

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ И КРИСТАЛЛОВ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

**«КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК НА
ОСНОВЕ СМЕСЕЙ КОМПОЗИЦИОННО СИММЕТРИЧНЫХ И
АСИММЕТРИЧНЫХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ»**

Выполнила студентка

417 группы:

Сорокина Анастасия Сергеевна

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., профессор Потёмкин Игорь Иванович

Допущена к защите

Зав. кафедрой _____

Москва

2017

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Обзор литературы	4
1.1. Микрофазное расслоение	4
1.2. Тонкие плёнки блок-сополимеров	6
1.3. Смеси диблок-сополимеров	8
1.4. Постановка задачи	11
Глава 2. Компьютерное моделирование	12
2.1. Метод диссипативной динамики частиц	12
2.2. Изучение морфологий в расплавах	13
2.3. Изучение морфологий в тонких плёнках	15
2.4. Влияние толщины плёнки на итоговую морфологию	16
2.5. Влияние набухания плёнки на итоговую морфологию	17
Заключение	22
Список использованных источников	23

ВВЕДЕНИЕ

Самоорганизация в полимерных системах играет важную роль с точки зрения теории и практики. Тонкие плёнки на основе блок-сополимеров могут служить основой для получения сверхплотных массивов нанопроводов, проводящих мембран, фотонных кристаллов и др. Однако с точки зрения фундаментального исследования в отношении таких систем по-прежнему остаётся ряд вопросов, которые требуют более детального изучения. В частности, не до конца остаётся понятным, какие морфологии будут наблюдаться в плёнках на основе смесей блок-сополимеров различной длины и композиции. Также неясно, как меняется морфология таких систем при нагревании, набухании и других внешних воздействиях.

Известно, что в ряде случаев в тонких плёнках блок-сополимеров возможно возникновение трёхмерной перколированной структуры типа «гиرويد», которая может быть использована, например, для обеспечения ионной проводимости в мембранах. В связи с этим изучение тонких плёнок на основе смесей блок-сополимеров является актуальной задачей.

В данной работе проводится изучение тонких плёнок на основе смесей композиционно симметричных и асимметричных диблок-сополимеров методом компьютерного моделирования. Целью изучения является получение стабильных морфологий (в частности, гиридной наноструктуры), а также обнаружение новых морфологий.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Микрофазное расслоение

Блок-сополимеры – класс гетерополимеров, в котором молекулы состоят из чередующихся цепей (блоков) различной химической природы. Обычно контакты между мономерными звеньями (между типами А и В) химически невыгодны. Рассмотрим расплав диблок-сополимеров. В данной системе отдельные блоки ввиду несовместимости будут стремиться уменьшить площадь соприкосновения. Однако за счёт того, что блоки сшиты друг с другом ковалентной связью, макрофазное разделение оказывается невозможным [1]. Кроме того, вытяжение цепочек приводит к уменьшению энтропии системы. В результате на масштабах длины цепочки будут формироваться домены, структура которых определяется балансом между двумя вышеописанными энергетическими вкладами.

Микрофазное расслоение может быть описано теорией самосогласованного поля. Морфология системы зависит от степени полимеризации цепей (N), объёмной доли звеньев сорта А (f_A) и значения параметра Флори-Хаггинса (χ_{AB}).

$$\chi_{AB} = \frac{1}{k_B T} \left(\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right)$$

где ε_{AA} , ε_{BB} , ε_{AB} – энергии контактов звеньев А - звеньев А, звеньев В - звеньев В и звеньев А - звеньев В, соответственно.

При $f_A=0,5$ (симметричные цепочки) образуются чередующиеся слои молекул сорта А и В (ламеллярная фаза). По мере увеличения асимметрии (роста или уменьшения f_A) система последовательно проходит через гироидную, цилиндрическую и сферическую фазы [2] (рис. 1).

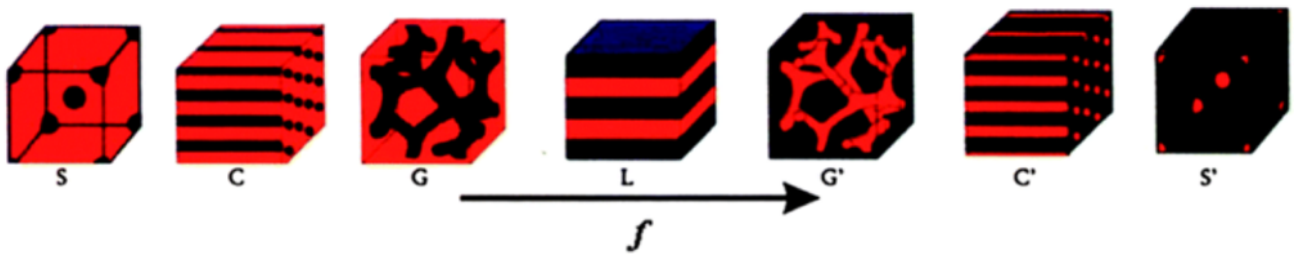


Рисунок 1. Морфологии расплава диблок-сополимера. Фазы: S – сферическая, C – цилиндрическая, G – гироидная, L – ламеллярная. Доля звеньев сорта А увеличивается слева направо [2].

Микрофазное расслоение происходит при значениях $\chi_{AB}N$ больше некоторого критического значения $\chi_{AB}N > (\chi_{AB}N)_c$. В системе образуются домены, состоящие из молекул сорта А, и домены, состоящие из молекул сорта В [3, 4]. При $\chi_{AB}N \sim 10$ наблюдается так называемая слабая сегрегация, при которой граница между доменами оказывается нечёткой. При $\chi_{AB}N \gg 10$ сегрегация является сильной, и граница между доменами чётко выражена.

Фазовая диаграмма расплава диблок-сополимеров приведена на рис. 2. Стоит отметить, что отличие теоретической диаграммы от экспериментальной объясняется тем, что в действительности полимерные звенья имеют разные размеры. Кроме того, морфология системы обуславливается не только отталкиванием между звеньями, но и другими взаимодействиями (например, водородными связями).

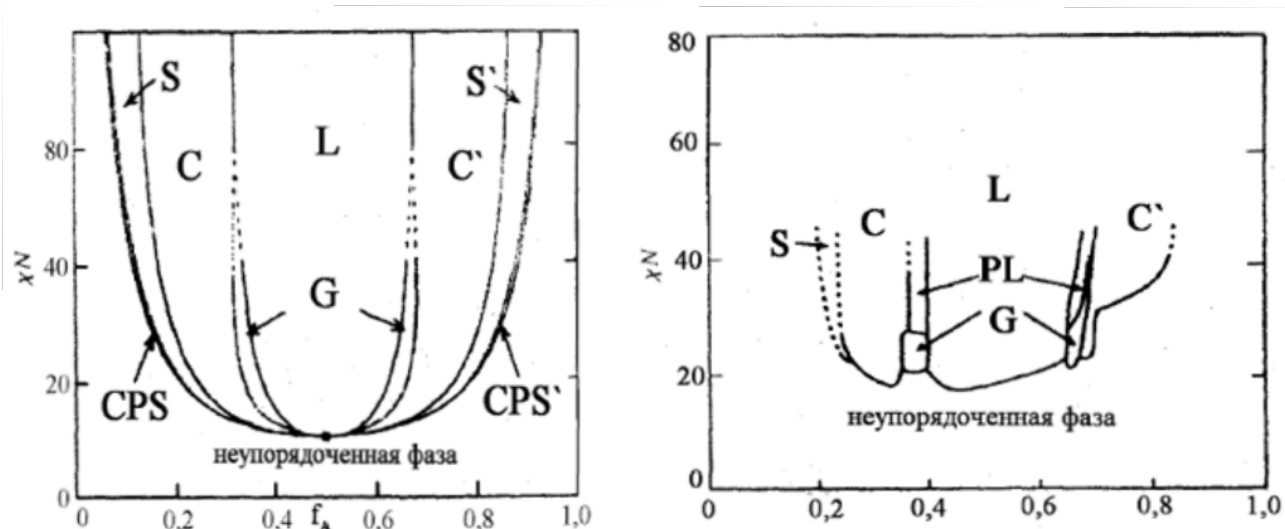


Рисунок 2. Фазовая диаграмма расплава диблок-сополимеров. Слева изображена теоретическая [5], справа – экспериментальная [6].

1.2. Тонкие плёнки блок-сополимеров

Тонкие плёнки представляют собой наноструктурированные покрытия, толщина которых много меньше поперечных размеров.

Помимо параметров, описанных в предыдущем пункте, на морфологию таких систем оказывает влияние наличие границ (взаимодействие блоков с подложкой и воздухом), а также толщина плёнок. В зависимости от значения этих параметров итоговая структура может иметь параллельную [7-9], перпендикулярную [10, 11] или произвольную ориентацию.

Ориентация доменов

Рассмотрим плёнку диблок-сополимеров с ламеллярной структурой. Если плёнка будет заключена между двумя стенками (т.е. иметь фиксированную толщину), условием параллельной ориентации ламелл будет являться равенство толщины плёнки целому числу периодов доменной структуры в случае симметричной морфологии (один и тот же полимер находится в контакте с обеими поверхностями) и полуцелому числу периодов в случае асимметричной

морфологии. При других условиях ламелли будут ориентированы перпендикулярно [12].

Если плёнка будет иметь одну свободную поверхность (граница с воздухом или жидкостью), то ориентация ламелл будет зависеть от взаимодействия блоков с подложкой. В случае асимметричного взаимодействия одна из компонент диблок-сополимера экранирует энергетически невыгодные контакты между второй компонентой и подложкой, это приводит к параллельной ориентации ламелл. При этом, если толщина плёнки не равняется ни целому, ни полуцелому числу периодов доменной структуры, на свободной поверхности в зависимости от параметров взаимодействия с подложкой будут формироваться «острова» или «дыры» различной толщины (рис. 3) [13]. Когда контакты обоих блоков с подложкой одинаково выгодны или одинаково невыгодны, минимум общей энергии системы достигается при перпендикулярной морфологии [12].

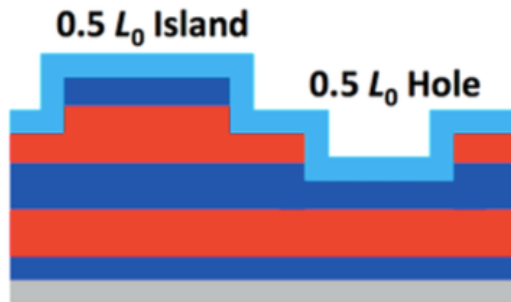


Рисунок 3. «Острова» и «дыры» на поверхности плёнки [13].

Перейдём к цилиндрической морфологии. В отличие от ламеллярной наноструктуры, добиться однонаправленной ориентации по всей плёнке зачастую оказывается затруднительно, поскольку различное вытяжение блоков не обеспечивает достаточную гибкость цилиндрических доменов и, как следствие, дальний порядок. В этом случае контроль ориентации может быть обеспечен различным взаимодействием полимеров с подложкой и с исходным растворителем. На рис. 4 приведена зависимость ориентации цилиндров в плёнке

от значений параметров a_{AS} и a_{BS} – параметров взаимодействия звеньев сорта А и В с растворителем, соответственно. В случае неселективного растворителя ($a_{AS}=a_{BS}$) и в областях, отмеченных серыми кругами, имеет место хаотичное расположение цилиндров. Закрашенные зелёные и красные круги соответствуют вертикальной и параллельной ориентации, пустые круги – менее упорядоченным структурам [14].

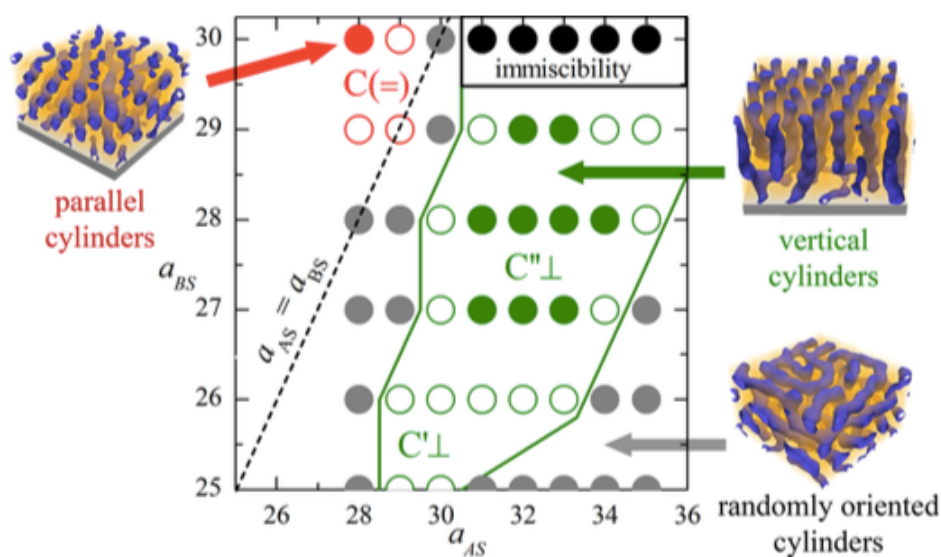


Рисунок 4. Зависимость ориентации цилиндров от параметров a_{AS} и a_{BS} [14].

Наличие различных ориентаций вместе с возможностью удаления одной из компонент (например, путём химической деградации) позволяет использовать тонкие плёнки с цилиндрической наноструктурой в нанотехнологиях, например, при создании мембран [15].

1.3. Смеси диблок-сополимеров

Смешивание блок-сополимеров разного типа друг с другом или с гомополимерами позволяет расширить области стабильности существующих морфологий. Кроме того, возможно возникновение структур, которые не наблюдаются в расплавах и плёнках блок-сополимеров одного типа. В работе [16] в смеси блок-сополимеров полистирола и полиизопрена одинаковой длины, но

различной композиции (доля полистиролового блока составляла 50% и 85%) было обнаружено существование трёхмерной перколированной структуры (рис. 5).

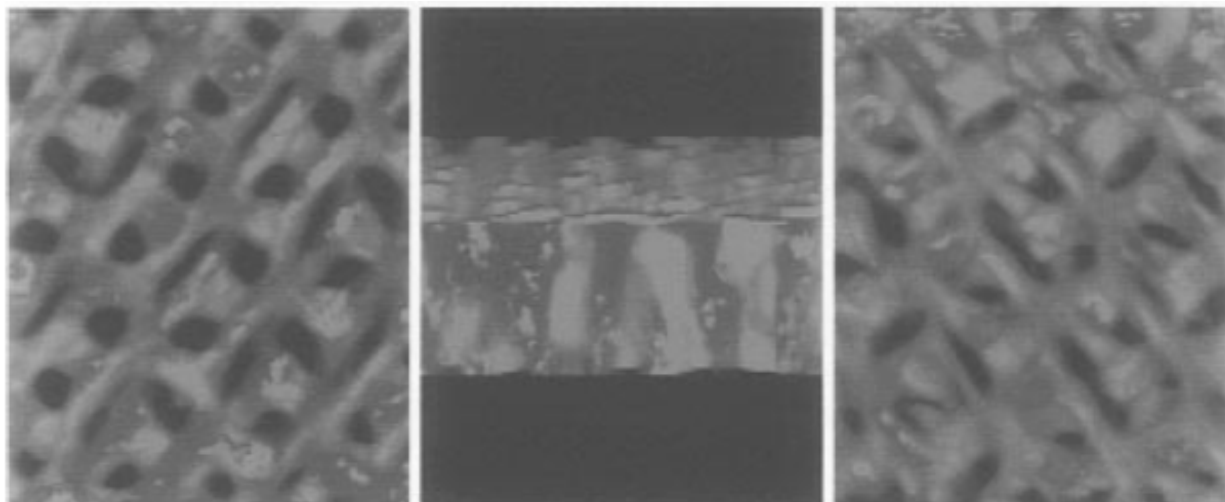


Рисунок 5. Трёхмерное изображение смеси блок-сополимеров с разной композицией блоков, полученное с помощью электронной томографии [16].

В смеси диблок-сополимеров можно получить не только микрофазное, но и макрофазное расслоение (размеры доменов становятся порядка 100 нм). Наличие данного эффекта зависит от двух параметров [17]. Первый – это отношение молекулярных масс сополимеров $R=M_L/M_S$, где M_L и M_S – молекулярные массы длинного и короткого сополимеров, соответственно. Второй параметр – концентрация большего блок-сополимера φ_L . В случае расплава макрофазное расслоение имеет место, если $R>5$ и $\varphi_L<0.6-0.7$. При определённых параметрах ($R=7.3$, $0.1\leq\varphi_L\leq 0.4$) в плёнках на основе смесей симметричных блок-сополимеров так же происходит макрофазное расслоение [17]. В работе [18] были получены плёнки, в которых вблизи поверхности наблюдались параллельные ламелли, а во внутренней части – перпендикулярные ламелли. Такие структуры могут иметь практическое применение, однако их свойства ещё недостаточно хорошо изучены.

Также макрофазное расслоение наблюдалось в смеси диблок-

сополимеров, формирующих цилиндры, и диблок-сополимеров, формирующих ламелли. На рис. 6 представлены изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. При равных долях блоков (50/50) наблюдается чередование доменов с ламеллярной и цилиндрической морфологиями [19]. Уменьшение доли одного из полимеров изменяет морфологию до однородно цилиндрической или ламеллярной. Трёхмерную перколированную морфологию в данной работе обнаружить не удалось. Это может быть обусловлено малой толщиной плёнки.

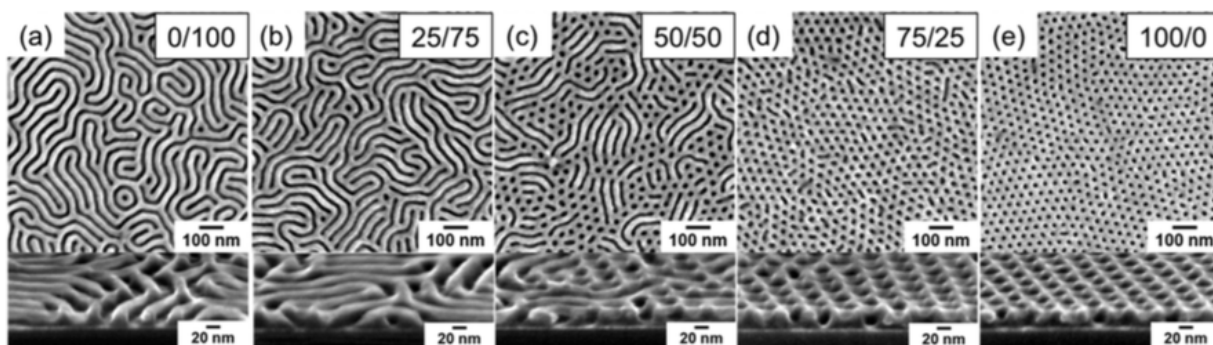


Рисунок 6. Изображения плёнок на основе смесей сополимеров, формирующих цилиндры, и сополимеров, формирующих ламелли. Цифры справа вверху показывают соотношение цилиндрических и ламеллярных блоков [19].

В плёнках на основе смеси диблок-сополимера и гомополимера так же может происходить макрофазное расслоение. Так в работе [20] было показано, что при объёмной доле гомополимера $\varphi_H < 0.2$ в системе наблюдаются перпендикулярные цилиндры, при увеличении φ_H ориентация цилиндров становится параллельной. При $\varphi_H > 0.55$ гомополимер начинает отделяться от сополимера.

Наконец, в работе [21] методами компьютерного моделирования и малоуглового рентгеновского светорассеяния было показано, что макрофазное расслоение может наблюдаться как в латеральном (параллельно подложке), так и в вертикальном направлениях.

1.4. Постановка задачи

Подведём итог: в настоящее время имеется достаточно полное представление о микрофазном расслоении в тонких плёнках диблок-сополимеров, состоящих из сополимеров одного типа. Плёнки на основе смесей диблок-сополимеров изучены недостаточно хорошо. Как показал обзор литературы, чёткого представления о том, какие морфологии будут иметь место в таких плёнках, пока нет, поскольку эти системы характеризуются большим набором параметров (соотношение долей сополимеров с различной композицией, длина цепей каждого типа, совместимость с подложкой, взаимодействие между блоками сополимера, и т.д.).

Таким образом, можно поставить следующую задачу: изучить микрофазное расслоение в тонких плёнках блок-сополимеров, сформированных из цепей различной длины и композиции, а также изучить влияние растворителя на конечную морфологию таких систем. Одной из приоритетных целей будет получение стабильной перколированной гироидной структуры. Как видно из фазовой диаграммы (рис. 2), стабильная гироидная структура имеет место в узких интервалах параметров $\chi_{AB}N$ и f_A . Общая идея данной работы будет заключаться в создании двухкомпонентных плёнок, состоящих из симметричных коротких цепей, формирующих ламелли, и асимметричных длинных цепей, формирующих цилиндры.

Глава 2. Компьютерное моделирование

2.1. Метод диссипативной динамики частиц

Изучение описанных выше полимерных систем будет производиться методом диссипативной динамики частиц (DPD). В этом методе каждая группа мономерных звеньев или молекул других веществ представляется в виде сферической частицы, которая характеризуется массой m и радиусом r_c . На каждую частицу действует сила, имеющая три компонента: консервативную, диссипативную и случайную – $\vec{f}_i = \sum_{j \neq i} (\vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R)$ [22].

Консервативная сила F_{ij}^C действует вдоль линии, соединяющей центры частиц, и соответствует отталкиванию двух частиц за счёт «мягкого» потенциала.

$$\vec{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right) \vec{e}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases}$$

где a_{ij} описывает максимальное отталкивание между частицами i и j . Параметр Флори-Хаггинса связан с a_{ij} так: $\chi_{ij} = (0.306 \pm 0.002)(a_{ij} - a_{ii})$, a_{ii} характеризует взаимодействие между одинаковыми частицами.

За диссипативную силу F_{ij}^D принимается сила трения между частицами [23].

$$\vec{F}_{ij}^D = \begin{cases} -\gamma \omega^D(r_{ij}) (\vec{v}_{ij} \cdot \vec{e}_{ij}) \vec{e}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases}$$

где γ – коэффициент трения, $\omega^D(r_{ij})$ – весовая функция, $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$.

Случайная сила F_{ij}^R соответствует тепловому движению частиц.

$$\vec{F}_{ij}^R = \begin{cases} \sigma \omega^R(r_{ij}) \theta_{ij} \cdot \vec{e}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases}$$

где σ – амплитуда теплового шума, $\omega^R(r_{ij})$ – весовая функция, θ_{ij} описывает гауссов шум и удовлетворяет условиям $\langle \theta_{ij}(t) \rangle = 0$, $\langle \theta_{ij}(t) \theta_{i'j'}(t') \rangle = (\delta_{ij} \delta_{i'j'} + \delta_{ij'} \delta_{i'j}) \delta(t - t')$.

Диссипативная и случайная силы так же действуют вдоль линии, соединяющей центры двух частиц. Одна из весовых функций $\omega^D(r_{ij})$ и $\omega^R(r_{ij})$ может быть выбрана произвольным образом, вторая должна строго с ней коррелировать: $\omega^D(r_{ij}) = \omega^R(r_{ij})^2$. Кроме того, должно выполняться соотношение $\sigma^2 = 2\gamma k_B T$ [24].

В качестве модели цепей рассматриваются симметричные короткие цепочки длиной в 10 мономерных звеньев (5 на молекулы сорта А и 5 на молекулы сорта В) и асимметричные длинные цепочки длиной в 20 мономерных звеньев (5 и 15 на молекулы сорта А и В, соответственно). Масса и размер всех звеньев (DPD частиц) считаются одинаковыми и равными 1. Также за 1 принимается температура (в единицах kT). В качестве параметра совместимости звеньев между собой берётся параметр a_{ij} . Для частиц одного сорта $a_{ii}=25$.

2.2. Изучение морфологий в расплавах

Изначально были рассмотрены расплавы цепей блок-сополимеров, чтобы понять, какая морфология имеет место в объёме при выбранных условиях. Были получены расплавы, состоящие из симметричных коротких цепочек и асимметричных длинных цепочек. Коэффициент взаимодействия блоков друг с другом $a_{AB}=50$. При таком коэффициенте имеет место сильная сегрегация, а значит, более чёткие домены. Моделирование проводилось в ящике размером

50x50x40 с периодическими граничными условиями по всем направлениям. Время измерения – $2 \cdot 10^6$ шагов, один шаг равен 0,04 τ , где τ – характерная единица времени (обычно порядка 10 пс [24]). Короткие и длинные цепочки смешивались в разных пропорциях: от 100% длинных цепей до 70% длинных цепей.

Результаты моделирования представлены на рис. 7. Из рисунка видно, что при 100% длинных асимметричных цепей имеет место цилиндрическая морфология, но цилиндры не имеют чёткой ориентации. Это согласуется с результатами, полученными ранее в работе [14]. По мере добавления коротких симметричных цепочек цилиндры соединяются друг с другом, структура становится перколированной. Наиболее чётко это видно для случая 15% коротких цепей. Когда доля коротких цепей в плёнке составляет 30%, имеет место ламеллярная морфология. Это объясняется тем, что короткие цепи подавляют цилиндрическую морфологию длинных цепей.

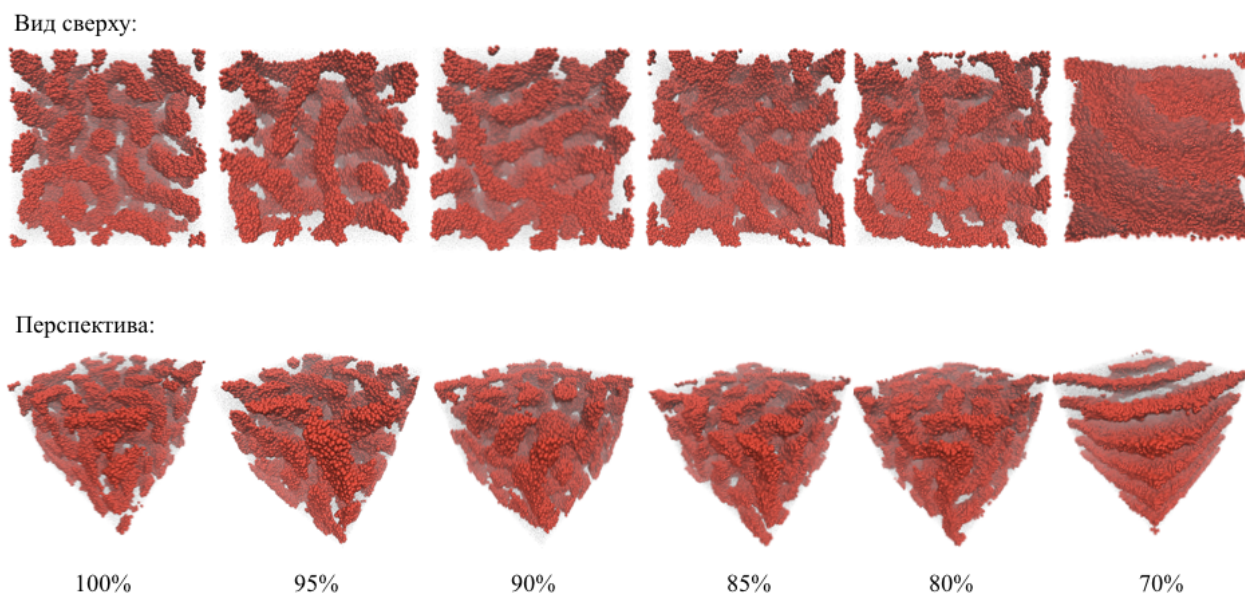


Рисунок 7. Моментальные снимки расплавов, состоящих из коротких симметричных и длинных асимметричных цепочек. Внизу указано процентное содержание длинных цепей.

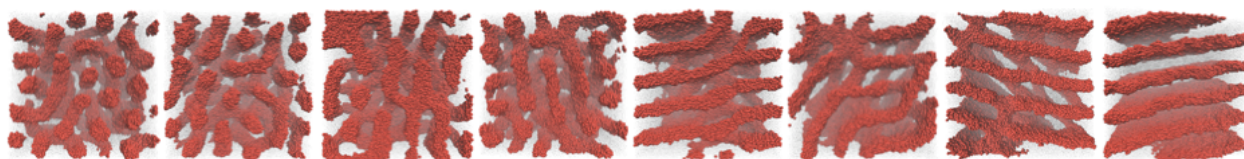
2.3. Изучение морфологий в тонких плёнках

В тонких плёнках на итоговую морфологию системы оказывает влияние взаимодействие полимерных цепей с подложкой и с растворителем. В качестве предмета исследования были выбраны тонкие плёнки на основе тех же полимеров, что и в расплавах.

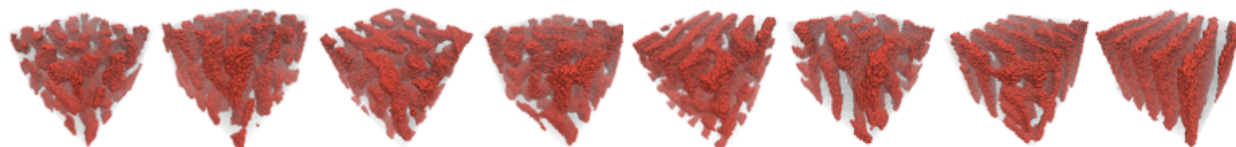
Моделирование производилось в ящике размером 50x50x50 с периодическими граничными условиями по осям x и y . Толщина плёнки равнялась 40 (в мономерных звеньях), над плёнкой помещался плохой растворитель, играющий роль воздуха. Параметры моделирования: $a_{AB}=50$, коэффициенты взаимодействия блоков с растворителем $a_{Aa}=80$, $a_{Ba}=60$, коэффициенты взаимодействия блоков с подложкой $a_{AS}=30$, $a_{BS}=25$.

Аналогично расплавам короткие и длинные цепочки смешивались в разных пропорциях. Время моделирования было таким же. Результаты моделирования представлены на рис. 8.

Вид сверху:



Перспектива:



100%

95%

90%

85%

80%

75%

70%

60%

Рисунок 8. Моментальные снимки плёнок на основе коротких симметричных и длинных асимметричных цепочек. Внизу указано процентное содержание длинных цепей.

Морфология системы так же меняется от цилиндрической к ламеллярной. Однако в отличие от расплава цилиндрические домены являются более упорядоченными. Кроме того, когда доля коротких цепей достигает 30%, ламелли являются перфорированными, и чистая ламеллярная морфология наблюдается только при 40% коротких цепей. В области, где содержание длинных цепей составляет 85%, наблюдается трёхмерная перколированная структура, напоминающая гироидную.

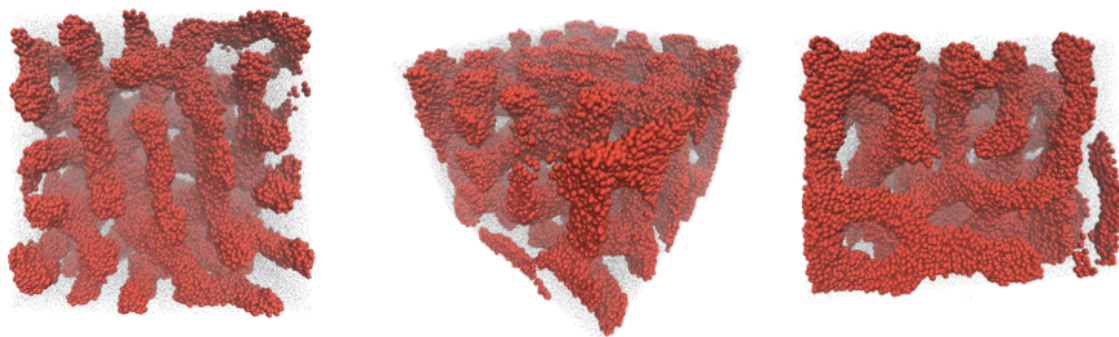
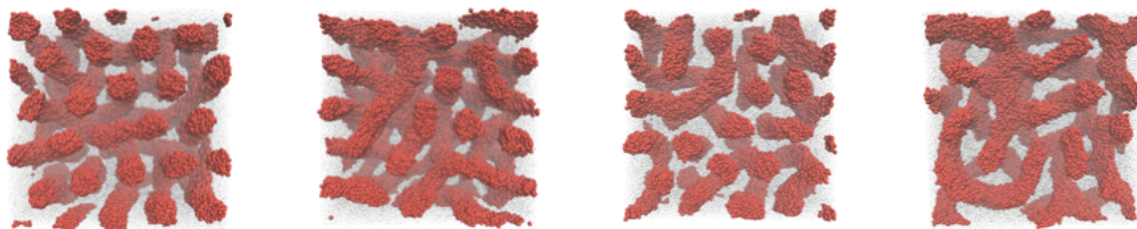


Рисунок 9. Моментальный снимок трёхмерной перколированной структуры тонкой плёнки. Содержание длинных цепей 85%.

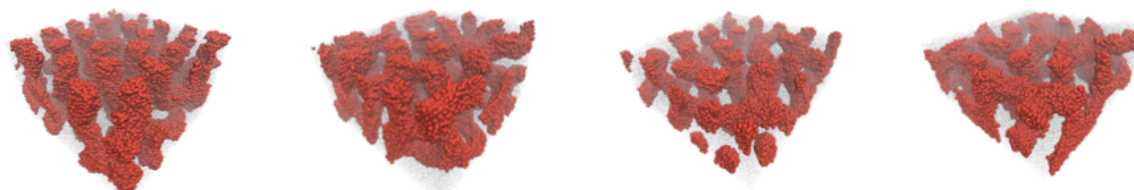
2.4. Влияние толщины плёнки на итоговую морфологию

Толщина плёнки так же оказывает влияние на морфологию системы. В связи с этим были изучены плёнки на основе тех же цепочек с процентным содержанием длинных цепей 100% и 85%. Параметры взаимодействия были выбраны аналогичные. Рассматривались два типа плёнок: толщины 30 и толщины 20. Полученные результаты представлены на рис. 10.

Вид сверху:



Перспектива:



30-100

30-85

20-100

20-85

Рисунок 10. Изучение плёнок различной толщины. 30 и 20 – толщина плёнок, 100 и 85 – процентное содержание длинных цепей.

Данные плёнки показывают более упорядоченную цилиндрическую структуру. Это связано с тем, что основной движущей силой, определяющей ориентацию доменов, является подложка. При этом влияние свободной поверхности и подложки увеличивается с уменьшением толщины плёнки.

2.5. Влияние набухания плёнки на итоговую морфологию

Для достижения большей упорядоченности тонкая плёнка может быть подвергнута дополнительной обработке, в частности, обработке парами растворителя. Данный процесс был промоделирован. Для этого сухие плёнки, полученные в предыдущих разделах, помещались в ящик размерами 50x50x85 на твёрдую подложку. Пространство над плёнкой (координата $z > 40$) заполнялось смесью из жидкостей двух сортов: одна жидкость играла роль паров растворителя, другая – воздуха. Доля паров растворителя составляла 30%, частицы пара были полностью совместимы с плёнкой (коэффициенты взаимодействия блоков с хорошим растворителем $a_{AV}=a_{BV}=26$). Плёнки набухали

в течение $2 \cdot 10^6$ шагов, при этом каждые 500 шагов проверялась концентрация паров над плёнкой. Если она становилась больше заданной величины, часть частиц растворителя перекрашивалась в воздух, и наоборот. Таким образом моделировалось поддержание давления насыщенных паров как в реальном эксперименте [25].

На рис. 11 представлены результаты, полученные для плёнок толщины 40. В случае цилиндрической морфологии толщина цилиндров уменьшается. Это связано с тем, что в исходной морфологии минорные блоки являются более вытянутыми, что невыгодно по энтропийным соображениям. Добавление растворителя в систему понижает поверхностное натяжение на межфазной границе и способствует достижению более равновесной конформации. В случае морфологии, которая изначально являлась гироидной, происходит разрушение верхнего слоя плёнки, он приобретает ламеллярную структуру. Часть плёнки, расположенная ближе к подложке, сохраняет перколированную структуру.

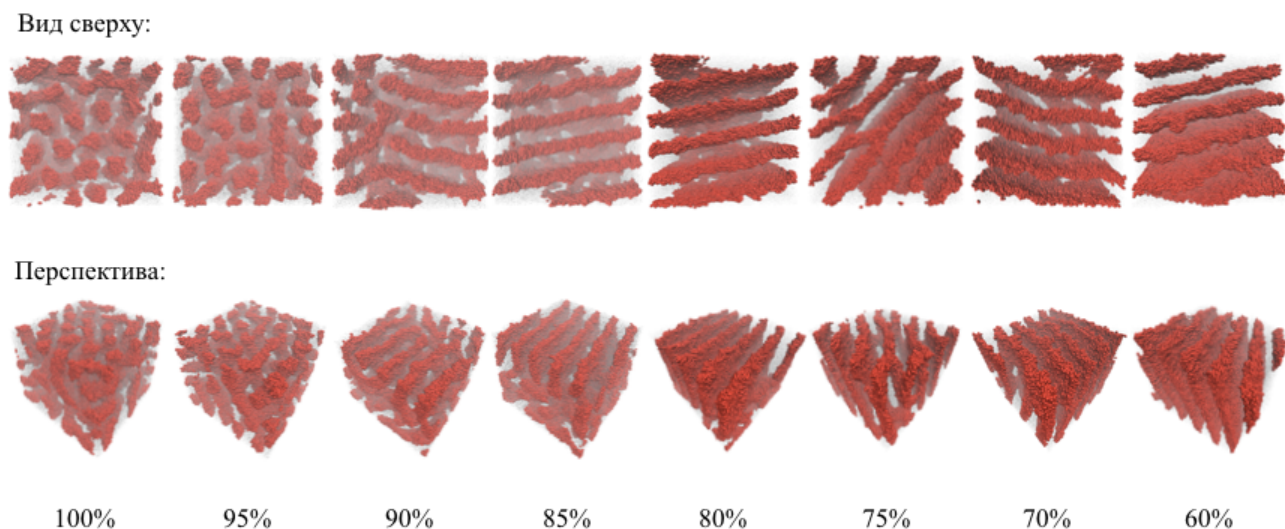
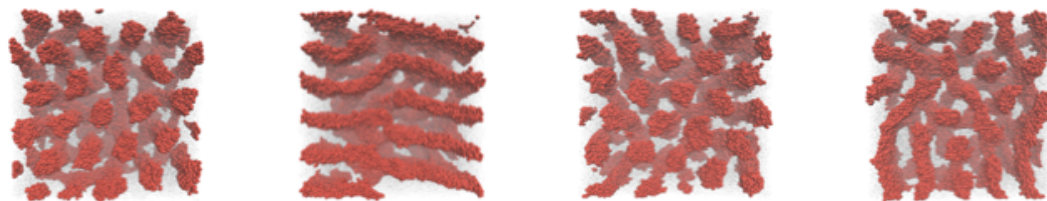


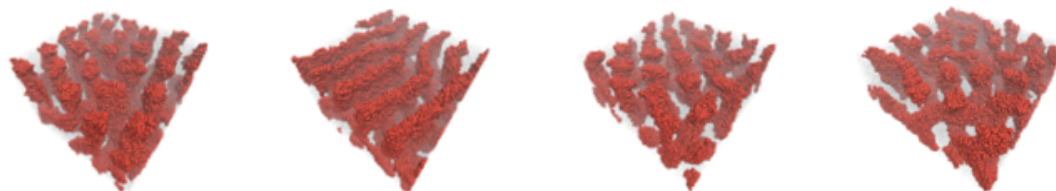
Рисунок 11. Моментальные снимки плёнок на основе коротких симметричных и длинных асимметричных цепочек, подвергнутых набуханию. Внизу указано процентное содержание длинных цепей.

Результаты, полученные для более тонких плёнок, представлены на рис. 12. В данных плёнках так же наблюдается упорядочение цилиндрической структуры и уменьшение толщины цилиндров.

Вид сверху:



Перспектива:



30-100

30-85

20-100

20-85

Рисунок 12. Моментальные снимки плёнок различной толщины, подвергнутых набуханию. 30 и 20 – толщина плёнок, 100 и 85 – процентное содержание длинных цепей.

Была получена количественная оценка радиуса цилиндров (имеющих место при 100% содержания длинных цепей) до и после набухания плёнки.

Пользуясь решёточной моделью Флори-Хаггинса и формулой Лившица для вклада неоднородностей плотности в свободную энергию, для коэффициента поверхностного натяжения γ можно получить [26]:

$$\bar{\gamma} = \frac{\gamma a^2}{k_B T} = \frac{a^2}{a^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(\frac{a^2 (\nabla \varphi_A)^2}{24 \varphi_A} + \frac{a^2 (\nabla \varphi_B)^2}{24 \varphi_B} + \chi \varphi_A \varphi_B + \mu \varphi_A + \nu \varphi_B \right)$$

где a – характерный размер мономерного звена, φ_A и φ_B – объёмные доли мономерных звеньев типа А и В, соответственно, χ – параметр Флори-Хаггинса, описывающий взаимодействие между звеньями А и В, μ и ν – множители

Лагранжа.

Объёмные доли мономерных звеньев связаны соотношением $\varphi_A(x) + \varphi_B(x) = 1 - \varphi_S = const$, где φ_S – объёмная доля растворителя. Поэтому можно положить $\varphi_A(x) = n(x)$, $\varphi_B(x) = \varphi - n(x)$. Граничные условия: $n(-\infty) = 0$, $n(+\infty) = \varphi$, $n'(\pm\infty) = n''(\pm\infty) = 0$.

Минимизация выражения для $\bar{\gamma}$ по $\varphi_A(x)$ и $\varphi_B(x)$ даёт $n' = \frac{n(\varphi-n)}{a} \sqrt{\frac{24\chi}{\varphi}}$,

$\mu = \nu = 0$. Тогда:

$$\bar{\gamma} = \frac{\gamma a^2}{k_B T} = \frac{a^2}{a^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(\frac{a^2 (n')^2 \varphi}{24n(\varphi-n)} + \chi n(\varphi-n) \right) = \sqrt{\frac{\chi}{6}} \varphi^{3/2}$$

Получим оценку для радиуса цилиндров. Учитывая, что свободная энергия $F = E - TS$, имеем:

$$\bar{F} = \frac{F}{k_B T} \propto \frac{R^2}{a^2 N} + \frac{\bar{\gamma} R L}{Q}$$

где R – расстояние между концами полимерной цепи, N – количество мономерных звеньев в цепи, Q – число цепей, формирующих один цилиндр, L – длина цилиндра.

Условие заполнения пространства: $R^2 L \varphi \propto Q N a^3$. Откуда $\frac{L}{Q} \propto \frac{N a^3}{R^2 \varphi}$. Тогда

$$\bar{F} = \frac{F}{k_B T} \propto \frac{R^2}{a^2 N} + \frac{\bar{\gamma} R N a^3}{R^2 \varphi}$$

Минимизация \bar{F} по R даёт $R^3 \propto \frac{\bar{\gamma}}{\varphi} N^2$. Учитывая полученное ранее выражение для $\bar{\gamma}$, окончательно имеем:

$$R \propto (\chi \varphi)^{1/6} N^{2/3}$$

Таким образом, отношение радиусов цилиндров в сухой (при $\varphi=1$) и набухшей плёнке имеет порядок $\frac{R_0}{R} \propto \varphi^{-1/6}$. В нашем случае $\varphi=0,7$ (т.к. содержание растворителя составляет 30%), поэтому $\frac{R_0}{R} \propto 1,06$. Измерение

радиусов цилиндров в полученных плёнках даёт $R_0 = 3,0 \pm 0,2$, $R = 2,8 \pm 0,2$,
т.е. $\frac{R_0}{R} = 1,07$, что согласуется с полученной оценкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом диссипативной динамики частиц были промоделированы расплавы и тонкие плёнки смесей диблок-сополимеров различной длины и композиции. Было показано, что для тонких плёнок, доля коротких цепей в которых составляет 15%, возможно существование трёхмерной перколированной морфологии, напоминающей гироид. При набухании в неселективном растворителе морфология такой структуры изменяется и переходит в перфорированно ламеллярную. Данное явление требует более детального количественного и качественного изучения.

Следует заметить, что в расплавах однокомпонентных диблок-сополимеров при таком подходе моделирования гироидная морфология не наблюдалась, имела место только перфорированная ламель. Это объясняется большими флуктуациями DPD жидкости.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Leibler L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. // *Macromolecules* 1980, 13, 1602.
2. Matsen MW, Schick M. Stable and Unstable Phases of a Diblock Copolymer Melt. // *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 72, 2660.
3. Гроссберг АЮ, Хохлов АР. Статистическая физика макромолекул. // М.: Наука, 1989, 344.
4. Bates FS, Fredrickson GH. Block copolymer thermodynamics: theory and experiment. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990, 41, 525-557.
5. Matsen MW, Bates FS. Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories. // *Macromolecules* 1996, 29, 1091–1098.
6. Khandpur AK, Förster S, Bates FS, Hamley IW, Ryan AJ, Bras W, Almdal K, Mortensen K. Polyisoprene-polystyrene diblock copolymer phase diagram near the order-disorder transition. // *Macromolecules* 1995, 28, 8796-8806.
7. Turner MS. Equilibrium Properties of a Diblock Copolymer Lamellar Phase Confined between Flat Plates // *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 69, 1788-1791.
8. Walton DG, Kellogg GJ, Mayes AM, Lambooy P, Russell TP. A Free Energy Model for Confined Diblock Copolymers. // *Macromolecules*. 1994, 27, 6225-6228.
9. Tang WH. Confinement of Symmetric Diblock Copolymer Thin Films // *Macromolecules* 2000, 33, 1370-1384.
10. Pickett GT, Balazs AC. Equilibrium Orientation of Confined Diblock Copolymer Films. // *Macromolecules* 1997, 30, 3097–3103.
11. Geisinger T, Mueller M, Binder K. Symmetric diblock copolymers in thin films. I. Phase stability in self-consistent field calculations and Monte Carlo simulations // *J. Chem. Phys.* 1999, 111, 5241-5250.
12. Potemkin II. Lamellar Orientation in Thin, Supported Diblock Copolymer Films: Strong Segregation Theory. // *Macromolecules* 2004, 37, 3505-3509.

13. Maher MJ, Self JL, Stasiak P, Blachut G, Ellison CJ, Matsen MW, Bates MC, Willson CG. Structure, Stability, and Reorganization of $0.5 L_0$ Topography in Block Copolymer Thin Films. // ACS Nano 2016, 10 (11), 10152–10160.
14. Berezkin AV, Papadakis CM, Potemkin II. Vertical Domain Orientation in Cylinder-Forming Diblock Copolymer Films upon Solvent Vapor Annealing. // Macromolecules 2016, 49, 415–424.
15. Hanqiong Hu, Gopinadhan M, Chinedum OO. Directed self-assembly of block copolymers: a tutorial review of strategies for enabling nanotechnology with soft matter. // Soft Matter 2014, 10, 3867.
16. Spontak RJ, Fung JC, Braunfeld MB, Sedat JW, Agard DA, Kane L, Smith SD, Satkowski MM, Ashraf A, Hajduk DA, Gruner SM. Phase Behavior of Ordered Diblock Copolymer Blends: Effect of Compositional Heterogeneity. // Macromolecules 1996, 29, 4494-4507.
17. Lance D. Williamson, Paul F. Nealey. Macrophase Separation of Blends of Diblock Copolymers in Thin Films. // Macromolecules 2015, 48 (12), 3997–4003.
18. Zhang J, Posselt D, Smilgies Detlef-M, Perlich J, Kyriakos K, Jaksch S, Papadakis CM. Complex Macrophase-Separated Nanostructure Induced by Microphase Separation in Binary Blends of Lamellar Diblock Copolymer Thin Films. // Macromol. Rapid Commun. 2014, 35, 1622–1629.
19. Yager KG, Lai E, Black CT. Self-Assembled Phases of Block Copolymer Blend Thin Films. // ACS Nano, 2014, 8 (10), 10582–10588.
20. Jeong U, Ryu DY, Kho DH, Lee DH, Kim JK, Russell TP. Phase Behavior of Mixtures of Block Copolymer and Homopolymers in Thin Films and Bulk. // Macromolecules 2003, 36, 3626-3634.
21. Berezkin AV, Jung F, Posselt D, Smilgies DM, Papadakis CM. Vertical vs Lateral Macrophase Separation in Thin Films of Block Copolymer Mixtures: Computer Simulations and GISAXS Experiments. // ACS Appl. Mater. Interfaces, Article ASAP, 2017. DOI: 10.1021/acsami.6b16563.

22. Gavrilov AA, Kudryavtsev YV, Chertovich AV. Phase diagrams of block copolymer melts by dissipative particle dynamics simulations. // J Chem Phys 2013, 139(22).
23. Español P. Dissipative Particle Dynamics with energy conservation. // Europhys. Lett. 1997, 40, 631–636.
24. Groot RD, Warren PB. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. // J. Chem. Phys. 1997, 107, 4423-4435.
25. Stenbock-Fermor A, Rudov AA, Gumerov RA, Tsarkova LA, Böker A, Möller M, Potemkin II. Morphology-Controlled Kinetics of Solvent Uptake by Block Copolymer Films in Nonselective Solvent Vapors. // ACS Macro Lett. 2014, 3, 803–807.
26. Di Z, Posselt D, Smilgies D-M, Li R, Rauscher M, Potemkin II, Papadakis CM. Stepwise Swelling of a Thin Film of Lamellae-Forming Poly(styrene-*b*-butadiene) in Cyclohexane Vapor. // Macromolecules 2012, 45, 5185–5195.