkcie \mathbf{x}_0 .

Wartość $n_p = \mathcal{N}/V$ występująca w równaniu (6.12) jest gęstością łańcuchów polimerowych w całym roztworze, a $Z_{HS_{j,f}}^{st}(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_i)$ przy $j = 1, 2$ oznacza funkcję rozdziału polimeru gwiazdzistego znajdującego się przy jednej powierzchni (HS) z ramionami zaczepionymi w jednym punkcie, z których jeden koniec zamocowany jest w punkcie \mathbf{x}_0 , a drugi usytuowany w pozycji \mathbf{x}_i , co zostało przedstawione na Rys. 6.1. Po podstawieniu wyrażeń dla transformat Fouriera w kierunkach równoległych do powierzchni, które figurują w wyrażeniu (6.12) dla δf_f^{st} oraz odpowiednim przecałkowaniu funkcji $Z_{j,f}^{st}$ i $Z_{HS_{j,f}}^{st}$ w przestrzeni $d^{d-1}r$ otrzymujemy, że zależą one wyłącznie od z -towej współrzędnej prostopadłej do ścianek, co pozwala przepisać wzór (6.12) w poniższy sposób:

$$\delta f_f^{st} = L - \int_0^L \frac{Z_{j,f}^{st}(z)}{Z_{b,f}^{st}} dz + \int_0^\infty \left(\frac{Z_{HS_{1,f}}^{st}(z)}{Z_{b,f}^{st}} - 1 \right) dz + \int_0^\infty \left(\frac{Z_{HS_{2,f}}^{st}(z)}{Z_{b,f}^{st}} - 1 \right) dz. \quad (6.13)$$

Zredukowana energia swobodna oddziaływania δf_f^{st} według równania (6.13) jest funkcją wymiarowości długości, która po podzieleniu przez inną ważną przeskalowaną długość np. rozmiar łańcucha, który dla polimerów gwiazdzistych związany jest z promieniem bezwładności (patrz relacja (2.19)), co zostało opisane w rozdziale drugim, pozwala nam otrzymać wzór na uniwersalną, bezwymiarową funkcję skalowania dla potencjału

oddziaływania [22]:

$$\Theta (y)_f^{st} = \frac{\delta f_f^{st}}{R_x}, \quad (6.14)$$

gdzie $y = L/R_x$ jest bezwymiarową zmienną skalowania. Wszystko to pozwala na obliczenie siły powstającej pomiędzy dwiema ściankami, która jest indukowana poprzez obecność roztworu polimerowego w szczeliny dwóch równoległych ścianek i może być opisana w następujący sposób [22]:

$$\Gamma (y)_f^{st} = -\frac{d(\delta f_f^{st})}{dL} = -\frac{d\Theta (y)_f^{st}}{dy}. \quad (6.15)$$

Według równania (6.6) i (6.10) w granicy termodynamicznej całkowita energia swobodna roztworu polimerowego znajdującego się w szczeliny dwóch równoległych ścianek w wielkim zespole kanonicznym może być zapisana w postaci:

$$\Omega_f = -n_p k_B T A L \omega_f, \quad (6.16)$$

gdzie

$$\omega_f = \frac{1}{L} \int_0^L dz \frac{Z_{j,f}^{st}(z)}{Z_{b,f}^{st}}. \quad (6.17)$$

Biorąc pod uwagę równanie (6.10) i (6.14) oraz przyjmując, że dla pojedynczej powierzchni $A = 1$ otrzymujemy, że $\Omega_f/n_p k_B T$ wynosi [22]:

$$\frac{\Omega_f}{n_p k_B T} = f_{b,f} L + f_{s_{1,f}} + f_{s_{2,f}} + \delta f_f, \quad (6.18)$$

przy czym $f_{b,f}$ – to zredukowana objętościowa energia swobodna w przeliczeniu na jednostkę objętości $f_{b,f} = -1$ oraz $f_{s,f}$ – to zredukowana powierzchniowa energia swobodna w przeliczeniu na jednostkę powierzchni, która ma następujący wygląd [22]:

$$f_{s_{j,f}} = \int_{V_{HS_j}} dz \left(1 - \frac{Z_{HS_{j,f}}^{st}(z)}{Z_{b,f}^{st}} \right). \quad (6.19)$$

6.1 Rozcieńczony roztwór idealnych polimerów gwiazdzistych w ograniczonej przestrzeni pomiędzy dwiema równoległymi ściankami, z których jedna jest obojętna, a druga odpychająca

Wzajemne oddziaływanie pomiędzy łańcuchem polimerowym a ścianką jest realizowane poprzez różne warunki brzegowe. W pierwszej kolejności przeanalizujemy przypadek idealnego polimeru gwiazdzistego znajdującego się w szczelinie dwóch równoległych ścianek, z których jedna jest odpychająca a druga obojętna, które odpowiednio odpowiadają sytuacji, gdy $c_1 \rightarrow \infty$, a $c_2 \rightarrow 0$, co odpowiada warunkowi brzegowemu Dirichleta-Neumanna (4.2).

Na podstawie definicji polimeru gwiazdzistego oraz rozpatrując szczelinę ograniczoną mieszanymi powierzchniami, która jest opisana warunkiem brzegowym Dirichleta-Neumanna (4.2) wyrażenie na swobodny propagator (4.7) możemy przepisać w poniższej postaci [40]:

$$\tilde{G}_{\parallel,f}^{st(DN)}(0; z_0, z_i; \mu_0, c_1, 0, L) = \left[\frac{1}{2\mu_0 [e^{\mu_0 L} + e^{-\mu_0 L}]} \right]^f \prod_{i=1}^f [e^{\mu_0(L-|z_0-z_i|)} - e^{-\mu_0(L-|z_0-z_i|)} + e^{-\mu_0(L-z_0-z_i)} - e^{\mu_0(L-z_0-z_i)}], \quad (6.20)$$

gdzie z_i odpowiada i -tej pozycji końca ramienia polimeru gwiazdzistego wychodzącego z punktu z_0 zwanego rdzeniem.

Zgodnie ze wzorem (4.4) mamy możliwość zapisania wyrażenia dla funkcji rozdziału pojedynczego idealnego polimeru gwiazdzistego dla przypadku obojętnej i odpychającej ścianki w poniższej postaci [40]:

$$Z_{\parallel,f}^{st(DN)} = \mathcal{I}\mathcal{L}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} \left[\int_0^L \int_0^L \tilde{G}_{\parallel,f}^{st(DN)}(0; z_0, z_i; \mu_0, c_1, 0, L) dz_0 dz_i \right], \quad (6.21)$$

gdzie L_0^f to odpowiednio wartości dla polimeru gwiazdzistego złożonego z trzech, czterech i pięciu ramion: $L_0^{f=3} = \frac{7R_g^2}{18L^2}$, $L_0^{f=4} = \frac{5R_g^2}{16L^2}$ i $L_0^{f=5} = \frac{13R_g^2}{50L^2}$.

Funkcję rozdziału pojedynczego polimeru gwiazdzistego wyrażoną wzorem (6.21) możemy przepisać w następujący sposób traktując ramiona polimeru jako pojedyncze łańcuchy liniowe, które mają wspólny początek w pozycji z_0 :

$$\begin{aligned} Z_{\parallel,a}^{st(DN)} = \mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} \left[\int_0^L \int_0^L \tilde{G}_{\parallel,a}^{st(DN)}(0; z_0, z_i; \mu_0, c_1, 0, L) dz_0 dz_i \right] = \\ \mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} \left[\frac{1}{2\mu_0} (e^{\mu_0 L} + e^{-\mu_0 L})^{-1} \cdot \int_0^L \left(\int_0^L (e^{\mu_0 L - |z_0 - z_i|}) dz_i \right. \right. \\ \left. \left. - \int_0^L (e^{-\mu_0 L - |z_0 - z_i|}) dz_i + \int_0^L e^{-\mu_0(L - z_0 - z_i)} dz_i - \int_0^L e^{\mu_0(L - z_0 - z_i)} dz_i \right) dz_0 \right], \end{aligned} \quad (6.22)$$

gdzie indeks dolny a oznacza numer ramienia w polimerze gwiazdzistym.

Jak było otrzymane w [22] swobodny propagator dla przypadku pojedynczej ścianki wyraża się wzorem (4.10), który dla omawianego polimeru gwiazdzistego przyjmuje poniższą formę:

$$\tilde{G}_{HS,f}^{st}(\mathbf{p}; z_0, z_i; \kappa_0, c_0) = \prod_{i=1}^f \left[\frac{1}{2\kappa_0} \left(e^{-\kappa_0 |z_0 - z_i|} + \frac{\kappa_0 - c_0}{\kappa_0 + c_0} e^{-\kappa_0(z_0 + z_i)} \right) \right]. \quad (6.23)$$

Biorąc pod uwagę, że $c_1 \rightarrow \infty$, $c_2 = 0$ oraz z_0, z_i to odpowiednio położenie rdzenia i i -tych pozycji końców ramion polimeru gwiazdzistego możemy otrzymać powierzchniowy propagator dla warunku brzegowego Neumana $\tilde{G}_{HS,f}^{st(N)}$, który może być zapisany w następującej postaci:

$$\tilde{G}_{HS,f}^{st(N)}(0; z_0, z_i; \mu_0, 0) = \prod_{i=1}^f \left[\frac{(e^{-\mu_0 |z_0 - z_i|} + e^{-\mu_0(z_0 + z_i)})}{2\mu_0} \right], \quad (6.24)$$

gdzie górny indeks N odpowiada warunkowi brzegowemu Neumana. Podstawiając wyrażenie (6.24) do wzoru (4.7) na funkcję rozdziału dla pojedynczego polimeru gwiazdzistego otrzymujemy:

$$Z_{HS,f}^{st(N)} = \mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} \left[\int_0^\infty \tilde{G}_{HS,f}^{st(N)}(0; z_0, z_i; \mu_0, 0) dz_i \right], \quad (6.25)$$

co po dokonaniu odpowiednich przeliczeń daje następujące wyniki dla rozpatrywanych polimerów gwiazdzistych [40, 106]:

$$Z_{HS,f=3}^{st(N)} = \mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^{f=3}} \left[\frac{1}{\mu_0^6} \right], \quad (6.26)$$

$$Z_{HS,f=4}^{st(N)} = \mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^{f=4}} \left[\frac{1}{\mu_0^8} \right], \quad (6.27)$$

$$Z_{HS,f=5}^{st(N)} = \mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^{f=5}} \left[\frac{1}{\mu_0^{10}} \right]. \quad (6.28)$$

Uwzględniając wzór na funkcję korelacji dla idealnego łańcucha polimerowego znajdującego się w nieograniczonej przestrzeni [22]:

$$G_{bulk,f}(|\mathbf{k}|) = \frac{1}{\sqrt{k^2 + \mu_0^2}}, \quad (6.29)$$

gdzie k jest d -wymiarowym wektorem. Dla wyżej wymienionego przypadku otrzymujemy [40]:

$$\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} \left[\frac{1}{2\pi^d} \int d^d k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \delta(\mathbf{k}) G_{bulk,f}(\mathbf{k}) \right] = \mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} [G_{bulk,f}(k=0)] = 1. \quad (6.30)$$

Funkcja rozdziału dla idealnego polimeru gwiazdzistego w nieskończonej przestrzeni wyraża się wzorem:

$$Z_{b,f}^{st} = \mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} \left[\frac{1}{\mu_0^2} \right]^f = 1. \quad (6.31)$$

Korzystając z równania (6.13) skupimy się na przeliczeniu całki:

$$\int_0^\infty \left(\frac{Z_{HS,f}^{st(N)}(z_0)}{Z_{b,f}^{st}} - 1 \right) dz_0. \quad (6.32)$$

Podstawiając w wyrażenie (6.32) odpowiednie rezultaty uzyskane w wyrażeniach (6.26)–(6.28) oraz (6.31) przechodzimy do obliczenia całki, która po redukcji wyrazów wynosi zero niezależnie od ilości ramion w polimerze gwiazdzistym [40, 106].

Stosując analogię dla pojedynczej powierzchni będącej przy progu adsorpcji przeprowadzimy obliczenia w sytuacji, kiedy powierzchnia jest odpychająca, co odpowiada

warunkowi brzegowemu Dirichleta, a swobodny propagator wygląda następująco:

$$\tilde{G}_{HS,f}^{st(D)}(0; z_0, z_i; \mu_0, c_1) = \prod_{i=1}^f \left[\frac{(e^{-\mu_0|z_0-z_i|} - e^{-\mu_0(z_0+z_i)})}{2\mu_0} \right], \quad (6.33)$$

gdzie górny indeks D odpowiada warunkowi brzegowemu Dirichleta.

Funkcję rozdziału dla pojedynczego polimeru gwiaździstego ograniczonego powierzchnią, którą opisuje warunek brzegowy Dirichleta możemy zapisać w postaci:

$$Z_{HS,f}^{st(D)} = \mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} \left[\int_0^\infty \tilde{G}_{HS,f}^{st(D)}(0; z_0; z_i; \mu_0, c_1) dz_i \right]. \quad (6.34)$$

Wyniki obliczeń dla powierzchni odpychającej, dla rozpatrywanych polimerów gwiaździstych [40, 106]:

$$-\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^{f=3}} \left[\frac{11}{6\mu_0} \right], \quad (6.35)$$

$$-\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^{f=4}} \left[\frac{25}{12\mu_0} \right], \quad (6.36)$$

$$-\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^{f=5}} \left[\frac{135}{60\mu_0} \right]. \quad (6.37)$$

Używając bezwymiarowej funkcji skalowania dla potencjału oddziaływania opisanej wzorem (6.14) oraz wyrażenia na siłę (6.15) występującą pomiędzy ściankami, a także równania (6.13) uzyskujemy odpowiednie rezultaty na $\Theta(y)_f^{st(DN)}$ i $\Gamma(y)_f^{st(DN)}$ [106]:

$$\Theta(y)_{f=3}^{st(DN)} = -\frac{8}{5}y^2 \sqrt{\frac{14}{\pi}} e^{-\frac{18}{7}y^2} + \dots, \quad (6.38)$$

$$\Theta(y)_{f=4}^{st(DN)} = -\frac{3168}{175}y^2 \sqrt{\frac{5}{\pi}} e^{-\frac{16}{5}y^2} + \dots, \quad (6.39)$$

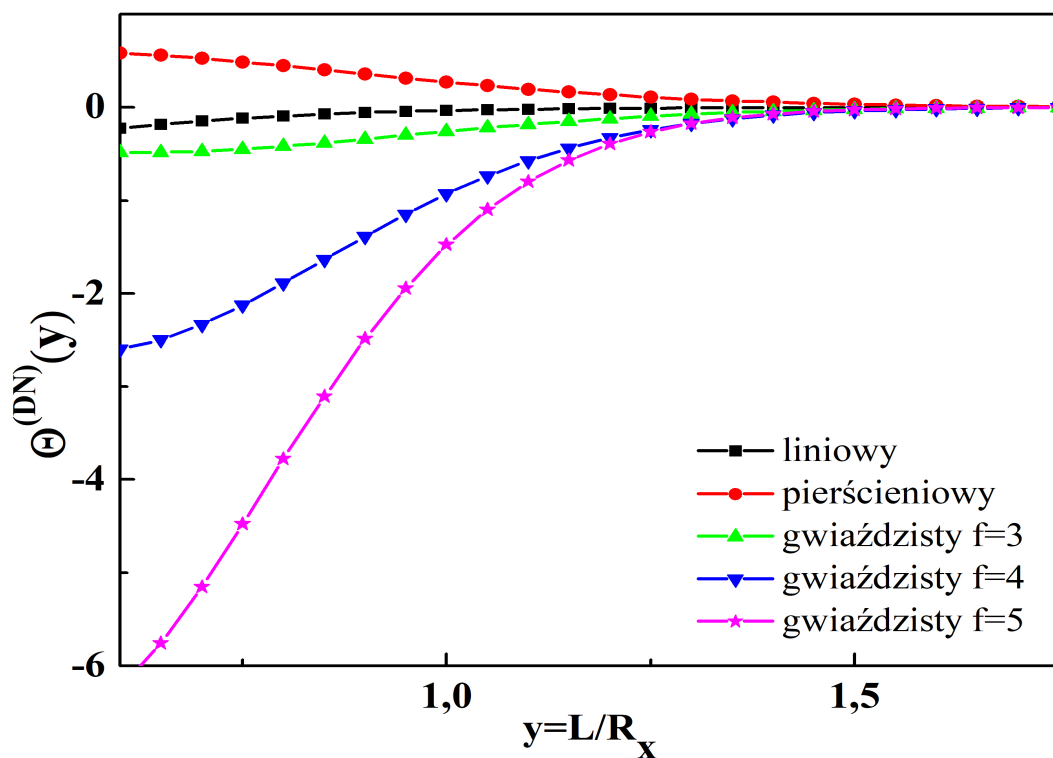
$$\Theta(y)_{f=5}^{st(DN)} = -\frac{59120}{2457}y^2 \sqrt{\frac{26}{\pi}} e^{-\frac{50}{13}y^2} + \dots, \quad (6.40)$$

$$\Gamma(y)_{f=3}^{st(DN)} = \frac{16}{5}y\sqrt{\frac{14}{\pi}}e^{-\frac{18}{7}y^2} - \frac{288}{35}y^3\sqrt{\frac{14}{\pi}}e^{-\frac{18}{7}y^2} + \dots, \quad (6.41)$$

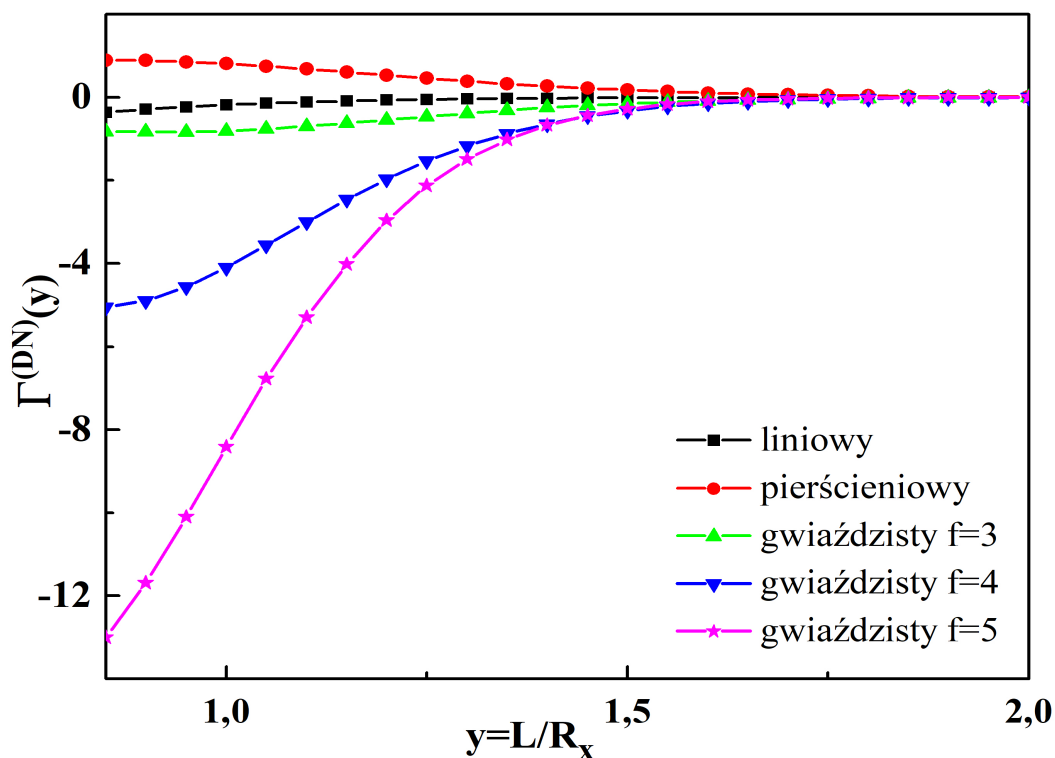
$$\Gamma(y)_{f=4}^{st(DN)} = \frac{6336}{175}y\sqrt{\frac{5}{\pi}}e^{-\frac{16}{5}y^2} - \frac{101376}{875}y^3\sqrt{\frac{5}{\pi}}e^{-\frac{16}{5}y^2} + \dots, \quad (6.42)$$

$$\Gamma(y)_{f=5}^{st(DN)} = \frac{118240}{2457}y\sqrt{\frac{26}{\pi}}e^{-\frac{50}{13}y^2} - \frac{5972000}{31941}y^3\sqrt{\frac{26}{\pi}}e^{-\frac{50}{13}y^2} + \dots \quad (6.43)$$

Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunkach: Rys. 6.2 i Rys. 6.3 [106].



Rys. 6.2: Bezwymiarowy potencjał oddziaływania dla roztworu idealnych polimerów w szczelinie dwóch równoległych ścianek przy warunku brzegowym Dirichleta-Neumanna [106].



Rys. 6.3: Bezwymiarowa siła oddziaływania dla roztworu idealnych polimerów w szczelinie dwóch równoległych ścianek przy warunku brzegowym Dirichleta-Neumanna [106].

Wartość bezwzględna bezwymiarowej siły oddziaływania przedstawiona na Rys. 6.3 dla roztworu idealnych, gwiazdzistych polimerów znajdujących się w szczelinie dwóch równoległych ścianek, z których jedna jest odpychająca a druga obojętna jest mniejsza niż w przypadku dwóch odpychających powierzchni (patrz Rys. 6.5), a ponadto wykazuje ona odwrotne zachowanie w stosunku do rozcieńczonego roztworu polimerów pierścieniowych przy konformacji 0_1 .

6.2 Rozcieńczony roztwór idealnych polimerów gwiaździstych w ograniczonej przestrzeni pomiędzy dwiema odpychającymi ściankami

Analogiczne obliczenia przeprowadzono dla idealnego polimeru gwiaździstego znajdującego się w szczelinie pomiędzy dwiema odpychającymi ściankami, co odpowiada warunkom brzegowym Dirichleta-Dirichleta (4.3), kiedy $c_1 \rightarrow \infty$, $c_2 \rightarrow \infty$. Podstawiając powyższe założenia oraz biorąc pod uwagę, że rozpatrujemy polimer gwiaździsty, którego ramiona mają wspólny początek w punkcie \mathbf{x}_0 , a końce liniowych łańcuchów są w pozycjach \mathbf{x}_i do wzoru na swobodny propagator (4.7) otrzymujemy [40]:

$$\tilde{G}_{\parallel,f}^{st(DD)}(0; z_0, z_i; \mu_0, c_1, c_2, L) = \left[\frac{(e^{\mu_0 L} - e^{-\mu_0 L})}{2\mu_0} \right]^f \cdot \prod_{i=1}^f [e^{\mu_0(L-|z_0-z_i|)} + e^{-\mu_0(L-|z_0-z_i|)} - e^{-\mu_0(L-z_0-z_i)} - e^{\mu_0(L-z_0-z_i)}]. \quad (6.44)$$

Mając wyliczony swobodny propagator dla przypadku idealnego polimeru gwiaździstego znajdującego się w szczelinie pomiędzy dwiema odpychającymi się ściankami (6.44) możemy obliczyć funkcję rozdziału pojedynczego polimeru gwiaździstego według wzoru (6.45). Po podstawieniu wyrażenia (6.44) do równania (6.45) uzyskujemy rezultat dla $Z_{\parallel,f}^{st(DD)}$ [40]:

$$Z_{\parallel,a}^{st(DD)} = \mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} \left[\int_0^L \int_0^L \tilde{G}_{\parallel,a}^{st(DD)}(0; z_0, z_i, \mu_0, c_1, c_2, L) dz_0 dz_i \right] = \mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} \left[\frac{1}{2\mu_0} (e^{\mu_0 L} - e^{-\mu_0 L})^{-1} \cdot \int_0^L \left(\int_0^L (e^{\mu_0 L - |z_0 - z_i|}) dz_i + \int_0^L (e^{-\mu_0 L - |z_0 - z_i|}) dz_i - \int_0^L e^{\mu_0(L-z_0-z_i)} dz_i - \int_0^L e^{-\mu_0(L-z_0-z_i)} dz_i \right) dz_0 \right]. \quad (6.45)$$

Powierzchniowy propagator (HS) w przypadku odpychającej ścianki odpowiada warunkowi brzegowemu Dirichleta i jest określony równaniem (6.33). Funkcja rozdziału $Z_{HS,f}^{st(D)}$ dla polimeru przy odpychającej powierzchni wyraża się następującą formą (6.34).

Używając bezwymiarowej funkcji skalowania dla potencjału oddziaływania opisanej wzorem (6.14) oraz wyrażenia na siłę (6.15) występującą pomiędzy ściankami, jak również

równania (6.13) otrzymujemy odpowiednie wyrażenie na $\Theta(y)_f^{st(DD)}$ i $\Gamma(y)_f^{st(DD)}$ [106]:

$$\Theta(y)_{f=3}^{st(DD)} = -\frac{4}{5}y^2\sqrt{\frac{14}{\pi}}e^{-\frac{9}{14}y^2} + \frac{36}{7}y^2\sqrt{\frac{14}{\pi}}e^{-\frac{18}{7}y^2} + \dots, \quad (6.46)$$

$$\Theta(y)_{f=4}^{st(DD)} = -\frac{1584}{175}y^2\sqrt{\frac{5}{\pi}}e^{-\frac{4}{5}y^2} + \frac{10272}{175}y^2\sqrt{\frac{5}{\pi}}e^{-\frac{16}{5}y^2} + \dots, \quad (6.47)$$

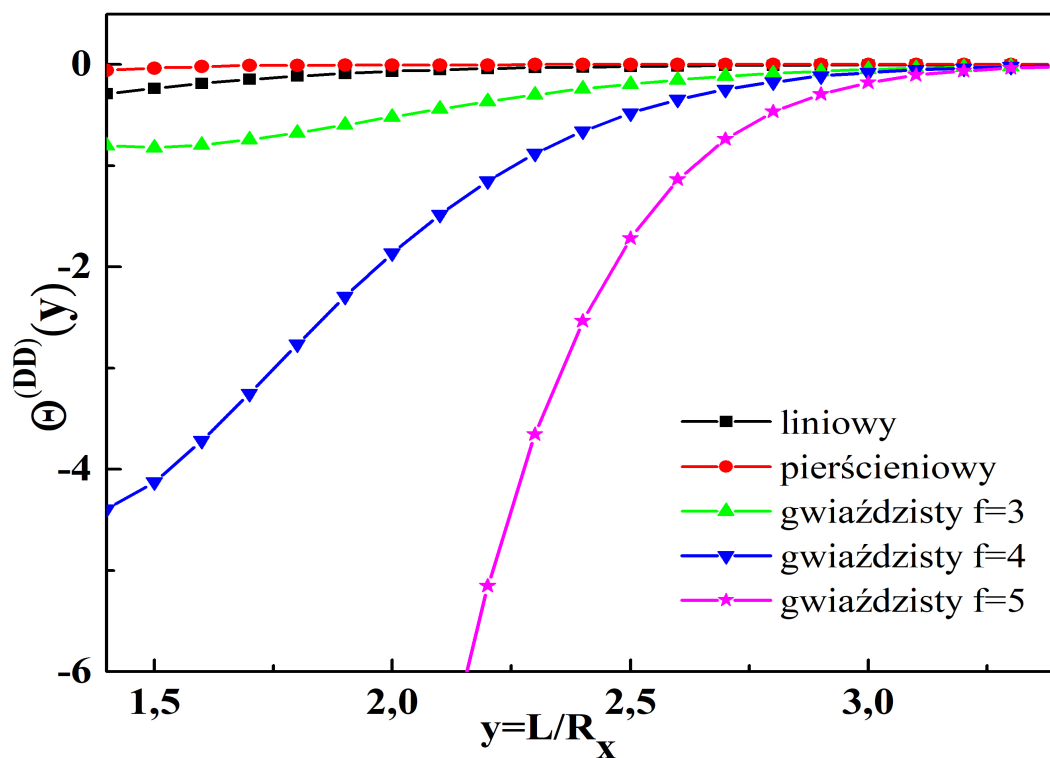
$$\Theta(y)_{f=5}^{st(DD)} = -\frac{2350}{351}y^2\sqrt{\frac{26}{\pi}}e^{-\frac{25}{26}y^2} + \frac{25720}{351}y^2\sqrt{\frac{26}{\pi}}e^{-\frac{50}{13}y^2} + \dots, \quad (6.48)$$

$$\Gamma(y)_{f=3}^{st(DD)} = \left(\frac{8}{5} - \frac{36}{35}y^2\right)y\sqrt{\frac{14}{\pi}}e^{-\frac{9}{14}y^2} - \left(\frac{72}{7} - \frac{1296}{49}y^2\right)y\sqrt{\frac{14}{\pi}}e^{-\frac{18}{7}y^2} + \dots, \quad (6.49)$$

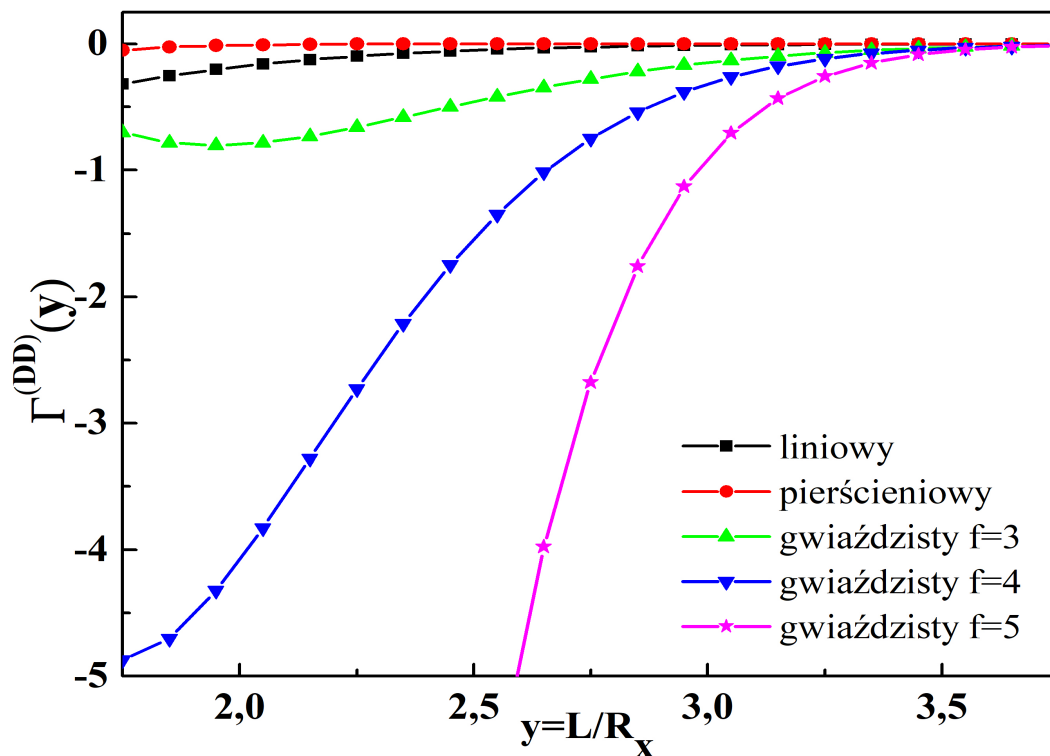
$$\Gamma(y)_{f=4}^{st(DD)} = \left(\frac{3168}{175} - \frac{12672}{875}y^2\right)y\sqrt{\frac{5}{\pi}}e^{-\frac{4}{5}y^2} - \left(\frac{20544}{175} - \frac{328704}{875}y^2\right)y\sqrt{\frac{5}{\pi}}e^{-\frac{16}{5}y^2} + \dots, \quad (6.50)$$

$$\Gamma(y)_{f=5}^{st(DD)} = \left(\frac{4700}{351} - \frac{58750}{4563}y^2\right)y\sqrt{\frac{26}{\pi}}e^{-\frac{25}{26}y^2} - \left(\frac{51440}{351} - \frac{2572000}{4563}y^2\right)y\sqrt{\frac{26}{\pi}}e^{-\frac{50}{13}y^2} + \dots \quad (6.51)$$

Rezultaty obliczeń przedstawiono na rysunkach: Rys. 6.4 i Rys. 6.5 [106].



Rys. 6.4: Bezwymiarowy potencjał oddziaływania dla roztworu idealnych polimerów w szczelinie dwóch równoległych ścianek przy warunku brzegowym Dirichleta-Dirichleta [106].



Rys. 6.5: Bezwymiarowa siła oddziaływania dla roztworu idealnych polimerów w szczelinie dwóch równoległych ścianek przy warunku brzegowym Dirichleta-Dirichleta [106].

Wartość bezwzględna bezwymiarowej siły oddziaływania (patrz Rys. 6.5) dla rozcieńzonego roztworu idealnego polimeru gwiaździstego znajdującego się w szczelinie dwóch równoległych ścianek, z których obie są odpychające (warunek brzegowy DD) jest większa aniżeli w sytuacji, gdy rozpatrujemy mieszane ścianki, z których jedna powierzchnia jest odpychająca a druga obojętna, co zostało pokazane na Rys. 6.3. Jak widać na Rys. 6.5 siła oddziaływania jest przyciągająca dla rozcieńczonych roztworów idealnych liniowych, pierścieniowych i gwiaździstych łańcuchów polimerowych, chociaż dla gwiaździstych polimerów jest większa.

W celu zrozumienia wpływu topologii łańcucha polimerowego na potencjał oddziaływania i siły oddziaływania przedstawionych na rysunkach: Rys. 6.2–Rys. 6.5 naniesiono również rezultaty dla idealnego polimeru liniowego i pierścieniowego w konformacji 0_1 . Jak widać na rysunkach Rys. 6.3 i Rys. 6.5, wartość bezwzględna bezwymiarowej siły oddziaływania w przypadku ścianek opisanych warunkiem brzegowym Dirichleta-Dirichleta jest większa niż w sytuacji mieszanych ścianek, opisanych warunkiem brzegowym Dirichleta-Neumanna dla rozpatrywanych typów gwiaździstych łańcuchów polimerowych oraz większa aniżeli odpowiednie wartości bezwzględne sił dla liniowego i pierścieniowego łańcucha polimerowego o topologii 0_1 , gdzie zastosowano standardową notację C_p [82]. Bezwymiarowa siła oddziaływania dla polimerów gwiaździstych o różnej liczbie ramion ($f = 3; 4; 5$) w przypadku mieszanych powierzchni DN wykazuje odwrotne zachowanie niż siła oddziaływania dla pierścieniowych łańcuchów polimerowych, która jest odpychająca, co zostało pokazane na Rys. 6.3. Ponadto wartość bezwzględna bezwymiarowej siły oddziaływania zarówno dla jednej powierzchni znajdującej się przy progu adsorpcji a drugiej odpychającej przedstawionej na Rys. 6.3, jak również dwóch powierzchni odpychających Rys. 6.5 wzrasta wraz ze wzrostem liczby ramion w polimerze gwiaździstym.

6.3 Profil gęstości monomerów przy powierzchni

W oparciu o obliczenia profilu gęstości monomerów przy odpychającej powierzchni przeprowadzonej dla rozcieńczonego roztworu liniowych polimerów [28] opiszemy zachowanie polimeru gwiazdzistego znajdującego się przy powierzchni obojętnej, odpowiadającej warunkowi brzegowemu Neumanna.

Ogólnie gęstość monomerów dla pojedynczego łańcucha polimerowego znajdującego się przy powierzchni możemy zapisać w następujący sposób [28]:

$$\langle \rho(\tilde{\mathbf{x}}) \rangle = \frac{\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} \sum_{a=1}^f \langle \Psi_a(\tilde{\mathbf{x}}) \cdot \vec{\phi}_a(\mathbf{x}) \vec{\phi}_a(\mathbf{x}') \rangle_w}{\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} \sum_{a=1}^f \langle \vec{\phi}_a(\mathbf{x}) \vec{\phi}_a(\mathbf{x}') \rangle_w}, \quad (6.52)$$

w granicy, gdy $n \rightarrow 0$. Symbol $\langle \rangle_w$ w równaniu (6.52) jest odpowiednikiem statystycznej średniej w terminologii teorii pola Landaua-Ginzburga-Wilsona, w przestrzeni ograniczonej jedną powierzchnią. Ponadto kropka we wzorze (6.52) oznacza pierwszą kumulantę, a \mathcal{IL} określa odwrotną transformatę Laplace'a $\mu_0^2 \rightarrow L_0^f$. Poza tym w powyższym wzorze (6.52) pojawia się operator $\Psi_a(\tilde{\mathbf{x}})$:

$$\Psi_a(\tilde{\mathbf{x}}) = \frac{R_x^{1/\nu}}{2L_0^f} \vec{\phi}_a^2(\tilde{\mathbf{x}}), \quad (6.53)$$

gdzie w przypadku polimeru gwiazdzistego złożonego odpowiednio z trzech, czterech i pięciu ramion: $L_0^{f=3} = \frac{7R_x^2}{18}$, $L_0^{f=4} = \frac{5R_x^2}{16}$ i $L_0^{f=5} = \frac{13R_x^2}{50}$, a $\frac{1}{2}\vec{\phi}_a^2(\tilde{\mathbf{x}})$ jest operatorem wstawienia (ang. insertion operator).

Skalowalna wymiarowość gęstości monomerów $\rho(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{z})$ wynosi $l^{1/\nu-d}$ i jest równa wymiarowości wyrażenia (6.53). Całkując gęstość monomerów $\rho(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{z})$ po odpowiednich komponentach równoległych do ścianki uzyskujemy gęstość monomerów w warstwie $\rho_\lambda(\tilde{z})$ [28]:

$$\rho_\lambda(\tilde{z}) = \int d^{d-1}\tilde{\mathbf{r}} \rho(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{z}). \quad (6.54)$$

Uwzględniając umowę normowania $\int d^d\tilde{\mathbf{x}} \langle \rho(\tilde{\mathbf{x}}) \rangle = R_x^{1/\nu}$ ma miejsce następująca zależność [28]:

$$\int d^{d-1}\tilde{\mathbf{x}} \mathcal{IL} \langle \Psi_a(\tilde{\mathbf{x}}) \cdot \vec{\phi}_a(\mathbf{x}) \vec{\phi}_a(\mathbf{x}') \rangle_w = R_x^{1/\nu} \mathcal{IL} \langle \vec{\phi}_a(\mathbf{x}) \vec{\phi}_a(\mathbf{x}') \rangle_w. \quad (6.55)$$

W przypadku jednej powierzchni odpychającej, która odpowiada warunkowi brzegowemu Dirichleta, ekspansja na krótkich odległościach Φ_a^2 zakłada:

$$\Psi_a(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{z}) \rightarrow B\tilde{z}^{1/\nu} \frac{[\Phi_{a,\perp}(\tilde{\mathbf{r}})]^2}{2}, \quad (6.56)$$

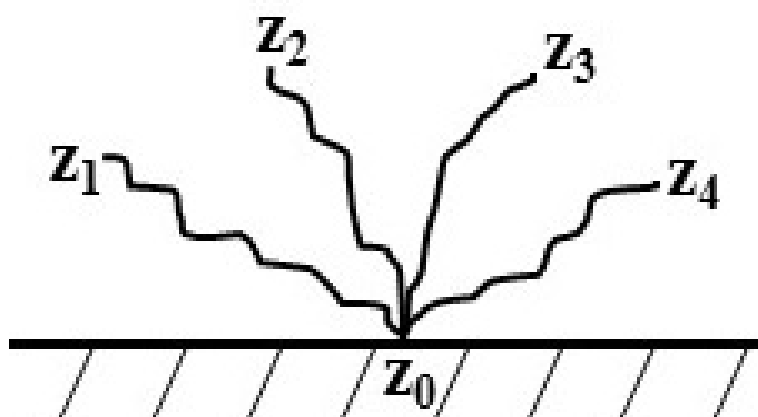
dla odległości $l \ll \tilde{z}$, co zostało zauważone w [21, 26, 102] i opisane w rozdziale piątym.

Profil gęstości monomerów w warstwie dla pojedynczego polimeru gwiazdzistego znajdującego się blisko powierzchni możemy zapisać zgodnie ze wzorem (6.52) w następującej postaci:

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_f^{st} = \frac{1}{f!} \frac{R_x^{1/\nu}}{L_0^f} \frac{\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} \langle \frac{1}{2} \phi^2(\tilde{r}, \tilde{z}) \prod_{i=1}^f \phi(r_i, z_0) \rangle_w}{\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} \langle \prod_{i=1}^f \phi(r_i, z_0) \rangle_w}. \quad (6.57)$$

Podstawiając w powyższe wyrażenie (6.57) powierzchniowy propagator opisany wzorem (6.23) otrzymujemy profil gęstości monomerów w warstwie w poniższej formie:

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_f^{st} = \frac{1}{f!} \frac{R_x^{1/\nu}}{L_0^f} \frac{\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} [\int_0^\infty dz_i \tilde{G}_{HS_f}^{st}(0; z_1, \tilde{z}) \tilde{G}_{HS_f}^{st}(0; \tilde{z}, z_0) \prod_{i=2}^f \tilde{G}_{HS_f}^{st}(0; z_i, z_0)]}{\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} [\int_0^\infty dz_i \prod_{i=1}^f \tilde{G}_{HS_f}^{st}(0; z_i, z_0)]}. \quad (6.58)$$



Rys. 6.6: Idealny polimer gwiazdzisty znajdujący się przy obojętnej ścianie, która odpowiada warunkowi brzegowemu N, natomiast oznaczenia z_0, z_1, z_2, z_3, z_4 to odpowiednio położenie rdzenia i końców ramion.

W tej części pracy skupimy się na przeprowadzeniu obliczeń dla profilu gęstości monomerów przy powierzchni, dla sytuacji przedstawionej na powyższym rysunku Rys. 6.6, który przedstawia polimer gwiazdzisty złożony z czterech ramion, którego rdzeń zamocowany jest na ścianie znajdującej się przy progu adsorpcji, co opisuje warunek brzegowy Neumanna.

W takim przypadku gęstość monomerów zgodnie ze wzorem (6.58) możemy zapisać w poniższej postaci:

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_f^{st(N)} = \frac{1}{f!} \frac{R_x^{1/\nu} \mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} [\int_0^\infty dz_i \tilde{G}_{HS_f}^{st(N)}(0; z_1, \tilde{z}) \tilde{G}_{HS_f}^{st(N)}(0; \tilde{z}, 0) \prod_{i=2}^f \tilde{G}_{HS_f}^{st(N)}(0; z_i, 0)]}{L_0^f \mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} [\int_0^\infty dz_i \prod_{i=1}^f \tilde{G}_{HS_f}^{st(N)}(0; z_i, 0)]}. \quad (6.59)$$

Biorąc pod uwagę wzór na powierzchniowy propagator, odpowiadający warunkowi brzegowemu Neumanna (6.24) zapiszemy poszczególne wkłady występujące w równaniu (6.59):

$$\tilde{G}_{HS_f}^{st(N)}(0; z_i, \tilde{z}) = \frac{1}{2\mu_0} (e^{-\mu_0|z_i - \tilde{z}|} + e^{-\mu_0(z_i + \tilde{z})}), \quad (6.60)$$

$$\tilde{G}_{HS_f}^{st(N)}(0; \tilde{z}, 0) = \frac{1}{2\mu_0} (e^{-\mu_0\tilde{z}} + e^{-\mu_0\tilde{z}}) = \frac{e^{-\mu_0\tilde{z}}}{\mu_0}, \quad (6.61)$$

$$\tilde{G}_{HS_f}^{st(N)}(0; z_i, 0) = \frac{1}{2\mu_0} (e^{-\mu_0 z_i} + e^{-\mu_0 z_i}) = \frac{e^{-\mu_0 z_i}}{\mu_0}. \quad (6.62)$$

Podstawiając do licznika ułamka (6.59) odpowiednie wkłady z wyrażeń: (6.60), (6.61) i (6.62) oraz dokonując całkowania po położeniach końców ramion polimeru gwiazdzistego uzyskujemy następujący rezultat dla licznika ułamka (6.59) odpowiednio:

$$\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^{f=3}} \left[\frac{e^{-\mu_0\tilde{z}}}{\mu_0^7} \right], \quad (6.63)$$

$$\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^{f=4}} \left[\frac{e^{-\mu_0\tilde{z}}}{\mu_0^9} \right], \quad (6.64)$$

$$\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^{f=5}} \left[\frac{e^{-\mu_0\tilde{z}}}{\mu_0^{11}} \right], \quad (6.65)$$

natomiast dla mianownika ułamka (6.59):

$$\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0^f} \left[\frac{1}{\mu_0^2} \right]^f. \quad (6.66)$$

Obliczając odwrotną transformację Laplace'a zarówno licznika, jak i mianownika ułamka (6.59) i rozwinięciu w szereg dla $x \ll 1$ oraz zastosowaniu ograniczenia do wkładów \tilde{z}^2 uzyskano profil gęstości monomerów przy powierzchni obojętnej, odpowiednio dla polimerów gwiaździstych złożonych z trzech, czterech i pięciu ramion, gdzie $y' = \frac{\tilde{z}}{R_x}$ [106]:

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_{f=3}^{st(N)} = \frac{8}{105} \sqrt{\frac{14}{\pi}} R_x \left(1 - \frac{45}{8} \sqrt{\frac{\pi}{14}} y' + \frac{45}{14} y'^2 \right), \quad (6.67)$$

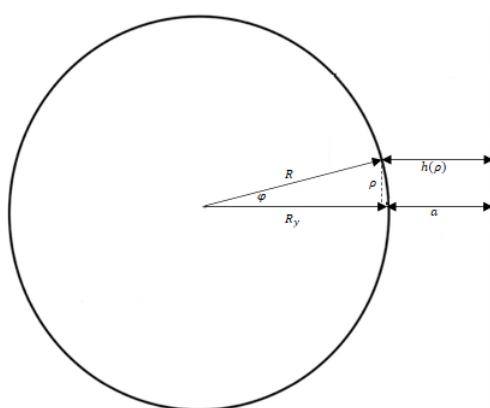
$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_{f=4}^{st(N)} = \frac{16}{525} \sqrt{\frac{5}{\pi}} R_x \left(1 - \frac{35}{8} \sqrt{\frac{\pi}{5}} y' + \frac{28}{5} y'^2 \right), \quad (6.68)$$

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_{f=5}^{st(N)} = \frac{32}{12285} \sqrt{\frac{26}{\pi}} R_x \left(1 - \frac{1575}{128} \sqrt{\frac{\pi}{26}} y' + \frac{225}{26} y'^2 \right). \quad (6.69)$$

Rozdział 7

Profil gęstości monomerów w ograniczonej przestrzeni dużych koloidalnych cząstek

Rozpatrzmy sytuację, kiedy mamy do czynienia z rozcieńczonym roztworem polimerowym znajdującym się pomiędzy koloidalną, sferyczną cząstką dużego rozmiaru a nieograniczoną ścianką. W tym celu do przeprowadzenia obliczeń wykorzystamy aproksymację Derjaguina [2]. Przybliżenie to może być stosowane, w przypadku kiedy promień cząstki R jest znacznie większy niż promień bezwładności R_g charakteryzujący dany polimer oraz większy niż odległość a , która jest najmniejszą odległością pomiędzy cząstką a powierzchnią ($a \ll R$, $R_g \ll R$), co odpowiada sytuacji przedstawionej na Rys. 7.1.



Rys. 7.1: Duża, sferyczna, koloidalna cząstka o promieniu R ; R_y —rzut wektora R na kierunek prostopadły do powierzchni; a —odległość cząstki od powierzchni; ρ —szerokość; $h(\rho)$ —wysokość; ϕ —kąt pomiędzy R a R_y .

Zgodnie z oznaczeniami przedstawionymi na Rys.7.1 mamy:

$$R^2 = R_y^2 + \rho^2, \quad (7.1)$$

z drugiej strony:

$$\ell(\rho) = a + R - R_y. \quad (7.2)$$

Przekształcając równanie (7.1) otrzymujemy, że:

$$R_y = \sqrt{R^2 - \rho^2} \quad (7.3)$$

Po podstawieniu wyrażenia (7.3) w miejsce R_y równania (7.2) dostajemy:

$$\ell(\rho) = a + R - \sqrt{R^2 - \rho^2}. \quad (7.4)$$

Zredukowana energia swobodna na jednostkę objętości przedstawia się następująco [28]:

$$\Lambda(h) = \frac{\delta f(h)}{\ell} = \frac{\delta F(h)}{n_p k_B T V}, \quad (7.5)$$

co pozwala nam otrzymać wyrażenie dla potencjału oddziaływania $\frac{\Phi_{depl}}{n_p k_B T}$:

$$\frac{\Phi_{depl}}{n_p k_B T} = \int_V d^d r \Lambda(\ell(r)). \quad (7.6)$$

Ponadto wyrażenie (7.6) możemy zapisać jako [28]:

$$\frac{\Phi_{depl}}{n_p k_B T} = 2\pi \int_0^R \rho \ell(\rho) \Lambda(\ell(\rho)) d\rho. \quad (7.7)$$

Podstawiając do równania (7.7) założenie (7.4) otrzymujemy [28]:

$$\frac{\Phi_{depl}}{n_p k_B T} = 2\pi \int_0^R \rho (a + R - \sqrt{R^2 - \rho^2}) \Lambda(\ell(\rho)) d\rho. \quad (7.8)$$

Przechodząc do zamiany zmiennych i przyjmując, że $y = \frac{\ell(\rho)}{R_x}$ mamy:

$$dy = \frac{1}{R_x}(a + R - \sqrt{R^2 - \rho^2})' d\rho = \frac{\rho}{R_x} \frac{d\rho}{\sqrt{(R^2 - \rho^2)}}. \quad (7.9)$$

Z wyrażenia (7.9) wynika, że $\rho d\rho$ może być zapisane w poniższej postaci [28]:

$$\rho d\rho = R_x \sqrt{(R^2 - \rho^2)} dy. \quad (7.10)$$

Jeżeli $\rho = 0$ to:

$$y = \frac{\ell(\rho)}{R_x} \Big|_{\rho=0} = \frac{a + R}{R_x} - \frac{\sqrt{R^2 - \rho^2}}{R_x} \Big|_{\rho=0} = \frac{a}{R_x}, \quad (7.11)$$

gdy $\rho = R$ to:

$$y = \frac{\ell(\rho)}{R_x} \Big|_{\rho=R} = \frac{a + R}{R_x} - \frac{\sqrt{R^2 - \rho^2}}{R_x} \Big|_{\rho=R} = \frac{a + R}{R_x}. \quad (7.12)$$

Przekształcając wyrażenie (7.4) otrzymujemy poniższą zależność:

$$\sqrt{R^2 - \rho^2} \equiv a + R - \ell(\rho). \quad (7.13)$$

Zamieniając granice całkowania we wzorze (7.8) zgodnie z obliczeniami przeprowadzonymi w punktach (7.11) i (7.12) uzyskujemy wyrażenie dla potencjału oddziaływania $\frac{\Phi_{depl}}{n_p k_B T}$ [28]:

$$\begin{aligned} \frac{\Phi_{depl}}{n_p k_B T} &= 2\pi R_x^2 \int_{a/R_x}^{(a+R)/R_x} y(\sqrt{R^2 - \rho^2}) \Lambda(y) dy = \\ &= 2\pi R_x^2 \int_{a/R_x}^{(a+R)/R_x} y(a + R - \ell(\rho)) \Lambda(y) dy = \\ &= 2\pi R_x^2 \int_{a/R_x}^{(a+R)/R_x} y(a + R - y R_x) \Lambda(y) dy. \end{aligned} \quad (7.14)$$

Dla $\Lambda(y)$, gdy $y \gg 1$ otrzymujemy, że: $\Lambda(y) \rightarrow 0$, co pozwala zapisać równanie (7.14) w postaci:

$$\frac{\Phi_{depl}}{n_p k_B T} = 2\pi R R_x^2 \int_{a/R_x}^{\infty} y \Lambda(y) dy, \quad (7.15)$$

gdy $y = \frac{a}{R_x}$ wtedy $\frac{a}{R_x} = 0$, a dla $y = \frac{a+R}{R_x} = -R$.

Porównując wyrażenie na potencjał oddziaływania $\Theta(y)$ wyrażone wzorem (6.14) z $y\Lambda(y)$,

które opisane równaniem (7.5) dostajemy następującą relację:

$$\Theta(y) = y\Lambda(y). \quad (7.16)$$

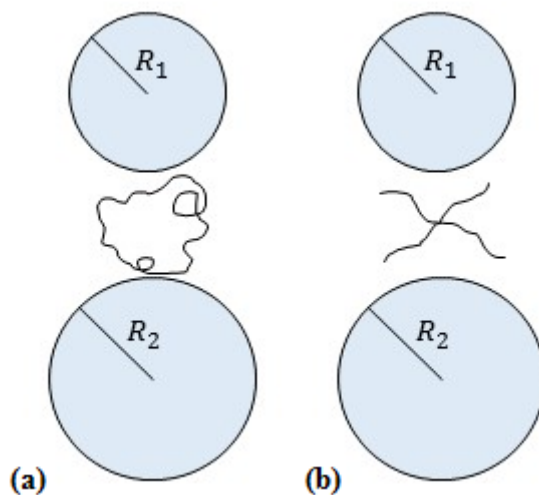
Stosując powyższą zależność (7.16) możemy zapisać relacje uzyskaną w równaniu (7.15) w poniższej postaci [28]:

$$\frac{\Phi_{depl}}{n_p k_B T} = 2\pi R R_x^2 \int_{a/R_x}^{\infty} \Theta(y) dy. \quad (7.17)$$

Jeżeli wprowadzimy zamianę zmiennych $y = \frac{a}{R_x} + \frac{v^2}{2}$ do wyrażenia (7.17) to przyjmie ono następującą formę [28]:

$$\frac{\Phi_{depl}}{n_p k_B T} = 2\pi R R_x^2 \int_{a/R_x}^{\infty} \Theta\left(\frac{a}{R_x} + \frac{v^2}{2}\right) v dv. \quad (7.18)$$

W pracy przeprowadzono obliczenia dla pierścieniowego i gwiazdzistego polimeru znajdującego się w przestrzeni dużych koloidalnych cząstek różnego rozmiaru, co przedstawia Rys. 7.2, jak również jednej dużej, sferycznej, koloidalnej cząstki i ścianki.



Rys. 7.2: Łańcuch polimerowy ograniczony dwiema dużymi, sferycznymi, koloidalnymi cząstkami o promieniu R_1 i R_2 : (a)–polimer pierścieniowy, (b)–polimer gwiazdzisty.

Uwzględniając potencjał oddziaływania pomiędzy dużą koloidalną cząstką a ścianką dany wzorem (7.17) oraz stosując odpowiednią bezwymiarową funkcję dla swobodnej energii oddziaływania w szczelinie uzyskujemy gęstość monomerów w warstwie, która wyraża się

poniższym wzorem:

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_{wp/pp} = \frac{B\tilde{z}^{\frac{1}{\nu}}}{L} \left(1 - 2\pi Ra^2 \Theta \left(\frac{a}{R_x} \right) \right), \quad (7.19)$$

gdzie indeks dolny wp/pp oznacza odpowiednio ściankę i dużą koloidalną cząstkę oraz dwie duże koloidalne cząstki.

Wykorzystując rezultaty na potencjał oddziaływania dla roztworu idealnych polimerów pierścieniowych znajdujących się w ograniczonej przestrzeni dwóch równoległych ścianek charakteryzujących się różnymi warunkami brzegowymi DN i DD [36] uzyskano profil gęstości monomerów w warstwie dla dużej koloidalnej cząstki oraz dwóch dużych koloidalnych cząstek.

W przypadku mieszanych warunków brzegowych DN [40]:

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_{wp/pp}^{r(DN)} = \frac{B\tilde{z}^{\frac{1}{\nu}}}{L} \left(1 + 4\pi R a e^{-2y^{*2}} \right), \quad (7.20)$$

jak również w sytuacji, kiedy dwie powierzchnie są odpychające, co odpowiada warunkowi brzegowemu DD [40]:

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_{wp/pp}^{r(DD)} = \frac{B\tilde{z}^{\frac{1}{\nu}}}{L} \left(1 - 4\pi R a e^{-2y^{*2}} \right), \quad (7.21)$$

gdzie R wyraża się wzorem $R = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$ przy czym R_1 i R_2 są rozmiarami promieni koloidalnych cząstek, a $y^* = \frac{a}{R_x}$.

Analogiczne rozważania przeprowadzono dla roztworu idealnych polimerów gwiaździstych złożonych z: trzech, czterech i pięciu ramion dla jednej powierzchni odpychającej a drugiej obojętnej, opisanej warunkiem brzegowym DN profil gęstości monomerów w warstwie przyjmuje poniższą formę: [106]:

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_{f=3}^{st(DN)} = \frac{B\tilde{z}^{\frac{1}{\nu}}}{L} \left(1 - \frac{16}{5} \sqrt{14\pi} R a y^* e^{-\frac{18y^{*2}}{7}} \right), \quad (7.22)$$

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_{f=4}^{st(DN)} = \frac{B\tilde{z}^{\frac{1}{\nu}}}{L} \left(1 - \frac{6336}{175} \sqrt{5\pi} R a y^* e^{-\frac{16y^{*2}}{5}} \right), \quad (7.23)$$

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_{f=5}^{st(DN)} = \frac{B\tilde{z}^{\frac{1}{\nu}}}{L} \left(1 - \frac{118240}{2457} \sqrt{26\pi} Ray^* e^{-\frac{50y^*}{13}} \right). \quad (7.24)$$

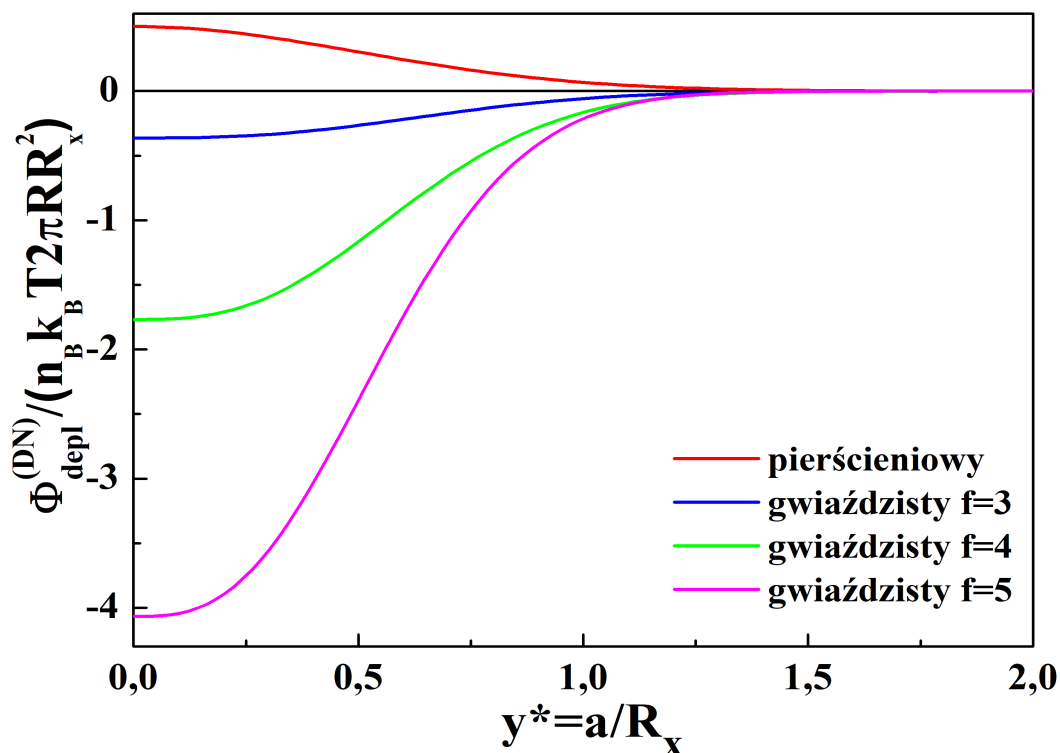
Natomiast rezultat obliczeń dla profilu gęstości monomerów w warstwie, w sytuacji dwóch powierzchni odpychających, którym odpowiada warunek brzegowy DD wygląda następująco [106]:

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_{f=3}^{st(DD)} = \frac{B\tilde{z}^{\frac{1}{\nu}}}{L} \left(1 - \frac{216}{135} \sqrt{14\pi} Ray^* e^{-\frac{9y^*}{14}} + \frac{72}{7} \sqrt{14\pi} Ray^* e^{-\frac{18y^*}{7}} \right), \quad (7.25)$$

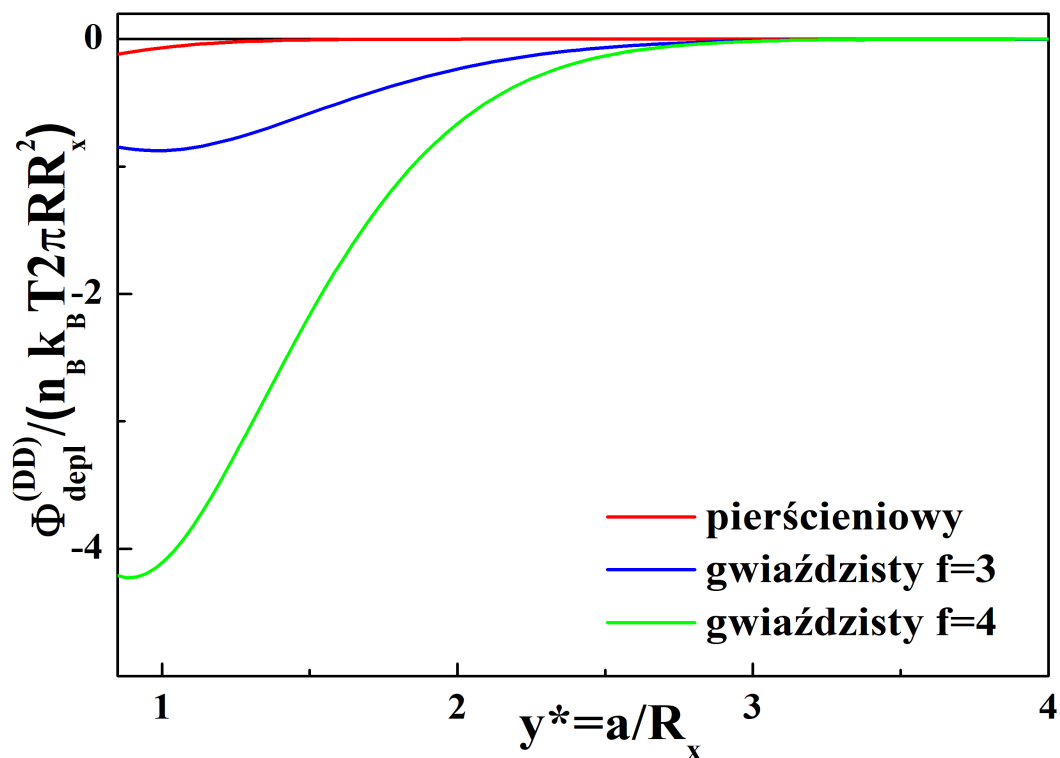
$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_{f=4}^{st(DD)} = \frac{B\tilde{z}^{\frac{1}{\nu}}}{L} \left(1 - \frac{3168}{175} \sqrt{5\pi} Ray^* e^{-\frac{4y^*}{5}} + \frac{20544}{175} \sqrt{5\pi} Ray^* e^{-\frac{16y^*}{5}} \right), \quad (7.26)$$

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_{f=5}^{st(DD)} = \frac{B\tilde{z}^{\frac{1}{\nu}}}{L} \left(1 - \frac{4700}{351} \sqrt{26\pi} Ray^* e^{-\frac{25y^*}{26}} + \frac{51440}{351} \sqrt{26\pi} Ray^* e^{-\frac{50y^*}{13}} \right). \quad (7.27)$$

Wyniki obliczeń dla profilu gęstości monomerów w ograniczonej przestrzeni dużej koloidalnej cząstki i ścianki oraz dwóch dużych koloidalnych cząstek różnego rozmiaru charakteryzującymi się różnymi właściwościami adsorbująco-odpychającymi w stosunku do polimeru zostały przedstawione na Rys. 7.3 i Rys. 7.4.



Rys. 7.3: Bezwymiarowy potencjał oddziaływania dla przypadku pierścieniowego i gwiazdzistego polimeru w roztworze dużych koloidalnych cząstek przy warunku brzegowym Neumanna [106].



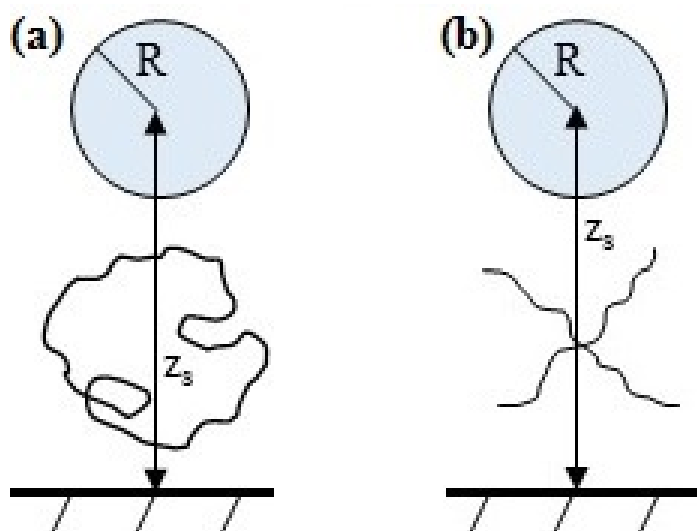
Rys. 7.4: Bezwymiarowy potencjał oddziaływania dla przypadku pierścieniowego i gwiazdzistego polimeru w roztworze dużych koloidalnych cząstek przy warunku brzegowym Dirichleta [106].

Porównując wyniki przedstawione na rysunkach: Rys. 7.3 i Rys. 7.4 dla bezwymiarowego potencjału oddziaływania dla gwiazdzistych łańcuchów polimerów wynika, że wraz ze wzrostem liczby ramion polimeru gwiazdzistego wzrasta wartość potencjału oddziaływania. Ponadto bezwymiarowy potencjał oddziaływania w przypadku, gdy cząstka i ścianka są odpychające względem polimeru (warunek brzegowy Dirichlet-Dirichlet) jest zdecydowanie większy niż w sytuacji, gdy cząstka i ścianka spełnia warunek brzegowy Dirichleta-Neumanna. Takie zachowanie obserwuje się bez względu na liczbę ramion w polimerach gwiazdzistych.

Rozdział 8

Profil gęstości monomerów w ograniczonej przestrzeni małych koloidalnych cząstek

Rozpatrzmy rozcieńczony roztwór idealnych polimerów pierścieniowych znajdujących się pomiędzy ścianką a małą, sferyczną, koloidalną cząstką lub nanocząstką, której promień R jest mniejszy niż odległość między cząstką a ścianką $z_s = L + (R/2)$ i znacznie mniejszy aniżeli promień bezwładności łańcucha polimerowego R_g . Schematyczne ułożenie polimeru pomiędzy ścianką a małą koloidalną cząstką przedstawia poniższy rysunek Rys. 8.1.



Rys. 8.1: Łańcuch polimerowy znajdujący się w odległości z_s pomiędzy małą, sferyczną, koloidalną cząstką o promieniu R a ścianką: (a)—polimer pierścieniowy, (b)—polimer gwiaździsty.

Do opisu wpływu obecności małej koloidalnej cząstki na polimer wykorzystamy metodę zaproponowaną przez Eisenrieglera dla przypadku liniowych łańcuchów polimerowych [71].

Oddziaływanie małej koloidalnej cząstki na polimer może być opisane za pomocą potencjału δ , który słabo odpycha monomery i zlokalizowany jest w centrum cząstki. Zakładamy, że waga Boltzmanowska W_s dla pierścienia polimerowego, który znajduje się w otoczeniu małej sferycznej cząstki może być zapisana jako:

$$W_s[\mathbf{x}] \rightarrow 1 - \tilde{A}R^{d-\frac{1}{\nu}}\rho(\mathbf{x}_s), \quad (8.1)$$

gdzie \tilde{A} jest uniwersalną amplitudą, która dla idealnych łańcuchów polimerowych znajdujących się w trójwymiarowej przestrzeni $d = 3$ wynosi: $\tilde{A} = 2\pi$ [107]–[110].

Zmodyfikowaną gęstość monomerów możemy przedstawić w poniższej postaci [71]:

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{k=1}^{\tilde{N}} \frac{R_x^{1/\nu}}{N} \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{k,j}). \quad (8.2)$$

Dla łańcuchów polimerowych ograniczonych jedną powierzchnią ma miejsce następująca zależność [71]:

$$\langle \rho(\mathbf{x}) \rangle_{(f,h)} = n_B R_x^{1/\nu} M(z/R_x), \quad (8.3)$$

gdzie $M(z/R_x)$ jest znormalizowaną gęstością monomerów półprzestrzeni bez cząstki.

Biorąc pod uwagę powyższe równanie (8.3) oraz uniwersalną relację opisaną wzorem (5.6), a także zakładając, że ciśnienie wywierane na ściankę f/A zgodnie z prawem dla gazu doskonałego jest równe ciśnieniu w całej objętości ($n_B k_B T$), otrzymujemy następującą zależność [26]:

$$\frac{M(z/R_x)}{z^{1/\nu}} = \frac{B}{R_x^{1/\nu}}. \quad (8.4)$$

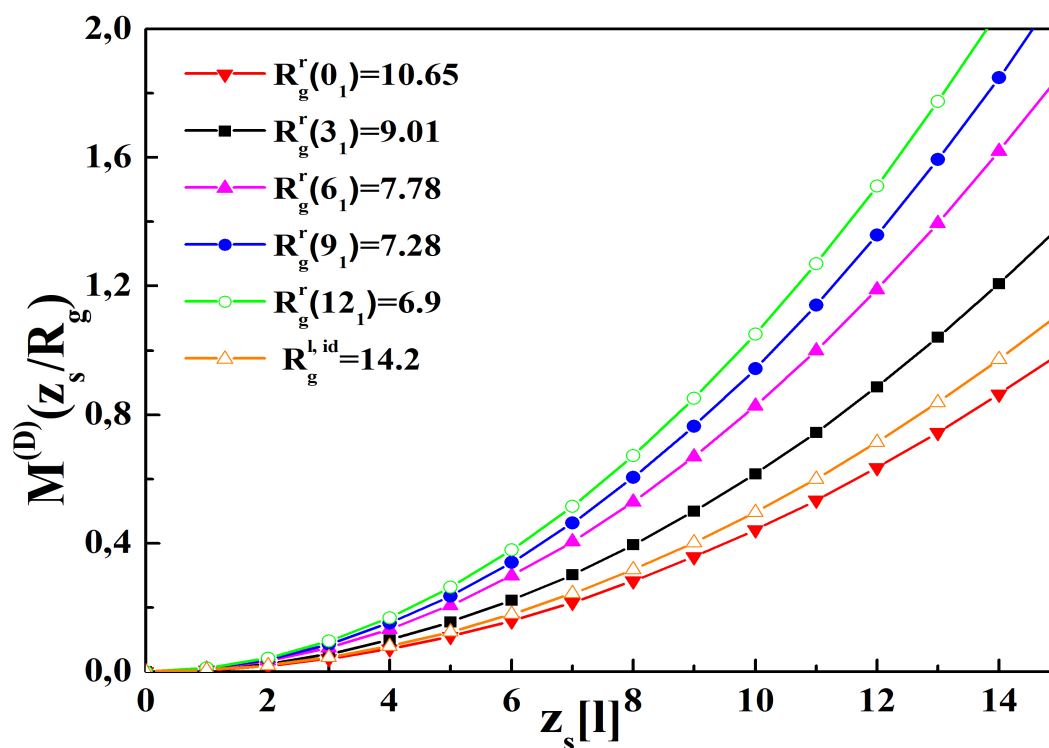
Zanurzenie małej koloidalnej cząstki, której promień spełnia następujące warunki: $R \ll z_s$ i $R \ll R_x$ w polimerowym roztworze ograniczonym powierzchnią powoduje zmianę energii swobodnej podzieloną przez $k_B T$ [71]:

$$\frac{F}{k_B T} = -\{W - 1\}_{(f,h)} = AR_x^{1/\nu} R^{d-(1/\nu)} n_B M(z_s/R_x). \quad (8.5)$$

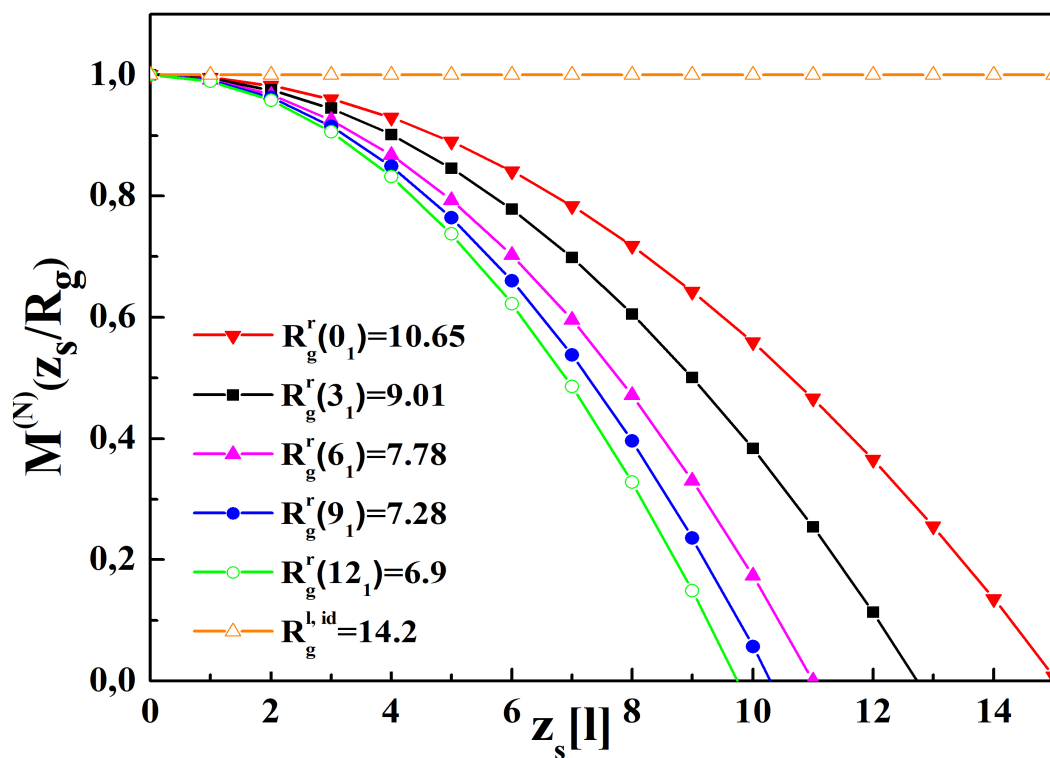
W powyższym równaniu (8.5) uwzględniono wkład (8.1), który odpowiada za obecność małej koloidalnej cząstki w roztworze polimerowym.

Rezultaty przedstawiające znormalizowaną gęstość monomerów $M(z_s/R_g)$ dla idealnych polimerów pierścieniowych $R_g = R_x/2$ w przypadku ścianki odpychającej, odpowiadającej warunkowi brzegowemu Dirichleta oraz ścianki znajdującej się przy progu adsorpcji, co odpowiada warunkowi brzegowemu Neumanna, które zostały pokazane odpowiednio na rysunkach: Rys. 8.2 i Rys. 8.3.

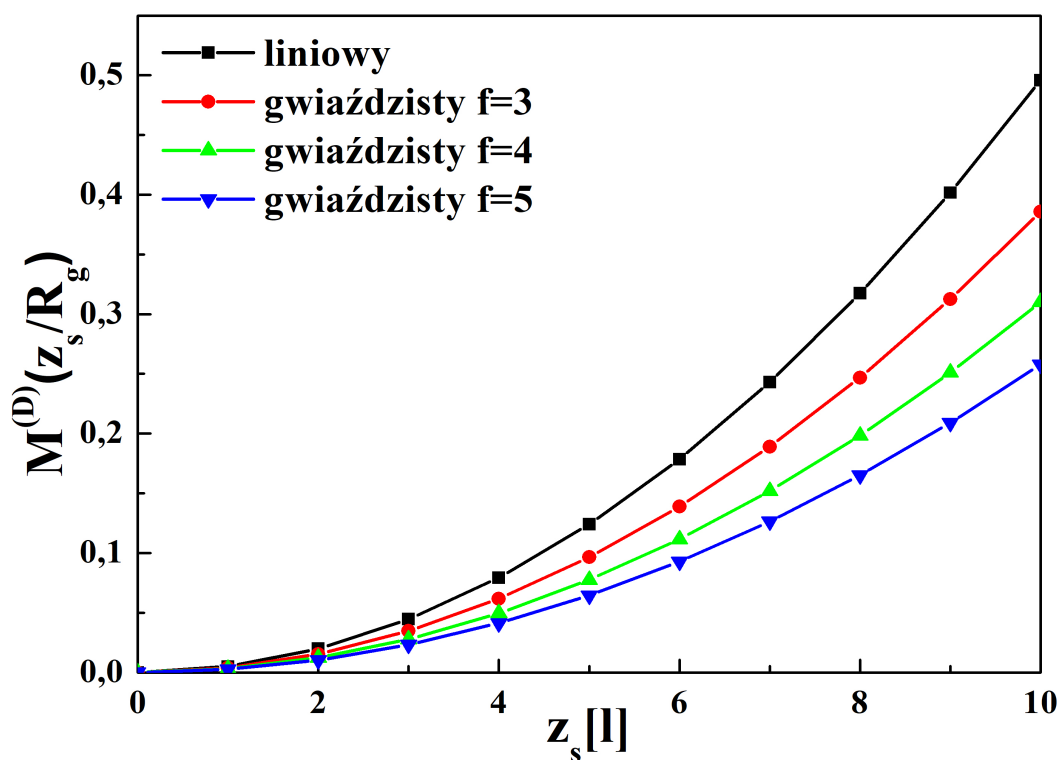
Ponadto otrzymano znormalizowaną gęstość monomerów $M(z_s/R_g)$ dla idealnych gwiaździstych łańcuchów polimerowych w przypadku ścianki odpychającej, odpowiadającej warunkowi brzegowemu Dirichleta oraz ścianki znajdującej się przy progu adsorpcji, co odpowiada warunkowi brzegowemu Neumanna, które zostały pokazane odpowiednio na rysunkach: Rys. 8.4 i Rys. 8.5.



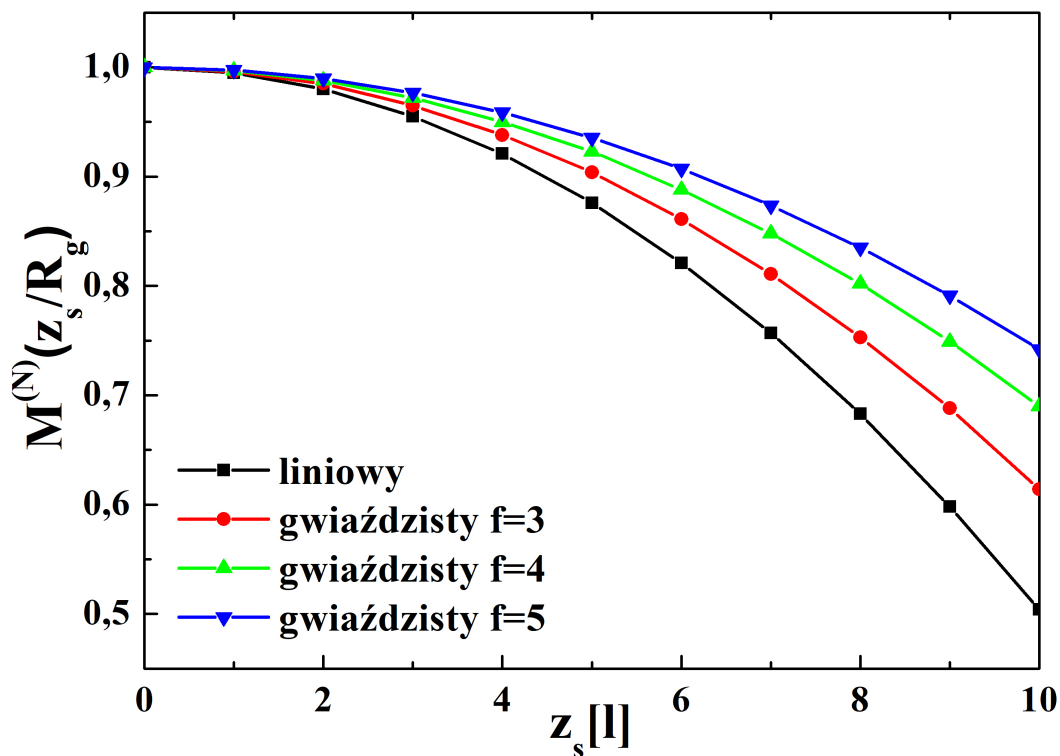
Rys. 8.2: Znormalizowana gęstość monomerów $M(z_s/R_g)$ przy ściance odpychającej (warunek brzegowy Dirichleta) dla polimerów pierścieniowych. Symbole znajdujące się w legendzie odpowiadają rodzinie węzłów torusowych, które zostały opisane na str.42 [40].



Rys. 8.3: Znormalizowana gęstość monomerów $M(z_s/R_g)$ przy ścianie obojętnej (warunek brzegowy Neumann) dla polimerów pierścieniowych. Symbole znajdujące się w legendzie odpowiadają rodzinie węzłów torusowych, które zostały opisane na str.42 [40].



Rys. 8.4: Znormalizowana gęstość monomerów $M(z_s/R_g)$ przy ścianie odpychającej (warunek brzegowy Dirichleta) dla polimerów gwiazdzistych [106].



Rys. 8.5: Znormalizowana gęstość monomerów $M(z_s/R_g)$ przy ściance obojętnej (warunek brzegowy Neumann) dla polimerów gwiazdzistych [106].

Energię swobodną oddziaływania δF pomiędzy małą koloidalną cząstką a ścianką otrzymujemy odejmując od energii swobodnej F wartość energii w nieskończonej odległości ($z_s \rightarrow \infty$) [71]:

$$\delta F = F - \lim_{z_s \rightarrow \infty} F. \quad (8.6)$$

Zważywszy na to, że znormalizowana gęstość monomerów w sytuacji, kiedy odległość pomiędzy ścianką a cząstką zmierza do nieskończoności ($z_s \rightarrow \infty$) wynosi jeden

$M(z_s \rightarrow \infty) = 1$, to pozwala zapisać energię swobodną oddziaływania pomiędzy cząstką a ścianką w poniższej postaci [71]:

$$\delta F = -n_B k_B T \tilde{A} R_x^{1/\nu} R^{d-1/\nu} (1 - M(z_s/R_x)). \quad (8.7)$$

Uwzględniając powyższe równanie (8.7) przechodzimy do obliczenia siły $\frac{\delta f}{n_B k_B T}$, która powstaje w rozcieńczonym roztworze polimerowym pomiędzy małą koloidalną cząstką o

promieniu $R \ll z_s$ i $R \ll R_x$ a ścianką:

$$\delta f / (n_B k_B T) = -\partial_{z_s} \delta F = -\tilde{A} R_x^{1/\nu} R^{d-1/\nu} \partial_{z_s} M(z_s/R_x). \quad (8.8)$$

Stosując analogię zaproponowaną przez Eisenrieglera [71] oraz wykorzystując przyjętą w pracy metodologię obliczeń uzyskano wyniki dla siły $\frac{\delta f}{n_B k_B T}$, w przypadku kiedy rozcieńczony roztwór idealnych polimerów liniowych znajduje się pomiędzy małą koloidalną cząstką a ścianką przy progu adsorpcji (warunek brzegowy Neumanna) oraz odpychającą opisaną przez warunek brzegowy Dirichleta [40]:

$$\frac{\delta f_l^{(N)}}{n_B k_B T} = 0, \quad (8.9)$$

$$\frac{\delta f_l^{(D)}}{n_B k_B T} = -8\pi R z_s + O(z_s^2). \quad (8.10)$$

Analogiczne obliczenia zostały przeprowadzone w sytuacji, kiedy rozcieńczony roztwór polimerów pierścieniowych zajmuje obszar pomiędzy cząstką a ścianką [40]:

$$\frac{\delta f_r^{(N)}}{n_B k_B T} = 8\pi R z_s + O(z_s^2), \quad (8.11)$$

$$\frac{\delta f_r^{(D)}}{n_B k_B T} = -8\pi R z_s + O(z_s^2), \quad (8.12)$$

a także polimerów gwiazdzistych [106]:

$$\frac{\delta f_{st}^{(N)}}{n_B k_B T} = 8\pi R z_s + O(z_s^2), \quad (8.13)$$

$$\frac{\delta f_{st}^{(D)}}{n_B k_B T} = -8\pi R z_s + O(z_s^2). \quad (8.14)$$

Z przeprowadzonych obliczeń dla siły (8.9), która powstaje w wyniku umieszczenia rozcieńczonego roztworu idealnych, liniowych łańcuchów polimerowych pomiędzy małą koloidalną cząstką lub nanocząstką a ścianką opisaną warunkiem brzegowym Neumanna widzimy, że idealny łańcuch polimerowy nie czuje małej koloidalnej cząstki, co jest zgodne

z naszymi poprzednimi rezultatami otrzymanymi w sytuacji, kiedy rozcieńczony roztwór idealnych, liniowych łańcuchów polimerowych znajdował się w szczelinie dwóch równoległych ścianek, z których obie powierzchnie były obojętne (warunek brzegowy Neumann-Neumann) [22]. Takie zachowanie miało również miejsce, gdy rozcieńczony roztwór liniowych łańcuchów polimerowych znajdował się w roztworze dużych koloidalnych cząstek odpowiadających warunkowi brzegowemu Dirichleta-Dirichleta [38]. Ponadto siła oddziaływania zgodnie z rezultatami (8.10) i (8.12) jest przyciągająca w przypadku rozcieńczonych roztworów polimerów liniowych lub pierścieniowych znajdujących się pomiędzy małą koloidalną cząstką lub nanocząstką o promieniu $R \ll z_s$ i $R \ll R_x$ a ścianką, której powierzchnia jest odpychająca, co opisuje warunek brzegowy Dirichleta. W takiej sytuacji łańcuchy polimerowe mają tendencję do ucieczki z przestrzeni pomiędzy małą koloidalną cząstką a odpychającą ścianką (warunek brzegowy Dirichlet), co prowadzi do niezrównoważonego ciśnienia i przyciągania pomiędzy małą koloidalną cząstką lub nanocząstką a ścianką. Natomiast, gdy rozcieńczony roztwór idealnych polimerów pierścieniowych zanurzony jest w roztworze małych koloidalnych cząstek lub nanocząstek w pobliżu powierzchni znajdującej się przy progu adsorpcji (warunek brzegowy Neumanna) widzimy, że polimer adsorbuje się na ściance, co prowadzi do odpychania małej koloidalnej cząstki od powierzchni. Powyższy wynik (8.11) jest zgodny z naszymi wcześniejszymi przewidywaniami dla rozcieńczonego roztworu polimerów pierścieniowych znajdującego się w szczelinie dwóch równoległych ścianek, z których jedna powierzchnia odpowiada warunkowi brzegowemu Neumanna, a druga Dirichleta [36], jak również z rezultatem otrzymanym w sytuacji, kiedy rozcieńczony roztwór idealnych polimerów pierścieniowych jest zanurzony w roztworze dużych koloidalnych cząstek z mieszanymi warunkami brzegowymi DN [38, 39].

Porównując uzyskane wyniki dla polimerów gwiazdzistych z poprzednimi rezultatami dla liniowych łańcuchów polimerowych, które zostały przedstawione na rysunkach: Rys. 8.4 i Rys. 8.5 wskazuje, że bezwymiarowa znormalizowana gęstości monomerów dla liniowych łańcuchów polimerowych jest większa w przypadku odpychającej powierzchni, opisanej warunkiem brzegowym Dirichleta, niż dla polimerów gwiazdzistych. Z drugiej strony, w sytuacji powierzchni obojętnej, którą opisuje warunek brzegowy Neumanna ma miejsce

odwrotne zachowanie. Oznacza to więc, że polimery gwiaździste o większej liczbie ramion mają większą gęstość monomerów blisko powierzchni obojętnej, gdzie występuje próg adsorpcji.

Rozdział 9

Podsumowanie

9.1 Wnioski

Przedmiotem badań niniejszej pracy był zarówno rozcieńczony roztwór idealnych polimerów pierścieniowych, jak i idealnych polimerów gwiazdzistych złożonych z: $f = 3$, $f = 4$ i $f = 5$ ramion w Θ -rozpuszczalniku zanurzonym w ograniczonej przestrzeni dwóch równoległych ścianek oraz dużych i małych koloidalnych, sferycznych cząstek o różnych właściwościach adsorpcyjno-odpychających w stosunku do polimeru.

Rezultaty przedstawione w rozdziale piątym dotyczące profilu gęstości monomerów w warstwie $\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle$ dla rozcieńczonego roztworu idealnych polimerów pierścieniowych znajdującego się w szczelinie dwóch równoległych ścianek o mieszanych powierzchniach, czyli w sytuacji, kiedy jedna powierzchnia jest odpychająca a druga obojętna, jak również w przypadku dwóch odpychających powierzchni. Maksimum profilu gęstości monomerów w warstwie dla przypadku dwóch powierzchni odpychających znajduje się w środku szczeliny przy $L/2$. Natomiast, gdy jedna powierzchnia jest odpychająca a druga obojętna to maksimum gęstości monomerów występuje w pobliżu ścianki z powierzchnią obojętną, przy której ma miejsce próg adsorpcji. Patrząc na równanie (5.15) i (5.23), a także na Tab. 5.1 i Rys. 5.3 widać, że profil gęstości monomerów w warstwie dla polimerów pierścieniowych zależy od wartości $y = L/R_x$, przy czym $R_x = 2R_g$. Bardziej skomplikowanej strukturze topologicznej odpowiada mniejszy promień bezwładności, co prowadzi do zmniejszenia gęstości monomerów w warstwie wraz ze wzrostem złożoności struktury topologicznej w rejonie między dwiema

odpychającymi powierzchniami, jak również w pobliżu powierzchni, przy której ma miejsce tzw. próg adsorpcji, czyli w sytuacji mieszanych ścianek. Nasuwa się następujący wniosek, że skomplikowana topologiczna struktura polimerów pierścieniowych zapobiega ich adsorpcji na powierzchni i prowadzi do zmniejszenia gęstości monomerów w warstwie w pobliżu powierzchni adsorpcyjnej. W relacji gęstość-siła niezależnie od topologii polimeru w warstwie stosunek uniwersalnej amplitudy wynosi $B = 2$, pomimo że wartość profilu gęstości monomerów w warstwie, jak również siły dla polimerów liniowych i pierścieniowych są różne.

W rozdziale szóstym uzyskano bezwymiarowe potencjały oddziaływania, a także bezwymiarowe siły oddziaływania dla przypadku rozcieńczonego roztworu idealnych gwiaździstych polimerów złożonych z trzech, czterech i pięciu ramion znajdujących się w szczelinie dwóch równoległych ścianek o obu powierzchniach odpychających, jak również jednej odpychającej a drugiej obojętnej. Zgodnie z Rys. 6.3 i Rys. 6.5 widać, że siła oddziaływania w obu przypadkach dla rozcieńczonego roztworu idealnych gwiaździstych polimerów jest przyciągająca, ale większa niżeli odpowiednie siły dla idealnych liniowych i pierścieniowych łańcuchów polimerowych w przypadku dwóch odpychających powierzchni. Wzrost liczby ramion w polimerze gwiaździstym powoduje wzrost wartości bezwzględnej siły oddziaływania, jak i potencjału oddziaływania. Należy wspomnieć, że wartość bezwzględna siły oddziaływania w przypadku mieszanych ścianek, czyli gdy jedna powierzchnia jest odpychająca a druga obojętne, jest mniejsza niż w przypadku dwóch powierzchni odpychających i wykazuje przeciwne zachowanie w przypadku rozcieńczonego roztworu idealnych pierścieniowych polimerów w ograniczonej geometrii dwóch równoległych ścianek o mieszanych powierzchniach.

Bezwymiarowa znormalizowana gęstość monomerów dla liniowych łańcuchów polimerowych jest większa w przypadku odpychającej powierzchni aniżeli dla polimerów gwiaździstych. Natomiast w sytuacji, kiedy powierzchnia jest obojętne ma miejsce odwrotne zachowanie. To znaczy, że polimery gwiaździste o większej liczbie ramion mają większą gęstość monomerów blisko powierzchni odpowiadającej warunkowi brzegowemu Neumanna, gdzie występuje tzw. próg adsorpcji.

Uwzględniając przybliżenie Derjaguina przedstawione w rozdziale siódmym uzyskano profil gęstości monomerów w warstwie dla rozcieńczonego roztworu idealnych polimerów pierścieniowych, jak i polimerów gwiazdzistych znajdującego się w półnieskończonej przestrzeni ograniczonej mezoskopową, sferyczną cząstką o dużym promieniu R oraz dwóch dużych, sferycznych cząstek, dla których zachodzi następująca relacja $R_i \gg R_g$ i $R_i \gg a$ przy $i = 1, 2$ w przypadku warunku brzegowego DN oraz DD. Z otrzymanych rezultatów widać, że gęstość monomerów w warstwie zależy od promienia bezwładności polimerów pierścieniowych i gwiazdzistych oraz wielkości mezoskopowej cząstki, jak również od odległości między ścianką a cząstką lub pomiędzy dwiema cząstkami. Zależność między profilami gęstości monomerów w warstwie dla polimeru pierścieniowego z węzłem typu 0_1 do profilu gęstości monomerów w warstwie dla idealnych liniowych łańcuchów polimerowych w przypadku dwóch równoległych ścianek o powierzchniach odpychających, a także jednej odpychającej a drugiej obojętnej jest równa jeden. Uzyskane analityczne wyniki mają dobrą zgodność z wcześniejszymi przewidywaniami otrzymanymi w ramach modelu koralik-sprężyna (ang. bead-spring model) z wykorzystaniem dynamiki molekularnej dla dwóch odpychających powierzchni [3], a także z naszymi wynikami dla przypadku dwóch ścianek odpychających oraz jednej obojętnej a drugiej odpychającej [40]. Kluczową rolę w profilach gęstości monomerów w ograniczonych geometriach odgrywają efekty entropowe oraz topologia polimeru.

W sytuacji opisanej w rozdziale ósmym, gdy rozważamy rozcieńczony roztwór polimerów pierścieniowych oraz polimerów gwiazdzistych w temperaturze Θ znajdujący się w roztworze małych koloidalnych cząstek i ścianki o powierzchni obojętnej, co odpowiada warunkowi brzegowemu Neumanna zaobserwowaliśmy, że polimery adsorbują się na powierzchni. Natomiast w przypadku rozcieńczonych roztworów polimerów pierścieniowych, gwiazdzistych lub liniowych przy odpychającej powierzchni widać, że łańcuchy polimerowe mają tendencję do ucieczki z przestrzeni między ścianką a małą cząstką lub nanocząstką. Ponadto zbadaliśmy rozcieńczony roztwór polimerów liniowych, pierścieniowych i gwiazdzistych w temperaturze Θ zanurzonych w roztworze małych, koloidalnych cząstek. W przypadku małej, koloidalnej cząstki lub nanocząstki w pobliżu ścianki z powierzchnią obojętną, otrzymujemy, że siła jest równa zero dla rozcieńczonego

roztworu liniowych łańcuchów polimerowych, co wskazuje, że na rozcieńczony roztwór polimeru nie wpływa obecność ścianki. W sytuacji, gdy rozważamy rozcieńczony roztwór idealnych pierścieniowych lub gwiazdzistych łańcuchów polimerowych zamkniętych w roztworze małych, koloidalnych cząstek lub nanocząstek przy ściance z powierzchnią obojętną obserwujemy, że polimer adsorbuje się na niej, co prowadzi do odpychania między małą, koloidalną cząstką a ścianką. Powyższy wynik jest zgodny z wynikiem dla rozcieńczonego roztworu idealnych polimerów pierścieniowych w roztworze dużych, koloidalnych cząstek z mieszanymi warunkami brzegowymi DN [24, 111].

Jak widać z uzyskanych wyników w rozdziale ósmym (patrz równania (8.10) i (8.12)), w przypadku rozcieńczonych roztworów idealnych polimerów liniowych lub pierścieniowych zanurzonych w roztworze małych, koloidalnych cząstek lub nanocząstek o promieniu $R \ll z_s, R_x$ i ściance o powierzchni odpychającej (warunek brzegowy Dirichleta) odpowiednia siła oddziaływania staje się przyciągająca. Rezultat ten zakłada, że zarówno liniowy, jak również pierścieniowy oraz gwiazdzisty polimer znajdujący się w przestrzeni między małą cząstką a ścianką z powierzchnią odpychającą posiada tendencję do uciekania z ograniczającego go obszaru, co prowadzi do niezrównoważonego ciśnienia na zewnątrz i przyciągania między małą, koloidalną cząstką lub nanocząstką a ścianką.

Otrzymane wyniki wskazują, że rozcieńczony roztwór idealnych polimerów pierścieniowych, jak również gwiazdzistych może być wykorzystany do produkcji nowych funkcjonalnych materiałów, ponieważ ich zachowanie zależy od topologii polimerów, a także od charakteru i geometrii ograniczających go powierzchni. Właściwości te mogą znaleźć szerokie zastosowanie również w nanotechnologii, jak też w biotechnologii do przenoszenia leków i genów. Obserwujemy, że w wąskiej szczelinie polimer pierścieniowy zachowuje się podobnie do polimeru liniowego, co pozwala na zrozumienie procesu wnikania λ -bakteriofagów do komórek bakteryjnych *E.coli*. W szerokiej szczelinie, zachowanie polimerów pierścieniowych zależy od złożoności struktury topologicznej. W sytuacji mieszanych ścianek o różnych właściwościach adsorbująco-odpychających w odniesieniu do polimerów obserwujemy, że takie polimery zaczynają się adsorbować na powierzchni znajdującej się przy progu adsorpcji,

co prowadzi do powstania sił odpychających, a w konsekwencji do zniszczenia komórki bakteryjnej.

9.2 Moje wyniki

1. Modyfikacja metody badawczej użytej w pracach [22, 27, 28] dla polimerów liniowych.
2. Rozpatrując rozcieńczony roztwór idealnych polimerów pierścieniowych otrzymałam rezultaty na profil gęstości monomerów w warstwie dla polimerów pierścieniowych znajdujących się w szczelinie dwóch równoległych ścianek zarówno przy mieszanych powierzchniach, które odpowiadają warunkowi brzegowemu Dirichleta-Neumanna (5.15) oraz dwóch powierzchniach odpychających opisanych warunkiem brzegowym Dirichleta-Dirichleta (5.23). Ponadto uzyskałam wyniki dla siły, jaką polimer pierścieniowy wywiera na ścianki odpowiednio dla warunku brzegowego DN (5.18) oraz DD (5.25).
3. Rozważając rozcieńczony roztwór idealnych polimerów gwiaździstych znajdujących się w szczelinie dwóch równoległych ścianek uzyskałam wyniki na potencjał oddziaływania i siłę oddziaływania dla polimeru gwiaździstego złożonego z trzech, czterech i pięciu ramion odpowiednio przy mieszanych ściankach, gdzie jedna powierzchnia znajduje się przy progu adsorpcji a druga jest odpychająca: (6.38)–(6.43), a także dla dwóch powierzchni odpychających: (6.46)–(6.51). Ponadto otrzymałam profil gęstości monomerów przy powierzchni, odpowiadającej warunkowi brzegowemu Neumanna: (6.67)–(6.69).
4. Na podstawie wyników dla potencjału oddziaływania uzyskałam profil gęstości monomerów w ograniczonej przestrzeni dużych koloidalnych cząstek o różnych właściwościach adsorbująco-odpychających w stosunku do polimeru dla pierścieniowych: (7.20), (7.21), jak również gwiaździstych polimerów: (7.22)–(7.27).
5. Analizując roztwór polimerów zanurzonych w roztworze małych koloidalnych cząstek przy powierzchni znajdującej się przy progu adsorpcji, a także odpychającej. Uzyskałam

rezultaty dla siły $\frac{\delta f}{n_B k_B T}$ odpowiednio pierścieniowych (8.11), (8.12) i gwiazdzistych (8.13), (8.14) polimerów.

Bibliografia

- [1] deGennes P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press, **1979**.
- [2] Derjaguin, B.V. *Kolloid-Z.* **1934**, *69*, 155.
- [3] Matthews R.; Louis A.A.; Yeomans J.M. *Mol. Phys.* **2011**, *109*, 1289.
- [4] Kuhn W. *J. Polym. Sci.* **1946**, *1*, 380.
- [5] Flory P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press, Ithaca, New York, **1953**.
- [6] Flory P.J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*; Wiley, New York, **1969**.
- [7] Stockmayer W. H. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*.
- [8] Stockmayer W. H. *J. Chem. Phys.* **1944**, *12*, 125.
- [9] James H. M.; Guth E. *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 669.
- [10] James H. M.; Guth E. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1996**, *34*, 7.
- [11] Rouse P. E. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1272.
- [12] Zimm B. H. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 269.
- [13] Goldenfeld N. *Retrospective PNAS* **2016**, *113*, 10–11.
- [14] des Cloizeaux J.; Jannink G. *Polymers in Solution*; Clarendon Press: Oxford, UK, **1990**.
- [15] Doi M. and Edwards S.F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Oxford University Press New York, **1986**.
- [16] Rubinstein M.; Colby R.H. *Polymer Physics*; Oxford University Press: Oxford, UK, **2003**.
- [17] Sonin A. *Liquid Crystals Reviews* **2018**, *6*, 109–128.
- [18] de Gennes P.G. *Phys. Lett. A* **1972**, *38*, 339.
- [19] de Gennes P.G. *J. Phys.* **1976**, *37*, 1445–1452.

-
- [20] Barber M.N. *J. Phys. A.* **1978**, *11*, 9.
- [21] Eisenriegler E. *Polymers Near Surfaces*; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore, **1993**.
- [22] Romeis D.; Usatenko Z. *Phys. Rev. E* **2009**, *80*, 041802.
- [23] Milchev A.; Binder K. *Eur. Phys. J. B* **1998**, *3*, 477.
- [24] Hsu H.P.; Grasberger P. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2034.
- [25] Joanny J.F.; Leibler L.; de Gennes P.G. *J. Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed.)* **1979**, *17*, 1073.
- [26] Eisenriegler E. *Phys. Rev. E* **1997**, *55*, 3116.
- [27] Usatenko Z. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 024119.
- [28] Usatenko Z. *J. Mol. Liq.* **2011**, *164*, 59.
- [29] Bringer, A.; Eisenriegler, E.; Schlesener, F.; Hanke, A. *Eur. Phys. J. B* **1999**, *11*, 101.
- [30] Hanke A.; Eisenriegler E.; Dietrich S. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 6853.
- [31] Janse van Rensburg E.J.; Whittington S.G. *J. Phys. A Math. Gen.* **1990**, *23*, 3573.
- [32] Quake S. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 3317.
- [33] van Rensburg E.J.J. *J. Stat. Mech.* **2007**, *2007*, P03001.
- [34] van Rensburg E.J.J.; Orlandini M.C.; Tesi S.G.; Whittington J. *Phys. A: Math. Theor.* **2008**, *41*, 015003.
- [35] Gasumova D.; van Rensburg E.J.J.; Rechnitzer A. *J. Stat. Mech.* **2012**, P09004.
- [36] Usatenko Z.; Halun J. *J. Stat. Mech.* **2017**, P5285.
- [37] Usatenko Z.; Halun J.; Kuterba P. *Condens. Matter Phys.* **2016**, *19*, N4 43602.
- [38] Usatenko Z.; Kuterba P.; Chamati H.; Romeis D. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2017**, *226*, 651665.
- [39] Usatenko Z.; Kuterba P.; Chamati H. *J. Phys. Conf. Ser.* **2017**, *794*, 012002.
- [40] Halun J. Karbowniczek P. Kuterba P. Danel Z. *Entropy* **2021**, *23*, 252.
- [41] van Rensburg E.J.J.; Rechnitzer A. *J. Phys. A: Math. Theor.* **2009**, *42*, 335001.
- [42] Grest G.S.; Fetters L.J.; Huang J.S.; Richter D. *Adv. Chem. Phys.* **1996**, *94*, 67.
- [43] von Feber C.; Holovatch Y. (Eds.) *Condens. Matter Phys. Special Issue Star Polymer*; **2002**; Volume 5.

-
- [44] Duplantier B. *J. Stat. Phys.* **1989** 54 581.
- [45] Schäfer L.; von Feber C.; Lehr U.; Duplantier B. *Nucl. Phys. B* **1992**, 374, 473.
- [46] Ren J.M.; McKenzie T.G.; Fu Q.; Wong E.H.H.; Xu J.; An Z.; Shanmugam S.; Davis T.P.; Boyer C.; Qiao G.G. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 6743-6836.
- [47] Rabek J. F. *Współczesna wiedza o polimerach*; PWN: Warszawa, **2008**. ..
- [48] Myśliński, A., Polimery i biomateriały [online]. beta.chem.uw.edu.pl [Dostęp 07.07.2021]. Dostępny w: http://beta.chem.uw.edu.pl/people/AMyslinski/Polimery_i_biomaterialy/PB1_PB2_wstep.pdf
- [49] Przygocki W.; Włochwicz A. *Fizyka polimerów*; PWN: Warszawa, **2001**.
- [50] Lyon L. A.; Fernandez-Nieves A. The Polymer/Colloid Duality of Microgel Suspensions. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, 63, 25.
- [51] Fuchs M.; Schweizer K. S. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, 14, R239–R269.
- [52] Chen X.; Cai J.; Liu H.; Hu Y. *Mol. Simul.* **2006**, 32, 877.
- [53] Cosgrove T. *Colloid Science Principles, Methods and Applications*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, **2010**.
- [54] Lekkerkerker Henk N. W.; Tuinier R. *Colloids and the Depletion Interaction*; Lecture Notes in Physics; Springer Netherlands: Dordrecht, The Netherlands, **2011**, p. 833.
- [55] Kieraciński, P.,(2003). Metal w butelce [online]. forumakademickie.pl [Dostęp 07.07.2021]. Dostępny w: <https://forumakademickie.pl/fa-archiwum/archiwum/2003/01/artykuly/06-rozmowa-forum.htm>
- [56] Niedzielska, E., Co to są polimery biodegradowalne [online]. centrumnaukiec1.pl [Dostęp 07.07.2021]. Dostępny w: <https://www.centrumnaukiec1.pl/aktualnosci/co-sa-polimery-biodegradowalne>
- [57] Galina H. *Fizyka materiałów polimerowych*; Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa, **2008**.
- [58] Wiśniewska M. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2011**, 32, 1605–1623.
- [59] <http://polymerdatabase.com/polymer20physics/Edwards20Eq.html> (dostęp 07.07.2021).
- [60] <https://www.dr-qubit.org/teaching/summation/delta.pdf> (dostęp 07.07.2021).
- [61] <https://www.researchgate.net/figure> (dostęp 07.07.2021).

-
- [62] Somendra M. Bhattacharjee; Achille G.; Amos M. *J. Phys. Condens. Matter* **2013**, 25.
- [63] Zimm B. H. and Stockmayer W. H. *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 1301.
- [64] Ishihara H.; Hayashi S.; Ikeuchi H. *Int. Polymer Processing* **1989**, 4, 91.
- [65] Debye P.; Bueche A. M. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 573.
- [66] <https://slideplayer.com/slide/7833755/> (dostęp 07.07.2021).
- [67] Kratky O. and Porod G. *Rec. Trav. Chim.* **1949**, 68, 1108.
- [68] Chou T. *Physics of Cellular materials: Polymer models*. **2021**.
- [69] Kittel Ch. *Wstęp do fizyki ciała stałego*; PWN: Warszawa, **1999**.
- [70] Usatenko Z. E. and Kozlovskii M. P. *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 14.
- [71] Eisenriegler E. *Field Theory of Polymer-Colloid Interactions*; WILEY-VCH: Hoboken, NJ, USA, **2005**.
- [72] von Ferber C. and Holovatch Yu. *Theoretical and Mathematical Physics* **1996**, 109, No. 1.
- [73] Milchev A.; Binder K. *Eur. Phys. J. B* **2000**, 13, 607.
- [74] Diehl H.W.; Dietrich S. *Z. Phys. B* **1981**, 42, 65.
- [75] Diehl H.W. *Phase Transitions and Critical Phenomena*; Lebowitz, D.C., Ed.; Academic Press London: London, UK, **1986**; Volume 10, pp. 75–267.
- [76] Diehl H.W.; Dietrich S.; Eisenriegler E. *Phys. Rev. B*. **1983**, 27, 2937.
- [77] Casimir H. B. G. *Proc. K. Ned. Acad. Wet.* **1948**, 51, 793.
- [78] Hertlein C.; Helden L.; Gambassi A.; Dietrich S. and Bechinger C. *Nature* **2008**, 451, 172.
- [79] Fisher M. E. and de Gennes P. G. *Acad. Sci. Ser. B* **1978**, 287, 207.
- [80] Schlesener F.; Hanke A.; Klimpel R.; Dietrich S. *Phys. Rev. E* **2001**, 63, 041803.
- [81] Schäfer L. *Excluded Volume Effects in Polymer Solutions as Explained by the Renormalization Group*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, **1998**.
- [82] Orlini E.; Whittington S. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, 79, 611.
- [83] Usatenko Z.; Danel K.S. arXiv: 1801.0159v1, **2018**.
- [84] Diehl H.W.; Shpot M. *Nucl. Phys. B* **1998**, 528, 595.

-
- [85] Marek J.; Demjénová E.; Tomori Z.; Janáček J.; Zolotová I.; Valle F.; Favre M.; G. Dietler *Cytom. Part A* **2005**, 63A, 87.
- [86] Witz G.; Rechendorff K.; Adamcik J.; Dietler G. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 106, 248301.
- [87] Berg J.; Tymoczko J.; Stryer L. *Biochemistry*; 5th ed.; Freeman W. H. and Co.: New York, NY, USA, **2002**.
- [88] Arsuaga J.; Vazquez M.; Trigueros S.; Sumners D.W.; Roca J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 5373.
- [89] Miller R.V. *Sci. Am.* **1998**, 278, 66.
- [90] Jun S.; Mulder B. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 12388.
- [91] <https://www.se.pl/wiadomosci/galeria/bakteria-e-coli-zabia-juz-15-osob-kolejna-ofiara-w-szwecji/gg-RtfM-YDJn-zXdW/gp-1yJa-ciXy-Ypga> (dostęp 07.07.2021).
- [92] Dobay A.; Dubochet J.; Millett K.; Sottas P.E.; Stasiak A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, 100, 5611.
- [93] Ercolini E.; Valle F.; Adamcik J.; Witz G.; Metzler R.; Rios P.D.L.; Roca J.; Dietler G. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 058102.
- [94] Alim K.; Frey E. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 198102.
- [95] Rawdon E.J.; Kern J.C.; Piatek M.; Plunkett P.; Stasiak A.; Millett K.C. *Macromolecules* **2008**, 41, 8281.
- [96] Gibała A.; Szaleniec J.; Szaleniec M. *Wszechświat* **2018**, 119, 161.
- [97] Głuszak-Ayeligeya, M, Bakteriofagi strategia terapeutyczna w antybiotykoopornych zakażeniach bakteryjnych [online]. aptekaszpitalna.pl Dostęp [07.07.2021]. Dostępne w: <https://aptekaszpitalna.pl/aktualnosci/bakteriofagi-strategia-terapeutyczna-w-antybiotykoopornych-zakazeniach-bakteryjnych>
- [98] Napper D. H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*; Academic New York: New York, NY, USA, **1983**.
- [99] Carvalho B.L.; Tong P.; Huang J.S.; Witten T.A.; Fetters L.J. *Macromolecules* **1993**, 26, 4632.
- [100] Rudhardt D.; Bechinger C.; Leiderer P. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 1330.
- [101] Joanny J.F. *J. Phys.* **1988**, 49, 1981.
- [102] Cardy, J.L. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 1443.

-
- [103] Usatenko Z. *J. Chem. Phys.* **2019**, *151* 079902.
- [104] Vargas-Lara F.; Pazmino Betancourt B.A.; Douglas J.F. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 161101.
- [105] Wallace D.J.; Zia R.K.P. *J. Phys. C* **1975**, *8*, 839.
- [106] wysłano do czasopisma *ACS OMEGA*
- [107] Eisenriegler E. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5091.
- [108] Burkhardt T.W.; Eisenriegler E. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 3189.
- [109] Eisenriegler E.; Ritschel U. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 13717.
- [110] Eisenriegler E.; Kremer K.; Binder K. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 6296–6320.
- [111] Reith D.; Cifra P.; Stasiak A.; Virnau P. *Nucleic Acids Res.* **2012**, *40*, 5129.