

УДК 541.1

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С БЛОКАМИ РАЗНОЙ ЖЕСТКОСТИ

Н.В. Ильина, А.С. Павлов

Тверской государственной университет
Кафедра физической химии

С помощью метода DPD проведено моделирование тонких пленок диблок-сополимеров, построенных из блоков разной жесткости. При изменении состава блоков получены морфологии: ламелярная и гексагональная, которые характерны и для гибкоцепных полимеров, а также переходная структура от сферической к цилиндрической. Для всех структур рассчитаны парные корреляционные функции и построены графики структурного фактора.

Ключевые слова: *блок-сополимеры, микрофазное разделение, метод диссипативной динамики частиц.*

Самоорганизация блочных сополимеров представляет собой простой и относительно дешевый метод получения структурированных функциональных наноматериалов. В зависимости от структуры, химического состава, гибкости полимерных цепей и взаимодействия различных полимерных сегментов, блок-сополимеры могут спонтанно упорядочиваться в процессе фазового разделения при изменении температуры. При этом образуются структуры с различной равновесной морфологией и размером, такие, как центрированная кубическая (сферическая), гексагональная (цилиндрическая), ламелярная и биконтинуальная (гибридная) мезофазы. Такие «слабо кристаллические» структуры, сосуществование которых закодировано в определенных последовательностях звеньев отдельных макромолекул, являются перспективными кандидатами для получения наноструктурированных материалов.

Самоорганизация макромолекул также широко используется в технологии передачи рисунка поверхности в объем тонких полимерных пленок. Известно, что морфология системы сильно зависит от толщины пленки. В тонких пленках значительную роль играют поверхностные эффекты. Кроме вышеупомянутых факторов, влияющих на формирование структуры в процессе самоорганизации, в данном случае нужно учитывать два дополнительных фактора: поверхностную и межфазную энергии, которые определяются химической природой поверхностей пленки, и соотношение между толщиной пленки h и естественным периодом d_0 при микрофазном разделении блоксополимерного расплава.

Сополимеры, состоящие из гибких блоков, достаточно подробно изучались как методами теории среднего поля, так и различными компьютерными методами [1 – 7], однако для диблок-сополимеров, образованных жестким и гибким блоками, процессы самоорганизации изучены значительно хуже. Именно такие диблок-сополимеры и являются объектами изучения. Набор возможных морфологий у данных полимеров шире, чем у блок-сополимеров с гибкими блоками [8].

Нами использовался метод диссипативной динамики частиц (DPD), который в настоящее время достаточно часто используется для моделирования поведения полимерных систем на больших временных масштабах,

Метод диссипативной динамики частиц – это мезоскопический метод, который во многом схож с методом молекулярной динамики. Существуют несколько концепций диссипативных частиц – модель жидких частиц Вороного и плавная модель DPD.

В данном методе модель состоит из точечных частиц, которые рассматриваются в виде мягких сфер, соединенных друг с другом с помощью пружин. В основе такого описания лежат представления о частично взаимопроникающих полимерных клубках [9].

Для данного метода эволюцию системы во времени можно наблюдать с помощью решения уравнения движения Ньютона:

$$\frac{\partial p_i(t)}{\partial t} = f_i(t), \quad (1)$$

где $p_i(t)$ – изменение импульса; $f_i(t)$ – равнодействующая сила.

Равнодействующая сила представлена суммой нескольких сил взаимодействия:

$$f_i = \sum_{j \neq i} (F_{ij}^C + F_{ij}^D + F_{ij}^R + F_{ij}^{Spr}), \quad (2)$$

где f_i – равнодействующая сила; F_{ij}^C – консервативная сила; F_{ij}^D – диссипативная сила; F_{ij}^R – стохастическая (случайная) сила; F_{ij}^{Spr} – сила, описывающая деформации валентных связей.

Консервативная сила отвечает за мягкие парные взаимодействия, которые для полимеров определяются на основании параметра взаимодействия χ из теории Флори–Хаггинса. Диссипативная сила F_{ij}^D направлена на то, чтобы устранить разницу в скоростях между частицами. Случайная сила F_{ij}^R направлена вдоль связи, соединяющей центры тяжести. Масса каждой частицы принимается за единицу, поэтому значение равнодействующей силы f_i равно ускорению частиц.

Суммирование в выражении (2) ведется по всем частицам, находящимся внутри области, ограниченной радиусом обрезки взаимодействия $r_c = \sigma$. Штрих в обозначении сил деформации валентных связей означает, что при вычислении F_{ij}^{Spr} учитываются только частицы, входящие в состав одного кластера, их величина задается выражением

$$F_{ij}^{Spr} = C|r_{ij} - \sigma|\hat{r}_{ij}, \quad (3)$$

где C – коэффициент жесткости, который находится по формуле

$$C = 4k_B T / \sigma, \quad (4)$$

где k_B – постоянная Больцмана; T – постоянная температура.

Моделирование линейных или разветвленных полимеров может быть произведено при помощи последовательного соединения шариков пружинами, которые обычно характеризуются гармонической силой f^H .

Стандартная форма потенциала взаимодействия представляет собой перевернутую параболу

$$u(r_{ij}) = \frac{1}{2} a_{ij} (1 - r_{ij})^2, \quad (5)$$

где a_{ij} – сила взаимодействия.

Это выражение дает приращение консервативной силы:

$$F_{ij}^{(C)} = \begin{cases} a_{ij}(1 - r_{ij}/r_c)\hat{r}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases}, \quad (6)$$

где a_{ij} – амплитуда максимального отталкивания силовых центров i и j ; \hat{r}_{ij} – единичный вектор, проведенный от частицы j к частице i .

$$\hat{r}_{ij} = (r_i - r_j) / r_{ij}. \quad (7)$$

Когда расстояние между частицами i и j равно $r_{ij} > r_c$ и подразумевается, что все шарики фактически имеют единичный диаметр r_c , сила равна нулю.

Парная диссипативная (тормозящая) сила определяется посредством проецирования относительных скоростей на оси между частицами:

$$F_{ij}^{(D)} = -\gamma \omega^D(r_{ij}) [(v_i - v_j) \hat{r}_{ij}] \hat{r}_{ij}, \quad (8)$$

где $\gamma = 4,5$; τ^{-1} – коэффициент трения; $\omega^D(r_{ij})$ – весовая функция.

Весовая функция $\omega^D(r_{ij})$ описывает гидродинамическое трение. Стохастическая сила находится по уравнению

$$F_{ij}^{(R)} = \xi \omega^R(r_{ij}) \theta_{ij} \hat{r}_{ij}, \quad (9)$$

где ξ – параметр, характеризующий силу теплового шума; θ_{ij} – случайная величина, равная нулю.

Весовые функции задаются в виде

$$\left(\omega^R(r_{ij})\right)^2 = \omega^D(r_{ij}) = \begin{cases} (r_c - r_{ij})^2, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases}, \quad (10)$$

Функция $\omega^R(r_{ij})$ определяет направление действия силы между частицами.

Для того чтобы определить силовые константы a_{ij} , необходимо рассчитать или задать значение параметра Флори–Хаггинса χ_{ij} для компонент i и j . Значения a_{ij} связаны с χ_{ij} простым соотношением [3]:

$$a_{ij} = 25 + 3,497 \chi_{ij} k_B T,$$

где $\alpha_{ij} \sim 25$ означает хорошую смешиваемость частиц i и j , т. к. $\chi_{ij} \sim 0$. Чем больше значение α_{ij} , тем больше две компоненты термодинамически несовместимы.

Преимуществом метода DPD является возможность использования больших значений шага по времени при интегрировании уравнений движения, что дает возможность исследовать системы с большим количеством частиц, чем в других методах моделирования. В методе DPD диссипативные силы определены как линейные функции расстояния между взаимодействующими центрами, различные силовые центры могут занимать одну и ту же область пространства, что означает отсутствие исключенного объема. Это ускоряет диффузию и фазовое разделение в системе.

В компьютерном моделировании реальную систему представляют в виде модели. Для расчетов в данной работе использовалась модель с цепью, образованной DPD-частицами, имеющими одинаковые размеры и массу (рис. 1). Более темным цветом выделен блок гибкоцепного полимера. На рис. 1 изображена модель блок-сополимера A_8B_8 .

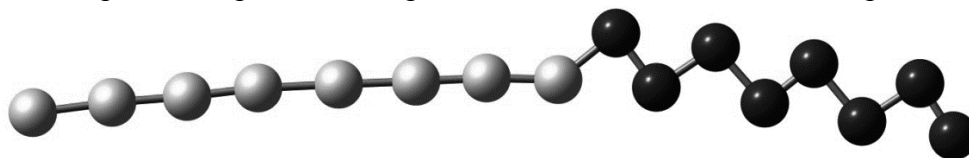


Рис. 1. Модель диблок-сополимера A_8B_8 , где A_8 – жесткий блок (более светлые шарики), B_8 – гибкий блок

В данной модели под одним шариком подразумевается не один атом диблок-сополимера, а некоторый фрагмент полимерной цепи.

В качестве объекта исследования были взяты тонкие пленки диблок-сополимеров типа A_nB_m , общая длина которых составила $N = 16$. Значение N выбиралось из компромиссных соображений: чем меньше эта длина, тем быстрее проходит релаксация системы, но при выборе слишком короткой цепи приходится брать большие значения силовых постоянных, для получения режима сверхсильной сегрегации, а также для очень коротких цепей теряется смысл понятия жесткость цепи. Действительно, минимальный фрагмент жесткой цепи может быть представлен тремя DPD-частицами.

Все расчеты осуществлялись в прямоугольной ячейке, две противоположенные грани которой представлялись как гладкие непроницаемые поверхности. В программе предусмотрена возможность задавать различное взаимодействие DPD-частиц с каждой из поверхностей за счет силовых констант α_{iw} .

Таким образом в решаемой нами задаче имеются следующие изменяемые параметры: $f_A = n/N$; энергетический параметр взаимодействия DPD-частиц сортов А и В; энергетические параметры взаимодейст-

вия с нижней стенкой сортов А и В, а также аналогичные параметры взаимодействия с верхней стенкой. Кроме того изменение толщины пленки может приводить к различным морфологиям, что связано с кратностью периода образующейся структуры с заданным размером. Моделирование системы с шестью независимыми параметрами является очень продолжительным процессом, поэтому для упрощения задачи часть параметров фиксировалась. К таким параметрам относятся энергетические параметры взаимодействия с верхней стенкой, которые во всех расчетах принимались равными 25, и один из энергетических параметров взаимодействия с нижней стенкой $a_{iwu} = 25$. Основным параметром был состав блок-сополимера f_A . Были рассмотрены системы со следующим составом $f_A=0.5$, $f_A=0.25$, $f_A=0.125$, который для гибкоцепных сополимеров соответствует образованию ламелярной, гексагональной и кубической структур.

Удобной формой представления энергетических параметров, используемых в задаче, является табличная или матричная форма. Значение соответствующего параметра находится на пересечении строки со столбцом. Для первой из рассмотренных нами систем матрица имеет следующий вид:

$$a = \frac{k_b T}{\sigma} \begin{pmatrix} & A & B & W_d \\ A & 25 & 60 & 25 \\ B & & 25 & 25 \\ W_d & & & 25 \end{pmatrix} \quad (11)$$

Как видно, блоки А и В отталкиваются друг от друга, а взаимодействие с подложкой нейтральное. В ходе расчета задачи мы наблюдали эволюцию данной системы от гомогенной (заданной в начальный момент датчиком случайных чисел) до ламеллярной фазы.

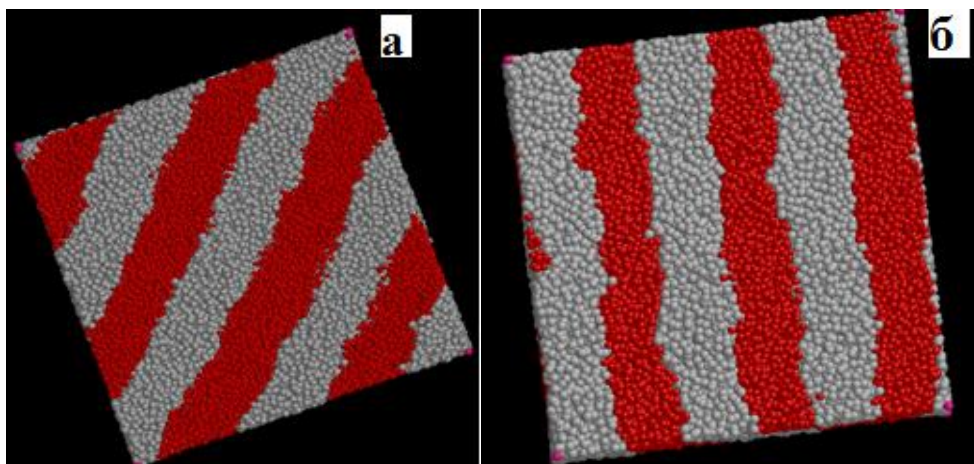


Рис. 2. Мгновенные снимки морфологии расплава диблок-сополимера типа A_8B_8

На рис. 2 показаны мгновенные фотографии системы A_8B_8 , полученной в ходе расчетов для расплава диблок-сополимера с силовыми параметрами заданными матрицей (11). Размер ячейки по осям X и Y равен 32, толщина пленки – 24, число цепей – 4608. Данными для визуализации служат координаты молекулы, содержащиеся в файле *PDB*.

Для более детального изучения образующейся структуры использовали программу ParaView, которая позволяет построить поверхности разделяющие фазы блоков A и B или распределение плотности вещества.

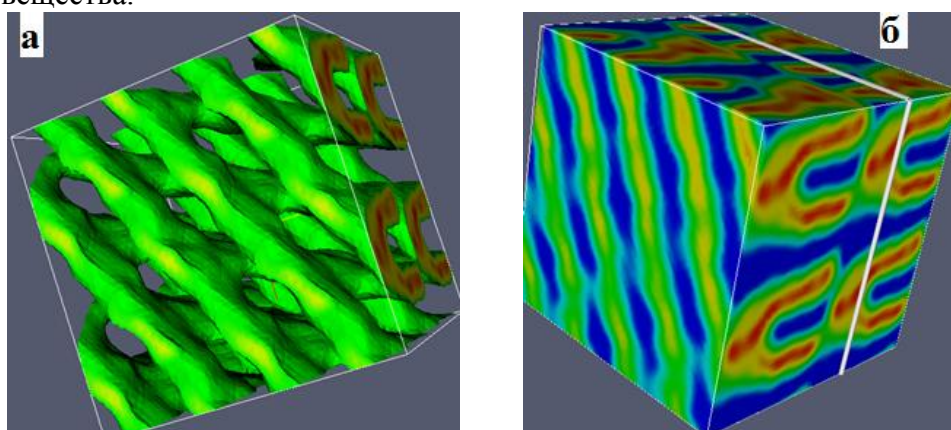


Рис. 3. Мгновенные снимки распределения плотности в ламеллярной структуре диблок-сополимера типа A_8B_8 : а – распределение плотности только в жестком блоке; б – распределение плотности в гибком и жестком блоках

На рис. 3 видно, что образующиеся ламели жесткоцепного блока представляют собой перфорированную ламель, для гибкоцепных блок-сополимеров обычно в этих условиях образуется обычная ламеллярная морфология. На рис. 3,б показано цветом распределение плотности блоков A и B, более темными выглядят гибкие блоки.

После достижения равновесия в системе были рассчитаны парная корреляционная функция и структурный фактор, которые представлены на рис. 4 и рис. 5.

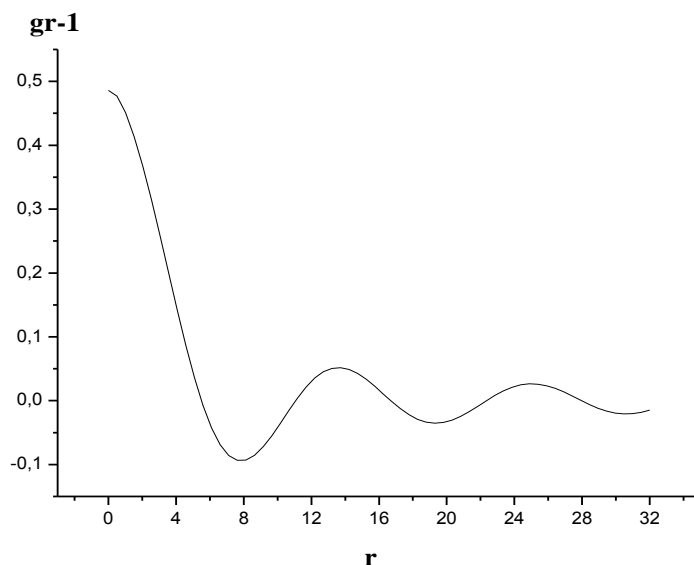


Рис. 4. График парной корреляционной функции для расплава диблок-сополимера типа A_8B_8

Видно, что функция синусоидально осциллирует. Ослабление осцилляций происходит благодаря тепловым флуктуациям. Была найдена простая функциональная зависимость, характеризующая поведение парной корреляционной функции

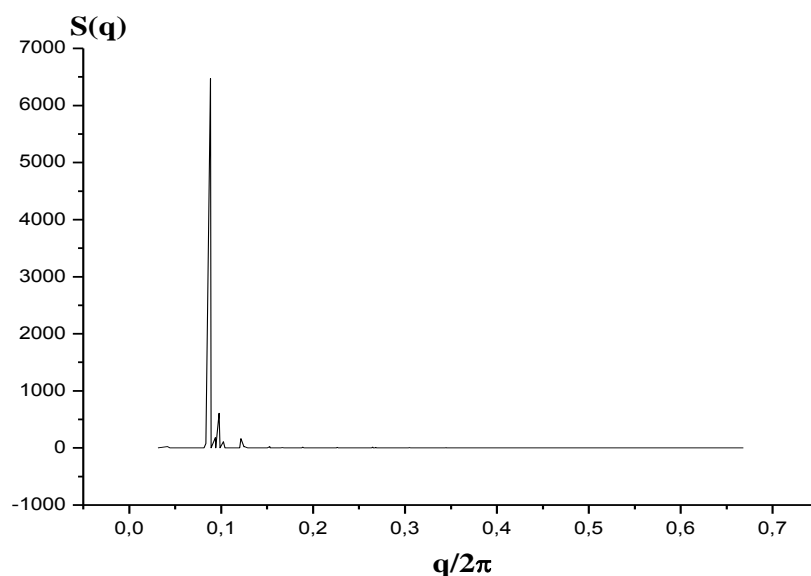
$$gr - 1 \sim \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \sin\left(\frac{2\pi r^2}{d_0}\right), \quad (12)$$

где ξ – длина корреляции микродоменной структуры.

Длина корреляции характеризует асимптотическое затухание значений функции ($gr - 1$). По рассчитанному из уравнения (12) значению d_0 , можно определить морфологию в диблок-сополимере, парную корреляционную функцию которого мы получили.

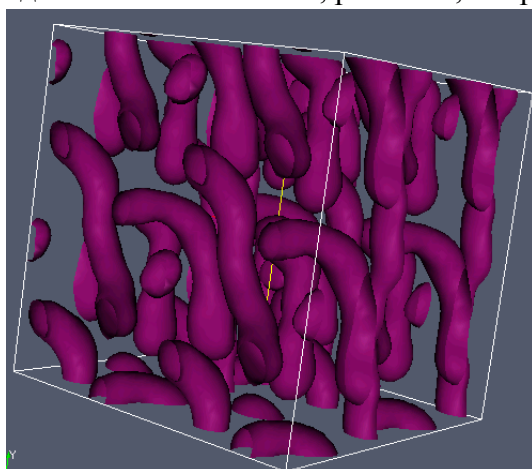
В данном случае функция колеблется около нуля, а величина разницы максимумов пиков указывает на образование ламеллярной структуры. Монотонность в ослаблении функции указывает на то, что ламели, полученные в данной структуре, имеют приблизительно одинаковую толщину.

Первый максимум на структурном факторе имеет большое значение, а сателлитные пики расположены регулярно, что характерно для ламеллярной структуры. По расстоянию между сателлитными пиками можно определить период образующейся структуры.



Р и с . 5. Структурный фактора для расплава диблок-сополимера типа A_8B_8

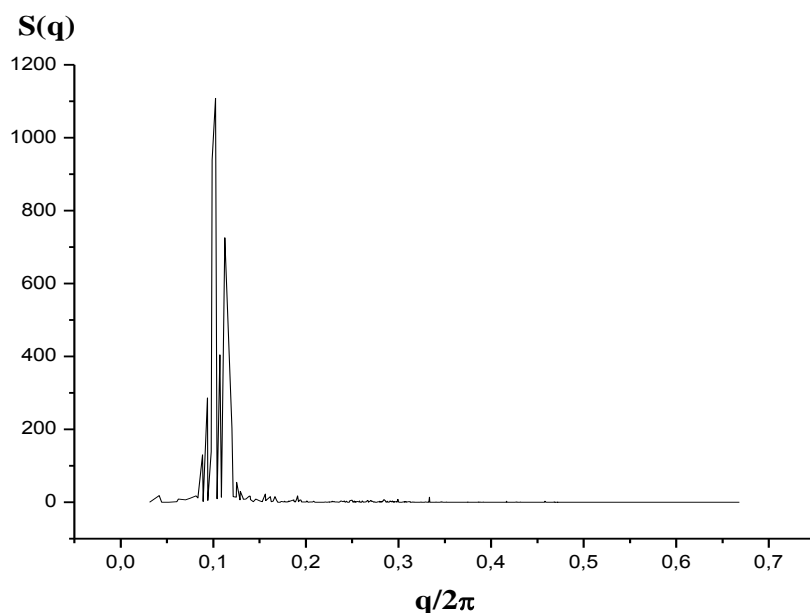
Для диблок-сополимеров A_4B_{12} доля жесткого блока равна 0,25, и блок-сополимер с гибкими блоками с таким распределением состава должен давать морфологию гексагонально упакованных цилиндров. Проведенные расчеты показали, что в этих условиях и с жестким блоком образуется такая же морфология. Мгновенная фотография системы с долей жесткого блока, равной 0,25 представлена на рис. 6.



Р и с . 6. Мгновенная фотография системы A_4B_{12} , гибкие блоки удалены

Для гексагональной структуры рассчитан структурный фактор, представленный на рис. 7. Видно, что основной пик смещен в сторону меньших волновых чисел, что свидетельствует о наличии больших расстояний. Главный пик сопровождается две группы сателлитных пиков, которые говорят нам о наличии структуры, в данном случае – цилинд-

рической, основные и сателлитные пики практически сливаются, что говорит о наличии коротких цепочек в системе.



Р и с . 7. Структурный фактор для расплава диблок-сополимера типа A_4B_{12}

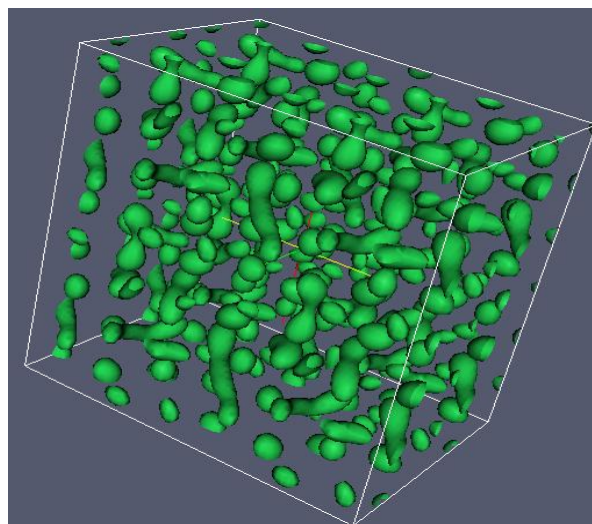
Дальнейшее уменьшение доли жесткого блока должно приводить к нивелированию свойств сополимеров с жесткими и гибкими блоками.

Используемые энергетические параметры взаимодействия представлены в форме сводной матрицы:

$$a = \frac{k_b T}{\sigma} \begin{pmatrix} & A & B & W_d \\ A & 25 & 40 & 25 \\ B & & 25 & 25 \\ W_t & & & 25 \end{pmatrix}$$

Для настоящей задачи получили мгновенные снимки образовавшейся структуры при микрофазном расслоении диблок-сополимера типа A_2B_{14} , представленные на рис. 8.

На рисунке видно, что образующаяся сферическая фаза неоднородна по составу, она содержит наряду со сферическими мицеллами и значительную долю коротких цилиндров. Подобное поведение системы, возможно, объясняется сравнительно слабым отталкиванием блоков А и В, заданным энергетическим параметром $a_{A,B} = 40$ для коротких цепей.



Р и с . 8. Мгновенный снимок границы раздела фаз для промежуточной структуры расплава диблок-сополимера типа A_2B_{14}

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-01010-а.

Список литературы

1. Hamley I. W. // The Physics of Block Copolymers. New York: Oxford University Press, 1998.
2. Block Copolymers in Nanoscience / Eds. M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2006.
3. Bates F.S., Fredrickson G.H. // Phys. Today. 1999. V. 52. P. 32.
4. Hamley I.W. // Nanotechnology. 2003. V. 14. P. R39.
5. Neratova I.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 487. P. 297.
6. Нератова И.В., Павлов А.С., Халатур П.Г. // Высокомолекулярные соединения: Сер. А. 2010. Т. 52. №9. С. 1–12.
7. Нератова И.В., Павлов А.С., Халатур П.Г. // Высокомолекулярные соединения: Сер. А. 2010. Т. 52. №1. С. 89–106.
8. Криксин Ю.А., Tung S.-H., Халатур П.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолекулярные соединения. Сер. С. 2013. Т. 5. N 7. С. 880–892.
9. Де Жен П.-Ж. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 376 с.

COMPUTER SIMULATION OF MORPHOLOGY OF THE THIN FILMS FORMED BY DIBLOCK COPOLYMERS WITH THE BLOCKS OF DIFFERENT STIFFNESS

N.V. Ilina, A.S. Pavlov

Tver State University

Department of physical chemistry

Using DPD method computer simulation of the thin films consisting of a diblock copolymer composed of the blocks of different stiffness was performed. At varying the copolymer composition lamellae and hexagonally ordered morphologies similar to those seen in flexible copolymer systems were observed. A transitional structuring between spherical and cylindrical ordering was also fixed. The pair correlation functions and structure factors were calculated for all the structures observed.

Keywords: *block copolymers, microphase separation method of dissipative particle dynamics.*

Об авторах:

ИЛЬИНА Наталья Валерьевна – студентка 4 –го курса химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: natalya_ilina_1993@mail.ru

ПАВЛОВ Александр Сергеевич – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: as_pavlov@list.ru