

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

РУДОВ АНДРЕЙ АНДРЕЕВИЧ

**Изучение доменных структур в тонких и сверхтонких
пленках блок-сополимеров.**

Специальность 02.00.06 - высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., профессор

И.И. Потёмкин

Москва 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. Обзор литературы	10
I.1 Блок-сополимеры	10
I.2 Сверхтонкие пленки блок-сополимеров	13
I.3 Тонкие пленки блок-сополимеров	22
I.3.1 Морфология тонких пленок	22
I.3.2 Способы управления ориентацией нанодоменов в тонких пленках	25
I.3.3 Методы «доведения» морфологии тонких пленок до равновесия	30
I.4. Теоретические основы метода диссипативной динамики частиц	33
ГЛАВА II. Теоретическое изучение морфологии сверхтонких пленок, образованных в результате селективной адсорбции АВ и АС диблок-сополимеров на плоской поверхности	37
II.1 Мицеллы с однородно перемешанными блоками В и С в ядре и чистые мицеллы	40
II.2 Мицеллы с сегрегированным ядром типа концентрических полусфер и «глазуны»	43
II.3 Мицеллы с ядром Януса	46
II.4 Результаты и обсуждение	48
ГЛАВА III. Компьютерное моделирование тонких плёнок диблок-сополимеров, полученных путем пришивки концевых групп цепей к подложке	55
III.1 Модель и параметры системы	56
III.2 Результаты и обсуждение	61
ГЛАВА IV. Теоретическое изучение управления микроструктурой пленок путем контролируемого набухания в парах растворителя	72
IV.1 Модель и параметры системы	72

IV.2	Набухание пленок с параллельной ориентацией ламелей	77
IV.3	Набухание пленок с перпендикулярной ориентацией ламелей	86
IV.4	Распределение растворителя в пленке	89
IV.5	Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными	92
	ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	96
	Благодарности	98
	Список работ, опубликованных по теме диссертации	99
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	100

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Для целого ряда современных технологических приложений необходимы наноструктурированные покрытия и тонкие пленки с высокоупорядоченной доменной структурой. Их используют при создании мембран для разделения веществ на молекулярном масштабе, шаблонов в литографии, сенсоров, медицинских имплантатов, анизотропных сред с перестраиваемой архитектурой и т.д. Создание таких материалов стандартными методами, например, методом молекулярно-лучевой эпитаксии или с использованием туннельной микроскопии либо невозможно, либо имеет ряд принципиальных ограничений, а сами методы являются сложными и дорогостоящими. Альтернативные, перспективные и активно развивающиеся способы получения пленок с заданной микро- и наноархитектурой основаны на использовании сополимеров, фундаментальным свойством которых является способность к самоорганизации в объеме или вблизи поверхности.

Для создания сверхтонких наноструктурированных пленок сополимеров зачастую используют метод, заключающийся в погружении подложки, на которую наносится пленка, в разбавленный раствор сополимеров. При этом происходит адсорбция мицеллярных агрегатов (селективный растворитель) или одиночных цепей (неселективный растворитель) на поверхность подложки с последующей самоорганизацией и образованием сверхтонкой неоднородной пленки (поверхностных мицелл). Использование молекул диблок-сополимеров приводит к формированию пленок с «простой» структурой: гексагонально-упакованных мицелл или полос, упорядоченных на малых масштабах. Однако одновременное введение в раствор нескольких сортов диблок-сополимеров, с блоками различной химической природы, приводит к формированию более сложных поверхностных структур. Несмотря на ряд

экспериментальных работ по данной тематике, механизм самоорганизации мицелл смеси диблок-сополимеров, селективно адсорбированных на поверхности, еще не изучен.

Наиболее простым способом приготовления тонких пленок сополимеров является метод центрифугирования (spin coating): растекание капли полимерного раствора на вращающейся подложке за счет центробежных сил, сопровождающееся испарением растворителя. Варьируя концентрацию полимера в исходном растворе, а так же скорость и время вращения капли получают пленки различной толщины. Почти всегда структура сухих пленок, полученных таким способом, находится в «замороженном» состоянии, далеко от состояния полного термодинамического равновесия. Для «доведения» ее до равновесия, пленку подвергают либо термической обработке, медленно последовательно нагревая и охлаждая (в иностранной литературе такой процесс называют thermal annealing), либо выдерживают в парах растворителя с последующей сушкой (solvent vapor annealing). Структурные изменения в сухих пленках в процессе термического отжига предсказуемы, в то время как поглощение молекул пара во время экспонирования – сложный и малоизученный процесс. Наличие сконденсированного растворителя делает систему трехкомпонентной, что усложняет ее изучение как теоретическими, так и экспериментальными методами. В результате кинетика набухания пленок, роль межфазных границ и сопровождающие набухание структурные изменения в пленке до сих пор остаются малоизученными явлениями.

Зачастую особыми требованиями, предъявляемыми к тонким пленкам, в частности, для создания высокопроизводительных органических солнечных батарей, являются перпендикулярная (по отношению к поверхности пленки) ориентация нанодоменов и наличие большой площади межфазных границ. Целесообразность использования диблок-сополимеров для создания такого рода устройств подтверждается

многочисленными экспериментальными работами. Однако число способов, позволяющих контролировать ориентацию нанодоменов, очень ограничено, и необходим поиск новых, надежных и легко реализуемых способов.

В связи с вышесказанным, **целью данной работы** является изучение условий образования новых морфологий в пленках блок-сополимеров, способов контроля ориентации нанодоменов, а также влияния паров растворителя на кинетику набухания и равновесную структуру пленок.

Для достижения этой цели были **поставлены следующие задачи**:

1. Теоретическое изучение морфологии и равновесных характеристик сверхтонких пленок, образованных в результате селективной адсорбции и последующей самоорганизации АВ и АС диблок-сополимеров на плоской поверхности при условии, что
 - а. А-блоки, входящие в состав АВ и АС диблок-сополимеров – одинаковые, при этом они сильно адсорбируются на поверхности, формируя тонкий мономолекулярный слой.
 - б. В- и С-блоки агрегируют и образуют различные трехмерные домены.
2. Изучение влияния плотности пришивки диблок-сополимеров к плоской поверхности (планарные щетки) на морфологию тонкой пленки теоретическими методами и методами компьютерного моделирования.
3. Изучение набухания тонких пленок диблок-сополимеров, формирующих ламеллярную структуру, в парах неселективного растворителя методами компьютерного моделирования.

Научная новизна. Автором лично получены и выносятся на защиту следующие основные результаты:

1. Впервые была разработана теория микрофазного расслоения в сверхтонких пленках, образованных смесью АВ и АС диблок-

сополимеров, полученных в результате их селективной адсорбции на плоской поверхности. В результате работы были построены фазовые диаграммы, описывающие области стабильности различных мицеллярных структур, а также переходы между ними в зависимости от композиции diblock-сополимеров, доли каждого из diblock-сополимеров в смеси и коэффициентов взаимодействия diblock-сополимеров как друг с другом, так и с окружающей средой и поверхностью.

2. Впервые методами компьютерного моделирования было обнаружено и теоретически описано, что в пленках, образованных diblock-сополимерами, привитыми к поверхности за один конец, при высокой плотности пришивки, планарная морфология типа бислой является неустойчивой. Было показано, что за конечное время она перестраивается в пространственно-упорядоченные перпендикулярно-ориентированные домены. Были установлены физические причины перпендикулярной ориентации доменов в такой системе. Найдены и проанализированы все возможные морфологии пленки в зависимости от композиции diblock-сополимеров и качества растворителя.
3. Впервые методами компьютерного моделирования было показано, что в процессе набухания тонких пленок diblock-сополимеров с ламеллярной структурой (параллельными и перпендикулярными ламелями) в неселективном растворителе происходит формирование дополнительных ламелей, имеющих, меньшую толщину, по сравнению с ненабухшими. Было обнаружено, что по мере поступления растворителя в пленку его максимальная концентрация возникала на межфазных границах. Была изучена кинетика набухания пленок и установлено, что скорость набухания в неселективном растворителе зависит от ориентации ламелей и может существенно различаться для параллельных и перпендикулярных ламелей в зависимости от качества растворителя.

Практическая значимость. Полученные результаты могут быть применены для объяснения физических причин поведения той или иной системы, а также для решения конкретных практических задач.

Одним из самых востребованных приложений является использование адсорбированных диблок-сополимеров для создания упорядоченных на поверхности нанокластеров из различных металлов. Для этой цели домены, состоящие из блоков одного типа, загружаются молекулами прекурсора металлов (например, HAuCl_4). В результате химического восстановления металла из прекурсора с последующим удалением сополимера, на поверхности формируются металлические наночастицы, упорядоченные с симметрией нанодоменной структуры пленки. В случае сверхтонких пленок, состоящих из смеси АВ и АС диблок-сополимеров, образующиеся домены имеют замысловатую, необычную форму, при этом загружая в них прекурсоры различных металлов, можно создавать новые нетривиальные узоры из металлических частиц на поверхности.

Результаты, полученные для пленок диблок-сополимеров, привитых к поверхности, могут быть использованы для оптимизации формирования нанодоменных шаблонов с большой площадью межфазных границ и перколяцией в направлении перпендикулярном подложке. Такие шаблоны могут быть востребованы при создании высокопроизводительных органических солнечных батарей посредством селективного удаления полимерных доменов и замены их донорным и акцепторным материалами. При этом перпендикулярная ориентация доменов способствует достижению максимального тока электронов и дырок, формируемых на донорно-акцепторных межфазных границах, к соответствующим электродам.

Моделирование процессов, происходящих при экспонировании пленок диблок-сополимера в парах растворителей, позволяет понять кинетику, роль межфазных границ и структурные перестроения в пленке.

Личный вклад. Все результаты диссертационной работы получены автором лично: разработаны теория и модели систем, усовершенствована программа, реализующая моделирование методом диссипативной динамики частиц, а так же проведены все расчеты.

Апробация работы. Результаты опубликованы в 10-и работах, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 7 тезисов к докладам на конференциях. Список работ приведен в конце диссертации.

ГЛАВА I. Обзор литературы

I.1. Блок-сополимеры

Блок-сополимеры – макромолекулы, состоящие из двух и более – полимерных цепей (блоков) разного химического строения, соединенных друг с другом ковалентными связями [1]. Такие макромолекулы могут иметь различную архитектуру и число блоков. Наиболее простой, в этом отношении, является молекула линейного диблок-сополимера, которая состоит из двух линейных полимеров, «сшитых» между собой.

Хорошо известно, что гомополимеры различных сортов плохо смешиваются друг с другом. Достаточно небольшого отталкивания между мономерами, чтобы индуцировать макрофазное расслоение в системе [2]. Вследствие наличия ковалентных связей между блоками в блок-сополимерах, несовместимость мономеров различных блоков приводит к их разделению лишь на малых масштабах (порядка длин блоков), иными словами к микрофазному расслоению. При этом образуются нано- или микродомены, состоящих исключительно из мономеров одного сорта [3].

Самой простой и наиболее изученной системой является расплав гибких линейных АВ диблок-сополимеров [4-10]. В приближении самосогласованного поля фазовое поведение системы определяется тремя параметрами: степенью полимеризации, N , композицией диблок-сополимера, f , и параметром Флори-Хаггинса, χ_{AB} , описывающим взаимодействие между звеньями сорта А и В.

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

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

Фазовые диаграммы расплава диблок-сополимера в переменных $N\chi_{AB}$ – f представлены на рисунке I.1. Слева изображена диаграмма, полученная теоретически, в рамках теории самосогласованного поля, справа изображена диаграмма, полученная экспериментально. Из диаграмм

следует, что при фиксированном значении $N\chi_{AB}$, композиция блок-сополимера в значительной степени предопределяет морфологию расплава. Так, например, симметричные блок-сополимеры образуют ламеллярную структуру. Увеличение асимметрии приводит к формированию гироидной, цилиндрической и сферической фазы (рис. I.1-1.2).

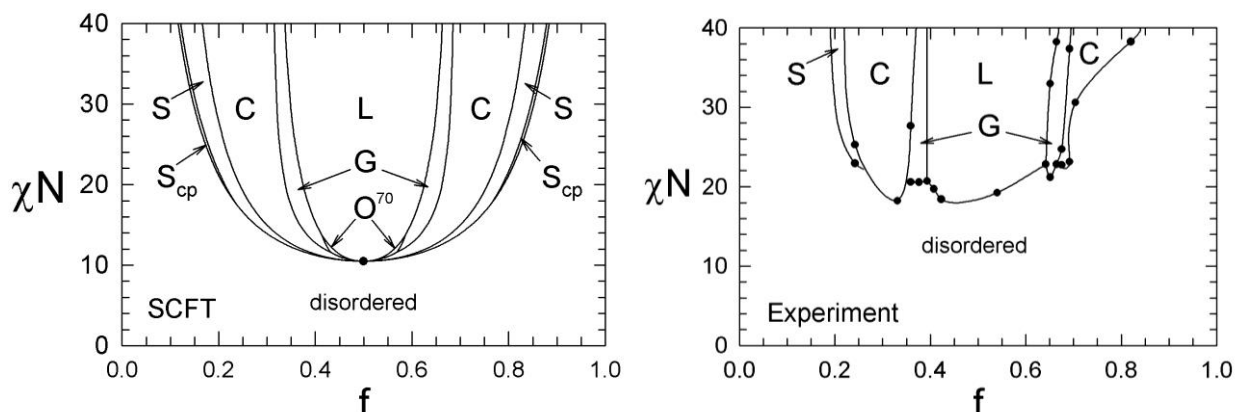


Рисунок I.1. Фазовая диаграмма расплава AB диблок-сополимера, предсказанная в рамках теории среднего поля [7] и подтвержденная экспериментально [8]. (L) - ламеллярная, (G) - гироидная, (C) - цилиндрическая, (S) сферическая морфологии.



Рисунок I.2. Типы морфологий расплава диблок-сополимера: ламеллярная (L), гироидная (G), цилиндрическая (C), сферическая (S). Изображены блоки только одного сорта.

Если обозначить через $\Phi_A(\mathbf{r})$ и $\Phi_B(\mathbf{r})$ локальные концентрации звеньев сорта А и В в расплаве, то энергия взаимодействия звеньев между собой может быть записана в виде:

$$F_{int} = \chi_{AB} kT \int \Phi_A(\mathbf{r}) \Phi_B(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

Система стремится минимизировать число невыгодных контактов между мономерными звеньями А и В, за счет уменьшения площади межфазных границ, что в свою очередь приводит к растяжению цепей и энтропийным ограничениям. Баланс между этими двумя компонентами полной свободной энергии определяет морфологию расплава и равновесные профили концентраций $\Phi_A(\mathbf{r})$ и $\Phi_B(\mathbf{r})$.

Величина χ_{AB} обратно пропорциональна температуре. Поэтому по мере повышения температуры, смешивание блоков улучшается и в определенный момент система становится разупорядоченной. Этот процесс называют переходом из упорядоченного состояния в неупорядоченное, а соответствующую температуру – температурой перехода «порядок-беспорядок».

Рассмотрим влияние параметра $\chi_{AB}N$ (рис I.1). При $f = 1/2$, в случае симметричного А-В диблок-сополимера, расслоение системы происходит при $\chi_{AB}N \sim 10$ [4]. В окрестности этой точки морфология расплава характеризуется отсутствием четких границ между доменами, а профиль концентрации звеньев в этой области аппроксимируется синусоидой, рис. I.3 (режим «слабой сегрегации») [4]. При понижении температуры, вдали от точки перехода ($\chi_{AB}N \gg 10$) форма профиля концентрации звеньев становится ступенчатой, рис. I.3. При этом в расплаве наблюдаются хорошо выраженные «чистые» домены с очень тонким переходным слоем между ними (режим «сильной сегрегации») [9].

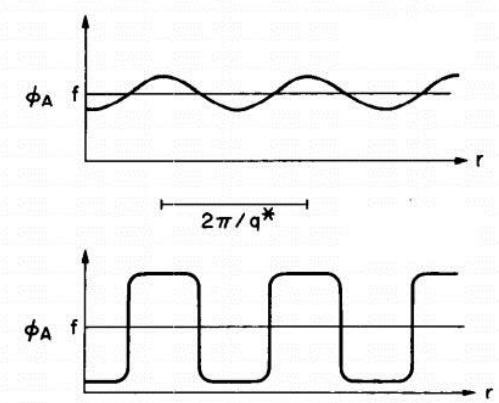


Рисунок I.3. Профили концентрации звеньев сорта А в расплаве А-В диблок-сополимера в режиме 1) слабой сегрегации и 2) сильной сегрегации. $\Phi_A(\mathbf{r})$ и f локальная и средняя концентрации соответственно.

I.2. Сверхтонкие пленки блок-сополимеров

Адсорбция мицелл (селективный растворитель) или отдельных молекул (неселективный растворитель) блок-сополимеров из разбавленного раствора на твердую подложку может вызвать образование так называемых сверхтонких пленок (рис. I.4). Особенностью таких пленок является то, что их средняя толщина зачастую не превышает размеров блоков в диблок-сополимерах [11-30]. (Рис I.4, I.5). При этом их морфология практически полностью определяется взаимодействиями звеньев цепей с окружающей средой. Другими словами, роль поверхностных явлений в таких системах высока.

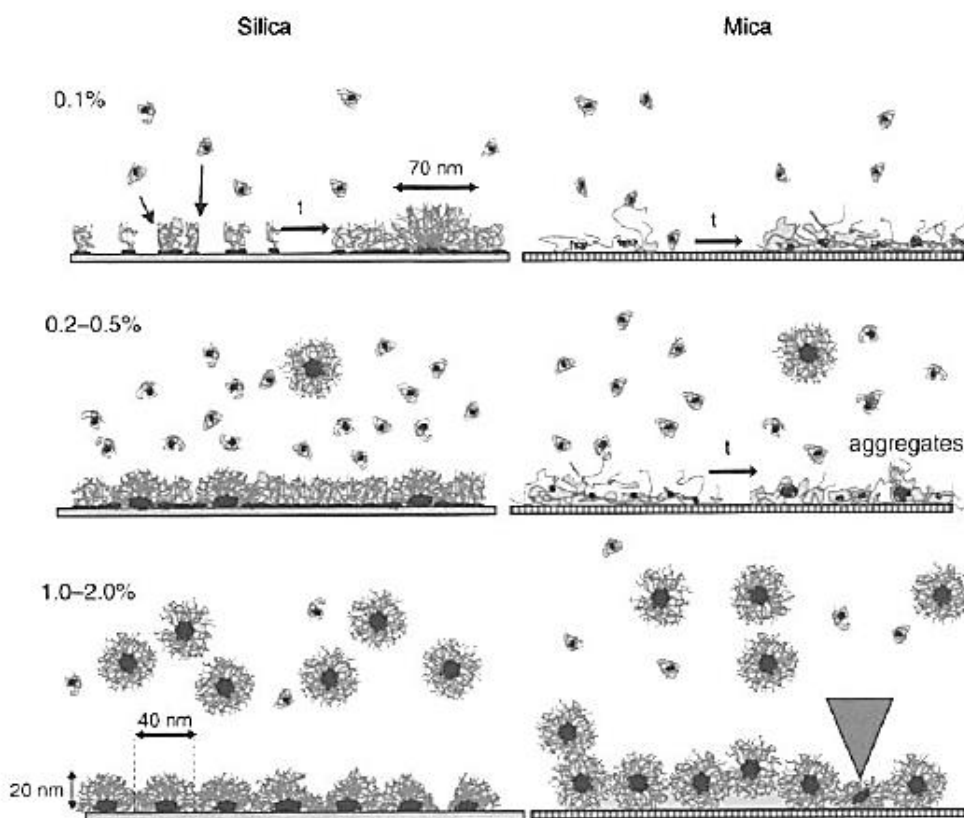


Рисунок I.4. Модель процесса адсорбции диблок-сополимеров PO_{94} -b- EO_{316} из водного раствора на кремниевую и слюдяную подложку при различной концентрации диблок-сополимеров в растворе. Серая корона образована блоками PEO(полиэтиленоксид) в то время как черные блоки PPO(полифениленоксид) образуют ядро [31].

Как известно, поверхностные явления связаны с наличием избыточной энергии на границе раздела фаз. Она появляется в результате того, что молекулы поверхностного слоя испытывают неодинаковое влияние сил межмолекулярного взаимодействия со стороны каждой из контактирующих фаз. Характеристикой, обусловленной нескомпенсированным полем межмолекулярных сил на межфазной поверхности, является поверхностное натяжение, γ . Для различных термодинамических потенциалов оно определяется как

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S,V,n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S,p,n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T,p,n_i}$$

где U, H, F, G основные термодинамические потенциалы, s площадь раздела фаз, n_i, V, p и S – количество вещества, объем, давление и энтропия. Таким образом, при постоянном объеме, числе частиц и температуре свободная поверхностная энергия пропорциональна площади поверхности:

$$dF = \gamma ds$$

На границе двух жидкостей действие силовых полей аддитивно и значение межфазного натяжения равно

$$\gamma_{12} = \gamma_1 - \gamma_2,$$

где γ_1 – поверхностное натяжение на границе насыщенного раствора жидкости 2 в жидкости 1; γ_2 – поверхностное натяжение на границе насыщенного раствора жидкости 1 в жидкости 2; γ_{12} – межфазное натяжение на границе насыщенных растворов первой жидкости во второй и второй в первой.

В случае системы, состоящей из трех фаз, капли жидкости, твердой подложки и газа, реализуемой в сверхтонких пленках, форма капли определяется соотношением, обеспечивает минимум энергии в системе:

$$\gamma_{ж-т} - \gamma_{т-г} + \gamma_{ж-г} \cos(\theta) \quad \text{или}$$

$$B = \cos(\theta) = \frac{\gamma_{т-г} - \gamma_{ж-т}}{\gamma_{ж-г}}$$

Угол θ между поверхностью капли и плоскости подложки (рис. I.5), называется краевым углом или углом смачивания. Значения B лежат в пределах -1 до 1 . Если $\gamma_{т-г} > \gamma_{ж-т}$, то $\cos(\theta) > 0$, а следовательно угол θ острый (рис. I.5 справа). Жидкость смачивает твердое тело. Если угол θ тупой (рис. I.5 слева), что соответствует $\gamma_{т-г} < \gamma_{ж-т}$ и $\cos(\theta) < 0$, то жидкость не смачивает твердое тело.

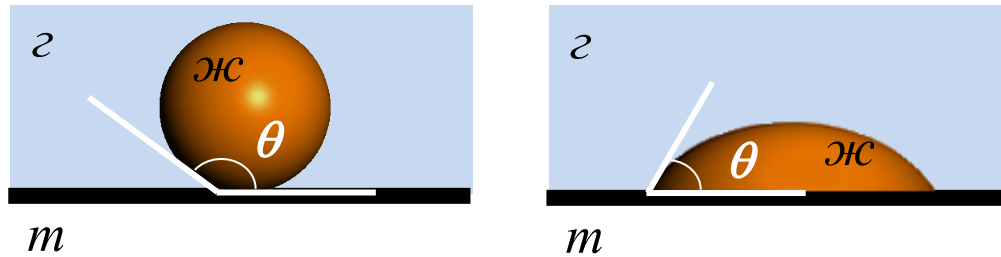


Рисунок I.5. Трехфазная система, состоящая из капли жидкости (ж), нанесенной на поверхность твердого тела (т) и газа (г). Слева случай, когда жидкость не смачивает твердую подложку, $\theta < 90^\circ$; справа – смачивает, $\theta > 90^\circ$.

Так же условие смачивания можно записать через соотношение между работой адгезии W_A и когезии W_K :

$$B = \cos(\theta) = \frac{2W_A}{W_K} - 1$$

Адгезия – процесс прилипания вещества одной фазы к веществу другой фазы. $W_A = \gamma_{т-г} + \gamma_{ж-г} - \gamma_{ж-т}$. Когезия – процесс межмолекулярного сцепления между молекулами одной фазы. $W_K = 2\gamma_{ж-г}$. Следовательно, если адгезия жидкости более чем вдвое превышает ее когезию к твердому телу, $W_K < 2W_A$, то $\cos(\theta) > 0$, $\theta < 90^\circ$ и наблюдается смачивание. При $W_K > 2W_A$, $\cos(\theta) < 0$, а $\theta > 90^\circ$ и тогда жидкость не смачивает твердое тело.

Если $W_A = W_K$ (особенно, если $W_A > W_K$), то $\cos(\theta) = 0$, и жидкость растекается по поверхности твердой подложки. Разность между работами адгезии и когезии, S , называют коэффициентом растекания:

$$S = W_A - W_K = \gamma_{т-г} - \gamma_{ж-т} - \gamma_{ж-г}$$

Таким образом, при $S \geq 0$ имеет место растекание капли по твердой поверхности, а при $S < 0$ капля не растекается. Следовательно, растеканию жидкости по поверхности твердого тела способствуют малые значения $\gamma_{ж-т}$ и $\gamma_{ж-г}$ и большая величина $\gamma_{т-г}$.

Для теоретического описания морфологии сверхтонких пленок блок-сополимеров, по аналогии с жидкой каплей, можно воспользоваться понятиями смачивания, коэффициентов поверхностного натяжения и коэффициентов растекания применительно к отдельным доменам, формируемых различными блоками в результате их поверхностно-индуцированной самоорганизации.

Например, экспериментально известно, что блоки P2VP в составе PS-P2VP диблок-сополимеров сильно адсорбируются на поверхности слюды [11-18]. В то же время контакты блоков PS со слюдой и с окружающей средой (с воздухом, в случае сухих пленок) не выгодны. В результате самоорганизации адсорбированных макромолекул, морфология сверхтонкой пленки представляет собой, так называемые поверхностные мицеллы, со сложной, холмистой формой. (Рис I.6). Из-за того, что блоки PS «не любят» контактировать ни со слюдой, ни с окружающей средой, коэффициент растекания $S_{PS} < 0$, что означает, что данные блоки, стремясь минимизировать число нежелательных контактов, агрегируют и формируют объемные (3D) ядра мицелл. С другой стороны блокам P2VP выгодно контактировать со слюдой и с воздухом, поэтому $S_{P2VP} > 0$, домены растекаются и образуют плоскую ультратонкую двумерную (2D) корону.

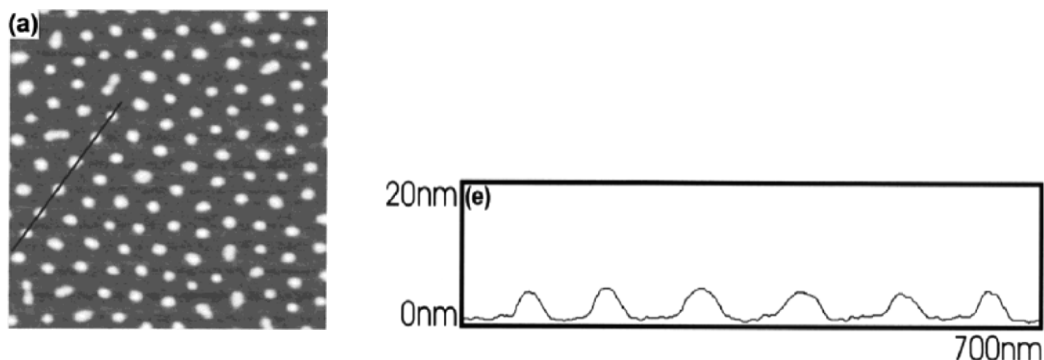


Рисунок 1.6. SFM изображение сверхтонкой пленки образованной PS(300)-b-P2VP(300) [18]. Размеры указаны цветом и варьируются от 0 нм (серый) до 20 нм (белый). Масштаб 1 μm . Справа изображен профиль высоты сверхтонкой пленки вдоль выделенного направления.

Теоретическое изучение морфологии сверхтонких пленок в основном происходит в режиме сильной сегрегации [15-18]. Записываются выражения для свободной энергии для всех предполагаемых стабильных морфологий, после чего происходит их минимизация и сравнение. Рассчитываются равновесные значения линейных размеров доменов, а также агрегационные числа.

Применительно к системе PS-P2VP / слюда, в работах [15-18] было показано, что в зависимости от композиции diblock-сополимеров в сверхтонкой пленке могут образоваться гексагонально-упакованные грибовидные (точечные) мицеллы, параллельные полосы или бислой. В то время как полосы и бислой стабильны только в случае крайне ассиметричных сополимеров (агрегирующий блок при этом должен быть намного длиннее адсорбированного) [15, 17], мицеллы могут наблюдаться в достаточно широкой области композиций [15-18]. Похожие мицеллы также образуются на границе раздела газ/жидкость [26-30], их структура контролируется поверхностным давлением на монослой.

Хорошо известно, что в объеме в расплаве [9] или в селективном растворителе [32] сферические мицеллы образуются в случае ассиметричной композиции diblock-сополимера ($N_A \gg N_B$, где N_A – длина

коронообразующего блока A , N_B – длина блока формирующего ядро). При этом размер мицелл диблок-сополимеров определяется балансом между поверхностной энергией межфазной границы ядро/корона и упругой энергией растяжения блоков. В случае поверхностных мицелл, как было упомянуто выше, существуют дополнительные взаимодействия сополимеров с подложкой и воздухом. Наличие этих факторов приводит к тому, что, во-первых, адсорбированные коронообразующие блоки вытягиваются сильнее, $D \sim N_A^{1/2} N_B^{1/4}$, по сравнению с трехмерным случаем, $D \sim N_A^{1/3} N_B^{1/3}$. Это сказывается на увеличении расстояния между поверхностными мицеллами и уменьшении их агрегационного числа, по сравнению с трехмерными расплавом [15-18]. А во-вторых, растяжение блоков в ядре поверхностных мицелл слабее, $H, R \sim N_B^{1/2}$, чем в ядре аналогичных мицелл в трехмерном расплаве, $R \sim N_B^{2/3}$. Более того, вклад в упругую энергию за счет растяжения блоков в ядре оказывается несущественным, по сравнению с вкладом за счет растяжения коронообразующих блоков [15-17]. Наличие разного рода взаимодействий в ядре приводит к многообразию его форм: от почти сферической [15-18], до сильно ассиметричной дископодобной [21-23].

Из-за наномасштабных особенностей сверхтонкие пленки широко используются во многих приложениях, включая создание химически неоднородных поверхностей, функциональных подложек и шаблонов. Наиболее популярным из них является текстурирование поверхности металлическими наночастицами (Рис 1.7). Основная идея метода заключается в следующем: домены, состоящие из блоков одного типа, загружаются молекулами прекурсора металлов. В результате химического восстановления металла из прекурсора с последующим удалением сополимера, на поверхности формируются металлические наночастицы, упорядоченные с симметрией нанодоменной структуры пленки.

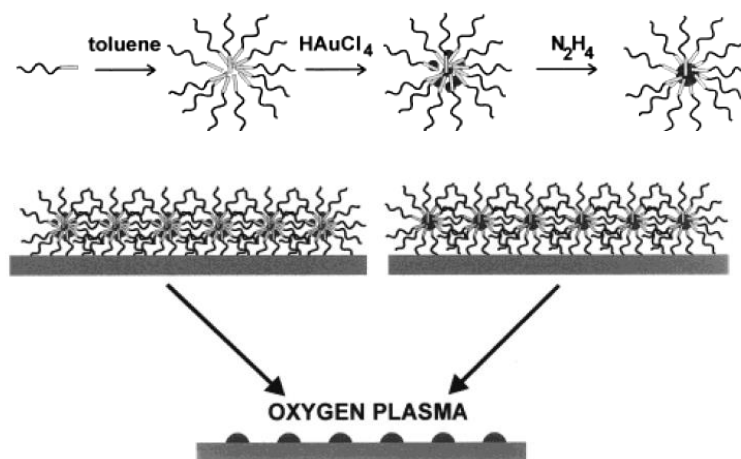


Рисунок 1.7. Схема приготовления текстурированных поверхностей металлическими наночастицами [19].

Так в работе [19], авторы наносили наночастицы золота на поверхность слюды, используя *PS-b-P2VP* диблок-сополимеры. Сначала сополимеры растворяли в толуоле. Толуол – селективный растворитель: блоки PS в толуоле хорошо растворимы, в отличие от *P2VP*. В результате в растворе формировались мицеллы диблок-сополимеров примерно одинаковых размеров. Затем, в раствор вводили необходимое количество HAuCl_4 (из расчета одна молекула HAuCl_4 на одно мономерное звено *P2VP*), при этом ионы AuCl_4^- (металлосодержащий прекурсор) проникали в полярное ядро мицелл и связывались за счет электростатических взаимодействий с молекулами пиридина. После добавления N_2H_4 , происходило восстановление Au^{3+} и образование элементарных наночастиц золота в каждой мицелле. Далее, для получения сверхтонких пленок, в полученный раствор окунали подложку. В результате адсорбции сополимеров, на подложке образовывались поверхностные мицеллы. Затем под воздействием кислородной плазмы удалялись ненужные полимерные блоки, при этом на поверхности подложки остаются высокоупорядоченные наночастицы. Размер таких наночастиц и расстояние между ними на

поверхности регулируются концентрацией прекурсора в исходном растворе и длиной блоков в диблок-сополимерах соответственно (Рис I.8).

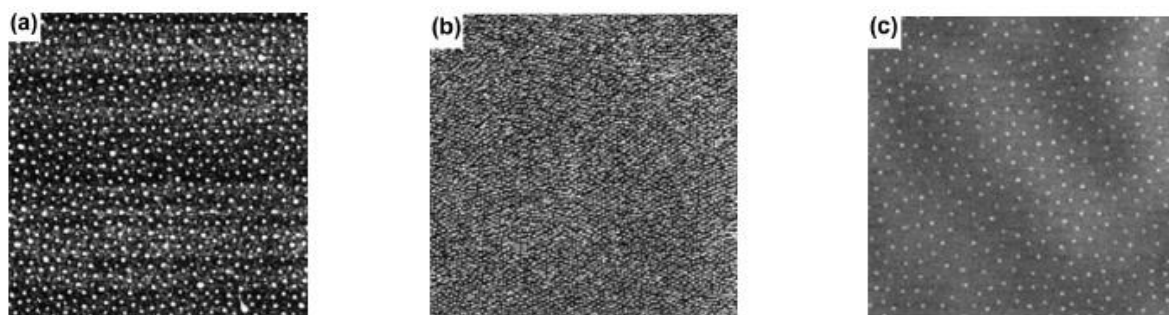


Рисунок I.8. Изображения кластеров Au на слюдяной подложке, полученные с помощью атомно силового микроскопа, в зависимости от длины блоков в диблок-сополимерах $PS(800)-b-P[2VP(860)]$, (b) $PS(325)-b-P[2VP(75)]$, (c) $PS(1700)-b-P[2VP(450)]$. Высота 12, 2, и 1 нм, соответственно, расстояние между кластерами 80, 30, и 140 нм, соответственно. Размер изображения $3\text{ }\mu\text{m} * 3\text{ }\mu\text{m}$

На сегодняшний момент использование диблок-сополимеров ограничивается лишь созданием на поверхности гексагонально упакованных металлических наночастиц или взаимно упорядоченных металлических полос. Однако для некоторых приложений требуются куда более замысловатые поверхностные структуры, позволяющие организовать сложные поверхностные рисунки из наночастиц различных типов. [33, 34].

Существует два основных пути создания таких нетривиальных поверхностных структур. Один из них состоит в использовании макромолекул со сложной архитектурой. Например, используя так называемые гребнеобразные макромолекулы с несмешивающимися боковыми блоками А и В, которые случайным образом пришиты к основной цепи, можно получить тороидальные поверхностные мицеллы и их инверсные аналоги [35]. Для этого необходимо, чтобы блоки А растекались по поверхности, а блоки В агрегировали друг с другом. Триблок-сополимеры в селективном растворителе могут привести к образованию многослойных мицелл [36-38]. И в том и в другом случае

каждый из монослоев в таких мицеллах может использоваться для модификации поверхностей.

Альтернативный способ создания сложных поверхностных структур заключается в использовании смеси обычных линейных диблок-сополимеров [39-42]. Теоретически было показано, что в бинарной смеси АВ и АС диблок-сополимеров с нерастворимыми блоками А в селективном растворителе образуются сферические и цилиндрические мицеллы, с замысловатой короной [39]. Помещая такие мицеллы на жидкую границу, можно контролировать их структуру и вызывать обратимые морфологические переходы. Например, было показано, что размер мицелл, состоящих из PS-b-P2VP и PS-b-PMMA диблок-сополимеров (ядром из блоков PS) и их взаимодействие друг с другом на границе раздела вода/воздух определяется кислотностью среды (изменение pH вызывает переключение блоков P2VP между двумерным и трехмерным состояниями) [40]. Более того, использование мицелл на основе PS-b-P4VP и PS-b-РАА диблок-сополимеров в селективном растворителе (плохой для P4VP и РАА) приводит к образованию гибридных гексагонально упакованных поверхностных мицелл [41]. С помощью таких мицелл могут быть получены комбинированные металлические наночастицы, например, большие частицы золота, окруженные частицами оксида цинка [41]. Другой пример сложной поверхностной структуры был продемонстрирован в смеси PS-P2VP и PS-P4VP диблок-сополимеров. Создавая маленькие PS-P2VP и большие PS-P4VP сферические мицеллы в THF (хороший растворитель для PS) и адсорбируя их на поверхности, можно получить сверхтонкую пленку, состоящую из больших гексагонально упакованных мицелл, разделенных между собой совокупностью маленьких [42]. После нагревания и обработки THF маленькие сферические PS-P2VP мицеллы сливаются друг с другом и превращаются в цилиндрические, локализуясь при этом на границах ячейки Вингера-Зейтца больших PS-P4VP мицелл (Рис. I.9) [42].

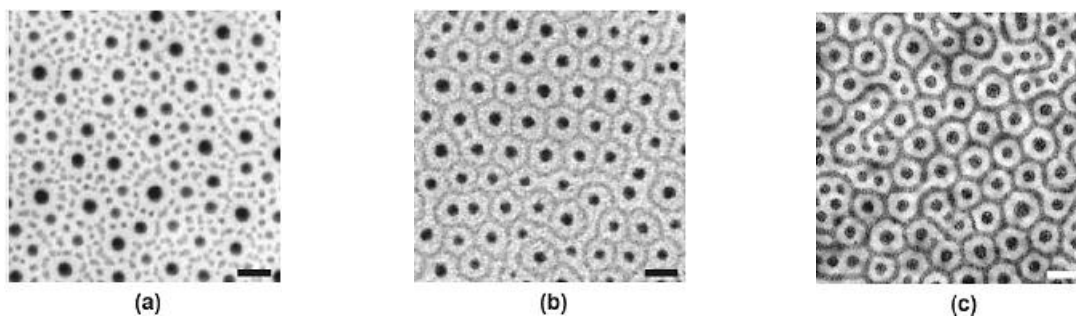


Рисунок I.9. Изображения полученные просвечивающим электронным микроскопом для сверхтонкой пленки, состоящей из PS-*b*-P2VP и PS-*b*-P4VP мицелл. Соотношение diblock-сополимеров 3.5/1; а) до тепловой обработки, б) после обработки, в) после синтеза наночастиц золота [42].

Несмотря на достаточно большое число экспериментальных работ по данной тематике [40-42], механизм самоорганизации смеси diblock-сополимеров, селективно адсорбированных на поверхности, все еще плохо изучен. Поэтому в рамках данной диссертационной работы была разработана равновесная теория, предсказывающая стабильность различных поверхностных мицелл, полученных в результате селективной адсорбции АВ и АС diblock-сополимеров на твердую поверхность. Подробное описание системы и оригинальные результаты представлены во второй главе.

I.3. Тонкие пленки блок-сополимеров

I.3.1. Морфология тонких пленок

Тонкой пленкой блок-сополимеров принято называть пленку, толщина которой имеет порядок нескольких периодов соответствующих доменов в объемной структуре. По мере утолщения пленки влияние поверхностных эффектов на ее морфологию уменьшается. Однако наличие геометрических ограничений в такой системе является причиной появления двух конкурирующих мотивов: параллельной и перпендикулярной ориентации доменов к поверхности подложки (рис. I.10). Различают два типа систем: 1) тонкие пленки, ограниченные твердыми стенками с двух сторон и 2) тонкие пленки со свободной

поверхностью (одна сторона ограничена твердой стенкой, а другая находится в контакте с газовой или жидкой фазой). В первом случае на морфологию пленки в равной степени влияют обе ограничивающие поверхности, в то время как во втором случае морфология пленки в основном определяется взаимодействиями между блоками сополимеров и твердой подложкой. Так, например, в работе [48] авторы рассматривали тонкие пленки, образованные жесткоцепными макромолекулами и показали, что влияние границы раздела пленка/подложка распространяется на расстояние порядка 10 нм вдоль OZ, независимо от толщины пленки. В то же время влияние свободной границы, пленка/воздух, существенно меньше и полностью исчезает на расстоянии около 5 нм от соответствующей границы раздела.

В случае тонких пленок, ограниченных двумя твердыми стенками, различают два типа граничных условий: симметричные, когда параметры взаимодействия верхней и нижней стенки с блок-сополимерами одинаковы и асимметричные, когда параметры взаимодействия различны. Для симметричных граничных условий в пределе сильной сегрегации было показано, что если толщина тонкой пленки симметричных диблок-сополимеров, H , удовлетворяет равенству $H = nD$, где D – период объемной структуры, а n – целое число, то в пленке формируется ламеллярная морфология, в которой ламели ориентированы параллельно поверхностям стенок [43, 44]. В противном случае, особенно при $H < D$, образуются перпендикулярные ламели [45, 46]. В случае асимметричных граничных условий, вследствие предпочтительного взаимодействия одного из блоков с подложкой, в пленке образуются параллельные ламели, при этом должно выполняться условие $H = (n + 1/2)D$ [47].

В рамках данной диссертации рассматривались тонкие пленки со свободной поверхностью, поэтому далее речь пойдет только о них. Основной особенностью таких пленок является то, что они способны растекаться по поверхности и подстраивать свою толщину под

равновесное значение. Можно ожидать, что селективное взаимодействие одного из блоков с подложкой способствует формированию морфологии

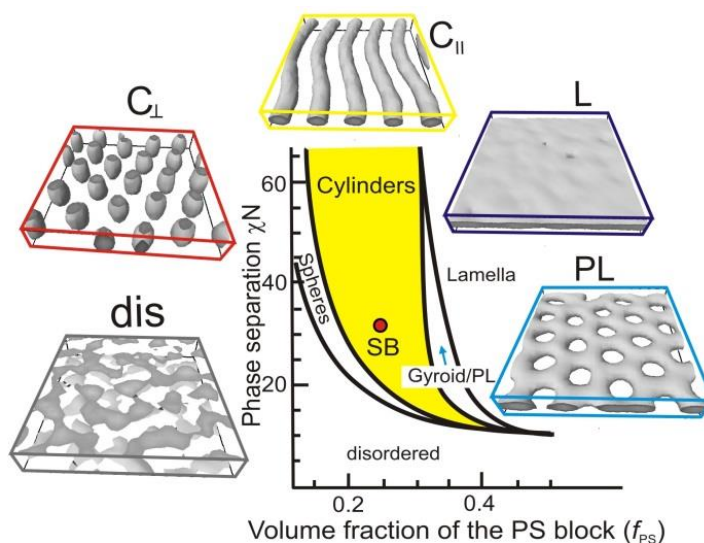


Рисунок I.10. Схематическое представление фазовой диаграммы расплава АВ диблок-сополимера, предсказанной в рамках теории среднего поля. На картинках изображены морфологии, которые были предсказаны теоретически и наблюдаются экспериментально в тонких пленках блок-сополимеров (MesoDyn [49]). Красная точка в области цилиндрической фазы указывает на параметры, используемые при моделировании тонких пленок. $C_{||}$ и $C_{\perp}$ - параллельные и перпендикулярные цилиндры, L – параллельные ламели, PL – перфорированная ламель, dis – разупорядоченная фаза.

с доменами ориентированными параллельно плоскости подложки [50, 51], в то время как отсутствие предпочтений влечет образование перпендикулярных доменов [52, 53]. В работе [53] автор изучал тонкую пленку симметричного диблок-сополимера со свободной поверхностью. Было показано, что структура пленки представляет собой ламели, ориентация которых относительно подложки зависит от соотношения коэффициентов растекания для различных блоков и от толщины пленки (рис I.11). Если коэффициенты растекания близки друг к другу по абсолютной величине (как в случае полного смачивания, так и в случае

частичного несмачивания), то домены ориентируются перпендикулярно к подложке. В случае различных коэффициентов, происходит селективное взаимодействие одного из блоков сополимера с подложкой, и домены ориентируются параллельно подложке. При этом толщина пленки также играет роль: чем тоньше пленка, тем более выгодна перпендикулярная ориентация доменов. В остальных случаях выгодными являются параллельно ориентированные ламели.

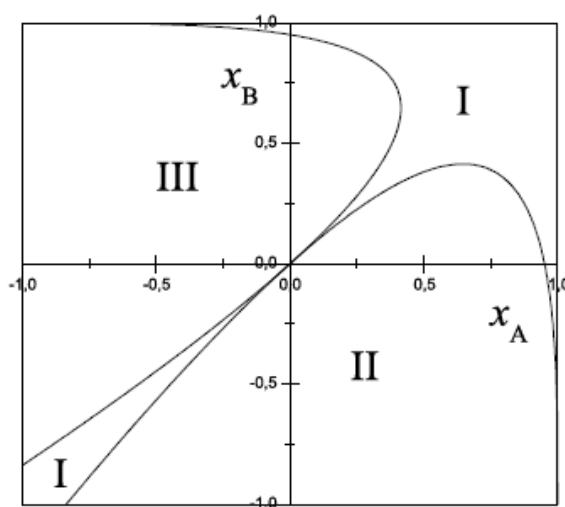


Рисунок I.11. Фазовая диаграмма пленки симметричного диблок-сополимера в переменных $x_A = \frac{S_A}{\bar{\gamma}_{AB}(n+1)}$ и $x_B = \frac{S_B}{\bar{\gamma}_{AB}(n+1)}$, где S_A и S_B – параметры растекания, $\bar{\gamma}_{AB}$ – безразмерный коэффициент поверхностного натяжения межфазной границы блоки A/блоки B и n – полное число внутренних слоев полимера сорта A и B. Римские цифры обозначают области стабильности различных морфологий: перпендикулярно-ориентированные ламели (I), параллельно-ориентированные ламели с пограничными слоями сорта A (II) и сорта B (III).

I.3.2. Способы управления ориентацией нанодоменов в тонких пленках

Зачастую для создания тех или иных технологических устройств необходимо контролировать ориентацию нанодоменов в пленках. Так, например, наличие перпендикулярной ориентации доменов в тонких

пленках, является ключевым моментом при создании сверхплотных массивов нанопроводов [54], органических солнечных батарей [55], диэлектрических отражателей [56], датчиков [57] и т.д.

Существует несколько способов контроля ориентации нанодоменов в пленке. Как было показано в предыдущем разделе, перпендикулярная ориентация доменов характерна для систем, в которых взаимодействие блоков с поверхностью примерно одинаково. Для достижения такого эффекта на практике используют так называемые «нейтральные» поверхности [52-53]. Для этого подложку, на которую наносят пленку диблок-сополимера АВ, модифицируют случайным АВ сополимером, состоящим из мономеров того же химического строения [58]. Следует помнить, что толщина наносимой пленки играет важную роль: перпендикулярная ориентация нанодоменов на «нейтральных» поверхностях возможна только в достаточно тонких пленках.

В некоторых случаях молекулярная масса диблок-сополимера также определяет ориентацию доменов. Например, симметричный диблок-сополимер полистирол-полибутадиен с высоким молекулярным весом образует перпендикулярные ламели на подложке оксида кремния, в то время как короткие макромолекулы формируют параллельные ламели [59-60]. Физическая причина этого эффекта в режиме сильной сегрегации связана с зависимостью коэффициента поверхностного натяжения междоменной границы от длины макромолекулы [60].

В случае паттернированных подложек селективное взаимодействие одного из блоков с паттерном может способствовать образованию перпендикулярной ориентации доменов при условии, что период паттерна соответствует периоду доменов такого блок-сополимера в расплаве (рис. I.12) [61-64].

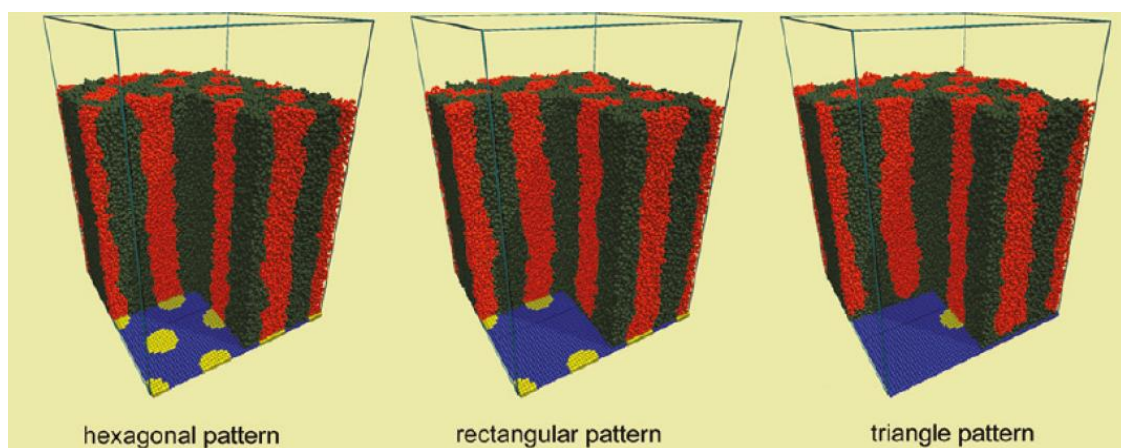


Рисунок I.12. Влияние паттерна на морфологию диблок-сополимерной тонкой пленки [63].

Кроме этого декорирование диблок-сополимеров мезогенными группами также способствует образованию аморфных нанодоменов с перпендикулярной ориентацией [65, 66].

Улучшение дальнего порядка [54] или даже переориентация доменов в пленке происходят при приложении внешнего электрического поля [67, 68]. Такое поведение характерно для пленок, образованных сополимерами, состоящими из блоков с различной диэлектрической проницаемостью. При этом домены стараются ориентироваться в направлении поля.

Следует отметить, что для создания высокоэффективных органических солнечных батарей все вышеперечисленные методы едва ли подходят. Причина заключается в том, что в таком устройстве с одной стороны, необходимо реализовать донорно-акцепторные нанодомены (размер доменов должен был быть порядка длины диффузии экзитона), с как можно большей площадью межфазных границ. Это обусловлено тем, что экзитоны (связанные электроны и дырки) диссоциируют именно на межфазной границе, из-за разницы потенциалов ионизации и сродства к электрону. Поэтому, чем больше будет межфазная граница, тем выше КПД можно получить [69]. С другой стороны необходимо, чтобы такие домены в пленке были ориентированы перпендикулярно электродам, иначе существует возможность рекомбинации образовавшихся электронных пар

в процессе движения к соответствующим электродам. Используя линейные diblock-сополимеры и стандартные подходы можно создать лишь структуры, изображенные на рис. I.13.

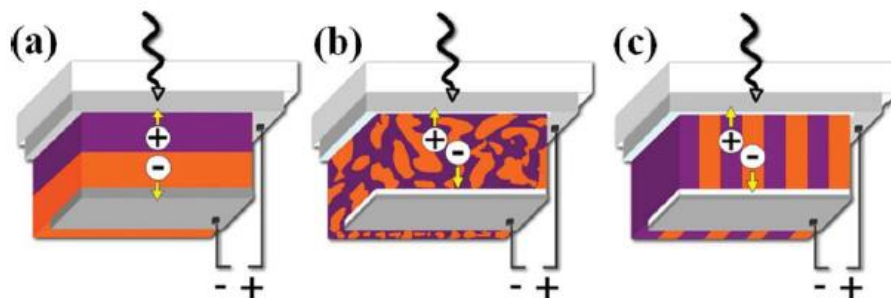


Рисунок I.13. *Различные морфологии пленок diblock-сополимеров, применяемые на сегодняшний день при создании органических солнечных батарей [55].*

В рамках данной диссертации, в главе III, предложен новый способ получения морфологии с описанными выше характеристиками на основе плотных щеток diblock-сополимеров, физически пришитых одним концом к плоской поверхности. Было показано, что в такой системе формируются высокоупорядоченные перпендикулярно ориентированные нанодомены.

Несмотря на большое количество статей, посвященных щеткам блок-сополимеров в селективном растворителе [24, 70-72], а также в его отсутствии [73-75], этот эффект либо не был обнаружен вовсе (из-за малой плотности пришивки, используемой в работах), либо авторы все же наблюдали наличие неупорядоченных латеральных структур. Однако они имели слабовыраженный характер, вследствие влияния хорошего растворителя и выбранных параметров в системе [72]. Например, в работе [70], используя скейлинговый подход и теорию самосогласованного поля, в случае сухих щеток слабо привитых diblock-сополимеров была продемонстрирована устойчивость различных видов поверхностных мицелл. Авторы показали, что в щетке, имеющей толщину порядка гауссовой длинны цепи (случай слабой пришивки сополимера), при одинаковых параметрах взаимодействия обоих блоков с подложкой в

зависимости от композиции сополимеров, устойчивыми являются гексагонально-упорядоченные полусферические мицеллы, параллельные полосы, инверсные мицеллы и бислой [73, 74]. Впоследствии, данные результаты были подтверждены, используя метод диссипативной динамики частиц (DPD) (рис. I.14) [75].

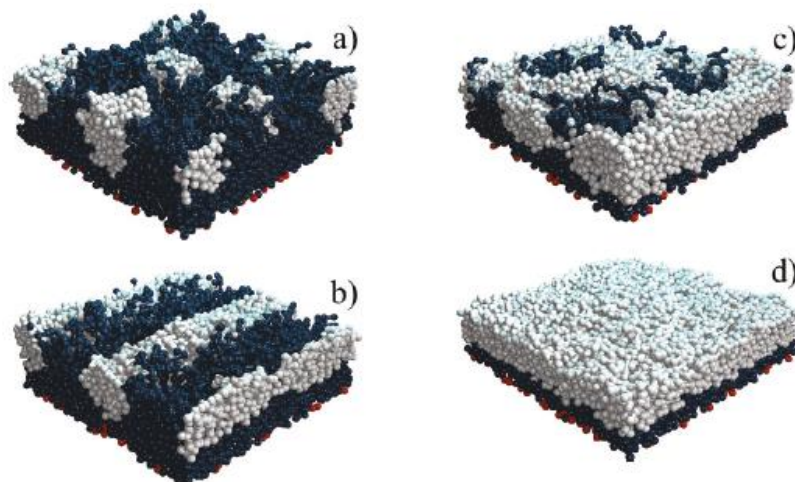


Рисунок I.14. Морфология щетки диблок-сополимеров (слабая степень пришивки) в зависимости от композиции. (a) $f_B = 0.17$ гексагонально-упорядоченные полусферические мицеллы, (b) $f_B = 0.37$ параллельные полосы, (c) $f_B = 0.57$ гексагонально-упорядоченные инверсные мицеллы и (d) $f_B = 0.67$ бислой. Синим и белым цветом обозначены A и B звенья.

В работе [72] авторы, при изучении поведения щеток в селективном растворителе, рассматривали более высокую плотность прививки диблок-сополимеров к подложке. Было показано, что в случае хорошего растворителя и сильного отталкивания между блоками A и B блоками, плоская граница раздела АВ становится нестабильной, приобретая изогнутую, червеобразную форму с множеством неровностей и впадин. Однако в случае ухудшения качества растворителя (этот режим ближе к расплаву) неровности и углубления на межфазной границе становились менее выраженными, возможно из-за выбора щеток с более низкой плотности прививки цепей [72].

I.3.3. Методы «доведения» морфологии тонких пленок до равновесия

Наиболее простым и распространенным способом приготовления тонких пленок блок-сополимеров является метод центрифугирования (англ. spin-coating). С его помощью можно получать пленки различной толщины. Как правило, пленка, полученная таким способом, находится в «замороженном» метастабильном состоянии. Она содержит множество дефектов и ее доменная структура далека от равновесия (Рис. I.15). Для «доведения» морфологии такой пленки до равновесия, ее подвергают термической обработке, медленно последовательно нагревая и охлаждая (в иностранной литературе такой процесс называют thermal annealing). В этом случае нагревание пленки, приводит к увеличению подвижности макромолекул и ускорению процессов реорганизации доменов.

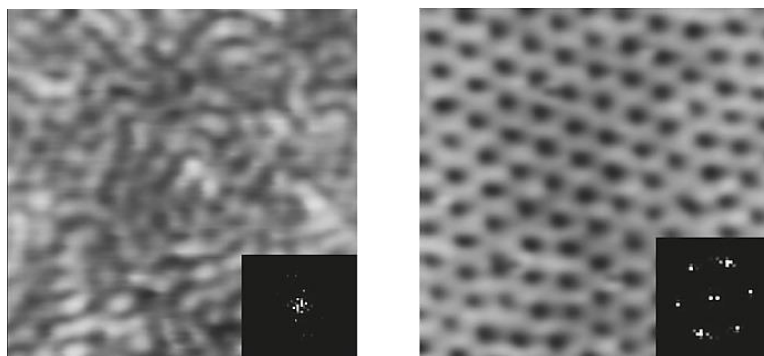


Рисунок I.15. Изображения ($l_x=l_y=1\mu\text{m}$; $l_z=30\text{nm}$) тонких пленок $PS_{130}\text{-}b\text{-}PMMA_{133}$, полученные с помощью атомно силового микроскопа. (Слева) Поверхность пленки сразу после центрифугирования, (справа) после термической обработки. Размер x : $1\mu\text{m}$. z - 30nm . В черных квадратах показан Фурье образ соответствующего изображения.

Кроме того, как уже было сказано выше, для улучшения дальнего порядка нанодоменов пленку иногда помещают во внешнее электрическое поле [54, 67, 68]. Стоит отметить, что в данном случае вынужденная реорганизация доменов не обязательно приводит к образованию равновесной морфологии.

Другой способ уравнивания тонкой пленки заключается в том, что ее сначала выдерживают в парах растворителя, а затем сушат (solvent vapor annealing), причем данная процедура повторяется несколько раз. При обработке парами часть растворителя проникает в пленку. Сконденсированные молекулы играют роль лубриканта, увеличивающего подвижность макромолекул. После медленного высушивания, пленка может «улучшить» свою первоначальную упорядоченность. Благодаря этому данный метод имеет большую вероятность того, что морфология пленки приблизится к равновесной. Таким образом, чередуя процедуры набухания и высушивания, можно окончательно уравновесить систему.

Структурные изменения в сухих пленках в процессе тепловой обработки довольно предсказуемы. Происходит либо переход от упорядоченного состояния к неупорядоченному [76, 77], в случае широкого диапазона изменений температур, либо изменение режима сегрегации, со слабой на сильную. Наличие же сконденсированного растворителя в объеме пленки во время обработки парами делает систему трехкомпонентной, что заметно усложняет ее изучение как теоретическими, так и экспериментальными методами. В данном случае структурные перестроения, происходящие в пленке, зависят еще и от взаимодействия блоков с растворителем, а также от распределения растворителя внутри пленки. Поэтому кинетика набухания, структурные изменения, а также роль межфазных границ в пленке до сих пор слабо изучены. Среди достаточно большого количества экспериментальных работ [78-87], посвященных данной проблеме, наиболее достоверными и информативными являются исследования, в основе которых лежит метод малоуглового рентгеновского рассеяния (GISAXS). Так в работах [84, 87] было обнаружено, что увеличение количества растворителя в тонких пленках с параллельной ламеллярной ориентацией приводит к формированию дополнительных ламелей, имеющих, в конечном счете, меньшую толщину, чем в сухой пленке (Рис I.16, верхний). Более того,

было показано, что процесс набухания таких пленок можно условно разделить на два этапа. На первом этапе (1,5 мин) пленка аффинно набухает без изменения числа ламелей (Рис I.16, нижний). Затем происходит резкое перестроение структуры пленки и образование дополнительных ламелей. Авторы на качественном уровне объясняют такое поведение, однако, наиболее точное описание может быть получено

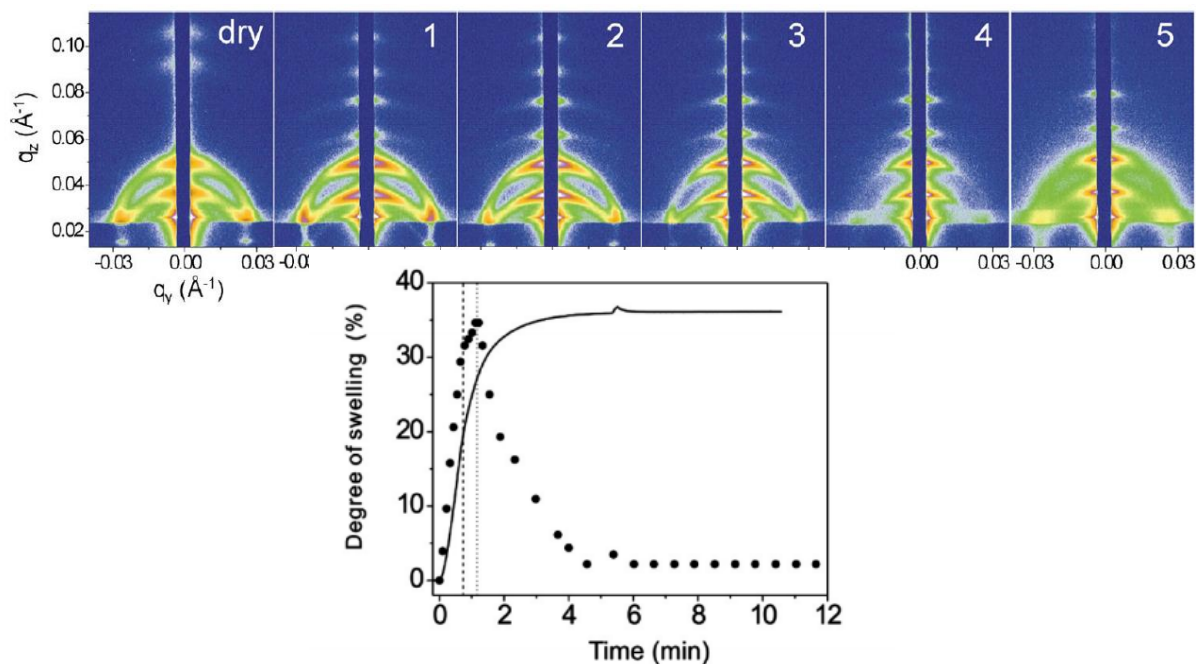


Рисунок I.16. (Сверху) Двумерные GISAXS изображения до и во время обработки пленки полистирол-полибутадиена насыщенными парами толуола. Белыми цифрами указаны временные интервалы (мин) [84]. Логарифмическая шкала интенсивности меняется от 10cts (синий) до 7000cts (белый). (Снизу) График зависимости степени набухания ламелей (круги) и всей пленки (сплошная линия) от времени выдержки пленки полистирол-полибутадиена в парах толуола [84].

только путем моделирования такой системы. Таким образом, глава IV настоящей диссертации посвящена изучению процессов набухания тонких пленок с параллельными и перпендикулярными ламелями в неселективном растворителе методом диссипативной динамики частиц DPD, основы которого представлены в следующем разделе.

I.4. Теоретические основы метода диссипативной динамики частиц

Среди всего многообразия сложных систем, изучаемых при помощи компьютерного моделирования, можно выделить так называемые «сложные» жидкости, которые состоят из объектов, представляющие интерес для исследования и жидкого наполнителя (растворителя), в который эти объекты погружены. Такими объектами могут быть коллоидные частицы, полимеры и даже мицеллы или мембраны. Понятно, что такие системы состоят из огромного числа частиц, т.к. для воспроизведения гидродинамического поведения сложной жидкости необходимо в явном виде учитывать частицы растворителя. Использование метода молекулярной динамики, становится бессмысленным, из-за почти бесконечного времени моделирования. А вследствие того, что динамика сложной жидкости принципиально зависит от ее микроскопического строения, применение уравнений Навье-Стокса, к данной системе, неправомерно.

Для моделирования подобных систем, Хугербрюгге и Коелман предложили метод диссипативной динамики частиц [88-91]. Он принадлежит к классу мезоскопических. Основная идея заключается в том, чтобы по определенному принципу построить приближенную, огрубленную (крупнозернистую) модель сложной жидкости [92,93].

Так, совокупность определенных атомов или даже целых групп мономерных звеньев в полимерах, небольшая фракция растворителя или молекулы, из которых состоят твердые стенки, заменяются на так называемые биды (DPD частицы) (рис. I.17), каждый из которых характеризуется радиусом, r_c , и массой, m_i .

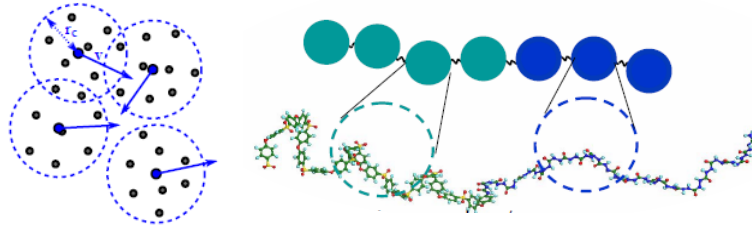


Рисунок I.17. Схематичное представление DPD частиц растворителя (слева) и полимера (справа).

На каждый бид действуют три основные силы: консервативная, диссипативная и случайная.

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R$$

Консервативная сила, $\mathbf{F}_{ij}^C$, действует между каждой парой бидов i и j и описывает «мягкое» отталкивание (рис. I.18):

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

где, a_{ij} (в единицах $\frac{k_B T}{r_c}$) – энергетический параметр, характеризующий максимальное отталкивание между частицами i и j , r_{ij} – расстояние между двумя частицами, $\mathbf{e}_{ij}$ – единичный вектор, направленный вдоль оси, соединяющей центры масс i и j DPD частиц, $\mathbf{e}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} / |\mathbf{r}_{ij}|$, а r_c – радиус обрезания.

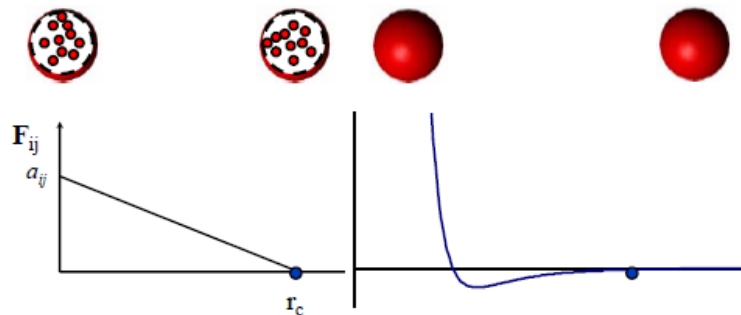


Рисунок I.18. Вид консервативной силы, описывающей «мягкое» отталкивание (слева) двух DPD частиц. Справа сила Ван-дер-Ваальса.

Также в системе присутствует диссипативная сила, F_{ij}^D – сила трения, которая зависит как от положения, так и от относительных скоростей взаимодействующих частиц:

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

где γ – коэффициент трения, регулирующий величину силы, $\omega^D(r_{ij})$ – весовая функция, описывающая изменение коэффициента трения с расстоянием, $\mathbf{v}_{ij}$ – относительная скорость частиц i и j , $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$. Диссипативная сила уменьшает скорости взаимодействующих частиц, что приводит к рассеиванию энергии в системе [94].

Наконец, на биды действует случайная сила, $\mathbf{F}_{ij}^R$, характеризующая тепловой шум. Эта сила возвращает энергию в систему и компенсирует рассеивание энергии

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

где σ – интенсивность теплового шума, ω^R – весовая функция, описывающая изменение случайной силы с расстоянием, ξ_{ij} – гауссов белый шум, удовлетворяющий условиям $\langle \xi_{ij}(t) \rangle = 0$ и $\langle \xi_{ij}(t) \xi_{i'j'}(t') \rangle = (\delta_{ij} \delta_{i'j'} + \delta_{ij'} \delta_{i'j}) \delta(t - t')$.

Диссипативные и случайные силы выступают в качестве стока и истока тепла. Вместе, они играют роль термостата, но только в том случае, если выполняется следующее соотношение между функциями $\omega^R(r)$ и $\omega^D(r)$ [95]

$$\omega^D(r_{ij}) = [\omega^R(r_{ij})]^2$$

При этом конфигурации системы реализуются с правильным больцмановским весом [8].

Связь между величинами γ и σ , характеризующая отклик системы при изменении энергии и температуры [96]

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T$$

Метод DPD воспроизводит канонический (N,V,T) ансамбль. При этом в системе сохраняется масса, число частиц, импульс, а также корреляции скорости, что заметно отличает его от метода броуновской динамики (не выполняется третий закон Ньютона).

В случае моделирования полимерных цепей, параметр взаимодействия, a_{ij} , может быть связан с параметром Флори-Хаггинса, χ_{ij} , [96]:

$$\chi_{ij} = (0.286 \pm 0.002) \cdot (a_{ij} - a_{ii}),$$

при $\rho = 3$ и $a_{ii} = 25$, где параметр a_{ii} описывает взаимодействие между частицами одного типа. $a_{ij} = a_{ii}$ соответствует тому, что $\chi_S = 0$, что означает, что второй вириальный коэффициент, в модели Флори-Хаггинса, для обоих блоков положителен и равен $\frac{1}{2}$. Таким образом, величина $a_S = 25$ соответствует хорошему растворителю.

ГЛАВА II. Теоретическое изучение морфологии свертонких пленок, образованных в результате селективной адсорбции АВ и АС диблок-сополимеров на плоской поверхности

В данной главе рассматривалась сухая ультратонкая пленка, состоящая из смеси АВ и АС диблок-сополимеров. Предполагалось, что такая пленка получена в результате селективной адсорбции одного сорта блоков в диблок-сополимерах (блоков А) из разбавленного раствора на плоскую поверхность (подложку). Предполагалось, что полное число макромолекул на подложке фиксировано, при этом суммарная площадь адсорбированных сегментов меньше, чем площадь представляемой им поверхности. Такое допущение позволяло рассматривать растекание сополимеров по подложке. Также считалось, что все блоки в сополимерах гибкие и имеют одинаковую длину статистического сегмента a . N_A , N_B и N_C – число сегментов в блоках А, В и С соответственно. Для упрощения расчетов рассматривался случай, при котором все макромолекулы имеют одинаковую контурную длину, иными словами $N = N_B = N_C$. φ_{AB} и φ_{AC} – отношение количества макромолекул АВ и АС к общему числу молекул на поверхности, $\varphi_{AB} + \varphi_{AC} = 1$.

Предполагалось, что блоки А сильно адсорбированы на поверхности и при этом формируют тонкий мономолекулярный слой, обеспечивающий минимум нежелательных контактов с воздухом (рис. II.1, блоки А обозначены желтым цветом). В тоже время блоки В и С – несовместимы ни с блоками А, ни с воздухом (рис. 1., блоки В и С обозначены синим и красным цветом соответственно). При этом, находясь в контакте с подложкой, они образуют трехмерное ядро мицелл. Выбор описанных приближений обусловлен тем, что широкой спектр диблок-сополимеров на правильно подобранной поверхности ведет себя схожим образом, например, блоки P2,4VP в PS-P2,4VP диблок-сополимерах на поверхности

слюды образуют практически мономолекулярный слой, в то время как блоки PS формируют 3D ядро [13], [15].

Учитывая, что такие поверхностные структуры, как полосы и бислой, в экспериментах появляются лишь при очень длинных блоках В и С [15], [17], были рассмотрены условия, при которых наиболее вероятными морфологиями сверхтонких пленок, проявляющими стабильность в широком диапазоне композиций сополимеров, были точечные (грибоподобные) мицеллы. При этом были найдены и изучены области стабильности следующих типов мицелл: мицелл с однородно-перемешанными блоками В и С в ядре (рис. II.1a); мицелл с пространственно-разделенными блоками В и С в ядре: с внутренней структурой типа концентрических полусфер (рис. II.1b), «яичница глазунья» (рис. II.1c) и даже янусоподобной структурой (рис. II.1d); а также «чистых» АВ и АС мицелл (рис. II.1e).

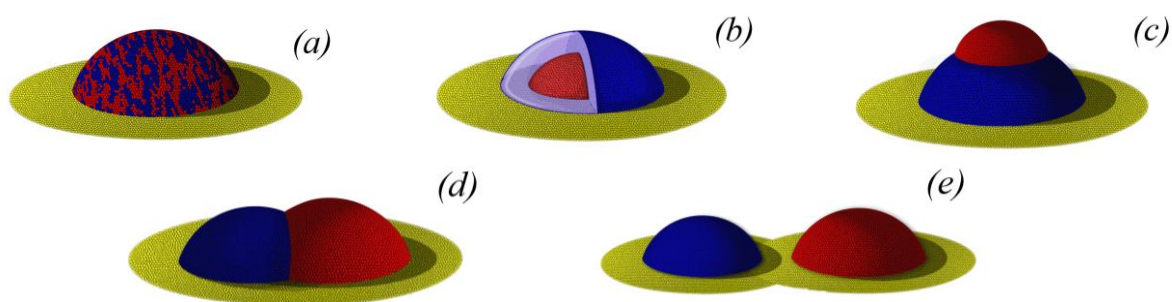


Рисунок II.1. Различные виды поверхностных мицелл. Желтым цветом показаны блоки А, формирующие 2D корону мицелл. Синим и красным цветом – блоки В и С, соответственно, входящие в состав 3D ядра.

- (a) Мицелла с однородно перемешанными блоками В и С в ядре (НМС);
- (b) Мицелла с сегрегированным ядром типа концентрических полусфер (ВЕС);
- (c) Мицелла, ядро которой напоминает «глазунью» (FEC);
- (d) Мицелла с янусоподобным ядром (JC);
- (e) Мицеллы с «чистыми» ядрами (PM);

Каждый домен, сформированный блоками В и С, аппроксимировался частью сферы. Тип мицелл зависит от длины блоков, доли АВ и АС сополимеров в смеси и их коэффициентов взаимодействия как друг с другом, так и с окружающей средой.

За формирование того или иного типа поверхностных мицелл отвечают следующие параметры: взаимодействия блок-сополимеров как с окружающей средой (подложка и воздух), так и друг с другом; композиция сополимеров f (доля звеньев одного сорта в блок-сополимере), а также доли АВ и АС макромолекул в исходной смеси. Для определения равновесных параметров мицеллярных структур, таких как агрегационное число, размер доменов, а также условий их стабильности, рассчитывалась и минимизировалась свободная энергия системы, приходящаяся на одну цепь, в приближении сильной сегрегации [15, 17].

Обозначая через n_{AB} и n_{AC} число цепей АВ и АС, адсорбированных на подложке, имеем:

$$\varphi_{AB} \equiv \varphi = \frac{n_{AB}}{n_{AB}+n_{AC}}; \quad \varphi_{AC} = 1 - \varphi \quad (1)$$

Если принять, что Π – число мицелл на подложке, каждая из которых состоит из Q_1 полимеров типа АС и Q_2 типа АВ, получим

$$Q_1 = \frac{n_{AC}}{\Pi} = \varphi_{AC}Q, \quad Q_2 = \frac{n_{AB}}{\Pi} = \varphi_{AB}Q, \\ Q = Q_1 + Q_2, \quad (2)$$

где Q – агрегационное число мицеллы. Полная свободная энергия системы, F , есть сумма свободных энергий отдельных мицелл, F_{mic} :

$$F = \Pi F_{mic} = \frac{n_{AB}+n_{AC}}{Q} F_{mic} \quad (3)$$

Учитывая, что число цепей на поверхности фиксировано, $N = n_{AB} + n_{AC} = const$, равновесное значение полной свободной энергии рассчитывается минимизацией свободной энергии мицеллы, приходящейся на одну цепь, F_{mic}/Q , по переменной Q .

В случае же чистых АВ и АС мицелл, полная свободная энергия равна:

$$F = \Pi_1 F_{mic}^{AC} + \Pi_2 F_{mic}^{AB} = \frac{n_{AC}}{Q_1} F_{mic}^{AC} + \frac{n_{AB}}{Q_2} F_{mic}^{AB} \quad (4)$$

А равновесное значение находится минимизацией по Q_1 и Q_2 .

II.1 Мицеллы с однородно перемешанными блоками В и С в ядре и чистые мицеллы

В тех случаях, когда либо параметр Флори-Хаггинса, χ_{BC} , достаточно мал, либо сами блоки достаточно коротки, и $\chi_{BC}N$ меньше определенного порогового значения [4], звенья сортов В и С могут быть однородно перемешаны в ядре, несмотря на несовместимость друг с другом. Как раз этот случай и представлен на рис. II.2 (Homogeneously Mixed Core).

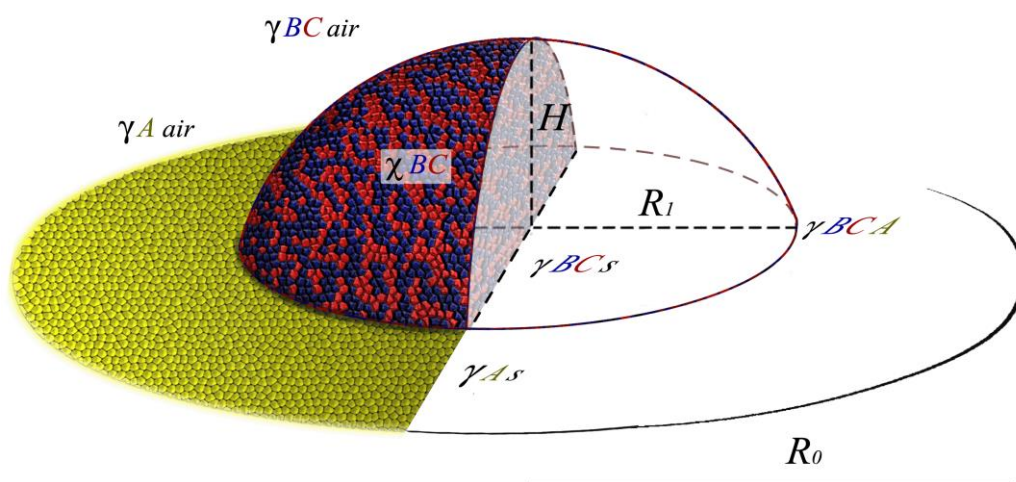


Рисунок II.2. Изображение поверхностной мицеллы с однородным ядром. Индексы у коэффициентов поверхностного натяжения показывают соответствующие границы раздела фаз. Например, $\gamma_{A \text{ air}}$ – коэффициент поверхностного натяжения границы раздела фаз: блоки А/газ; $\gamma_{A s}$ – границы раздела фаз: блоки А/подложка.

Из-за условий частичного смачивания блоки В и С в ядре контактируют с подложкой, при этом все эти контакты находятся в круге с радиусом R_1 , рис. II.2. Вследствие сильной несовместимости блоков А с блоками В и С, все контакты между ними располагаются на окружности радиусом R_1 . Безразмерная свободная энергия мицеллы, приходящаяся на одну цепь, может быть записана в виде суммы трех слагаемых:

$$\bar{F}_{mic}^{HMC} = \frac{F_{mic}^{HMC}}{Qk_B T} = \bar{F}_{int} + \bar{F}_{el} + \bar{F}_{mix}, \quad (5)$$

где $k_B T$ – термическая энергия, Q – агрегационное число.

Первый член в выражении (5) – безразмерная свободная поверхностная энергия, $\bar{F}_{int}$. Она отвечает за минимизацию нежелательных контактов как между различными звеньями блок-сополимеров и окружающей средой, так и между собой:

$$F_{int} = (\gamma_{A\ air} + \gamma_{A\ s})A_{corona} + \gamma_{BC\ air}A_{BC\ air} + \gamma_{BC\ s}A_{BC\ s} + \gamma_{BC\ A}A_{BC\ A} + \gamma_0(\sigma_0 - A_{mic}) \quad (6)$$

где A_{ij} и γ_{ij} – соответствующие площади межфазных границ и коэффициенты поверхностного натяжения (рис. II.2). Первое слагаемое представляет поверхностную энергию границ: блоки А/воздух и блоки А/подложка. Следующие два слагаемых описывают взаимодействие ядра (смеси блоков В и С) с воздухом и подложкой. Четвертый член – это энергия взаимодействия ядра с короной. Последнее слагаемое соответствует энергии границы раздела подложка/воздух. σ_0 – площадь всей подложки, поделенная на полное число мицелл; A_{mic} – площадь соприкосновения одной мицеллы с поверхностью подложки. Этот вклад необходимо учитывать при описании растекания ядра по подложке. Необходимо отметить, что точное вычисление поверхностного натяжения на границе раздела фаз: смесь блоков В и С / среда является сложной, нетривиальной задачей. Тем не менее, в первом приближении можно использовать простую аппроксимацию:

$$\gamma_{BCj} = \varphi \gamma_{Bj} + (1 - \varphi) \gamma_{Cj}, \quad j=A, air, s, \quad (7)$$

позволяющую выразить γ_{BCj} как линейную комбинацию поверхностных натяжений отдельных (чистых) блоков с весом равным их объемным долям в смеси. Условие плотной упаковки мономерных звеньев в ядре и короне выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} V_{BC} &= QNa^3 \\ A_{corona} \cdot a &= QN_A a^3, \end{aligned} \quad (8)$$

где исключенный объем мономерного звена гибкой цепи $v \approx a^3$. Используя уравнения (6) и (8) получим:

$$\begin{aligned} \bar{F}_{int} = \frac{F_{int}}{QkT} &= \frac{Na}{V_{BC}} (-\bar{S}_{BC} A_{BCs} + \bar{\gamma}_{BCair} (A_{BCair} - A_{BCs}) \\ &+ \bar{\gamma}_{BCA} A_{BCA}) + const \end{aligned} \quad (9)$$

где безразмерные коэффициенты равны $\bar{\gamma}_{ij} = \gamma_{ij} a^2 / k_B T$, $const = -\bar{S}_A N_A + \gamma_0 \sigma_0 / Qk_B T$, а $\bar{S}_i = \bar{\gamma}_0 - \bar{\gamma}_{is} - \bar{\gamma}_{i air}$ – безразмерные коэффициенты растекания. Следует отметить, что коэффициент растекания сильно адсорбированных коронообразующих блоков положителен, $\bar{S}_A > 0$, в то время как частичное смачивание ядра происходит при $\bar{S}_{BC} \leq 0$. Форма ядра аппроксимировалось частью сферы [15, 16], объем и площадь поверхности выражаются через параметры H и R_1 (рис. II.2).

Второе слагаемое в уравнении (5) – упругая свободная энергия сополимерных цепей. Было показано [15, 16], что поверхностные мицеллы с сильно адсорбированными коронообразующими блоками характеризуются колоссальным различием между вытяжкой цепей в ядре и короне. В ядре блоки практически гауссовы (аналогия с расплавом), в то время как в короне они сильно вытянуты. Это позволяет в данном случае пренебречь вкладами блоков В и С в суммарную упругую свободную энергию. Радиальное растяжение блоков А может быть записано в виде [15, 16, 97, 98]:

$$\bar{F}_{el} = \int_{R_1}^{R_0} dr \frac{E(r)}{a^2} = \frac{Q}{2\pi} \ln \frac{R_0}{R_1}, \quad (10)$$

где локальное удлинение блоков $E(r) = dr/dn$ – производная радиальной координаты r , $R_1 < r < R_0$, по числу мономерных звеньев n . $E(r)$ выражается из условия плотной упаковки блоков А в кольце толщиной dr , которое содержит Q цепей:

$$2\pi r dr = Q dn a^2 \rightarrow E(r) = Q a^2 / 2\pi r \quad (11)$$

Внешняя граница интегрирования R_0 в уравнении (10) примерно соответствует расположению свободных концов блоков А.

Последний член в уравнении (5) – вклад в свободную энергию ядра описывающий объемные взаимодействия смеси В и С блоков в ядре. В теории Флори-Хаггинса он имеет следующий вид:

$$\bar{F}_{mix} = \varphi_{AB} \ln(\varphi_{AB}) + \varphi_{AC} \ln(\varphi_{AC}) + N \chi_{BC} \varphi_{AB} \varphi_{AC} \quad , \quad (12)$$

где первые два члена являются энтропийной составляющей, описывающей трансляционные движения блоков, а третий член отвечает за их взаимное отталкивание, величина которого характеризуется параметром Флори-Хаггинса, χ_{BC} .

В результате подстановки (9)-(12) в уравнение (5) и его дальнейшей минимизации по двум независимым параметрам H и R_1 , находилось равновесное значение свободной энергии НМС мицелл, приходящейся на одну цепь.

Свободная энергия «чистой» АС или АВ мицеллы вычислялась с помощью тех же выражений, учитывая, что $\varphi = 0$ или $\varphi = 1$, соответственно. Полная свободная энергия «чистых» мицелл вычислялась с помощью уравнения (4).

II.2. Мицеллы с сегрегированным ядром типа концентрических полусфер и «глазуньи»

Блоки В и С в ядре перемешаны, если параметр $N \chi_{BC}$ меньше некоторой пороговой величины. Выше этого значения блоки начинают

сегрегировать. В этом пункте рассмотрены особенности построения и расчета свободной энергии для еще двух возможных структур: мицелл с ядром типа концентрических полусфер (Boiled Egg Core) и «глазунья» (Fried Egg Core). Вид выражения для свободной энергии имеет ту же форму, что и в уравнении (5).

Ядро в ВЕС мицелле аппроксимировалось двумя неконцентрическими сферическими сегментами (рис. II.3a). Внутренняя (красная) часть ядра в FES мицелле аппроксимируется цилиндром со сферической верхушкой, рис. II.3b. Внешняя (синяя) часть ядра – полый сферический сегмент.

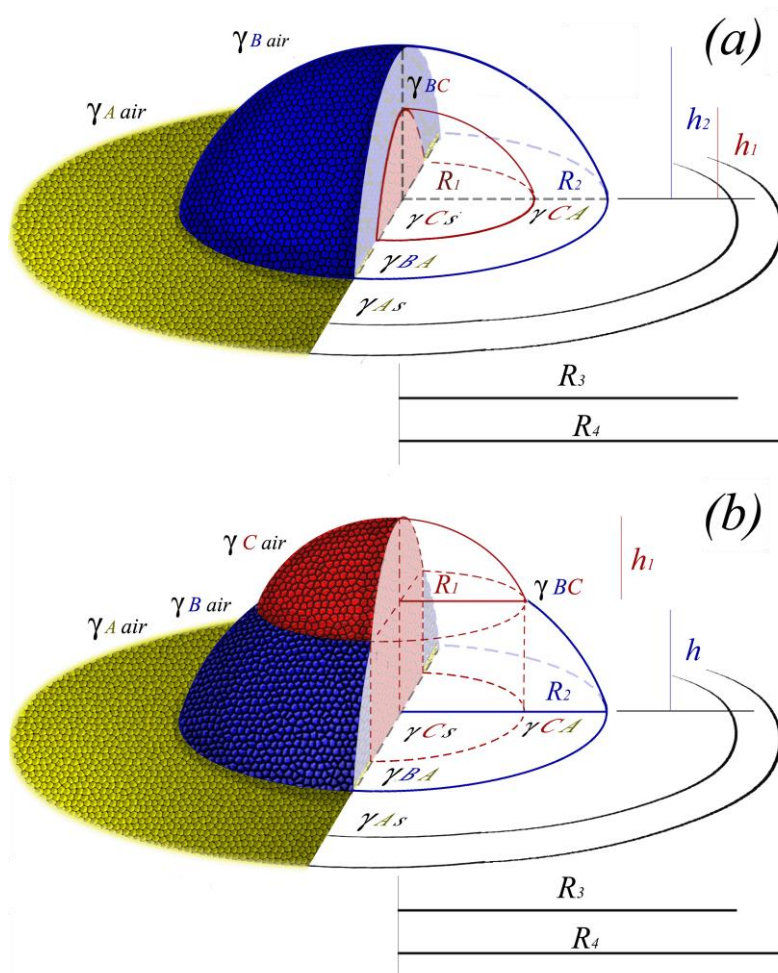


Рисунок II.3. Структура поверхностных мицелл с ядрами типа концентрических полусфер (a) и «глазунья» (b). Индексы у коэффициентов поверхностного натяжения показывают соответствующие границы раздела фаз.

Принимая во внимание условия плотной упаковки звеньев в ядре и короне, можно заключить, что форма ядра мицелл в рассматриваемых случаях характеризуется четырьмя независимыми параметрами (линейными размерами), рис. II.3. Поверхностная энергия, F_{int} , для обеих структур рассчитывается как сумма произведений коэффициентов поверхностного натяжения на соответствующие им площади межфазных границ. В отличие от НМС мицелл, в рассматриваемом случае присутствует дополнительная В-С граница, коэффициент натяжения которой выражается через параметр Флори-Хаггинса:

$$\bar{\gamma}_{BC} = \sqrt{\chi_{BC}/6} \quad (13)$$

Упругий вклад в свободную энергию от сильно-адсорбированных блоков А по-прежнему доминирует, при этом, по сравнению с НМС мицеллами, его величина значительно возрастает. Из-за геометрических особенностей построения данных структур часть блоков А, принадлежащих АС сополимерам, располагается непосредственно под блоками В (не выгодные контакты), приводя к дополнительному растяжению блоков А (рис. II.4).

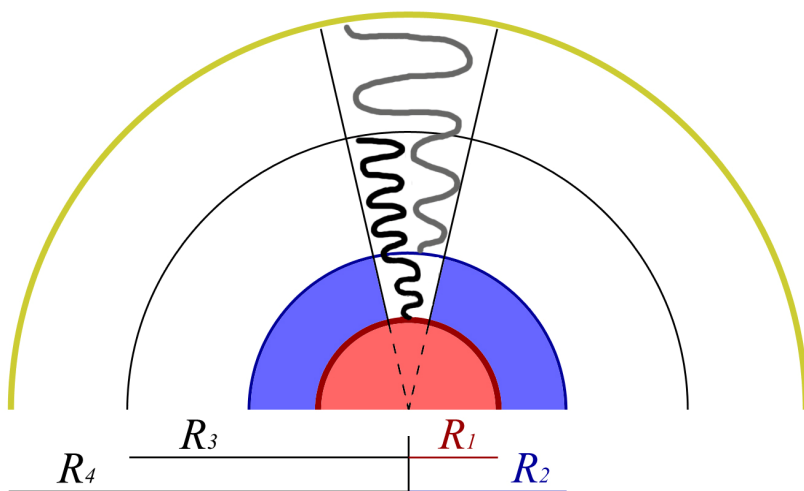


Рисунок II.4. Схематическое изображение траекторий блоков А, принадлежащих двум различным сополимерам АВ и АС, и трех кольцевых областей в структурах ВЕС и «глазунья» (FEC).

Область, занимаемую адсорбированными блоками А, условно можно разделить на три кольцевые зоны: внутреннюю ($R_2 - R_1$), среднюю ($R_3 - R_2$) и внешнюю ($R_4 - R_3$), каждая из которых заполнена звеньями А из Q_1 , $Q = Q_1 + Q_2$ и Q_2 блоков, соответственно, рис. II.4. Свободная энергия упругости для каждого из колец вычислялась по формуле (10) с учетом условий плотной упаковки. Координата свободных концов блоков А сополимера АС, R_3 , вычисляется в результате минимизации свободной энергии, а координата свободных концов блоков А сополимера АВ, R_4 , рассчитывается из условий плотной упаковки.

Объемный вклад F_{mix} в мицеллах с ядрами типа концентрических полусфер и «глазунья» в приближении сильной сегрегации равен нулю. Поэтому равновесные свободные энергии $\overline{F_{mic}^{BEC, FEC}} = \bar{F}_{int} + \bar{F}_{el}$ вычисляются минимизацией по пяти независимым параметрам: линейным размерам ядра R_1, R_2, h_1, h_2 и координате свободных концов в короне R_3 .

II.3. Мицеллы с ядром Януса

Ясно, что помимо параметра $N\chi_{BC}$, за форму ядра отвечает еще и разность параметров взаимодействия блоков С и В с воздухом, $\bar{\gamma}_{C\ air} - \bar{\gamma}_{B\ air}$. Чем она выше, тем больше вероятность образования ВЕС мицеллиз-за существенного выигрыша в энергии за счет экранировки невыгодных С контактов. Однако можно ожидать, что, по мере приближения значения параметра $\bar{\gamma}_{C\ air}$ к $\bar{\gamma}_{B\ air}$, мицеллы будут трансформироваться сначала в FEC, а затем и в JC (Janus Core) мицеллы. Особенности построения и расчета свободной энергии последних посвящен этот раздел.

Ядро в JC поверхностных мицеллах аппроксимировалось двумя усеченными сферическими сегментами, рис. II.5. Они характеризуются шестью независимыми параметрами, которые были выбраны следующим образом: два отношения R_{01}/R_{02} , h_1/R_{01} и четыре угла $\phi_1, \phi'_1, \phi_2, \phi'_2$, Рис. II.5.

Как и в предыдущем пункте, объемный вклад F_{mix} в таких мицеллах равен нулю, и выражение для свободной энергии (5) принимает вид:

$$\overline{F}_{\text{mic}}^{JC} = \bar{F}_{\text{int}} + \bar{F}_{\text{el}}.$$

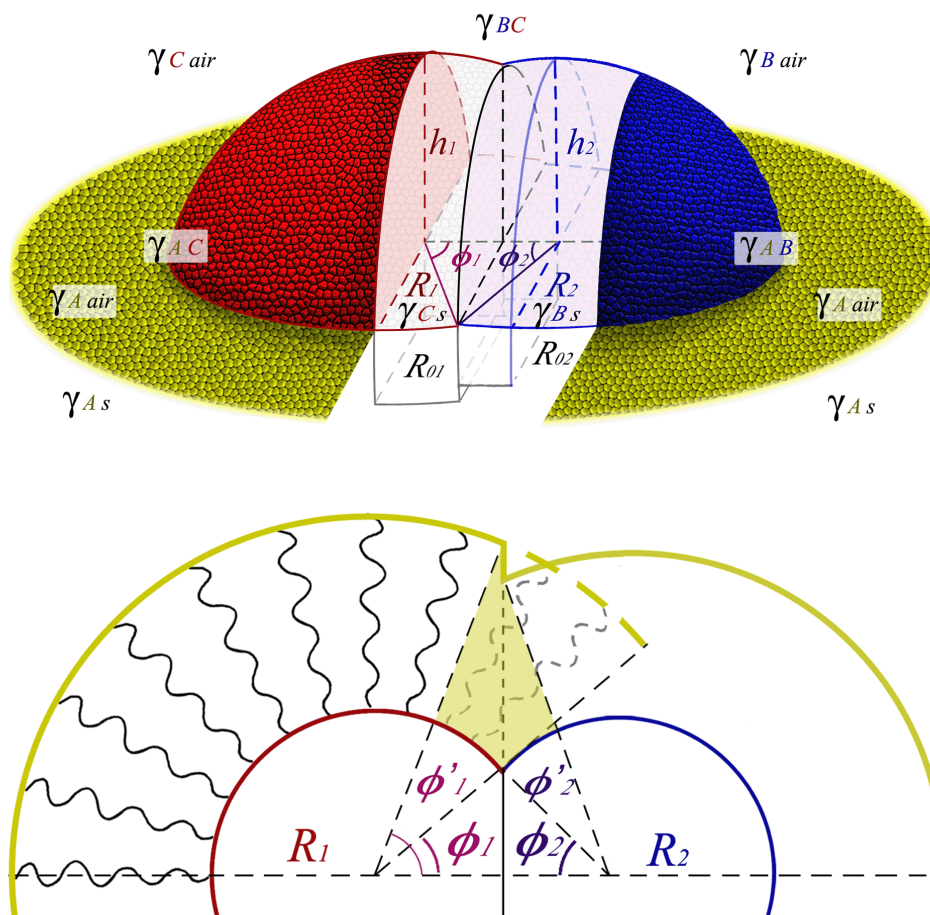


Рисунок II.5. Структура поверхностной мицеллы с янусоподобным ядром. Индексы у коэффициентов поверхностного натяжения показывают соответствующие границы раздела фаз. Ниже приведена проекция JC мицеллы на плоскости подложки. Закрашенная желтая область соответствует участкам короны с вытяжкой блоков А, отличной от основной массы (область отклонения “траекторий” блоков А от радиального направления).

Поверхностная энергия JC мицеллы рассчитывалась аналогично предыдущим пунктам, учитывая геометрические особенности системы. Энергия упругости блоков В и С также считалась малой и пренебрегалась.

Из рисунка II.5 (нижний) видно, что для блоков А в короне в целом характерно радиальное растяжение, за исключением закрашенной области вблизи плоскости контакта блоков В и С, рис. II.5. Предполагалось, что в этой области, которую занимают Q_{11} блоков А, принадлежащих сополимерам АС, и Q_{22} блоков А, принадлежащих сополимерам АВ, цепи практически не растянуты (минимизация свободной энергии показала, что величины Q_{11} и Q_{22} малы, $Q_{ii} \ll Q_i, i = 1, 2$ и, в соответствии с предположением, блоки А вытянуты незначительно). Упругая энергия $Q_i - Q_{ii}$ блоков вычислялась с помощью уравнения (10). Равновесное значение свободной энергии $\overline{F}_{mic}^{JC}$ вычислялось путем минимизации по восьми переменным: $R_{01}/R_{02}, h_1/R_{01}, \phi_1, \phi'_1, \phi_2, \phi'_2, Q_{11}$ и Q_{22} .

II.4. Результаты и обсуждение

Фазовые диаграммы состояний системы построены на основе анализа и сравнения равновесных значений свободной энергии для разных типов мицелл при одних и тех же параметрах. В построенной модели фазовое поведение контролируется совокупностью таких параметров, как $\overline{\gamma}_{AB}, \overline{\gamma}_{AC}, \overline{\gamma}_{Aair}, \overline{\gamma}_{Bair}, \overline{\gamma}_{Cair}, \chi_{BC}, \overline{S}_B, \overline{S}_C, \phi$, и $f = N_A/(N_A + N_B)$ (напомним, что рассматривался случай, когда $N_B = N_C \equiv N$). Исходя из условий постановки задачи, были выбраны и зафиксированы следующие значения параметров, описывающие наиболее общий случай: $\overline{S}_B = -0.8, \overline{S}_C = -1, \overline{\gamma}_{AB} = 0.2, \overline{\gamma}_{AC} = 0.4, \overline{\gamma}_{Aair} = 0.4, \overline{\gamma}_{Cair} = 1$. Отрицательные значения коэффициентов растекания обеспечивают частичное смачивание как «чистых» В и С доменов в РМ, FEC, BEC, JC, так и их смешанного ядра в НМС. В последнем случае $\overline{S}_{BC}$ также отрицательно, поскольку определяется как линейная комбинация $\overline{S}_B$ и $\overline{S}_C$, (7). Неравенство $\overline{\gamma}_{AB} < \overline{\gamma}_{AC}$ обеспечивает возможность покрытия доменов, состоящих из блоков С (красные), блоками В (синие) в ядре таких мицелл, как FEC, BEC (рис. II.1. (b), (c)). В обратном случае образуются инверсные структуры с

внешним красным слоем. Наконец, специальный выбор $\bar{\gamma}_{Air} < \bar{\gamma}_{Cair}, \bar{\gamma}_{Bair}$ способствует дестабилизации структур типа бислой, запрещая проникновение блоков сорта В и С поверх короны из блоков А [22].

Таким образом, диаграммы состояний построены в зависимости от следующих параметров: (1) коэффициента поверхностного натяжения границы раздела (блоки В)/воздух, $\bar{\gamma}_{Bair}$, который характеризует несовместимость блоков В (синие) с воздухом; (2) параметра $\chi_{BC}N$, контролирующего взаимодействие блоков В и С в ядре; (3) доли АВ блок-сополимеров, ϕ , и (4) композиции диблок-сополимеров, f .

На рис. II.6 представлены $\chi_{BC}N$ - ϕ диаграммы, рассчитанные при $\bar{\gamma}_{Bair} = 0.9$, $f = 0.5$ (a) и 0.7 (b). Диаграммы отражают последовательность морфологических переходов при изменении $\chi_{BC}N$ (степень несовместимости блоков В и С). Хорошо известно, что короткие цепи смешиваются лучше, чем длинные, вот почему при небольших значениях $\chi_{BC}N$ блоки В и С формируют смешанное ядро НМС мицелл. Увеличение несовместимости между блоками В и С приводит к внутренней сегрегации в ядре и образованию ВЕС мицелл. При этом блоки С (красные) полностью изолированы от воздуха, поскольку $\bar{\gamma}_{Bair} < \bar{\gamma}_{Cair}$. Дальнейшее увеличение $\chi_{BC}N$ способствует тому, что блоки С прорывают слой В, образуя «глазунью» (FEC). При такой структуре ядра, несмотря на проигрыш в поверхностной энергии за счет контактов блоков С с воздухом, уменьшается площадь невыгодной межфазной границы между блоками В и С. В конце концов, сильная несовместимость блоков В и С ведет к разделению мицеллы и образованию двух «чистых» АВ и АС мицелл.

Кроме того, по диаграммам (рис. II.6) легко проследить, как влияет доля АВ сополимеров в смеси, ϕ , на морфологию пленок. Зафиксировав параметр $\chi_{BC}N$, будем увеличивать ϕ , начав с области «чистых» мицелл для перехода РМ-FEC, рис. II.6. Число АВ (синих) мицелл начинает расти,

и слияние ядер «чистых» В и С мицелл становится энергетически выгодным. Во-первых, образование структуры FEC дает выигрыш в энергии с точки зрения контакта блоков С с воздухом: в «глазунье» этот контакт частично экранирован более предпочтительными контактами полимера В с воздухом, $\bar{\gamma}_{AB} < \bar{\gamma}_{AC}$. Во-вторых, с ростом ϕ площадь межфазной границы ВС, приходящейся на одну цепь в «глазунье», уменьшается за счет увеличения относительного объема слоя В. Другими словами, при стремлении объема домена С к нулю, площадь межфазной границы так же стремится к нулю. Аналогичные рассуждения справедливы и для перехода от FEC к BEC при увеличении ϕ .

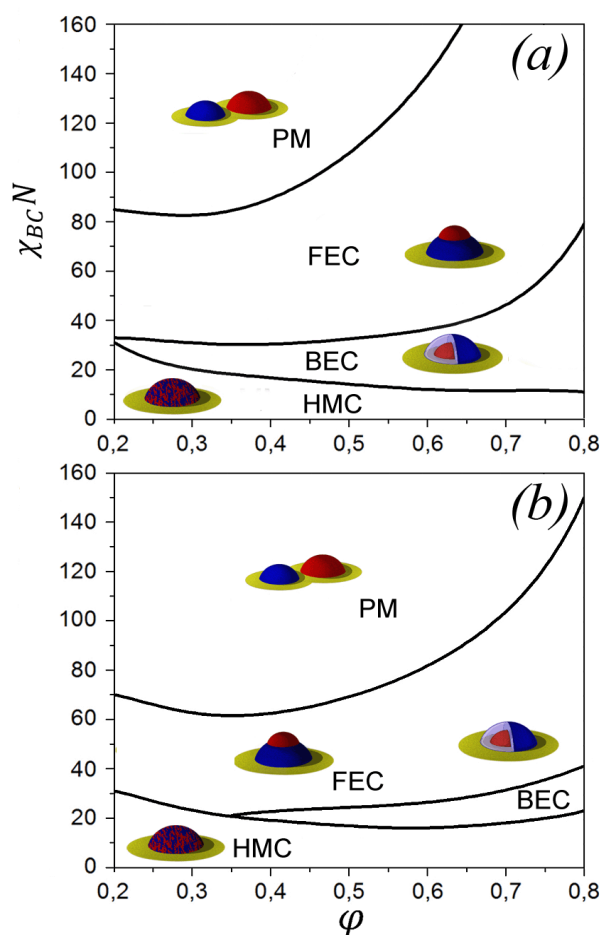


Рисунок II.6. $\chi_{BC}N$ - ϕ диаграммы состояний при $\bar{\gamma}_{Bair} = 0.9$, $f=0.5$ (a) и 0.7 (b). HMC – поверхностные мицеллы с однородным ядром; BEC – мицеллы с ядром типа концентрических полусфер; FEC – мицеллы с ядром типа «глазунья»; PM – мицеллы с «чистыми» ядрами.

Также было изучено влияние композиции, f , diblock-сополимеров на морфологию сверхтонких пленок. Фазовая диаграмма в переменных $\chi_{BC}N$ - f изображена на рис. II.7.

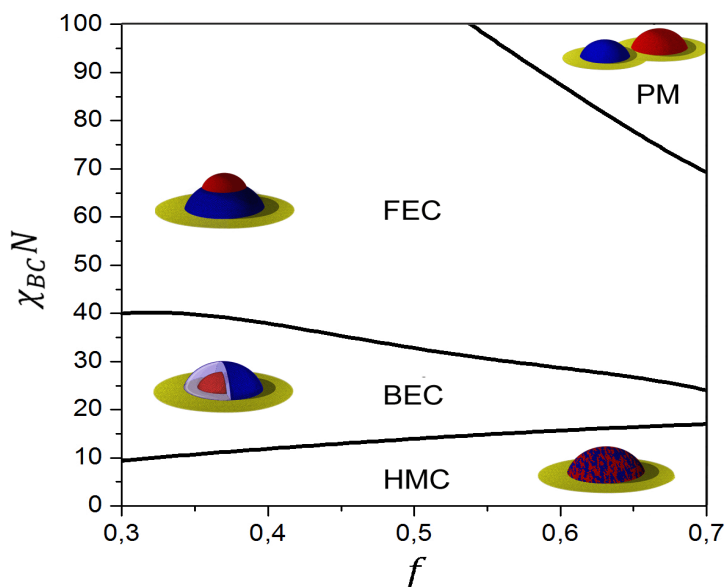


Рисунок II.7. $\chi_{BC}N$ - f диаграмма состояния при $\bar{\gamma}_{Bair} = 0.9$ и $\phi = 0.5$. HMC – поверхностные мицеллы с однородным ядром; BEC – мицеллы с ядром типа концентрических полусфер; FEC – мицеллы с ядром типа «глазунья»; PM – мицеллы с «чистыми» ядрами.

Области стабильности мицелл с ядром типа «глазунья» и концентрических полусфер уменьшаются с увеличением длины блоков А (f), что объясняется увеличением свободной энергии упругости сильно адсорбированных цепей с ростом N_A . Зафиксировав $\chi_{BC}N$ и увеличивая N_A (f), проследим за трансформацией структуры FEC в «чистые» мицеллы. FEC мицеллы характеризуются относительно низкой энергией поверхностного натяжения и значительно большей энергией упругости короны, по сравнению с PM мицеллами. Это связано с наличием контактов блоков В с блоками А вследствие геометрических особенностей в структурах BEC и FEC. Поэтому увеличение длины блоков (энергии упругости) дестабилизирует FEC-структуру и переводит ее в мицеллы с чистыми ядрами. Таким образом, для того чтобы в эксперименте

наблюдать мицеллы с двойными ядрами (ВЕС или FEC), необходимо использовать диблок-сополимеры с достаточно короткими коронобразующими блоками.

Из рисунков II.6 и II.7 видно, что мицеллы с ядрами Януса нестабильны при данном выборе параметров. Причина заключается в достаточно большой разнице между коэффициентами поверхностного натяжения блоков В и С с воздухом ($\bar{\gamma}_{Cair} = 1$, $\bar{\gamma}_{Bair} = 0.9$). В самом деле, чем больше это различие, тем больше выигрыш от экранировки блоками В нежелательных контактов блоков С с воздухом. Поэтому структуры ВЕС и FEC более стабильны. Однако, устремляя $\bar{\gamma}_{Bair}$ к $\bar{\gamma}_{Cair}$, резко увеличивается вероятность образования стабильных мицелл с янусоподобным ядром (JC). Это наглядно продемонстрировано на фазовой диаграмме в переменных $\bar{\gamma}_{Bair} - \phi$ (рис. II.8 (b)).

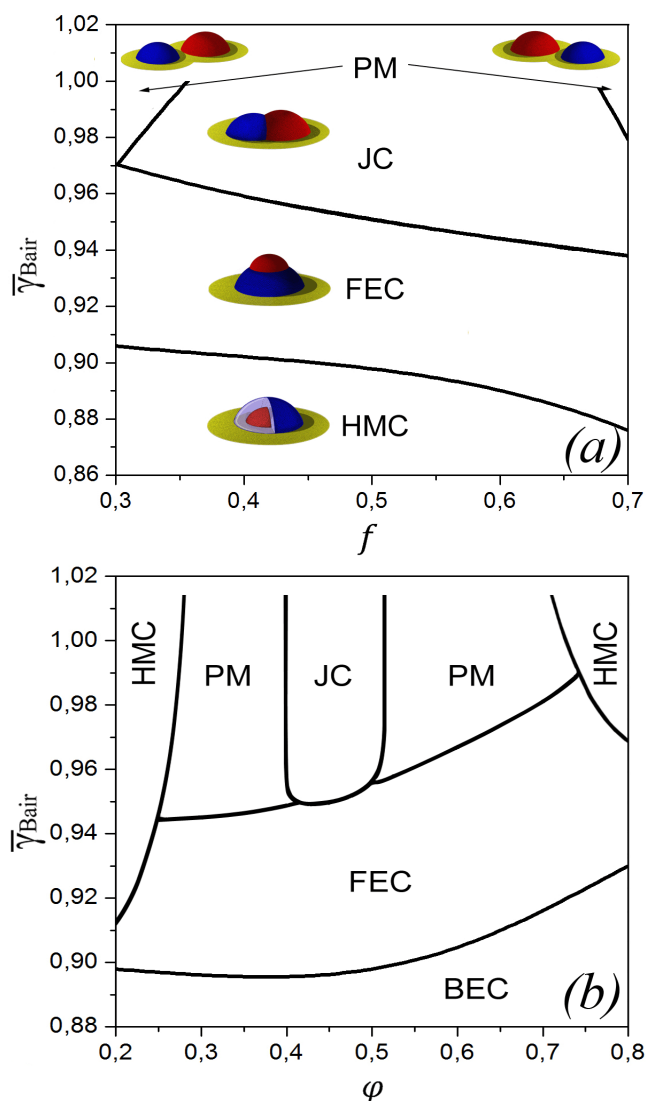


Рисунок II.8. $\bar{\gamma}_{Bair} - f$ (a) и $\bar{\gamma}_{Bair} - \phi$ (b) диаграммы состояний поверхностных мицелл при $\chi_{BC}N = 35$, $\phi = 0,5$ (a) и $f = 0,5$ (b). HMC – поверхностные мицеллы с однородным ядром; ВЕС – мицеллы с ядром типа концентрических полусфер; FEC – мицеллы с ядром типа «глазунья»; JC – мицеллы с ядром януса; PM – мицеллы с «чистыми» ядрами.

В случае симметричной композиции и приблизительно равных долях АВ и АС диблок-сополимеров появляются JC мицеллы, однако, как только разница $(\bar{Y}_{Cair} - \bar{Y}_{Bair})/\bar{Y}_{Cair}$ становится больше 5%, морфология поверхностных мицелл меняется и становится FЕС. Из фазовой диаграммы в переменных $\bar{Y}_{Bair} - f$ (рис. II.8 (a)) следует, что в системе, с примерно равным соотношением АВ и АС сополимеров, JC мицеллы наблюдаются в довольно широком диапазоне композиций сополимеров f (рис. II.8 (a)). Следует отметить, что в случае $\bar{Y}_{Bair} > \bar{Y}_{Cair}$ наблюдаются аналогичные инверсные структуры.

Итак, во второй главе было показано, что в смеси диблок-сополимеров двух сортов АВ и АС, селективно адсорбированных на плоской поверхности, могут формироваться различные мицеллярные структуры (рис. II.1). В частности, было обнаружено, что сегрегация блоков В и С не обязательно приводит к формированию «чистых» мицелл, но может вызвать образование поверхностных мицелл со сложной, нетривиальной структурой ядра: ВЕС, FЕС или JC. Термодинамическая стабильность таких мицелл определяется точным балансом между коэффициентами поверхностного натяжения всех границ раздела фаз и особенно чувствительна в случае мицелл с ядром Януса.

Истинное термодинамическое равновесие в реальной системе может быть достигнуто, если, с одной стороны, существует мобильность сильно адсорбированных блоков А на подложке, способствующая межмицеллярному обмену цепями, и, с другой стороны, присутствует внутримицеллярная мобильность цепей. Подобные условия в реальном эксперименте наблюдаются при создании сверхтонких пленок на границе раздела жидкость/газ.

Можно ожидать, что мицеллы, сформированные на твердой поверхности, из-за сильного трения блоков будут находиться в метастабильном состоянии, и только сильное нагревание системы способно

довести систему до равновесия. Однако затрудненный обмен цепями в этом случае, при правильном приготовлении пленки, может способствовать формированию стабильных мицелл с двойным ядром. Например, известно, что адсорбция АВ и АС диблок-сополимеров из неселективного разбавленного раствора (в таком растворе сополимеры не агрегируют) сначала приводит к образованию плоской щетки, которая по мере испарения растворителя трансформируется в поверхностные мицеллы. При этом доли сополимеров АВ и АС в мицеллах соответствуют средним долям сополимеров в растворе. Это обусловлено тем, что сильная адсорбция блоков А и быстрое испарение растворителя подавляет их мобильность, а агрегация блоков В и С происходит так же, как если бы они были химически пришиты к поверхности. Поэтому сразу после испарения можно ожидать «замороженные» мицеллы со смешанным ядром. Нагревание будет стимулировать внутреннюю сегрегацию блоков В и С, однако образование отдельных мицелл с «чистыми» ядрами, даже в случае сильной несовместимости звеньев В и С, будет затруднено вследствие малой мобильности блоков А.

ГЛАВА III. Компьютерное моделирование тонких плёнок диблок-сополимеров, полученных путем пришивки концевых групп цепей к подложке

В данной главе, методом диссипативной динамики частиц, изучалась морфология тонких плёнок диблок-сополимеров, полученных путем пришивки концевых групп цепей к подложке. Было обнаружено, что морфология типа бислой, при высоких значениях плотностей пришивки, является неравновесной и за конечные времена перестраивается в пространственно-упорядоченные перпендикулярно ориентированные нанодомены (рис. III.1). В зависимости от композиции сополимера, f , образующего пленку, были получены следующие виды морфологий: гексагонально-упорядоченные «лунки» и «сталактиты», а также параллельно ориентированные «овраги» (рис. III.2). Кроме того, были установлены физические причины перпендикулярной ориентации доменов в такой системе.

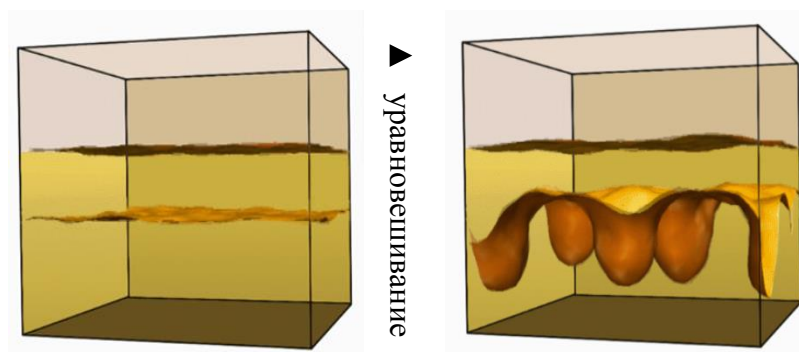


Рисунок III.1. Слева – бислой, образованный диблок-сополимерами, у которых концевые группы плотно пришиты к нижней поверхности. Справа – сталактитоподобная структура с пространственно-упорядоченными перпендикулярно-ориентированными нанодоменами, образующаяся из бислоя после уравнивания.

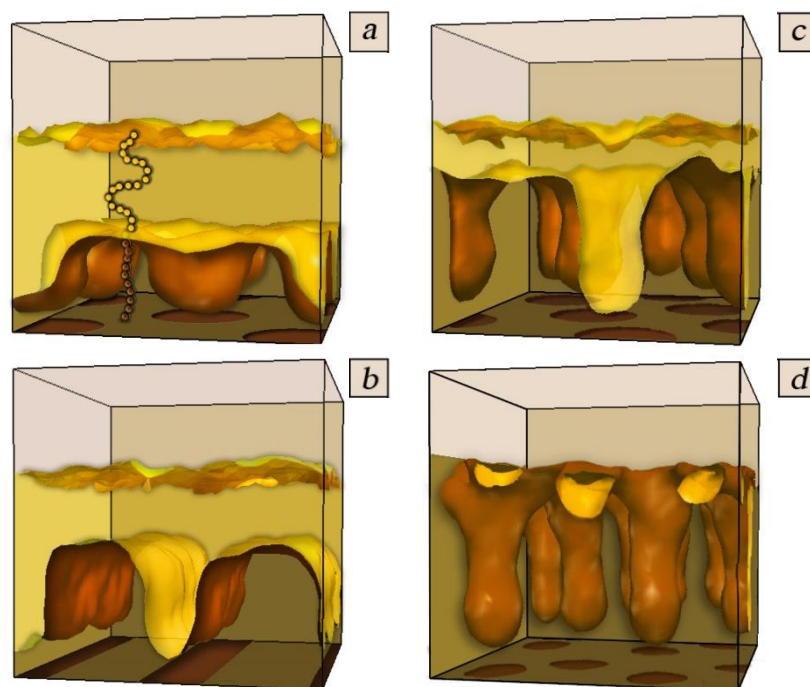


Рисунок III.2. Типы равновесных структур, формируемых в плотных полимерных щетках (конец блока А (коричневый) физически пришит к подложке, а конец блока В (желтый) свободен). (а) гексагонально-упорядоченные «лунки», 10_A-20_B ; (б) параллельные «овраги», 14_A-16_B ; гексагонально-упорядоченные «сталактиты», 18_A-12_B и 22_A-8_B , (с) и (d) соответственно. Коричневые круги и полосы на подложке (в нижней части ячейки) – проекции соответствующих доменов. Плотность пришивки $\sigma_s = 0.7$. Размер ячейки $L_x = L_y = L_z = 32$. Хороший растворитель для обоих блоков, $a_{AS} = a_{BS} = 25$. Частицы растворителя не показаны.

Также было изучено влияние качества растворителя на морфологию щеток. Рассматривался случай неселективного растворителя.

III.1. Модель и параметры системы

Основным методом изучения исследуемой системы являлся метод диссипативной динамики частиц (DPD) [90, 99], принципы которого были подробно изложены в главе 1. Изучаемый объект представлял собой тонкую пленку, образованную А-В диблок-сополимерами фиксированной длины $n = 30$, которая была помещена в прямоугольную ячейку

постоянного объема $V = L_x \cdot L_y \cdot L_z$ ($L_x = L_y = L_z = 32r_c$ и $L_x = L_y = 64r_c$, $L_z = 32r_c$) с периодическими граничными условиями в направлениях ОХ и ОУ (рис III.3). В плоскостях $Z = 0$ и $Z = L_z$ располагались две непроницаемые стенки. Концевые звенья блоков А (коричневые) были физически пришиты к нижней стенке, $Z = 0$, при этом они обладали свободой перемещения в данной плоскости и не могли оторваться от нее. Пространство над пленкой было заполнено неселективным растворителем, качество которого варьировалось от хорошего до плохого. В ячейке поддерживалась постоянная температура. Полное число частиц не изменялось.

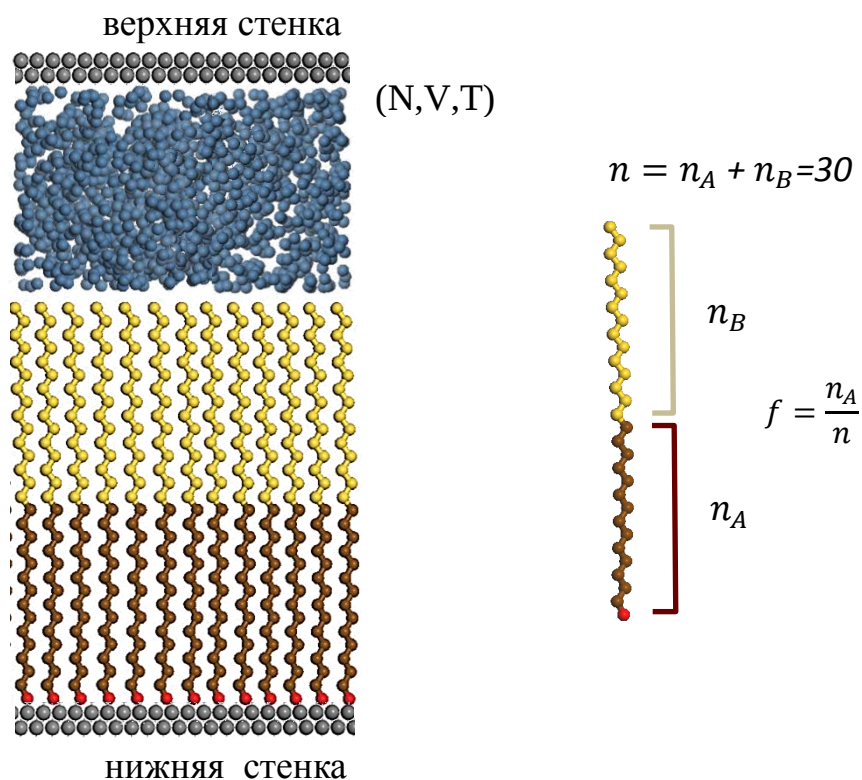


Рисунок III.3. Схематичное изображение ячейки моделирования. Коричневыми и желтыми шариками показаны А и В блоки в диблок-сополимерах. Красным выделены концевые звенья блоков А, физически пришитые к нижней поверхности. Серыми шариками показаны верхняя и нижняя стенки. Синими шариками, находящимися над поверхностью пленки, изображены молекулы растворителя.

Следует обратить внимание на то, что метод DPD предназначен не для расчета свойств реальных систем, в которых каждая молекула (будь то полимер или низкомолекулярный растворитель) представляет собой набор атомов с различным типом связей, углов и т.д., а лишь для моделирования поведения и равновесных характеристик их огрубленных моделей. Так, совокупность определенных атомов или даже целых групп мономерных звеньев в полимерах, небольшая фракция растворителя или молекулы, из которых состоят твердые стенки, заменяются на так называемые биды ($\equiv$ бусины, частицы, шарики). В данной работе размеры, r_c , и массы, m_0 , всех бидов равны. На каждый бид действуют три основные силы: консервативная, диссипативная и случайная. Консервативная сила действует между каждой парой бидов α и β и описывает «мягкое» отталкивание. Величину этого отталкивания определяет энергетический параметр, $a_{\alpha\beta}$ (в единицах $\frac{k_B T}{r_c}$). Диссипативные и случайные силы выступают в роли стока и истока тепла и характеризуются коэффициентом трения, γ , и амплитудой шума, σ , соответственно. Вместе, они играют роль термостата, если справедливо равенство, $\sigma^2 = 2\gamma k_B T$.

Так как все переменные могут быть выражены в единицах m_0 , $k_B T$, r_c и через их комбинации, то для простоты, они были зафиксированы следующим образом: $m_0 = k_B T = r_c = 1$. Значение σ было выбрано 3. Кроме того, плотность в системе $\rho = N/V = 3$, а, следовательно, полное число частиц в моделируемой ячейке было равно $N = 3 \cdot 32^3$ (когда $L_x = L_y = 32$) или $N = 3 \cdot 32 \cdot 64^2$ (когда $L_x = L_y = 64$).

Таким образом, система состояла из четырех различных типов бидов: растворителя – S, частиц сорта A и B, формирующих щетку из диблок-сополимеров и плотноупакованных частиц, W, образующих гладкие неподвижные стенки, в плоскостях $z = 0$ и $z = L_z$.

Взаимодействие частиц растворителя, S, с бидами A и B описывалось одинаковыми параметрами, т.к. изучался случай неселективного растворителя.

A-B диблок-сополимеры представляли собой гибкие цепи длиной $n = 30$ бидов. Композиция сополимеров, $f = n_A/n$, варьировалась. Объемная доля сополимеров в ячейке составляла 40%. Силы, удерживающие A и B биды в полимерной цепи, а также силы, удерживающие концевые биды блоков A у нижней стенки (рис. III.3, красные шарики), описывались законом Гука, $F_{ij}^s = -C_s \cdot (r_{ij} - r_{eq})$, при этом значения коэффициентов, характеризующие силу связей, были равны $C_s = 4$ и $C_s = 5$, соответственно. Равновесное расстояние между бидами $r_{eq} = 1$. Плотность пришивки концевых бидов определялась параметром $\sigma_s = N_{AB}/\rho^{2/3}L_xL_y$, где N_{AB} – число полимерных цепей в ячейке моделирования.

Чтобы предотвратить проникновение бидов сорта A, B и S внутрь и за пределы стенок, W биды были организованы следующим образом: верхние и нижние стенки состояли из двух плоских слоев; в каждом слое неподвижные W частицы располагались друг за другом с периодом $r_c\rho^{-1/3}$; слои в каждой из стенок были сдвинуты друг относительно друга вдоль OZ на расстояние $0.8 r_c\rho^{-1/3}$ и вдоль OX и OY на расстояние $0.5 r_c\rho^{-1/3}$. Силы, действующие между любой парой DPD частиц, рассчитывались одинаково как для мобильных (A, B, S), так и неподвижных (W) частиц, однако координаты последних не обновлялись. При этом, чтобы избежать температурных градиентов вблизи стенок, каждый раз W частицам приписывались скорости, которые были случайно выбраны из распределения Максвелла-Больцмана, соответствующего выбранной температуре T в системе.

Каждый раз, перед началом моделирования (для доказательства сходимости и достижения равновесия) готовились три стартовые системы: 1 – в нижней части бокса располагались равномерно перемешанные диблок-сополимеры, а в верхней части находился растворитель; 2, 3 –

произвольные морфологии (бислой или иная морфология, представленная на рис. III.2).

Подробный набор энергетических параметров, характеризующий исследуемую систему, представлен ниже.

$$a_{\alpha\beta} = \frac{k_B T}{r_c} \cdot \begin{pmatrix} & A & B & S & W \\ A & 25 & 40 & a_S & 25 \\ B & & 25 & a_S & 40 \\ S & & & 25 & 25 \\ W & & & & 25 \end{pmatrix}$$

Таблица 1. Параметры взаимодействия бидов в исследуемой системе.

Он был выбран исходя из серии результатов предварительного моделирования, на основе следующих соображений. Неравенство $a_{AA} = a_{BB} < a_{AB}$ означает, что звенья сортов А и В несовместимы друг с другом. Неравенство $a_{AW} < a_{BW}$ показывает, что блоки В отталкиваются от подложки сильнее, чем пришитые блоки А. Неселективный растворитель описывается равенством параметров взаимодействия А и В частиц с S бидами, $a_S = a_{AS} = a_{BS}$, а его качество определяется абсолютным знанием a_S . Этот параметр изменялся в интервале от 25 до 40. Вообще, отталкивание между различными частицами, определяемое $a_{\alpha\beta}$, является движущей силой фазового расслоения. Когда значение $a_{\alpha\beta}$ близко к $a_{\alpha\alpha}$, то фазовое расслоение протекает вяло и очень медленно (режим слабой сегрегации). Увеличение разницы $\Delta_{\alpha\beta} = a_{\alpha\beta} - a_{\alpha\alpha}$ приводит к ускорению расслоения, однако чересчур высокое значение этого параметра способствует образованию неестественных метастабильных искажений в системе, от которых впоследствии очень сложно избавиться. Набор параметров, приведённый в таблице 1, обеспечивает нормальное течение фазового расслоения без затруднения эволюции морфологии пленки.

Параметры взаимодействия, $a_{\alpha\beta}$, могут быть связаны с параметром Флори-Хаггинса [96]: $\chi_{ij} = (0.286 \pm 0.002) \cdot (a_{ij} - a_{ii})$ при $\rho=3$. $a_S = a_{AS} = a_{BS} = 25$ соответствует $\chi_S = 0$, что означает, что второй вириальный коэффициент, в модели Флори-Хаггинса, для обоих блоков положителен и равен $\frac{1}{2}$. Таким образом, величина $a_S = 25$ соответствует хорошему растворителю. Если $a_S = 40$, то $\chi_S = 4.29$, а второй вириальный коэффициент, $B = 1/2 - \chi_S = -3.79$, отрицателен. Растворитель – плохой для обоих блоков и практически не проникает в диблок-сополимерную щетку.

Интегрирование уравнений движения производилось с помощью leap-frog алгоритма [100] с временным шагом $\Delta t = 0.05$. Время моделирования: $2 \cdot 10^6$ ($L_x=L_y=32$) и $1 \cdot 10^6$ ($L_x=L_y=64$) шагов. Расчет производился на суперкомпьютере Ломоносов, с использованием программы, разработанной совместно сотрудниками и аспирантами кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ и учеными из университета Ульма, Германия (UniUlm).

III.2. Результаты и обсуждение

В зависимости от композиции диблок-сополимеров, f , были найдены три вида «нетривиальных» равновесных структур. В случае относительно коротких блоков А (коричневых) и длинных блоков В (желтых), $f=0,33$, образуются гексагонально-упорядоченные «лунки», рисунок III.2a. Вследствие того, что длина привитого блока меньше длины свободного, нанодомены располагаются в непосредственной близости от подложки. Увеличивая длину пришитых блоков А, $f=0,46$, происходит изменение морфологии в области взаимопроникновения. Начинают формироваться «овраги», рисунок III.2b. Несмотря на почти симметричную композицию, расстояние от нижней части оврага до подложки гораздо меньше по сравнению с расстоянием от верхней части оврага до поверхности пленки. Дальнейшее увеличение относительной длины блоков ($f = 0,6$) приводит к трансформации квазиодномерной структуры оврагов в почти

цилиндрические «сталактиты», рисунок III.2с. Плоский верхний слой, состоящий исключительно из блоков сорта В, становится тоньше, по сравнению с предыдущими структурами вследствие уменьшения длины блока В. При этом толщина этого слоя становится сопоставимой с толщиной плоского слоя, образованного исключительно блоками А вблизи подложки (расстояние между концом сталактита и подложкой). Последующее увеличение длины блока А ($f = 0,73$) способствует вытягиванию и утоньшению сталактитов, рисунок III.2d, при этом практически исчезает верхний плоский слой. Две другие тривиальные структуры (не представлены на данном рисунке) образованы сильно асимметричными сополимерами. Так, в случае очень короткого пришитого блока формируется плоский бислой, а в случае очень короткого свободного блока сталактиты распадаются и образуют почти сферические мицеллы.

Для каждой из морфологий было получено распределение точек сшивки блоков А и В друг с другом вдоль вертикальной оси Z (рис. III.2 справа). Средняя доля сшивок $\Delta N/N_{AB}$ определялась как число сшивок в слое dz , находящихся на расстоянии z от подложки, ΔN , поделённое на полное число полимерных цепей в системе, N_{AB} . Основной чертой всех гистограмм является наличие выраженного пика, соответствующего высокой концентрации точек сшивки на нижней стороне верхнего слоя. Чтобы сформировать эти области межфазной границы АВ, блоки А должны быть сильно вытянуты (при этом площадь межфазной границы, приходящаяся на такие вытянутые блоки, мала). Напротив, менее вытянутые блоки образуют межфазную границу во взаимопроникающих областях пленки (лунки, овраги и сталактиты), поэтому концентрация сшивок здесь меньше. Максимум на гистограмме распределения относительного числа точек сшивок спадает по мере относительного укорачивания блока В, это особенно заметно в случае структуры с отсутствующим верхним слоем, рисунок III.2'd.

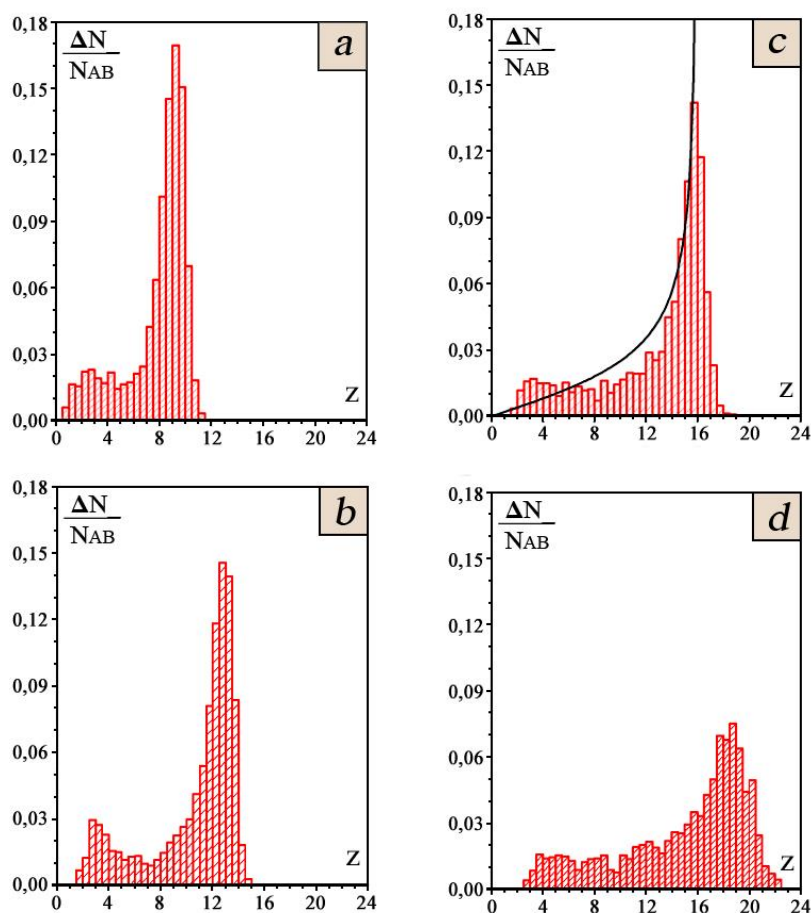


Рисунок III.2'. Распределения относительного числа точек сшивки блоков А и В по высоте Z для (а) гексагонально-упорядоченных «лунок для гольфа», 10_A-20_B ; (b) параллельных «оврагов», 14_A-16_B ; гексагонально-упорядоченных «сталактитов», 18_A-12_B и 22_A-8_B , (с) и (d), соответственно (рис. III.2). Черная сплошная линия на гистограмме соответствует функции распределения концов цепей (длины 16) в случае щетки на основе гомополимеров.

Глядя на полученные структуры возникают два основных вопроса: (1) каковы физические причины взаимопроникновения А и В доменов друг в друга, даже в случае симметричных сополимеров, которые при низких плотностях пришивки формируют ламеллярную структуру? Другими словами, почему плоская межфазная граница АВ нестабильна? (2) В чем причина образования именно перпендикулярной ориентации доменов?

Визуализация конформации отдельных цепочек для двух состояний: начального – плоского бислоя (рис. III.4 а) и финального (после моделирования) – равновесных сталактитов (рис. III.4 b), помогает дать однозначный ответа на поставленные вопросы.

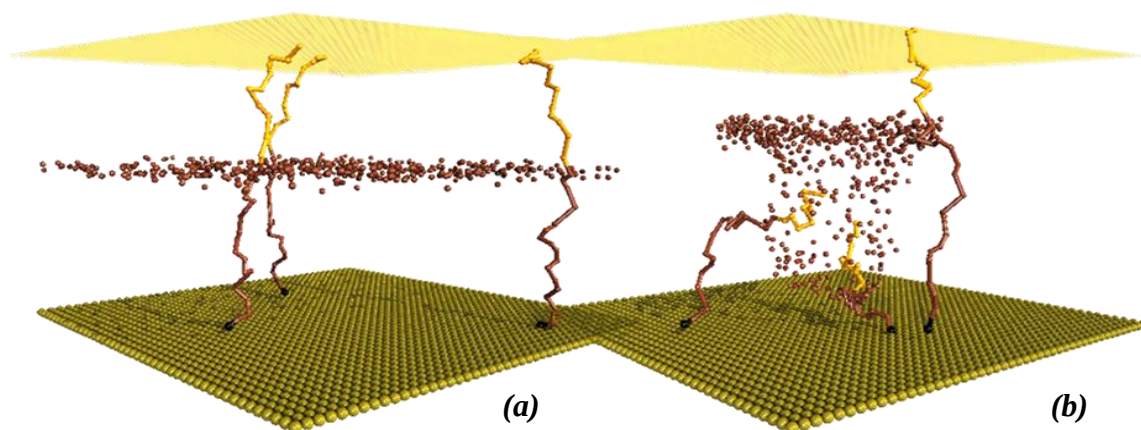


Рисунок III.4. (а) Изображения конформаций отдельных сополимеров в плоском бислое (исходная морфология щетки). (b) Те же макромолекулы в сталактитоподобной структуре (финальная морфология после уравнивания). Коричневые точки - точки сшивки А и В блоков друг с другом. Нижняя и верхняя поверхности соответствуют подложке и свободной поверхности щетки соответственно. 18_A-12_B , $\sigma_S=0.7$, 18_A-12_B , $\sigma_S=0.7$, $a_{AS}=a_{BS}=25$.

Видно, что в случае плоского бислоя все, и блоки А, и блоки В сильно вытянуты (рис. III.4 а). Напротив, большинство блоков в сталактитоподобной структуре становятся менее растянутыми, за исключением блоков А, которые располагаются в областях между соседними сталактитами (крайняя правая цепь на рис. III.4 b). Такое одновременное растяжение (цепочка справа) и сжатие (цепочка посередине и слева) блоков А приводит к значительному уменьшению суммарной упругой свободной энергии, по сравнению со случаем бислоя, где происходит одинаковое растяжение всех цепей. Более того, очевидно, что в случае сталактитов вытяжка всех блоков В уменьшается. Таким образом,

несмотря на увеличение межфазной границы между блоками А и В, упругость цепей приводит к неустойчивости плоской границы раздела фаз.

Причина перпендикулярной ориентации сталактитоподобных доменов в плотных щетках также обусловлена растяжением пришитых блоков А. Хорошо известно [9], что свободные концы цепей в щетке на основе гомополимеров расположены не эквидистантно относительно подложки. Их распределение вдоль оси z (для случая щетки, длина полимеров в которой совпадает с длиной блоков А в исследуемой системе) описывает черная кривая на рисунке III.2'с. Это обусловлено тем, что щетка, в которой все цепи вытянуты не одинаково, обладает меньшей свободной энергией (приближение Семенова [9]), по сравнению с аналогичной щеткой, в которой все цепи имеют равную вытяжку, за счет того, что их свободные концы находятся на одной поверхности (приближение Александера-де Жена [101, 102]). На рисунке III.2'с видно, что кривая распределения свободных концов в случае щетки состоящей из гомополимеров хорошо ложится на распределение сшивок А-В блоков в щетке диблок-сополимеров. Если бы домены имели параллельную ориентацию в плотных щетках, как на рисунке III.4 с,d, то распределение сшивок было бы более узким, что обеспечило бы более высокую упругую свободную энергию. Таким образом, только перпендикулярная ориентация доменов способствует широкому распределению растяжений блоков А и обеспечивает минимум свободной энергии упругости.

Приведенные выше качественные рассуждения поддаются количественному описанию. Толщина, H , плотной щетки, состоящей из диблок-сополимеров, пропорциональна числу мономерных звеньев n : $H = qvn/\varphi$, где q – число полимерных цепей на единицу площади, $v \sim a^3$ – исключенный объем мономерного звена, а φ – объемная доля полимера. Практически все цепи ориентированы перпендикулярно к плоскости подложки и очень сильно вытянуты (рис. III.4a). Таким образом, свободная

энергия бислоя, имеющего плоскую межфазную границу, АВ, принимает следующий вид:

$$\frac{F_b}{k_B T} = C_1 \frac{q^2 n}{\phi^2} + \frac{\gamma}{q k_B T}, \quad (14)$$

где первое слагаемое соответствует упругому ($\sim H^2/a^2 n$) вкладу, а второе – поверхностной энергии межфазной границе АВ; γ - коэффициент поверхностного натяжения (энергия взаимодействия с подложкой, со свободной поверхностью и объемный вклад опущены). Численный коэффициент C_1 в упругой части свободной энергии выше, чем соответствующий коэффициент в эквивалентной щетке на основе гомополимеров, т.к. сшивки А-В и свободные концы блоков В в этом случае обязаны находиться на плоских межфазных границах, о чем было сказано выше.

Неустойчивость плоской границы раздела приводит к тому, что полимерные цепи наклоняются (рис. III.4b), при этом появляется горизонтальная проекция вытяжки цепей, которая контролирует латеральное упорядочение нанодоменов. В режиме сильной сегрегации [9] свободная энергия наноструктур (лунки, овраги и сталактиты) имеет вид:

$$\frac{F_n}{k_B T} = C_2 \frac{q^2 n}{\phi^2} + C_3 (n \gamma^2)^{1/3}, \quad (15)$$

где первое слагаемое соответствует растяжению блоков вдоль оси z , а второе слагаемое включает в себя и упругую свободную энергию латерального растяжения блоков, и поверхностную энергию межфазной границы АВ. $C_2 < C_1$ вследствие более широкого распределения точек сшивок А и В блоков вдоль вертикальной оси z . Коэффициент $C_3 \sim 1$. Он определяется композицией сополимеров, симметрией структуры, объемной долей сополимеров и др., но не зависит от n . Таким образом, если цепи диблок-сополимеров достаточно длинные, $n \gg 1$, и они плотно пришиты к поверхности, $q \sim 1$, то $F_b > F_n$, а значит, морфология щетки с

взаимопроникающими доменами является более выгодной. Только очень высокая несовместимость между блоками А и В, $\gamma \sim n$, может стабилизировать плоскую структуру при $q \sim 1$.

Было исследовано влияние плотности пришивки на морфологию щетки (рис. III.5). С уменьшением плотности пришивки сталактиты (рис. III.5a) преобразуются в плоский бислой (рис. III.5b). Этот переход происходит при $q \sim (\gamma/n)^{1/3}$, когда первый член в уравнении 15 становится одного порядка со вторым, при этом $F_b < F_n$. Затем верхний слой становится перфорированным и появляется цилиндрический мотив (рис.

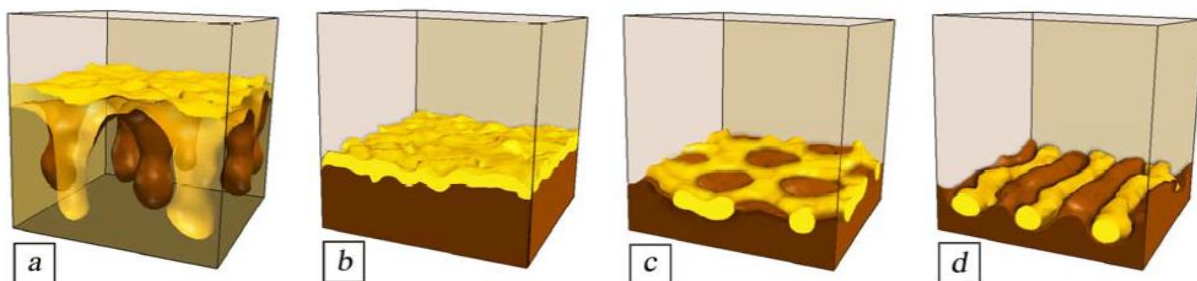


Рисунок III.5. Влияние плотности пришивки на морфологию щетки; 22_{A-8_B} ; $\sigma_S=0.7$ (a), 0.4 (b), 0.3 (c) и 0.2 (d). Случай плохого растворителя, $a_{AS}=a_{BS}=27$.

III.5c). Все описанные морфологические переходы наблюдались при $a_{AS} = a_{BS} = 27$, что соответствовало случаю плохого растворителя, $\chi_{AS} = \chi_{BS} = 0.572$. Дальнейшее уменьшение плотности приводит к образованию параллельных цилиндрических полос (рис. III.5d). Последние два морфологических перехода хорошо согласуются с результатами других авторов, изучающих щетки диблок-сополимеров методами SCFT и DPD [73] и [75].

Все вышеперечисленные результаты были получены в ячейке размером $L_x = L_y = L_z = 32$. Также было проведено моделирование систем в ячейке, вдвое большей прежней в направлениях x и y, $L_x = L_y = 64$, $L_z = 32$. Существенных изменений морфологии щеток обнаружено не было. Например, изображение щетки, состоящей из 18_A-12_B диблок-

сополимеров, в плохом растворителе, $a_{AS} = a_{BS} = 35$, представлено на рисунке III.6. Видно, что домены имеют хорошо выраженную гексагональную симметрию.

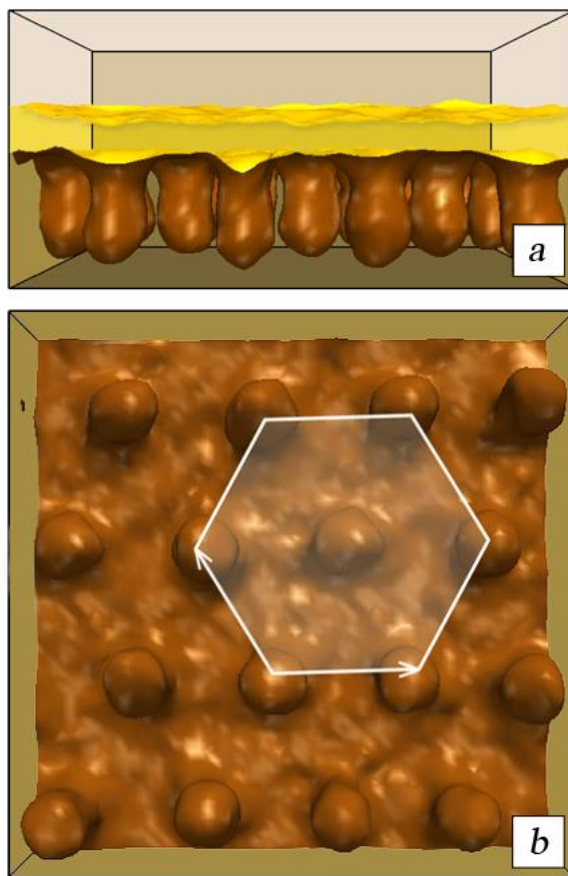


Рисунок III.6. Сталактиты в системе 18_A-12_B диблок-сополимеров в плохом растворителе, $a_{AS} = a_{BS} = 35$; $\sigma_S = 0.7$; $L_x = L_y = 64$ и $L_z = 32$; (a) вид сбоку; (b) вид снизу.

Изменение качества растворителя ($a_S = 25-40$) значительных отклонений в структуре щетки не вызывает. По-видимому, этот факт связан с неоднородностью распределения растворителя в объеме щетки, рис. III.7. Из рисунка следует, что и в случае хорошего ($a_{AS} = a_{BS} = 25$), и в случае плохого ($a_{AS} = a_{BS} = 35$) качества растворителя, нижняя часть щетки практически не набухает и предопределяет ее морфологию. Набухание обнаруживается только в верхней части щетки. Профиль $\varphi(z)$ получен для областей, расположенных между сталактитами (на границах ячейки Вигнера-Зейтца). Немонотонное поведение профиля обусловлено наличием

границы раздела: локальный пик на каждой кривой соответствует положению межфазной границы. Накопление растворителя на межфазной границе энергетически выгодно, т.к. при этом происходит экранировка А и В контактов ($a_{AB} = 40$, а $a_{AS} = a_{BS} = 25$ или 35).

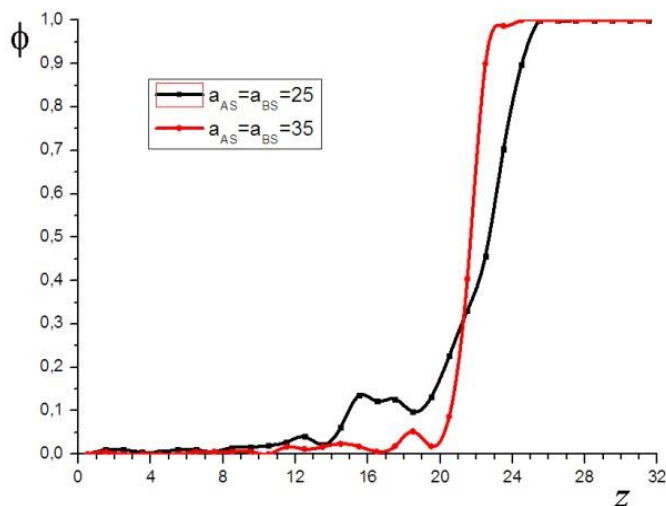


Рисунок III.7. Распределение растворителя вдоль оси OZ (черная кривая – хороший растворитель; красная кривая – плохой растворитель).

Функция распределения пришитых концов представлена на рисунке III.8. Максимальное число концов располагается на границах ячеек Вигнера-Зейтца, в то время как в областях под сталактитами число концов невелико. Вертикальное распределение представлено на рисунке III.8 (справа). Видно, что большинство концов находятся непосредственно на подложке, и только малая их часть может отрываться, но при этом не выходить за пределы $z = 2$.

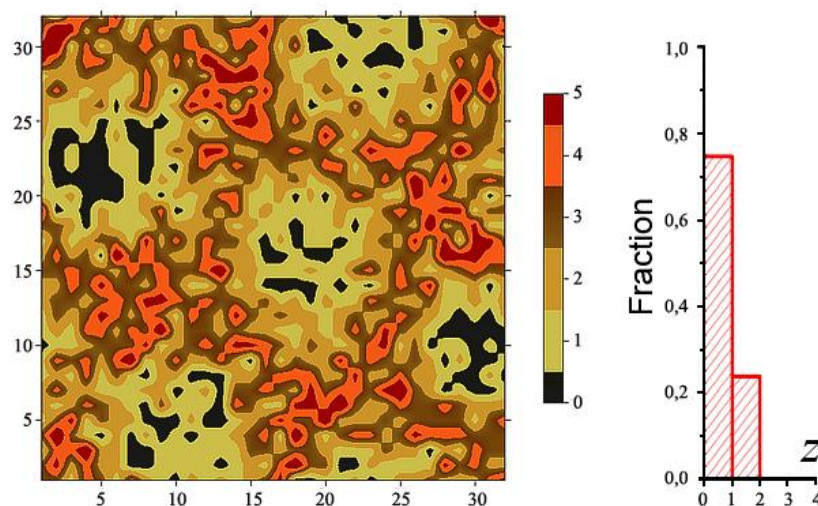


Рисунок III.8. Латеральное (слева) и вертикальное (справа) распределение концов блоков А, пришитых к поверхности. 18_A-12_B , $a_{AS} = a_{BS} = 25$, и $\sigma_S = 0.7$. Цвет соответствует количеству концов, находящихся в ячейке 1×1 в плоскости xy .

Таким образом, было показано, что в плотных щетках diblock-сополимеров образуются пространственно-упорядоченные, перпендикулярно ориентированные (по отношению к подложке) нанодомены. Форма и размер доменов определяется композицией, а также плотностью пришивки diblock-сополимеров к подложке. Благодаря высокоразвитой межфазной границе с большой площадью поверхности, такие щетки могут быть использованы в качестве шаблонов для создания эффективных органических солнечных батарей. Например, создав щетку со сталактитоподобными доменами, как на рис III.2с, можно последовательно удалять каждую из компонент (например, деградацией), заполняя при этом образовавшееся пространство материалами, проявляющие донорные или акцепторные свойства.

Чтобы экспериментально реализовать плотную пришивку цепей в щетке блок-сополимеров, можно воспользоваться распространенной технологией приготовления тонких пленок – методом Ленгмюра-Блоджетт. Для этого щетки должны быть приготовлены на границе раздела

жидкость/газ, при этом одни из концов цепей должны адсорбироваться на межфазной границе. Затем щетку необходимо сжимать до тех пор, пока не начнется десорбция цепей. После этого полученную щетку необходимо перенести на твердую подложку, что позволило бы зафиксировать ее внутреннюю структуру.

ГЛАВА IV. Теоретическое изучение управления микроструктурой пленок путем контролируемого набухания в парах растворителя

Несмотря на сравнительно большое количество экспериментальных работ, посвященных исследованию структурных изменений, происходящих в тонких пленках диблок-сополимеров во время и после обработки растворителем [78-87], теоретического описания процессов, происходящих в них, практически нет. Данная глава посвящена моделированию набухания тонких пленок диблок-сополимеров с параллельной и перпендикулярной ориентацией ламелей в неселективном растворителе. Было обнаружено, что по мере увеличения количества растворителя в тонкой пленке происходит перестроение ее структуры, которое сопровождается формированием дополнительных ламелей. При этом толщина ламелей в набухшей пленке становится меньше, чем в сухой. Эксперименты по малоуглову рентгеновскому рассеянию (GISAXS) [84, 87] подтверждают полученные результаты. Было показано, что растворитель в пленках как с перпендикулярными, так и с параллельными ламелями, распределяется неравномерно, преимущественно вдоль межфазных границ. При этом были выявлены существенные различия в процессах набухания таких пленок. Было показано, что скорость проникновения растворителя в пленку с перпендикулярными ламелями выше, чем в аналогичную пленку с параллельными ламелями.

IV.1. Модель и параметры системы

Также как и в предыдущей главе, методом изучения исследуемой системы являлся метод диссипативной динамики частиц (DPD) [90, 99], принципы которого были подробно изложены в главе I. Изучаемый объект представлял собой тонкую пленку, образованную симметричными А-В диблок-сополимерами фиксированной длины $n = 20$ ($n_A = n_B = 10$), которая была помещена в прямоугольную ячейку постоянного объема $V = L_x \cdot L_y \cdot L_z$ ($L_x = L_y = 40r_c$, $L_z = 100r_c$) с периодическими граничными

условиями в направлениях OX и OY (рис IV.1). В плоскостях $Z = 0$ и $Z = L_z$ располагались две непроницаемые стенки. Пространство над пленкой было заполнено неселективным растворителем, качество которого варьировалось. В ячейке поддерживалась постоянная температура. Полное число частиц не изменялось.

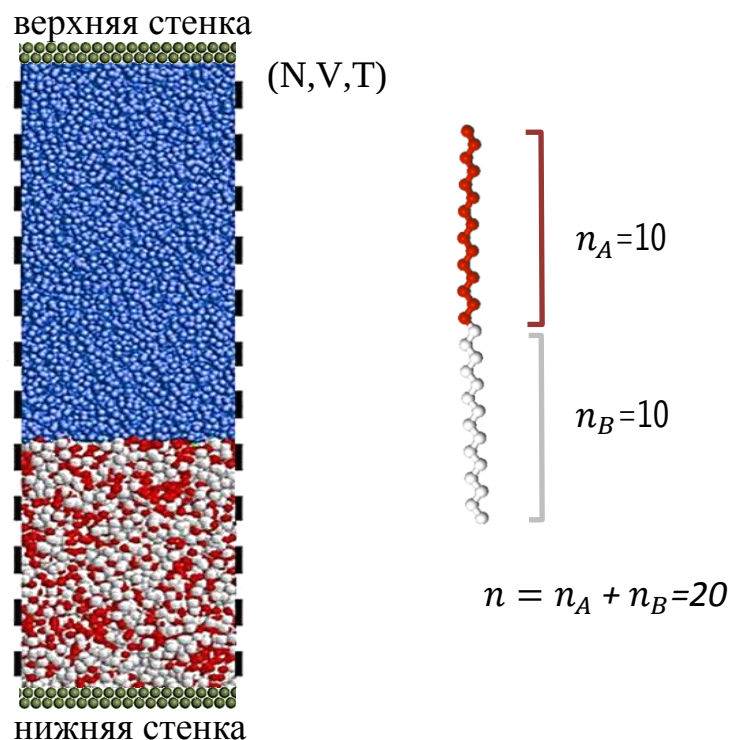


Рисунок IV.1. Схематичное изображение ячейки моделирования. Красными и белыми шариками показаны A и B блоки в диблок-сополимерах. Зелеными шариками показаны верхняя и нижняя стенки. Синими шариками, находящимися над поверхностью пленки, изображены молекулы растворителя.

Так как в DPD все переменные могут быть выражены в единицах m_0 , $k_B T$, r_c и через их комбинации, то они были зафиксированы следующим образом: $m_0 = k_B T = r_c = 1$ (аналогично главе III). Значение σ было выбрано 3. Кроме того, плотность в системе $\rho = N/V = 3$, а, следовательно, полное число частиц в моделируемой ячейке было равно $N = 3 \cdot 40 \cdot 100^2$.

Таким образом, система состояла из пяти различных типов бидов: растворителя – S, частиц сорта A и B, формирующих диблок-сополимеры и плотноупакованных частиц W_{bottom} и W_{top} , образующих гладкие неподвижные стенки, в плоскостях $z = 0$ и $z = L_z$ соответственно.

Взаимодействие частиц растворителя, S, с бидами A и B описывалось одинаковыми энергетическими параметрами $a_S = a_{AS} = a_{BS}$, т.к. изучался случай неселективного растворителя.

A-B диблок-сополимеры представляли собой гибкие цепи длиной $n = 20$ бидов. Композиция сополимеров, $f = n_A/n = 0,5 = \text{const.}$ Объемная доля диблок-сополимеров в ячейке составляла 40%. Силы, удерживающие A и B биды в полимерной цепи, описывались законом Гука, $F_{ij}^S = -C_s \cdot (r_{ij} - r_{eq})$, при этом значение коэффициента, характеризующее силу связи, было равно $C_s = 3$. Равновесное расстояние между бидами $r_{eq} = 1$.

Чтобы предотвратить проникновение бидов сорта A, B и S внутрь и за пределы стенок, W биды, были организованы таким же образом, как и в главе III: верхние и нижние стенки состояли из двух плоских слоев; в каждом слое неподвижные W частицы располагались друг за другом с периодом $r_c \rho^{-1/3}$; слои в каждой из стенок были сдвинуты друг относительно друга вдоль OZ на расстояние $0.8 r_c \rho^{-1/3}$ и вдоль OX и OY на расстояние $0.5 r_c \rho^{-1/3}$. Силы, действующие между любой парой DPD частиц, рассчитывались одинаково как для мобильных (A,B,S), так и неподвижных (W_{bottom} , W_{top}) частиц, однако координаты последних не обновлялись. При этом чтобы избежать температурных градиентов вблизи стенок, каждый раз W частицам приписывались скорости, которые были случайно выбраны из распределения Максвелла-Больцмана, соответствующего выбранной температуре T в системе.

Перед началом очередного моделирования (для доказательства сходимости и достижения равновесия) готовились две стартовые системы: 1 – в нижней части бокса располагалась сухая пленка с равномерно перемешанными диблок-сополимерами, а в верхней части находился

растворитель (рис. IV.1); 2 – в нижней части бокса располагалась сухая пленка с заранее сформированной ламеллярной морфологией (с параллельными, либо с перпендикулярными ламелями), а в верхней части находился растворитель.

Подробный набор энергетических параметров, который был выбран для моделирования пленки с параллельными и перпендикулярными ламелями, представлен в таблице 2 и 3 соответственно.

$$a_{\alpha\beta} = \frac{k_B T}{r_c} \cdot \begin{pmatrix} & A & B & S & W_b & W_t \\ A & 25 & 40 & a_{AS} & \mathbf{25} & 25 \\ B & & 25 & a_{BS} & \mathbf{50} & 25 \\ S & & & 25 & 50 & 25 \\ W_b & & & & 25 & 25 \\ W_t & & & & & 25 \end{pmatrix}$$

Таблица 2. Параметры взаимодействия бидов в случае моделирования пленки с параллельными ламелями.

$$a_{\alpha\beta} = \frac{k_B T}{r_c} \cdot \begin{pmatrix} & A & B & S & W_b & W_t \\ A & 25 & 40 & a_{AS} & \mathbf{25} & 25 \\ B & & 25 & a_{BS} & \mathbf{25} & 25 \\ S & & & 25 & 50 & 25 \\ W_b & & & & 25 & 25 \\ W_t & & & & & 25 \end{pmatrix}$$

Таблица 3. Параметры взаимодействия бидов в случае моделирования пленки с перпендикулярными ламелями.

Он был выбран исходя из серии результатов предварительного моделирования, на основе следующих соображений. Неравенство $a_{AA} = a_{BB} < a_{AB}$ означает, что звенья сортов А и В несовместимы друг с другом. Неселективный растворитель описывается равенством параметров взаимодействия А и В частиц с S бидами, $a_S = a_{AS} = a_{BS}$, а его качество определяется абсолютным знанием a_S . Этот параметр изменялся в интервале от 29 до 40. Ниже значения $a_S = 29$ пленки начинают растворяться. При $a_S = 40$ и выше растворитель не проникает в пленку. Набор параметров, приведённый в таблицах 2 и 3, обеспечивает нормальное течение фазового расслоения в пленках без затруднения эволюции морфологии.

Отдельно необходимо остановиться на неравенстве $a_{AW} < a_{BW}$ в случае параллельных ламелей и на равенстве $a_{AW} = a_{BW}$ в случае перпендикулярных ламелей. Ориентация нанодоменов в тонких пленках блок-сополимеров, ограниченных сверху и снизу двумя плоскими поверхностями, определяется взаимодействием этих поверхностей с пленкой. Наиболее распространенными являются так называемые пленки со свободной поверхностью (глава I раздел 3). С одной стороны они ограничены твердой подложкой, а другой – воздухом (газом). В таких пленках, состоящих из симметричных диблок-сополимеров, ориентация ламелей зависит от коэффициентов растекания S_A и S_B блоков А и В соответственно [53] (рис. I.11). Следует напомнить, что коэффициентом растекания блока А называется комбинация коэффициентов поверхностного натяжения на границе раздела фаз: подложка /воздух, γ_{sa} , блоки А/воздух, γ_{Aa} , и блоки А/подложка, γ_{As} . $S_A = \gamma_{sa} - \gamma_{Aa} - \gamma_{As}$ (аналогично для S_B). Если $S_A > 0$, то блок А растекается по подложке, т.к. в этом случае блоку выгодно иметь как можно больше контактов с ней. В противоположном случае, $S_A < 0$, имеет место частичное смачивание. Из теории [55] следует, что перпендикулярные ламели будут устойчивы, если коэффициенты растекания блоков А и В (взаимодействия блоков с

подложкой) одинаковы (нейтральная подложка [58]) (рис. I.11). Если же взаимодействия А и В блоков с подложкой различны, то будут формироваться параллельные ламели. Например, если блоки А растекаются по подложке, $S_A > 0$, а для блоков В характерно частичное смачивание, $S_B < 0$, то в пленке, образованной такими diblock-сополимерами, формируются параллельно ориентированные к подложке ламели. При этом первым, контактирующим с подложкой слоем будет слой, состоящий из блоков А. Таким образом, возвращаясь к терминам DPD, чтобы в пленке А-В diblock-сополимеров сформировать параллельные ламели, необходимо чтобы $a_{AW} < a_{BW}$. Если же $a_{AW} = a_{BW}$, то образуются перпендикулярные ламели.

Параметры взаимодействия, $a_{\alpha\beta}$, могут быть связаны с параметром Флори-Хаггинса [96]: $\chi_{ij} = (0.286 \pm 0.002) \cdot (a_{ij} - a_{ii})$ при $\rho=3$. $a_S = a_{AS} = a_{BS} = 25$ соответствует $\chi_S = 0$, что означает, что второй вириальный коэффициент, в модели Флори-Хаггинса, для обоих блоков положителен и равен $\frac{1}{2}$. Таким образом, величина $a_S = 25$ соответствует хорошему растворителю. Если $a_S = 40$, то $\chi_S = 4.29$, а второй вириальный коэффициент, $B = 1/2 - \chi_S = -3.79$, отрицателен. Растворитель – плохой для обоих блоков и практически не проникает в пленку.

Интегрирование уравнений движения производилось с помощью leap-frog алгоритма [100] с временным шагом $\Delta t = 0.05$. Время моделирования $1 \cdot 10^6$ шагов. Расчет производился на суперкомпьютере Ломоносов, с использованием программы, разработанной совместно сотрудниками и аспирантами кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ и учеными из университета Ульма, Германия (UniUlm).

IV.2. Набухание пленок с параллельной ориентацией ламелей

Для формирования пленок с параллельной ориентацией ламелей были выбраны параметры, которые приведены в Таблице 2. Жирным

выделены $a_{AWb} = 25$ и $a_{BWb} = 50$. Значения данных параметров обеспечивают более предпочтительный контакт блоков А с нижней стенкой, по сравнению с блоками В.

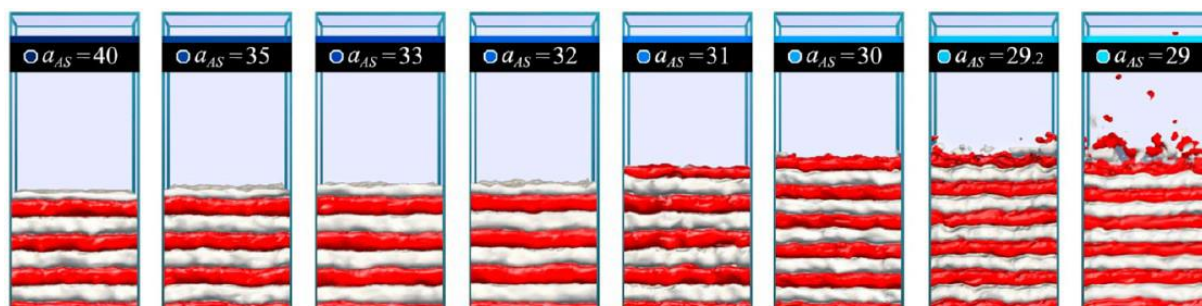


Рисунок IV.2. Изображения структур равновесных пленок симметричных А-В диблок-сополимеров, полученных при различных параметрах $a_S = a_{AS} = a_{BS}$, которые определяют степень их набухания: сухая пленка ($a_S = 40$), афинное набухание ($a_S = 40 - 32$), набухание с увеличением числа слоев ($a_S = 31 - 29.2$), растворение пленки ($a_S = 29$). Красным и белым цветом показаны ламели, сформированные блоками А и В соответственно. Частицы растворителя не показаны.

На рисунке IV.2. представлены снимки различных равновесных состояний пленки в зависимости от качества растворителя. На всех снимках нижний («красный») полуслой сформирован из блоков А ($a_{AW} < a_{BW}$). Крайний левый снимок соответствует сухой пленке ($a_{AS} = 40$). Шесть последовательно сменяющих друг друга полных слоев сорта В и А завершаются полуслоем сорта В. Растворитель при данном значении a_{AS} не проникает в пленку, о чем свидетельствует функция распределения растворителя внутри пленки, отображенная на рисунке IV.3 (верхний график, синяя кривая). Суммарная объемная доля блоков А и В в соответствующих доменах равна единице, а форма профиля плотности блоков позволяет предположить наличие режима сильной сегрегации (рис. IV.3).

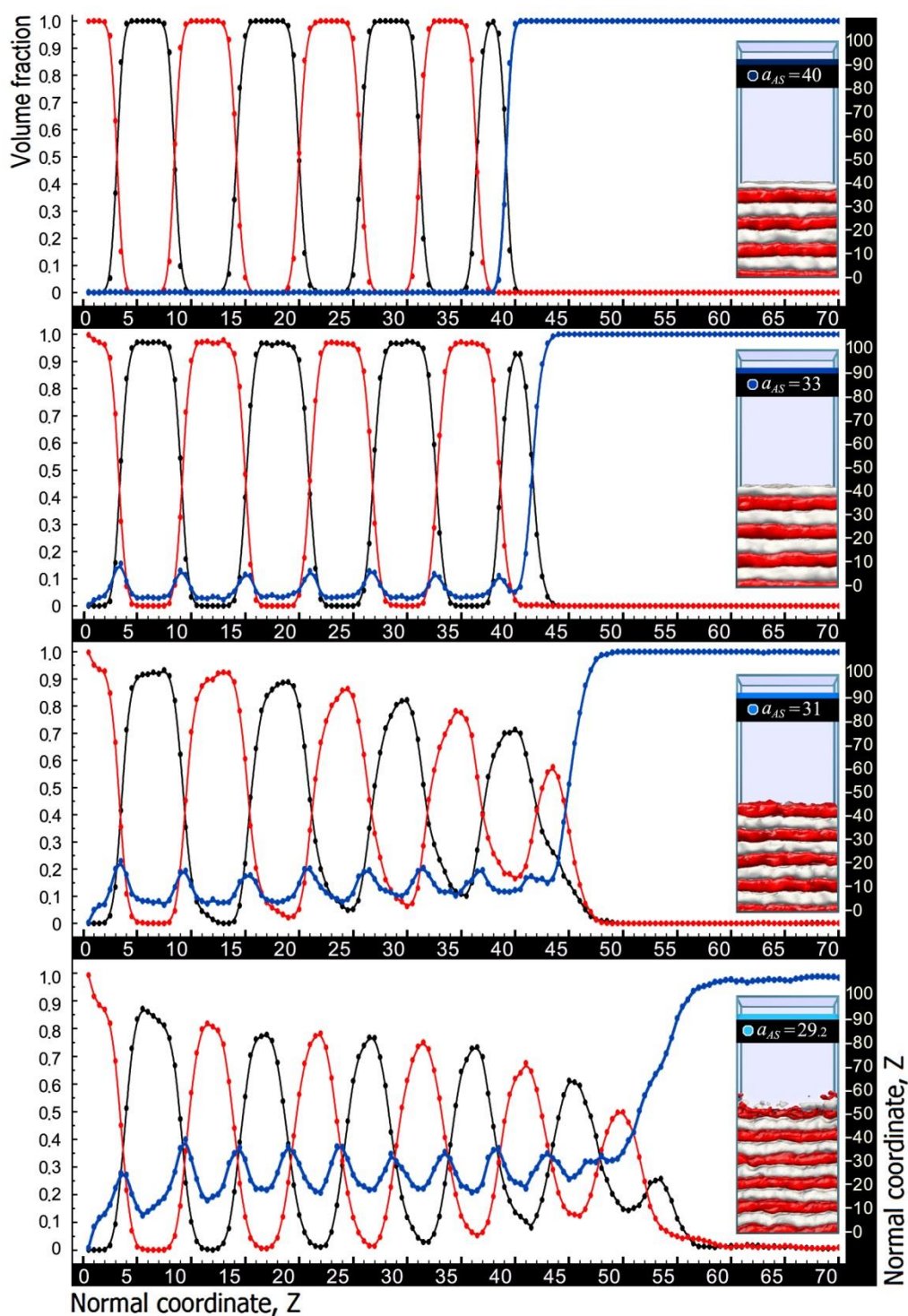


Рисунок IV.3. Зависимости объемных долей мономеров сорта А (красные кривые), сорта В (черные кривые) и растворителя (синие кривые) внутри пленки с параллельной ориентацией доменов вдоль оси OZ при разном значении a_s . На снимках справа изображены структуры пленки, для которых построены соответствующие профили. Числа в вершине снимков отражают соответствующие значения параметра a_{AS} .

Уменьшение параметра a_s приводит к набуханию пленки. Были выделены два режима ламеллярного набухания: (I) Аффинное набухание пленки (набухание всех ламелей, при этом число ламелей не изменяется) наблюдается при уменьшении a_s до значения, равного 32 (рис. IV.2-4). (II) Ниже $a_s = 32$, происходит одновременное уменьшение толщины ламелей и увеличение их числа. Последнее обусловлено уменьшением несовместимости между мономерами сорта А и В при наличии растворителя. Блоки становятся менее вытянутыми, при этом площадь межфазной границы АВ на каждую молекулу увеличиваются, так как конформация цепей приближается к клубковой. Первоначальное аффинное набухание ламелей (рис. IV.4) обусловлено конечными размерами системы в направлении по оси z . Образование террас (незаполненного верхнего слоя) приводило бы к увеличению поверхностной энергии. Следовательно, в том случае, когда доля поглощенного растворителя мала и увеличивающаяся площадь межфазной границы недостаточна для формирования дополнительного полного АВ-слоя, единственной возможностью является аффинный процесс набухания пленки с постоянным числом ламелей. Ясно, что чем выше число ламелей в сухой пленке, тем менее выраженным будет эффект аффинного набухания. В пределе бесконечного числа ламелей, этот эффект исчезает.

Все вышеупомянутые рассуждения подтверждаются на графике зависимости толщины каждого слоя в пленке от качества растворителя (параметр a_s) (рис. IV.5). На верхнем и нижнем графиках на рисунке IV.5 представлены кривые набухания слоев сорта А (красные) и В (серые) соответственно; 1,2,... – номера слоев. Видно, что в интервале значений $a_{AS} = 32 - 40$ в пленке присутствуют по 4 слоя обоих сортов. Каждый из этих слоев набухает при уменьшении значения a_{AS} , в особенности верхний полуслой сорта В (номер 4). При $a_{AS} = 31$ данный полуслой трансформируется в целый слой, при этом образуется пятый полуслой

сорта А. (рис. IV.5) . Дальнейшее уменьшение a_{AS} приводит к заполнению слоя сорта А, и формированию 5 полуслоя сорта В ($a_{AS} = 30$) и т.д.

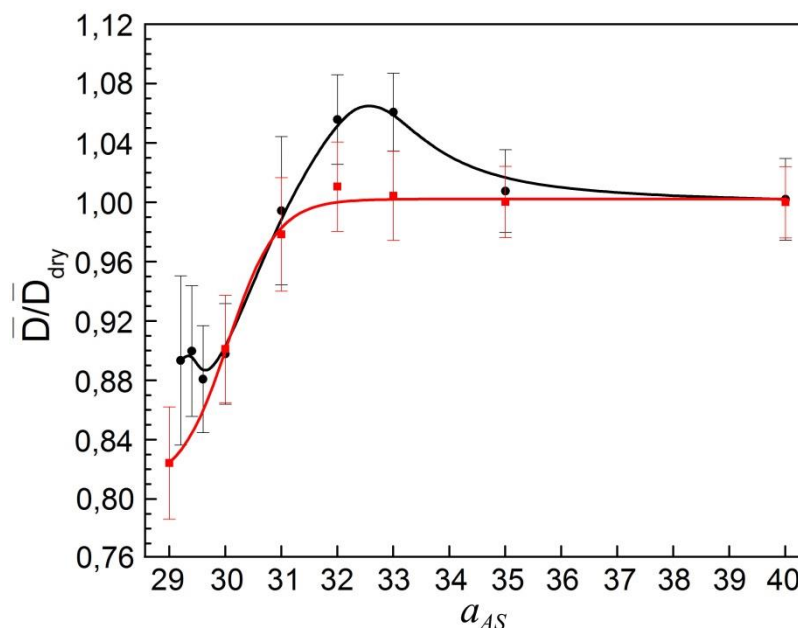


Рисунок IV.4. Зависимость усредненной, приведенной толщины ламелей от качества растворителя для пленок с параллельной (черный цвет) и перпендикулярной (красный цвет) ориентаций. Усреднение производилось по полному числу слоев блоков А и В.

Уменьшение толщины ламелей по мере набухания может быть теоретически предсказано в приближении сильной сегрегации [87, 103]. При этом область применимости данной модели ограничивается малыми степенями набухания и справедливо для достаточно длинных цепей ($\phi\chi_{AB}n \gg 1$). В данном приближении, свободная энергия системы на одну цепь является суммой упругого и поверхностного вкладов [87]:

$$\frac{F_{lam}}{k_B T} = C \frac{D_{lam}^2}{4a^2 n} + \frac{2\gamma(\phi)a^3 n}{k_B T D_{lam} \phi} \quad (16)$$

В данном выражении опущены слагаемые, описывающие эффекты влияния подложки и свободной поверхности на доменную структуру, что справедливо для достаточно толстых пленок [53].

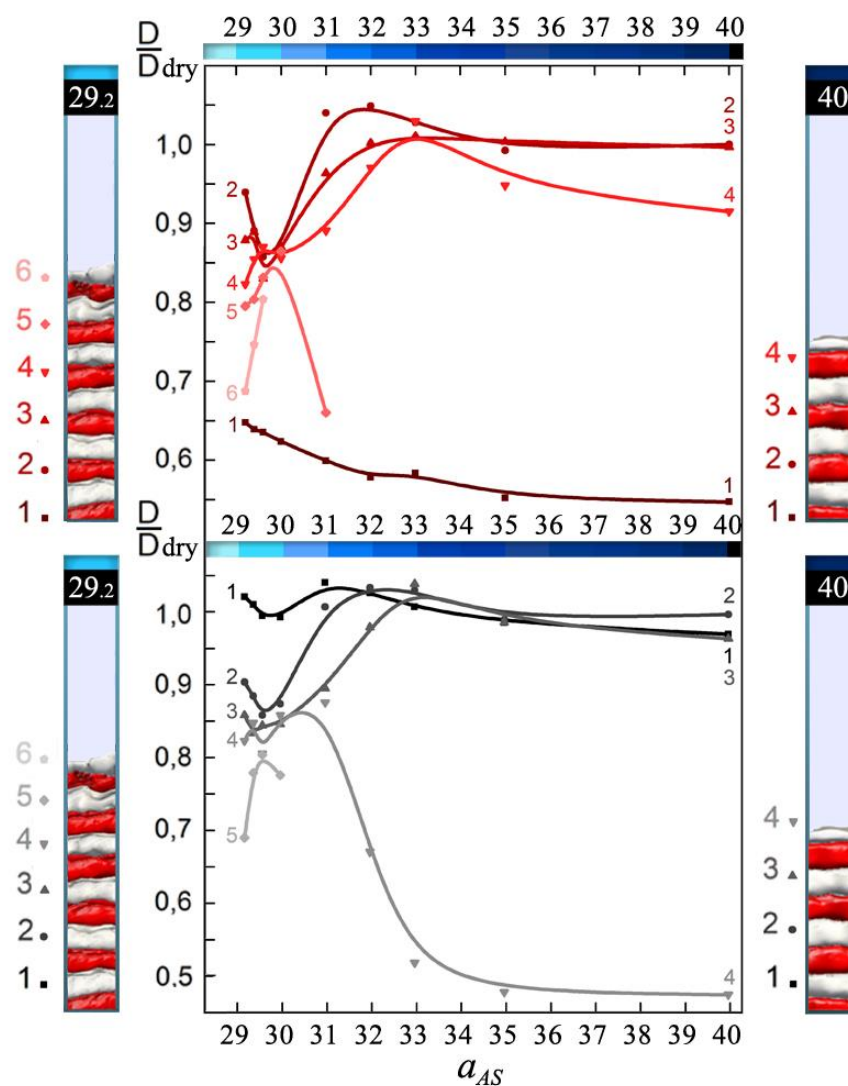


Рисунок IV.5. Зависимость приведенной толщины слоев сорта А (верхний график) и сорта В (нижний график) от качества растворителя. Левый и правый снимки моделирования отображают соответственно набухшую и сухую пленки. Числами 1,2,3... обозначены номера соответствующих слоев.

Первое слагаемое в уравнении (16) – упругий вклад, где: a – размер звена цепочки, который предполагается одинаковым для обоих блоков, n – длина цепи (каждая цепь состоит из $n/2$ звеньев). Период ламеллярной структуры D_{lam} включает в себя два полных слоя сортов А и В. Численный множитель C зависит от используемой модели. Если распределение свободных концов считать неоднородным [9], то $C = \pi^2/8$. Если свободные

концы находятся на одинаковом расстоянии от межфазных границ, то $C = 3/2$.

Второе слагаемое в уравнении (16) – поверхностная энергия, приходящаяся на одну цепочку, $2\gamma(\phi)A/k_B TQ$, где: A – площадь межфазной границы, Q – агрегационное число (число цепей в одной ламели), и $k_B T$ – тепловая энергия. Эти параметры связаны между собой через условие плотной упаковки. Предполагая, что растворитель является неселективным для обоих блоков, (т.е. оба ламеллярных слоя имеют одинаковые коэффициенты набухания, и растворитель равномерно распределен по пленке), можно записать: $D_{lam}A\phi = QNa^3$. Равномерное распределение растворителя может быть справедливо только для случая очень длинных цепей и для относительно малого значения χ_{AB} (оно сравнимо с χ_{AS}), что, однако, все еще удовлетворяет режиму сильной сегрегации ($\phi\chi_{AB}n \gg 1$). Коэффициент поверхностного натяжения $\gamma(\phi)$ межфазной границы между доменами сорта А и В зависит от концентрации полимера. Среднеполевые вычисления (для случая тета- и плохого растворителя) в пределе однородного распределения растворителя и скейлинговые оценки (для хорошего растворителя) дают одинаковую зависимость γ от ϕ :

$$\bar{\gamma} = \gamma(\phi)a^2/k_B T = \sqrt{\chi_{AB}/6} \phi^{3/2} \quad (17)$$

Этот результат отражает тот факт, что чем меньше объемная доля полимера, тем слабее взаимодействие между блоками А и В на единицу площади. Таким образом, минимизация уравнения (16) относительно параметра D_{lam} приводит к уравнениям:

$$D_{lam} = \left(\frac{8\chi_{AB}}{3C^2} \right)^{1/6} \phi^{1/6} aN^{2/3}$$

$$D_{lam}/D_{lam}^{dry} = \phi^{1/6} \quad (18)$$

Они показывают, что происходит уменьшение толщины ламелей при набухании пленки.

Несмотря на сложную картину набухания отдельных слоев (рис. IV.5), общее набухание пленки является одномерным (в направлении оси z) и описывается простым выражением: $H/H^{dry} = 1/\phi$, где H и H^{dry} – толщины набухшей и сухой пленок соответственно. В компьютерном моделировании этот результат отражает факт наличия периодических граничных условий в плоскости xy . Очень тонкие пленки в режиме растекания (коэффициенты растекания S_A и/или S_B – положительны) могут изменять свою площадь в плоскости xy в процессе набухания [53]. Однако, процесс набухания в направлении оси z (нано- и микроскопические масштабы) является более быстрым, чем растекание вдоль плоскости xy (макроскопические масштабы). Таким образом, приближение фиксированной площади поверхности пленки является достаточно хорошим. Приведенная толщина пленки монотонно увеличивается при улучшении качества растворителя (уменьшение параметра a_{AS}) ввиду поглощения молекул растворителя (рисунок IV.6).

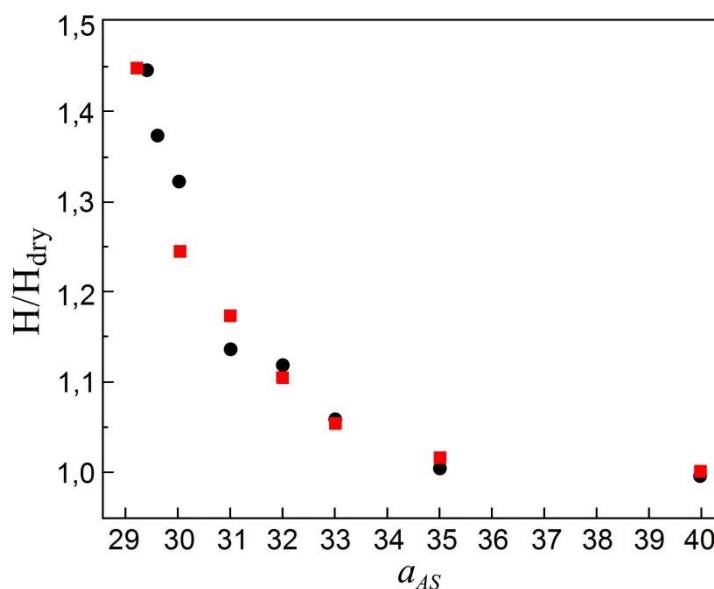
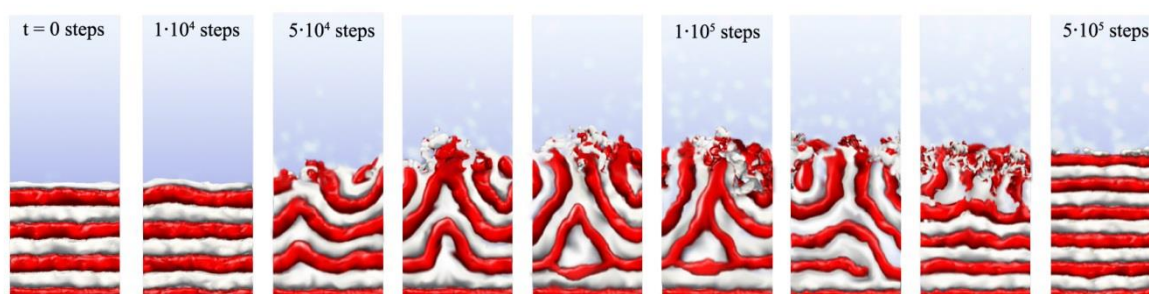


Рисунок IV.6. Зависимость приведенной толщины пленки от качества растворителя: черными кружками и красными квадратиками показаны случаи параллельной и перпендикулярной ориентации ламелей соответственно.

Кинетика набухания пленки и эволюция ее толщины во времени показаны на рисунке IV.7. Ламели аффинно набухают в течение начального интервала времени (например, для $a_{AS} = 31$, интервал будет равен 3×10^5 шагам по времени). Этот этап является лишь отображением того факта, что процесс диффузии низкомолекулярного растворителя в пленку является более быстрым по сравнению с сжатием (уменьшением растяжения) полимерных цепочек в результате экранировки отталкивания между различными блоками. Цепочки начинают сжиматься только через 3×10^5 шагов по времени. Сначала это приводит к уменьшению толщины доменов при фиксированном числе цепей в каждой ламелли (фиксированное агрегационное число). Сжатие цепей в одном направлении, сопровождается их растяжением в перпендикулярном направлении, а, значит, площадь поверхности ламелей увеличивается. С другой стороны, общая площадь пленки постоянна, и увеличение площади параллельных ламелей должно сопровождаться возникновением ондуляций, чтобы удовлетворять условию заполнения пространства. В итоге, ламели начинают разрываться, при этом происходит формирование новых, более тонких ламелей с меньшим агрегационным числом (по сравнению с «сухими» ламелями) (рис. IV.7). Подобное поведение было обнаружено экспериментально, используя GISAXS [84].



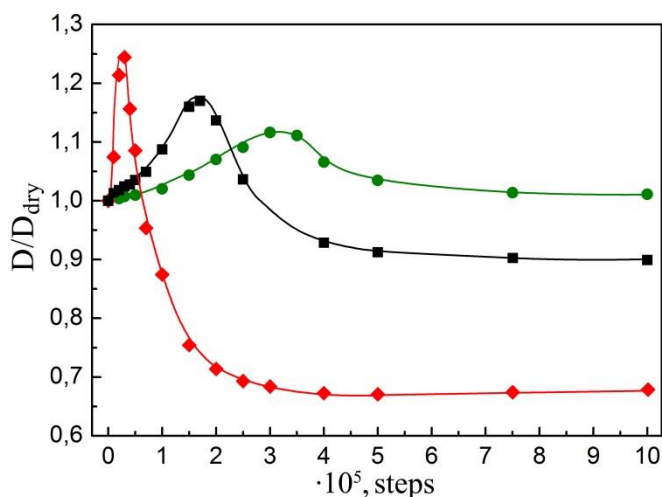


Рисунок IV.7. Эволюция во времени параллельной ламеллярной структуры в процессе набухания при $a_s = 29$ (снимки сверху). Ниже представлена приведенная толщина ламелл (среднее значение) как функция шагов по времени при различном качестве растворителя: $a_s = 29$ (красные ромбики), 30 (черные квадратики) и 31 (зеленые кружки).

IV.3. Набухание пленок с перпендикулярной ориентацией ламелл

Перпендикулярная ориентация ламелл в тонких пленках diblock-сополимеров устойчива, только в том случае, когда взаимодействие обоих блоков с подложкой одинаково (равные коэффициенты растекания). Для реализации такой «нейтральной» подложки в компьютерном моделировании, параметры взаимодействия блоков А и В с нижней стенкой были зафиксированы: $a_{Awb} = a_{Bwb} = 25$ (Таблица 3). Все остальные параметры (состав молекул, размеры ящика, и т.д.) совпадали со случаем моделирования параллельных ламелл.

На рисунке IV.8. представлены снимки различных равновесных состояний пленки в зависимости от качества растворителя. Крайний левый снимок соответствует сухой пленке ($a_{AS} = 40$). Растворитель при данном значении a_{AS} не проникает в пленку. Средняя толщина сухих перпендикулярных ламелл равна средней толщине параллельных ламелл при тех же условиях (рис. IV.4). Однако набухание пленки с

перпендикулярными ламелями происходит иначе. Прежде всего, для перпендикулярных ламелей не характерен режим утолщения ламелей: отношение D/D_{dry} монотонно спадает с уменьшением a_{AS} (рисунок IV.4) (в пределах погрешности). Это связано с тем, что во время набухания пленки дополнительные ламели не образуются (рис. IV.8). Вместо этого, по мере поглощения растворителя ламели наклоняются и становятся тоньше. Угол наклона θ (отклонение плоскости доменов от нормали подложки), $\cos \theta \approx D/D_{\text{dry}}$.

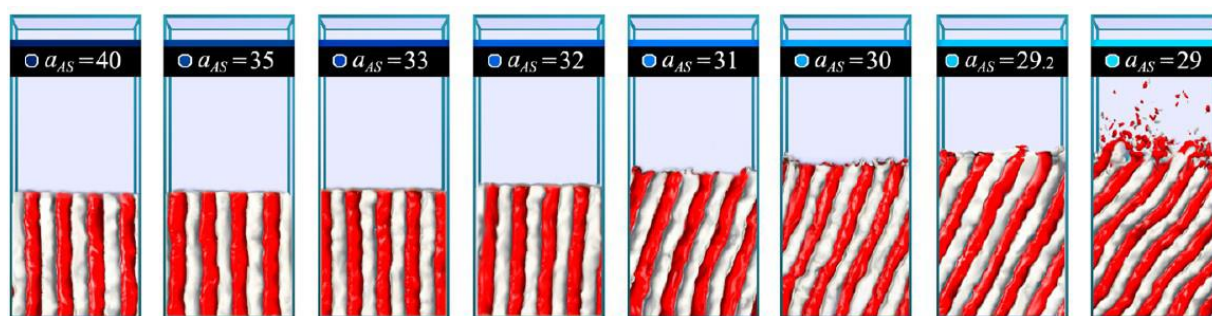


Рисунок IV.8. Снимки перпендикулярных ламелей, наклоняющихся в процессе поглощения растворителя: $a_S = 40$ - сухая пленка, $a_{AS} = 35$ - 29 - набухшая пленка. Растворение пленки начинается при $a_{AS} \sim 29$. Красным и белым цветом показаны ламели, сформированные блоками А и В соответственно. Частицы растворителя не показаны.

Возникает вопрос: являются ли наклонные ламели равновесной структурой? Другими словами, что энергетически более выгодно для ламелей: наклониться или перестроиться, оставаясь при этом перпендикулярными? Чтобы ответить на этот вопрос, была проведена серия экспериментов. Во-первых, чтобы избежать влияния эффекта конечного размера, было проведено моделирование системы в ячейках, размеры которых, L_x и L_y , были чуть больше 40, а именно: 41×41 , 42×42 , 43×43 , и т.д. Также было проведено моделирование в ячейке заведомо большего размера ($80 \times 80 \times 60$). При этом чтобы ускорить процесс перестроения ламеллярной структуры, пленка сначала была полностью

растворена при $a_{AS} = 28$, а затем вновь была сконденсирована при различных значениях a_{AS} (больших, чем 29). Оказалось, что набухшие перпендикулярные ламели формируются тогда, когда их толщина соизмерима с горизонтальными размерами ячейки (рисунок IV.9). Это означает, что перпендикулярная ориентация доменов в набухшем состоянии более выгодна и соответствует абсолютному минимуму свободной энергии (по сравнению с наклонными ламелями). Поэтому если в реальном эксперименте адсорбция растворителя не приводит к переходу порядок-беспорядок (аналог растворения и конденсирования пленки в компьютерном эксперименте), то процесс перестроения доменов во время набухания маловероятен, поскольку он требует крупномасштабных перемещений массы в направлениях OX и OY. Вместо этого, произойдет наклонение ламелей, т.к. этот процесс является более быстрым и менее затратным (толщина наклонных метастабильных ламелей будет той же, что и для равновесных перпендикулярных ламелей). Слабое увеличение свободной энергии, приходящееся на одну цепь, для наклонных ламелей обусловлено энтропийными потерями цепей вблизи подложки и свободной поверхности. Потери становятся менее значимыми по мере увеличения толщины пленки. Поэтому можно ожидать, что наиболее вероятным сценарием во время набухания пленки в реальном эксперименте будет наклон перпендикулярных ламелей.

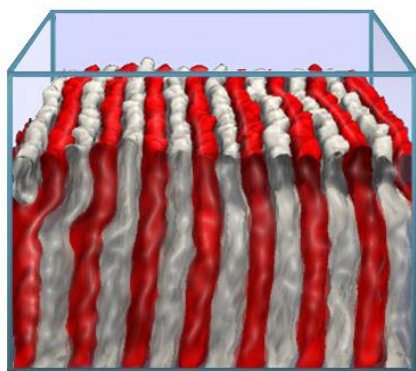


Рисунок IV.9. Снимок набухших перпендикулярных ламелей, сформированных в ячейке большого размера (80 x 80 x 60) при $a_{AS} = 31$. Число молекул в ячейке выбиралось таким образом, чтобы получить сухую пленку той же толщины, что и для ячейки 40 x 40 x 100.

IV.4. Распределение растворителя в пленке

В реальных экспериментах, а также в компьютерном моделировании полимеры имеют конечную длину. Кроме этого, несовместимость блоков А и В друг с другом в области $a_s < 32$ (рис. IV.4) существенно выше, чем их несовместимость с растворителем ($a_{AB} = 40$). Поэтому, строго говоря, приближение однородного распределения растворителя, используемое для оценки толщины ламелей (17), (18) не справедливо в этой области.

На рисунке IV.3 на профиле объемной доли растворителя в пленке с параллельно ориентированными ламелями наблюдаются локальные максимумы вблизи АВ межфазных границ. Причина заключается в большой разнице между a_{AB} и a_s . Растворитель, вследствие того, что a_s гораздо меньше, чем a_A , локализуется на межфазных границах и экранирует неблагоприятные контакты между мономерами сортов А и В, таким образом, уменьшая энергетический вклад в полную свободную энергию. Поэтому, распространение растворителя в объеме пленки происходит главным образом через межфазные границы. Накопление растворителя на ламеллярных межфазных границах в растворе диблок-сополимеров было предсказано теоретически [104] и недавно подтверждено с помощью компьютерного моделирования [105].

Распределение растворителя в перпендикулярных и наклонных ламелях также неоднородно и имеет максимумы на межфазных границах. Степень набухания пленок с перпендикулярными и наклонными слоями примерно такая же, как и в случае параллельных ламелей (рис. IV.6). Это следует из того, что, во-первых, растворитель неселективен (домены двух сортов идентичны), а во-вторых, площадь границы раздела, приходящаяся на одну молекулу, как в случае параллельных, так и в случае перпендикулярных ламелей почти одинакова. В противном случае, перераспределение растворителя между доменами и межфазными границами привело бы к различным степеням набухания.

Однако, ввиду различия ориентаций доменов относительно свободной поверхности, можно ожидать, что скорости набухания будут различны, особенно в случае селективного растворителя. Было показано, что пленки с перпендикулярными (наклонными) ламелями набухают быстрее, поскольку межфазные границы, через которые течет растворитель, непосредственно контактируют с ним. Напротив, параллельные ламели создают своего рода «барьеры», на преодоление которых растворителю требуется больше времени. Поэтому они замедляют процесс набухания. Так, в случае $a_{AS} = 31$, набухание пленки с перпендикулярно ориентированными ламелями происходит примерно в 2 раза быстрее, чем набухание пленки с параллельно ориентированными ламелями (рисунок IV.10). Например, степень набухания, равная 1.1, достигается после 10^5 и 2×10^5 временных шагов для перпендикулярных и параллельных ламелей соответственно.

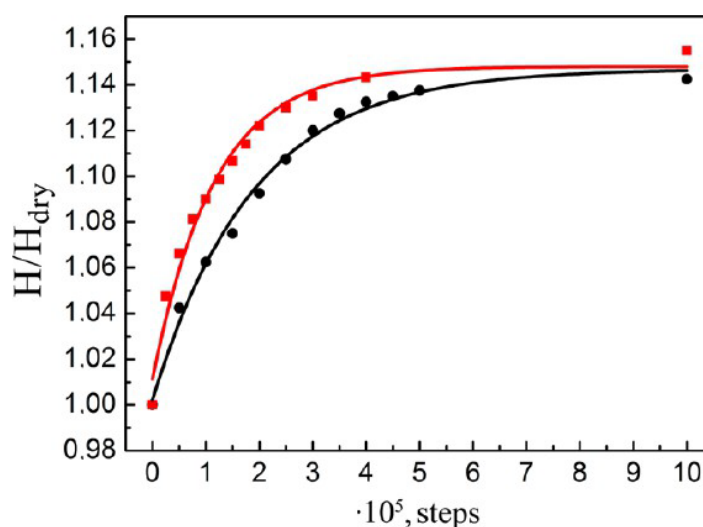


Рисунок IV.10. Зависимость приведенной толщины пленки от шагов по времени при $a_{AS} = 31$. Черными кружками показана параллельная ориентация, а красными квадратами - перпендикулярная ориентация.

Кроме того, можно утверждать, что пленка, состоящая из diblock-сополимеров, имеющих лишь сольвофобные блоки, может быть проницаема для молекул растворителя. Для этого необходимо, чтобы

ламели в такой пленке имели перпендикулярную (наклонную) ориентацию. В этом случае, несмотря на несовместимость с обоими блоками А и В, растворитель может локализоваться на межфазных границах АВ для уменьшения энергии невыгодных АВ-контактов, если эта энергия выше энергии контактов полимер-растворитель. Распределение растворителя в сольвофобной пленке $a_{AB} = 45$ и $a_{AS} = 40$ представлено на рисунке IV.11. Следовательно, такое явление, характерное для пленок с перпендикулярной ориентацией доменов может быть использоваться для создания мембран с наноканалами.

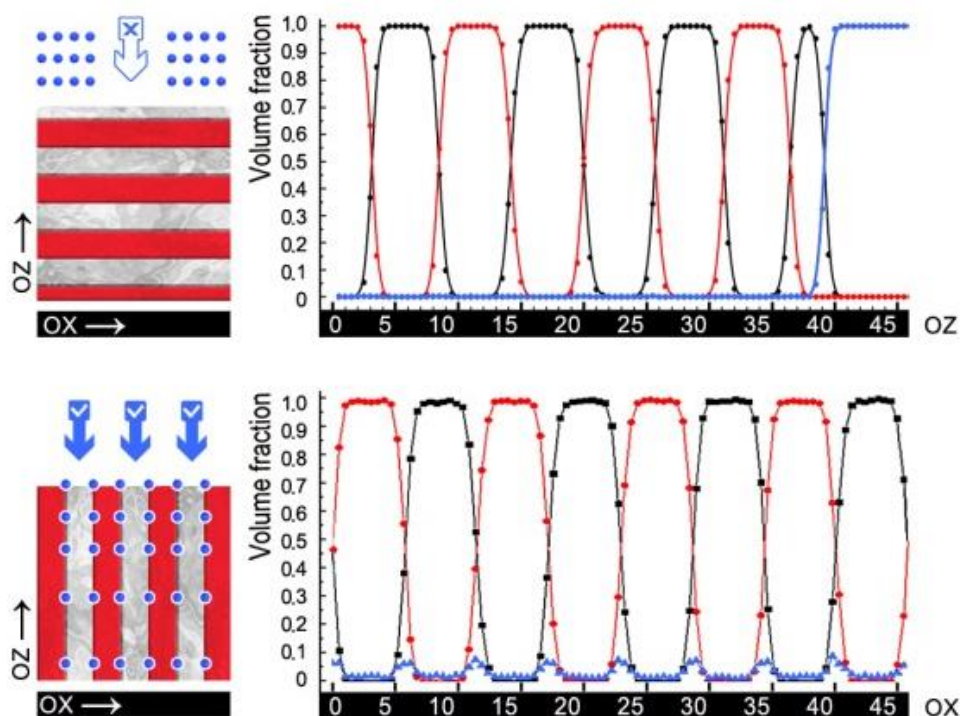


Рисунок IV.11. Распределение растворителя в плохорастворимых пленках ($a_{AS} = 40$ и $a_{BS} = 40$), состоящих из сильно несовместимых блоков ($a_{AB} = 45$). Объемные доли полимера сорта А (красный цвет), сорта В (черный цвет) и растворителя (синий цвет) в случае параллельной (верхний график) и перпендикулярной (нижний график) ориентаций ламелей представлены как функции координаты вдоль линии, перпендикулярной плоскости ламелей.

IV.5. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными

Результаты компьютерного моделирования были сравнены с экспериментальными данными, которые были получены в группе проф. Пападакис из Технического Университета Мюнхена. В эксперименте изучалась пленка из полистирол-полибутадиена (PS-b-PB) с молярной массой 22.1 кг/моль, объемной долей PB равной 0.49 ± 0.01 и толщиной ламелл $D^{\text{bulk}} = 18.9$ нм [106]. Пленка была получена методом центрифугирования из раствора толуола на силиконовой подложке, покрытой слоем оксида кремния SiO_x и выдерживалась в вакууме при температуре 150°C в течение 12 часов. Толщина пленки в «приготовленном» состоянии равнялась 100 нм, что было определено спектроскопическим рефлектометром (Filmetrics 20X, Сан Диего, Калифорния). Пленка первоначально содержала в среднем 5.7 ламелл. Пленка изучалась методом малоуглового рентгеновского рассеяния при скользящем падении лучей (GISAXS). Эксперименты проводились в лаборатории Корнельского Университета (CHESS) при помощи источника излучения D1, ячейки с возможностью впрыскивать пары растворителя, установленной на гониометр, и камеры с ПЗС-матрицей в качестве детектора. Значение угла падения, α_0 , было выбрано равным 0.24°. Критические углы полного внешнего отражения при выбранной длине рентгеновской волны для PS-b-PB и SiO_x равны соответственно 0.15° и 0.22°. Таким образом, наблюдалось рассеяние от всей пленки.

Толуол для PS-b-PB является хорошим, почти неселективным растворителем [107]. Его вводили в ячейку с исследуемым образцом через длинный тефлоновый капилляр. GISAXS изображения делались каждые 10 секунд, время выдержки составляло 3 секунды. Все измерения производились при комнатной температуре. Далее проводился анализ

положения пиков на профилях интенсивности вдоль q_z (нормали к пленке) путем их аппроксимации функциями Лоренца.

До обработки пленки парами, ламели были ориентированы параллельно поверхности пленки, что подтверждается наличием Брэгговской диффузионной области (DBS), возникающей вдоль нормали q_z и распространяющейся вдоль q_y (рисунок IV.12, первое изображение). Наличие DBS связано с соответствующей шероховатостью ламелей, чьи межфазные границы ориентированы параллельно поверхности подложки [108, 109]. Толщина ламелей, D , была определена в рамках Борновского приближения, по позициям DBS вдоль q_z , [110], D примерно совпадала с D^{bulk} .

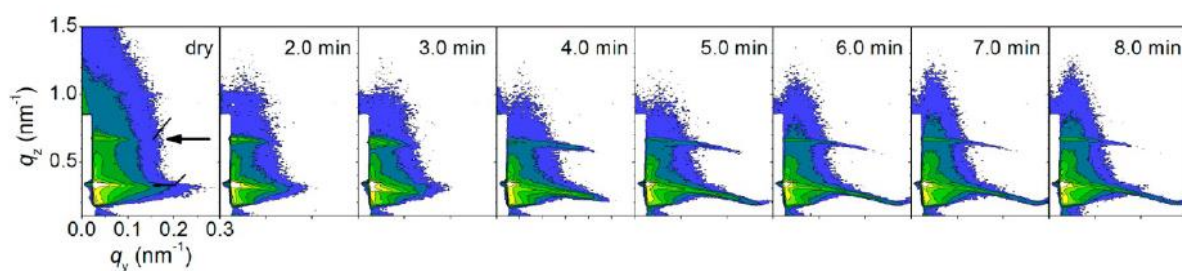


Рисунок IV.12. Двумерные GISAXS изображения до и во время обработки пленки насыщенными парами толуола. Горизонтальная линия указывает на хвост от Брэгговского диффузионного слоя первого порядка. Сверху указаны ременные интервалы закачивания пара [84]. Логарифмическая шкала интенсивности меняется от 8 (синий цвет) до 2000 (желтый цвет).

После введения растворителя, в ячейке было быстро установлено постоянное давление пара, пар вошел в пленку, о чем свидетельствовало немедленное увеличение толщины H (не показано). Двумерные GISAXS-изображения пленки, полученные после введения толуола в ячейку, показаны на рисунке IV.12. В течение первых 3,5 минут воздействия паров растворителя, DBS опускались «вниз». Затем, они вновь сдвигались в сторону больших значений q_z . Таким образом, толщина ламелей поначалу

росла примерно 3,5 минуты, а затем уменьшалась снова (рисунок IV.13 черные треугольники).

Такое поведение хорошо согласуется с результатами компьютерного моделирования. Зеленая кривая на рис. IV.13 соответствует рассмотренному выше случаю набухания параллельных ламелей при $a_{AS} = 31$ и совпадает с кривой на рис. IV.7. На начальном этапе набухание ламелей вызвано быстрым поглощением молекул пара. Последующее уменьшение толщины ламелей, D , после 3,5 минут характеризует сжатие диблок-сополимеров из-за экранировки невыгодных А и В контактов молекулами растворителя.

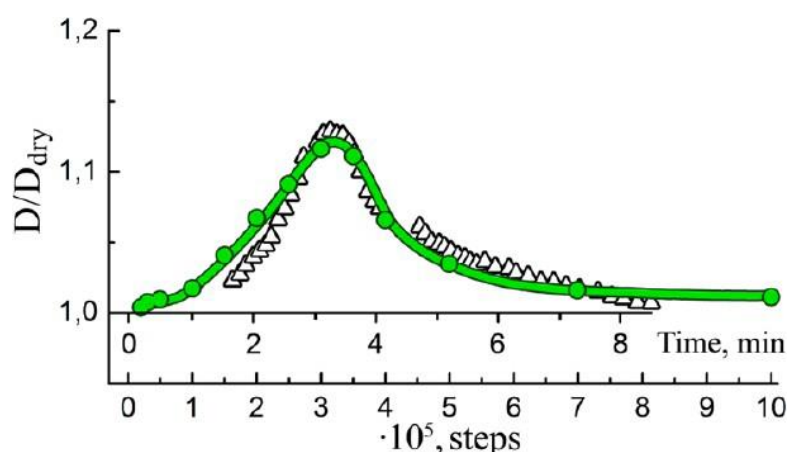


Рисунок IV.13. График зависимости изменения приведенной толщины ламелей D/D_{dry} от времени. $a_{AS} = 31$ случай параллельных ламелей. Черные треугольники экспериментальные данные [84]; зеленые круги – результаты моделирования.

Таким образом, в данной главе, используя метод компьютерного моделирования DPD, было показано что, во-первых, ориентация ламелей в тонких пленках симметричных диблок-сополимеров зависит от взаимодействий блоков с подложкой. Во-вторых, было изучено набухание пленок в низкомолекулярном растворителе. Общим эффектом, связанным с поглощением частиц растворителя пленкой, является экранировка эффективного отталкивания между различными блоками в диблок-

сополимерах. Она приводит к уменьшению растяжения сополимеров, утончению и образованию новых ламелей. Однако в случае пленок с параллельно ориентированными ламелями, этот эффект наблюдается только при большой степени набухания, когда есть возможность формирования целых, дополнительных ламелей. Иначе набухание пленки происходит лишь за счет аффинного набухания индивидуальных ламелей. Таким образом, толщина параллельных ламелей как функция степени набухания носит немонотонный характер. Перпендикулярные ламели не набухают, т.е. их толщина не возрастает. Их утончение приводит к образованию дополнительных перпендикулярных ламелей. Однако, такое равновесное состояние трудно достичь экспериментально, поскольку оно требует крупномасштабных перемещений массы. Наклон фиксированного числа ламелей в процессе набухания – более быстрый и легко реализуемый процесс. Можно ожидать, что в реальных экспериментах это метастабильное состояние будет наиболее вероятной реализацией. Также было показано, что распределение поглощенного растворителя в пленке не однородно. Молекулы растворителя сосредотачиваются на межфазных границах А-В. Этот эффект также является следствием экранировки невыгодных контактов блоков. Чем выше несовместимость блоков А и блоков В, тем больше будет разница между концентрациями растворителя на границе и внутри доменов. Кроме того было установлено, что скорость проникновения растворителя в пленку зависит от ориентации доменов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Построена теория сверхтонких пленок смеси двух типов диблок-сополимеров, полученных путем селективной адсорбции блоков на поверхности. Предсказаны условия стабильности различных типов структур: мицелл со смешанным ядром (блоки сорта В и С однородно распределены внутри ядра), с сегрегированным ядром типа концентрических полусфер и типа глазуни, с янусоподобным ядром, а также мицелл с «чистыми» ядрами (сформированными либо блоками сорта В, либо - С). В частности было показано, что для того чтобы получить мицеллы с сегрегированным ядром (например, концентрические полусферы или «глазунья»), необходимо использовать сополимеры с короткими коронообразующими блоками, при этом их длина должна быть достаточной, для образования мицеллярной структуры пленки. Более того было показано, что мицеллы с янусоподобным ядром стабильны в довольно широком диапазоне изменения композиции блок-сополимеров, однако при этом коэффициенты поверхностного натяжения блоков В и С с воздухом должны быть примерно равны $\bar{\gamma}_{Vair} \approx \bar{\gamma}_{Cair}$.
2. Проведено компьютерное моделирование тонких пленок диблок-сополимеров, полученных путем пришивки концевых групп цепей к подложке. Была предсказана стабильность перпендикулярно-ориентированных доменов различной формы, которые отделены от свободной поверхности и подложки однородными слоями. Были найдены условия образования таких доменов. Рассмотрены режимы хорошего и плохого неселективного растворителя. Предложено объяснение наблюдаемой ориентации нанодоменов.
3. Проведено теоретическое изучение и компьютерное моделирование тонких пленок симметричного диблок-сополимера, набухающих в

парах неселективного растворителя. Продемонстрирован эффект уменьшения толщины ламелей и увеличение их числа при набухании пленки. Получено хорошее соответствие экспериментальных и теоретических результатов.

4. Продемонстрирован эффект локализации растворителя на межфазных границах в набухших наноструктурированных пленках диблок-сополимеров. Построены профили плотности растворителя в толще пленки. Впервые было показано, что кинетика набухания пленок в неселективных растворителях существенно зависит от ориентации доменов.

Благодарности

В заключении автор в первую очередь хотел бы поблагодарить своего научного руководителя, профессора д.ф.-м.н. Потемкина Игоря Ивановича, за постановку интересных научных задач, обсуждение полученных результатов и помощь на всех этапах выполнения работы.

Также автор выражает свою искреннюю признательность всему коллективу кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова за поддержку и доброжелательное отношение.

Кроме того, автор хотел бы высказать отдельные слова благодарности своей жене Маргарите за терпение и помощь в оформлении рукописи, брату Кириллу за активное участие в подготовке документов, а также всем родственникам и друзьям за неоценимую поддержку в течение всего периода выполнения работы.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Rudov AA, Khalatur PG, Potemkin II. Perpendicular domain orientation in dense planar diblock copolymer brushes. // *Macromolecules*, 2012, vol. 45 (11), p. 4870–4875
2. Rudov AA, Potemkin II. Surface micelles obtained by selective adsorption of AB and AC diblock copolymers. // *Soft Matter*, 2013, vol. 9, p. 896-903
3. Rudov AA, Patyukova ES, Neratova IV, Khalatur PG, Posselt D, Papadakis CM, Potemkin II. Structural changes in lamellar diblock copolymer thin films upon swelling in nonselective solvents. // *Macromolecules*, 2013, vol. 46 (14), p. 5786–5795.
4. Рудов АА, Потемкин ИИ. Поверхностные мицеллы, полученные путем адсорбции АВ и АС диблок-сополимеров. // Тезисы для Третьей Всероссийской школы-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», 2011
5. Рудов АА, Потемкин ИИ. Перпендикулярно ориентированные домены в плотных диблок-сополимерных щётках. // Тезисы для Четвертой Всероссийской школы-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», 2012
6. Rudov AA, Tsarkova LA, Potemkin II. Responsive structural behavior of lamella microdomains upon swelling of block copolymer films. // *Theses of the IV international conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics*, 2013.
7. Rudov AA, Potemkin II. Perpendicular domain orientation in dense planar brushes of diblock copolymers. // *Theses of the ICONO 10: Symposium on Organic Photovoltaic*, 2013
8. Potemkin II, Rudov AA. Morphology Control in Thin Block Copolymer Films. // *Theses of the 12th Annual UNESCO/IUPAC Conference on Macromolecules & Materials*, Stellenbosch, South Africa, 2013.
9. Potemkin II, Rudov AA. Control of nanodomains orientation in block copolymer films. // *Theses of the European Polymer Congress, EPF2013*, 2013.
10. Potemkin II, Rudov AA. Nanodomain orientation in block copolymer films and planar brushes. // *Theses of the 12th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials*, 2013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Bates FS, Fredrickson GH. Block copolymer thermodynamics: theory and experiment. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990, 41, 525-557.
- [2] Гросберг АЮ, Хохлов АР. Статистическая физика макромолекул. - М.: Наука, 1989, 344 с.
- [3] Krausch G. Surface induced self-assembly in thin polymer films. // *Mater. Sci. Eng. Rep.* 1995, 14, issues 1-2, v-vi, 1-94.
- [4] Leibler L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. // *Macromolecules* 1980, 13, 1602.
- [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] Matsen MW. Fast and accurate SCFT calculations for periodic block-copolymer morphologies using the spectral method with Anderson mixing. // *Eur. Phys. J. E* 2009, 30, 361.
- [8] Bates FS, Schulz MF, Khandpur AK, Förster S, Rosedale JH, Almdal K, Mortensen K. Fluctuations, conformational asymmetry and block copolymer phase behaviour. // *Chemical Society. Faraday Discussions* 1994, 98, 7-18.
- [9] Семёнов АН. К теории микрофазного расслоения в расплавах блок-сополимеров. // *ЖЭТФ* 1985, 88, 1242-1256.
- [10] Beardsley TM, Matsen MW. Monte Carlo Phase Diagram for Diblock Copolymer Melts. // *Eur. Phys. J. E.* 2010, 32, 255.

- [11] Spatz JP, Roescher A, Sheiko S, Krausch G, Möller M. Noble metal loaded block ionomers: micelle organization, adsorption of free chains and formation of thin films. // *Adv. Mater.* 1995, 7, 731-735.
- [12] Spatz JP, Sheiko S, Möller M. Substrate-induced lateral micro-phase separation of a diblock copolymer. // *Adv. Mater.* 1996, 8, 513-517.
- [13] Spatz JP, Möller M, Nöske M, Behm RJ, Pietralla M. Nanomosaic Surfaces by Lateral Phase Separation of a Diblock Copolymer. // *Macromolecules* 1997, 30, 3874-3880.
- [14] Spatz JP, Eibeck P, Mössmer S, Möller M, Herzog T, Ziemann P. Ultrathin Diblock Copolymer/Titanium Laminates—A Tool for Nanolithography. // *Adv. Mater.* 1998, 10, 849-852.
- [15] Potemkin II, Kramarenko EY, Khokhlov AR, Winkler RG, Reineker P, Eibeck P, Spatz JP, Möller M. Nanopattern of Diblock Copolymers Selectively Adsorbed on a Plane Surface. // *Langmuir* 1999, 15, 7290-7298.
- [16] Kramarenko EY, Potemkin II, Khokhlov AR, Winkler RG, Reineker P. Surface Micellar Nanopattern Formation of Adsorbed Diblock Copolymer Systems. // *Macromolecules* 1999, 32, 3495-3501.
- [17] Eibeck P, Spatz JP, Potemkin II, Kramarenko EY, Khokhlov AR, Möller M. Molecular weight dependend structural transitions in surface induced nanopatterns on ultrathin films of poly(styrene)-block-poly(vinylpyridine) on mica. // *Polym. Prepr. (Am. Chem.Soc., Div. Polym. Chem.)* 1999, 40, 990-991.
- [18] Spatz JP, Eibeck P, Mössmer S, Möller M, Kramarenko EY, Khalatur PG, Potemkin II, Khokhlov AR, Winkler RG, Reineker P. Order-Disorder Transition in Surface-Induced Nanopattern of Diblock Copolymer Films. // *Macromolecules* 2000, 33, 150-157.
- [19] Spatz JP, Mössmer S, Hartmann C, Möller M, Herzog T, Krieger M, Boyen H-G, Ziemann P, Kabius B. Ordered Deposition of Inorganic Clusters from Micellar Block Copolymer Films. // *Langmuir* 2000, 16, 407-415.

- [20] Albrecht K, Mourran A, Möller M. Surface micelles and surface-induced nanopatterns formed by block copolymers. // *Adv. Polym. Sci.* 2006, 200, 57–70.
- [21] Potemkin II, Möller M. Microphase Separation in Ultrathin Films of Diblock Copolymers with Variable Stickiness of One of the Blocks to the Surface. // *Macromolecules* 2005, 38, 2999–3006.
- [22] Patyukova ES, Potemkin II. Nanostructured Ultrathin Films Obtained by the Spreading of Diblock Copolymers on a Surface. // *Langmuir* 2007, 23, 12356–12365.
- [23] Glynos E, Pispas S, Koutsos V. Amphiphilic Diblock Copolymers on Mica: Formation of Flat Polymer Nanoislands and Evolution to Protruding Surface Micelles. // *Macromolecules* 2008, 41, 4313–4320.
- [24] Yin Y, Sun P, Li B, Chen T, Jin Q, Ding D, Shi A-C. A Simulated Annealing Study of Diblock Copolymer Brushes in Selective Solvents. // *Macromolecules* 2007, 40, 5161–5170.
- [25] Cavallo A, Müller M, Binder K. Monte Carlo Simulation of a Homopolymer-Copolymer Mixture Interacting with a Surface: Bulk versus Surface Micelles and Brush Formation. // *Macromolecules* 2008, 41, 4937–4944.
- [26] Zhu J, Lennox RB, Eisenberg A. Polymorphism of (Quasi) Two-Dimensional Micelles. // *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 4727–4730.
- [27] Zhu J, Eisenberg A, Lennox RB. Interfacial Behavior of Block Polyelectrolytes. 5. Effect of Varying Block Lengths on the Properties of Surface Micelles. // *Macromolecules* 1992, 25, 6547–6555.
- [28] Li S, Hanley S, Khan I, Varshney SK, Eisenberg A, Lennox RB. Surface Micelle Formation at the Air/Water Interface from Nonionic Diblock Copolymers. // *Langmuir* 1993, 9, 2243–2246.

- [29] Nagano S, Matsushita Y, Ohnuma Y, Shinma S, Seki T. Formation of a Highly Ordered Dot Array of Surface Micelles of a Block Copolymer via Liquid Crystal-Hybridized Self-Assembly. // *Langmuir* 2006, 22, 5233–5236.
- [30] Deschenes L, Bousmina M, Ritcey AM. Micellization of PEO/PS Block Copolymers at the Air/Water Interface: A Simple Model for Predicting the Size and Aggregation Number of Circular Surface Micelles. // *Langmuir* 2008, 24, 3699–3708.
- [31] Hamley IW, Connell SD, Collins S. In Situ Atomic Force Microscopy Imaging of Adsorbed Block Copolymer Micelles. // *Macromolecules* 2004, 37, 5337–5351.
- [32] Birshstein TM, Zhulina EB. Scaling theory of supermolecular structures in block copolymer-solvent systems: 1. Model of micellar structures. // *Polymer* 1989, 30, 170–177.
- [33] Acharya H, Sung J, Sohn B-H, Kim DH, Tamada K, Park C. Tunable Surface Plasmon Band of Position Selective Ag and Au Nanoparticles in Thin Block Copolymer Micelle Films. // *Chem. Mater.* 2009, 21, 4248–4255.
- [34] Jones MR, Osberg KD, Macfarlane RJ, Langille MR, Mirkin CA. Templated Techniques for the Synthesis and Assembly of Plasmonic Nanostructures. // *Chem. Rev.* 2011, 111, 3736–3827.
- [35] Popov KI, Palyulin VV, Möller M, Khokhlov AR, Potemkin II. Surface induced self-organization of comb-like macromolecules. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2011, 2, 569–584.
- [36] Li Z, Kesselman E, Talmon Y, Hillmyer MA, Lodge TP. Multicompartment Micelles from ABC Miktoarm Stars in Water. // *Science* 2004, 306, 98–101.
- [37] Schacher F, Walther A, Ruppel M, Drechsler M, Müller AHE. Multicompartment Core Micelles of Triblock Terpolymers in Organic Media. // *Macromolecules* 2009, 42, 3540–3548.

- [38] Betthausen E, Drechsler M, Förtsch M, Schacher FH, Müller AHE. Dual stimuli-responsive multicompartment micelles from triblock terpolymers with tunable hydrophilicity. // *Soft Matter* 2011, 7, 8880–8891.
- [39] Palyulin VV, Potemkin II. Mixed versus Ordinary Micelles in the Dilute Solution of AB and BC Diblock Copolymers. // *Macromolecules* 2008, 41, 4459-4463.
- [40] Chung B, Choi H, Park H-W, Ree M, Jung JC, Zin WCT, Chang T. Mixed Surface Micelles of Polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine) and Polystyrene-*b*-poly(methyl methacrylate). // *Macromolecules* 2008, 41, 1760–1765.
- [41] Pan D, Fu Q, Lu J. Nanolithography through mixture of block copolymer micelles. // *Nanotechnology* 2012, 23, 305302.
- [42] Jeon S-M, Lee SH, Yoo SI, Sohn B-H. Ordered Complex Nanostructures from Bimodal Self-Assemblies of Diblock Copolymer Micelles with Solvent Annealing. // *Langmuir* 2011, 27, 12191–12196.
- [43] Turner MS. Equilibrium properties of a diblock copolymer lamellar phase confined between flat plates. // *Phys. Rev. Lett.* 1992, 69, 1788–1791.
- [44] Walton DG, Kellogg GJ, Mayes AM. A Free Energy Model for Confined Diblock Copolymers. // *Macromolecules* 1994, 27, 6225–6228.
- [45] Pickett GT, Balazs AC. Equilibrium Orientation of Confined Diblock Copolymer Films. // *Macromolecules* 1997, 30, 3097–3103.
- [46] Geisinger T, Müller 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.
- [47] Tang WH. Confinement of symmetric diblock copolymer thin films. // *Macromolecules* 2000, 33, 1370–1384.
- [48] Traiphol R, Smith DW, Perahia D. Surface Ordering in Thin Films of Liquid-Crystalline Polymers Containing Fluorinated and Protonated Segments:

Neutron-Reflectometry Study. // J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 2002, 40, 2817–2824.

[49] Sevink GJA, Zvelindovsky AV, Van Vlimmeren BAC, Maurits NM, Fraaije J. Dynamics of surface directed mesophase formation in block copolymer melts. // J. Chem. Phys. 1999, 110, 2250-2256.

[50] Kellogg GJ, Walton DG, Mayes AM, Lambooy P, Russell TP, Gallagher PD, Satija SK. Observed Surface Energy Effects in Confined Diblock Copolymers. // Phys. Rev. Lett. 1996, 76, 2503–2506.

[51] Horvat A, Knoll A, Krausch G, Tsarkova L, Lyakhova KS, Sevink GJA, Zvelindovsky AV, Magerle R. Time Evolution of Surface Relief Structures in Thin Block Copolymer Films. // Macromolecules, 2007, 40, 6930-6939.

[52] Turner MS, Johner A, Joanny J-F. Wetting Behaviour of Thin Diblock Films. // J. Phys. I (Paris) 1995, 5, 917-932.

[53] Potemkin II. Lamellar Orientation in Thin, Supported Diblock Copolymer Films: Strong Segregation Theory. // Macromolecules 2004, 37, 3505-3509.

[54] Thurn-Albrecht T, Schotter J, Kästle GA, Emley N, Shibauchi T, Krusin-Elbaum L, Guarini K, Black CT, Tuominen MT, Russell TP. Ultrahigh-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled Diblock Copolymer Templates. // Science 2000, 290, 2126-2129.

[55] Topham PD, Parnell AJ, Hiorns RC. J. Block Copolymer Strategies for Solar Cell Technology. // Polym. Sci., Part B 2011, 49, 1131-1156.

[56] Urbas A, Fink Y, Thomas EL. One-Dimensionally Periodic Dielectric Reflectors from Self-Assembled Block Copolymer-Homopolymer Blends. // Macromolecules 1999, 32, 4748–4750.

[57] Jung YS, Jung W, Tuller HL, Ross CA. Nanowire Conductive Polymer Gas Sensor Patterned Using Self-Assembled Block Copolymer Lithography. // Nano Lett. 2008, 8, 3776–3780.

- [58] Ryu DY, Wang J-Y, Lavery KA, Drockenmuller E, Satija SK, Hawker CJ, Russell TP. Surface Modification with Cross-Linked Random Copolymers: Minimum Effective Thickness. // *Macromolecules* 2007, 40, 4296-4300.
- [59] Busch P, Posselt D, Smilgies D-M, Rheinländer B, Kremer F, Papadakis CM. Lamellar Diblock Copolymer Thin Films Investigated by Tapping Mode Atomic Force Microscopy: Molar-Mass Dependence of Surface Ordering. // *Macromolecules* 2003, 36, 8717-8727.
- [60] Potemkin II, Busch P, Smilgies D-M, Posselt D, Papadakis CM. Effect of the Molecular Weight of AB Diblock Copolymers on the Lamellar Orientation in Thin Films: Theory and Experiment. // *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 579–584.
- [61] Kim SO, Solak HH, Stoykovich MP, Ferrier NJ, de Pablo J.J, Nealey PF. Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates. // *Nature* 2003, 424, 411–414.
- [62] Stoykovich MP, Muller M, Kim SO, Solak HH, Edwards EW, de Pablo JJ, Nealey PF. Directed Assembly of Block Copolymer Blends into Nonregular Device-Oriented Structures. // *Science* 2005, 308, 1442–1446.
- [63] Kriksin YuA, Neratova IV, Khalatur PG, Khokhlov AR. Pattern multiplication by template-guided self-assembly of cylinder-form copolymers: Field-theoretic and particle-based simulations. // *Chem. Phys. Lett.* 2010, 492, 103-108.
- [64] Kriksin YuA, Khalatur PG, Neratova IV, Khokhlov AR, Tsarkova LA. Directed Assembly of Block Copolymers by Sparsely Patterned Substrates. // *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 25185-25200.
- [65] Albrecht K, Mourran A, Zhu X, Markkula , Groll J, Beginn U, de Jeu WH, Möller M. Thin Film Morphologies of Block Copolymers Complexed with Wedge-Shaped Liquid Crystalline Amphiphilic Molecules. // *Macromolecules* 2008, 41, 1728-1738.

- [66] Potemkin II, Bodrova AS. A Theory of Microphase Separation in the Melt of Diblock Copolymers with Smectic Liquid Crystalline Side Groups. // *Macromolecules* 2009, 42, 2817-2825.
- [67] Morkved TL, Lu M, Urbas AM, Ehrichs EE, Jaeger HM, Mansky P, Russell TP. Local Control of Microdomain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films with Electric Fields. // *Science* 1996, 273, 931-933.
- [68] Olszowka V, Hund M, Kuntermann V, Scherdel S, Tsarkova L, Böker A, Krausch G. Large scale alignment of a lamellar block copolymer thin film via electric fields: a time-resolved SFM study. // *Soft Matter* 2006, 2, 1089–1094.
- [69] Clarke TM, Durrant JR. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells // *Chem. Rev.* 2010, 110, 6736–6767.
- [70] Zhulina EB, Singh C, Balazs AC. Self-Assembly of Tethered Diblocks in Selective Solvents. // *Macromolecules* 1996, 29, 8254-8259.
- [71] Tomlinson MR, Genzer J. Formation and properties of multivariant assemblies of surface-tethered diblock and triblock copolymers. // *Polymer* 2008, 49, 4837–4845.
- [72] Wang J, Müller M. Microphase Separation of Diblock Copolymer Brushes in Selective Solvents: Single-Chain-in-Mean-Field Simulations and Integral Geometry Analysis. // *Macromolecules* 2009, 42, 2251-2264.
- [73] Matsen MW, Griffiths GH. Melt brushes of diblock copolymer. // *Eur. Phys. J. E* 2009, 29, 219–227.
- [74] O'Driscoll BM, Griffiths GH, Matsen MW, Hamley IW. Structure Variation and Evolution in Microphase-Separated Grafted Diblock Copolymer Films. // *Macromolecules* 2011, 44, 8527–8536.
- [75] Guskova OAl, Seidel C. Mesoscopic Simulations of Morphological Transitions of Stimuli-Responsive Diblock Copolymer Brushes. // *Macromolecules* 2011, 44, 671–682.

- [76] Angerman HJ, Johner A, Semenov AN. Microphase Separation in Thin Block Copolymer Films: A Weak Segregation Mean-Field Approach. // *Macromolecules* 2006, 39, 6210–6220.
- [77] Miao B, Yan D, Han CC, Shi, A-C. Effects of confinement on the order-disorder transition of diblock copolymer melts. // *J. Chem. Phys.* 2006, 124, 144902.
- [78] Bosworth J.K, Paik MY, Ruiz R, Schwartz EL, Huang JQ, Ko AW, Smilgies DM, Black CT, Ober CK. Control of Self-Assembly of Lithographically Patternable Block Copolymer Films. // *ACS Nano* 2008, 2, 1396–1402.
- [79] Park S, Lee DH, Xu J, Kim B, Hong SW, Jeong U, Xu T, Russell TP. Macroscopic 10-Terabit-per-Square-Inch Arrays from Block Copolymers with Lateral Order. // *Science* 2009, 323, 1030–1033.
- [80] Olszowka V, Hund M, Kuntermann V, Scherdel S, Tsarkova L, Böker A. Electric Field Alignment of a Block Copolymer Nanopattern: Direct Observation of the Microscopic Mechanism. // *ACS Nano* 2009, 3, 1091–1096.
- [81] Kim SH, Misner MJ, Xu T, Kimura M, Russell TP. Highly Oriented and Ordered Arrays from Block Copolymers via Solvent Evaporation. // *Adv. Mater.* 2004, 16, 226–231.
- [82] Kim TH, Hwang J, Hwang WS, Huh J, Kim HC, Kim SH, Hong JM, Thomas EL, Park C. Hierarchical Ordering of Block Copolymer Nanostructures by Solvent Annealing Combined with Controlled Dewetting. // *Adv. Mater.* 2008, 20, 522–527.
- [83] Smilgies D-M, Busch P, Papadakis CM, Posselt D. Characterization of Polymer Thin Films with Small Angle X-ray Scattering under Grazing Incidence (GISAXS). // *Synchrotron Radiat. News* 2002, 15, 35–42.

- [84] Papadakis CM, Di Z, Posselt D, Smilgies D-M. Structural Instabilities in Lamellar Diblock Copolymer Thin Films During Solvent Vapor Uptake. // *Langmuir* 2008, 24, 13815–13818.
- [85] Smilgies D-M, Li R, Di Z, Darko C, Papadakis CM, Posselt D. Probing the Self-Organization Kinetics in Block Copolymer Thin Films. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2009, 1147, OO01–01.
- [86] Di Z, Posselt D, Smilgies D-M, Papadakis CM. Structural Rearrangements in a Lamellar Diblock Copolymer Thin Film during Treatment with Saturated Solvent Vapor. // *Macromolecules* 2010, 43, 418–427.
- [87] Di Z, Posselt D, Smilgies D-M, Li R, Rauscher M, Potemkin II, Papadakis C. M. Stepwise Swelling of a Thin Film of Lamellae-Forming Poly(styrene-*b*-butadiene) in Cyclohexane Vapor. // *Macromolecules* 2012, 45, 5185–5195.
- [88] Groot RD, Madden TJ, Tildesley DJ. On the role of hydrodynamic interactions in block copolymer microphase separation. // *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 9739–9749.
- [89] Español P. Hydrodynamics from dissipative particle dynamics. // *Phys. Rev. E.* 1995, 52, 1734–1742.
- [90] Hoogerbrugge PJ, Koelman JMVA. Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics. // *Europhys. Lett.* 1992, 19, 155–160.
- [91] Groot RD, Madden TJ. Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation. // *J. Chem. Phys.* 1998, 108, 8713–8724.
- [92] de Gennes PG. *Scaling Concepts in Polymer Physics* // Ithaca: Cornell University Press 1979, 324 p.
- [93] Grosberg AY, Khalatur PG, Khokhlov AR. Polymeric Coils with Excluded Volume in Dilute Solution: the Invalidity of the Model of Impenetrable Spheres and the Influence of Excluded Volume on the Rates of

Diffusion-Controlled Intermacromolecular Reactions. // *Macromol. Rapid Commun.* 1982, 3, 709-713.

[94] Español P. Dissipative Particle Dynamics with energy conservation. // *Europhys. Lett.* 1997, 40, 631–636.

[95] Español P, Warren PB. Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics. // *Europhys. Lett.* 1995, 30, 191–196.

[96] Groot RD, Warren PB. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. // *J. Chem. Phys.* 1997, 107, 4423-4435.

[97] Potemkin II. Elasticity-driven spontaneous curvature of a 2D comb-like polymer with repulsive interactions in the side chains. // *Eur. Phys. J. E* 2003, 12, 207–210.

[98] Potemkin II, Popov KI. Effect of grafting density of the side chains on spontaneous curvature and persistence length of two-dimensional comblike macromolecules. // *J. Chem. Phys.* 2008, 129, 124901.

[99] Koelman JMVA, Hoogerbrugge PJ. Dynamic Simulations of Hard-Sphere Suspensions Under Steady Shear. // *Europhys. Lett.* 1993, 21, 363–368.

[100] Pagonabarraga I, Hagen MHJ, Frenkel D. Self-consistent dissipative particle dynamics algorithm. // *Europhys. Lett.* 1998, 42, 377-382.

[101] Alexander S. Adsorption of chain molecules with a polar head: a scaling description. // *J. Phys. (Paris)* 1977, 38, 983-987.

[102] de Gennes PG. Conformations of Polymers Attached to an Interface. // *Macromolecules* 1980, 13, 1069-1075.

[103] Zhulina EB, Birshtein TM. Composition-concentration diagram of superstructures of diblock copolymers. // *Polym. Sci. USSR* 1987, 29, 1678-1685.

- [104] Fredrickson GH, Leibler L. Theory of block copolymer solutions: nonselective good solvents. // *Macromolecules* 1989, 22, 1238–1250.
- [105] Glagoleva A, Erukhimovich I, Vasilevskaya V. Void Microstructuring in Lamellar Phase of Amphiphilic Macromolecules. // *Macromol. Theory Simul.* 2013, 22, 31–35.
- [106] Papadakis CM, Almdal K, Mortensen K, Posselt D. Identification of an intermediate-segregation regime in a diblock copolymer system. // *Europhys. Lett.* 1996, 36, 289.
- [107] Burrell H. In *Polymer Handbook*, 2nd ed.; Brandrup J., Immergut EH., Eds.; Wiley & Sons: New York, 1975; p IV/337 ff.
- [108] Salditt T, Münster C, Lu J, Vogel M, Fenzl W, Souvorov A. Specular and diffuse scattering of highly aligned phospholipid membranes. // *Phys. Rev. E* 1999, 60, 7285.
- [109] Gutmann JS, Müller-Buschbaum P, Schubert DW, Stribeck N, Smilgies D, Stamm M. Roughness correlations in ultra-thin polymer blend films. // *Physica B* 2000, 283, 40.
- [110] Busch P, Rauscher M, Smilgies, D-M, Posselt D, Papadakis CM. Grazing-incidence small-angle X-ray scattering from thin polymer films with lamellar structures. // *J. Appl. Crystallogr.* 2006, 39, 433.