

# CHARAKTERYZACJA LOKALNYCH STATYCZNYCH I DYNAMICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI UKŁADU POLIMEROWEGO W MODELU FLUKTUUJĄCYCH WIĄZAŃ

**Promotor:** prof. dr hab. Antoni C. Mituś

## **Streszczenie:**

Polimery w dzisiejszych czasach są obecne w wielu dziedzinach nauki, m.in. w fizyce, chemii, biologii, optyce nieliniowej czy inżynierii materiałowej. Pomimo zainteresowania układami polimerowymi ich opis teoretyczny wciąż stanowi problem. Duża rozpiętość skali czasowych i przestrzennych charakterystycznych dla układów polimerowych utrudnia znacznie ich analizę. W zależności od temperatury układ ten może być traktowany jak ciecz (powyżej temperatury przejścia szklanego  $T_g$ ) lub jak ciało stałe (poniżej  $T_g$ ). W związku z tym do ich badania zwykle stosuje się modelowanie komputerowe.

Powszechnie stosowanym modelem jest model fluktuujących wiązań Monte Carlo (model sieciowy) wprowadzony przez Carmesina i Kremera [1]. Wykorzystuje on szereg uproszczeń i pozwala na efektywne modelowanie zachowania układu polimerowego, jego dynamiki oraz związanych z nim efektów. Wiele zagadnień dotyczących układów polimerowych było modelowanych i wyjaśnionych przy użyciu modelu fluktuujących wiązań [2]. Wciąż jednak pozostają obszary, w których wiedza na temat zachowania i mechanizmów działania układu polimerowego jest niewystarczająca. Jednym z takich tematów jest mikroskopowa struktura układu polimerowego.

Celem głównym mojej rozprawy jest charakteryzacja strukturalnych mikroskopowych statycznych i dynamicznych właściwości modelowego układu polimerowego. Uważamy, że opis jego mikroskopowej struktury ma kluczowe znaczenie dla zrozumienia natury zachodzących wewnątrz procesów, modelowania wybranych efektów fizycznych oraz interpretacji wyników eksperymentów. Do badania lokalnej struktury używamy parametru lokalnej pustki (*local void parameter*). Opisuje on lokalne otoczenie badanego węzła sieci w układzie.

Praca podzielona jest na trzy główne rozdziały, w których przedstawione są kolejno statyczne właściwości, dynamiczne właściwości oraz model wybranego zjawiska optyki nieliniowej (poling optyczny) oparty na parametrach opisujących lokalną strukturę.

Rozkład parametru lokalnej pustki jest niejednorodny. Rozróżniamy dwa typy korelacji pomiędzy węzłami sieci o tych samych wartościach parametru lokalnej pustki w układzie: korelacje typu ciecz (*liquid-like*) oraz korelacje wykładnicze. W układzie stwierdzamy klasteryzację węzłów sieci o wysokich wartościach parametru lokalnej pustki. Rozkład rozmiarów tych klastrów jest potęgowej. Same klastry natomiast posiadają pewne 2-wymiarowe oraz pewne fraktalne cechy.

Analiza kinetyki Monte Carlo (dynamiki) układu jest we wstępnej fazie. Wykazuje ona silną zależność temperaturową: dla niskich temperatur kinetyka jest zamrożona (*frozen-like*) a dla wysokich

mobilna (*mobile-like*). Badania dynamicznych parametrów sugerują istnienie korelacji oraz heterogenicznej struktury kinetyki.

W trzeciej części proponujemy model zjawiska polingu optycznego [3], w którym oddziaływanie cząsteczek domieszki z polimerem oparte jest na lokalnych parametrach układu polimerowego. Odtwarzamy w nim wzrost (*build-up*) niecentrosymetrycznej (polarnej) struktury oraz efekt *angular hole burning*, związany z interkcją cząsteczek gości ze spolaryzowanym liniowo światłem. Wyniki wskazują na transfer złożoności kinetyki z układu polimerowego na cząsteczki gości, manifestowany przez zależności czasowe typu *stretched exponential* oraz prawa potęgowe. Efekty te są najwyraźniej widoczne w pobliżu przejścia szklanego. Stwierdzamy monotoniczną zależność pewnych badanych wielkości fizycznych od przestrajalnego w eksperymentach parametru.

### **Bibliografia:**

[1] Carmesin, I.; Kremer, K. The Bond Fluctuation Method: A New Effective Algorithm for the Dynamics of Polymers in All Spatial Dimensions. *Macromolecules* 1988, 21, 2819-2823.

[2] Deutsch, H.-P.; Binder, K. Interdiffusion and self-diffusion in polymer mixtures: a Monte Carlo study. *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 2294-2304.

[3] Radosz, W.; Pawlik, G.; Mitus, A.C. Complex Dynamics of Photo-Switchable Guest Molecules in All-Optical Poling Close to the Glass Transition: Kinetic Monte Carlo Modeling. *J. Phys. Chem. B* 2018, 122, 1756-1765.