

Warszawa, 22.04.2022

Mgr Aleksander Kuriata
Laboratorium Teorii Biopolimerów
Wydział Chemii
Uniwersytet Warszawski

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

Badanie struktury kopolimerów blokowych metodami Monte Carlo

Promotor: dr hab. Andrzej Sikorski, prof. ucz.

Niemal wszystkie dziedziny współczesnej nauki w mniejszym, lub większym stopniu wykorzystują metody obliczeniowe i matematyczne modele do opisu otaczającego nas świata. Polimery stanowią niezwykle istotną dla badacza grupę związków ze względu na ich liczne zastosowania oraz ich kluczowe znaczenie w procesach biologicznych. Wiele ważnych dla naszego zdrowia i życia związków chemicznych jest makrocząsteczkami. Stopień skomplikowania DNA, czy procesu zwijania się białka jest znacznie większy niż to co zostanie zaprezentowane w tej pracy, jednak każdy wkład w wiedzę w tej dziedzinie powinien przybliżyć nas do lepszego zrozumienia złożonych procesów zachodzących w organizmach żywych. Zrozumienie i przewidywanie właściwości fizykochemicznych polimerów jest również ważnym krokiem w rozwoju i tworzeniu funkcjonalnych materiałów. Polimery ze względu na swój rozmiar uniemożliwiają często zastosowanie zbyt dokładnych modeli symulacyjnych, natomiast ze względu na swoją powtarzalną budowę stanowią bardzo dobry obiekt do badań metodami gruboziarnistymi, które zostały zaprezentowane w mojej dysertacji.

Głównym celem opisanych tu badań było poszerzenie stanu wiedzy na temat wpływu architektury łańcucha kopolimeru na jego właściwości strukturalne. W związku z opisanymi wyżej ograniczeniami zastosowaliśmy metodę Monte Carlo oraz modele gruboziarniste. Metoda Monte Carlo to metoda stochastyczna pozwalająca badać wartości parametrów układów (w tym wypadku np. strukturalnych łańcucha), na podstawie sekwencji losowych próbek tego układu generowanych zgodnie z zadaniem rozkładem. Zastosowane przez nas modele pomijały wszelkie szczegółowe interakcje chemiczne, poprzez uśrednienie ich do uproszczonego pola siłowego opisującego oddziaływanie między segmentami statystycznymi symulowanego polimeru. Zastosowanie takiego podejścia pozwala badać szerokie klasy obiektów o rozmiarach znacznie większych niż te które można by było osiągnąć przy pomocy bardziej realistycznych symulacji. Niniejsza rozprawa przedstawia wyniki symulacji przeprowadzonych dla trzech różnych gruboziarnistych modeli z użyciem próbkowania metodą Monte Carlo. W każdym przypadku podjęty został inny problem badawczy, jednak w każdym z opisanych niżej przypadków skupialiśmy się na właściwościach strukturalnych badanych łańcuchów.

Pierwsze z opisanych badań dotyczyło badania progu perkolacji w modelu reprezentującym cienką polimerową warstwę. Celem przeprowadzonych symulacji było stwierdzenie wpływu architektury łańcucha kopolimeru dwuskładnikowego, nie tylko na próg perkolacji, ale i na jego parametry strukturalne (takie jak wielkość). Zbadane zostały architektury dwu-blokowe, trój-blokowe oraz losowe, stanowiące szeroki przekrój potencjalnych struktur rzeczywistych łańcuchów. W tym celu użyto dwuwymiarowego modelu sieciowego i algorytmu ruchów kooperatywnych co pozwoliło na symulację rozpuszczalnika i wysokich stężeń polimeru. Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić m.in. znacznie mniejszą zależność badanych parametrów od długości łańcucha polimeru w stosunku do wpływu architektury czy stężenia. Uzyskane zależności wskazują też, że dla zachowania jak najniższego progu perkolacji, wskazane jest jak najmniejsze rozbieżanie analizowanego komponentu (na przykład przewodzącego) na bloki, jednocześnie można też wskazać że łańcuchy losowe mimo wyższych progów perkolacji zapewniają więcej ścieżek tworzenia klastrów perkolacyjnych, co może wskazywać na potencjalnie lepsze właściwości takich materiałów.

W kolejnych serii badań skupiono się na strukturze cyklicznych homopolimerów i kopolimerów w różnych warunkach związanych z jakością rozpuszczalnika. Badania nad przejściami kłębek-globula (które zachodzą wraz z pogarszaniem się jakości rozpuszczalnika) mogą stanowić podstawę do dalszych rozważań związanych z saamorganizacją w układach polimerowych. W tym przypadku zastosowaliśmy trójwymiarowy model sieciowy i kopolimery złożone z dwóch rodzajów segmentów podzielonych na różne liczby bloków. Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić zaskakujące podobieństwo w uzyskanych wynikach dla homo i kopolimerów oraz stwierdzić wpływ jaki miał podział na coraz większą liczbę bloków łańcucha o stałej długości.

Trzeci postawiony przez nas problem badawczy był najszerszy i dotyczył ponownie przejść kłębek-globula, jednak w tym przypadku porównywaliśmy nie tylko łańcuchy dwuskładnikowych kopolimerów o różnej liczbie bloków, ale też jednocześnie architektury liniowe i cykliczne. Dodatkowo badaliśmy też odwracalną adsorpcję łańcuchów do powierzchni i jej wpływ na uzyskaną strukturę. W tym celu zastosowaliśmy trójwymiarowy model w przestrzeni ciągłej, a same symulacje pozwalały na obserwację zmian ze względu na liczne parametry takie jak siła przyciągania do powierzchni, liczba bloków na które podzielony został kopolimer, czy jego architektura (liniowa, cykliczna). Pozwoliło nam to opisać parametry strukturalne łańcucha, ze względu na te parametry, a także wskazać małą różnicę w uzyskanych wynikach dla łańcuchów cyklicznych i liniowych.

Przedstawione badania pozwalają na formułowanie zależności ogólnych dla właściwości łańcuchów kopolimerów. Zbadaliśmy liczne architektury łańcuchów, dzieląc je nie tylko na liniowe i cykliczne, ale też na architektury wewnętrzne, rozważając kwestie takie jak liczba bloków, ułożenie bloków, czy wielkość bloków

w dwuskładnikowych łańcuchach blokowych. Przy pomocy różnych modeli byliśmy też w stanie badać opisane wyżej zagadnienia w kontekście istotnych problemów badawczych, takich jak adsorpcja.

Przedstawione tu wyniki zostały opublikowane w dwóch publikacjach w czasopismach z listy filadelfijskiej oraz jednej publikacji o zasięgu krajowym.