

Wpływ warunków brzegowych na samoorganizację

Jakub Pękalski

Promotorzy: prof. dr hab. Alina Ciach oraz dr Noé García Almarza.

Samorzutne porządkowanie (samoorganizacja) jest to proces podczas którego cząsteczki będące w stanie nieuporządkowanym w wyniku wzajemnych interakcji oraz fluktuacji termicznych tworzą uporządkowane, stabilne termodynamicznie struktury. Gdy cząsteczki znajdują się w na tyle dużej objętości, że geometryczne ograniczenia nie mają wpływu na samoorganizującą się strukturę, wówczas o symetriach i kształcie stabilnych struktur decyduje wypadkowy potencjał oddziaływań pomiędzy cząsteczkami. Jednak, gdy odległości pomiędzy ograniczającymi układ ściankami są porównywalne z długością korelacji pomiędzy cząsteczkami, wówczas zarówno rozmiar układu jak i oddziaływania ścianek z cząsteczkami odgrywają znaczącą rolę w procesie samoorganizacji. Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona jest badaniu jaki wpływ na proces samoorganizacji mają warunki brzegowe.

Pierwszym etapem przeprowadzonych badań było porównanie własności dwóch klas samoorganizujących się układów w nieograniczonej objętości. Pierwsza klasa układów, to sferycznie symetryczne cząsteczki oddziałujące między sobą izotropowym potencjałem charakteryzującym się krótkozasięgowym przyciąganiem i długozasięgowym odpychaniem (tzw. potencjałem SALR). Oddziaływania tego typu można zaobserwować w m. in. zawiesinach koloidalnych, roztworach białek czy też pomiędzy kropkami kwantowymi. Druga klasa układów, to układy cząsteczek amfifilowych tj. cząsteczek oddziałujących anizotropowym potencjałem charakterystycznym np. dla lipidów, których jedna część jest hydrofilowa, a druga hydrofobowa, lub dla blokowych kopolimerów, których bloki posiadają różną charakterystykę chemiczną. Jednowymiarowe, generyczne modele z potencjałami oddziaływań obu klas rozwiązałyśmy ściśle za pomocą metody macierzy przejścia. Dodatkowo skorzystaliśmy z komputerowych symulacji typu Monte Carlo, oraz wykonaliśmy obliczenia w przybliżeniu pola średniego. Porównanie uzyskanych izoterm ciśnienia w funkcji gęstości, funkcji korelacyjnych, ciepła właściwych oraz stanów podstawowych wykazało istotne podobieństwa pomiędzy badanymi układami, oraz istotne różnice pomiędzy nimi a płynami prostymi. Z tego powodu, dalsze badania w przestrzeni dwuwymiarowej przeprowadziliśmy jedynie dla układu z izotropowym potencjałem oddziaływań typu SALR. W dwóch wymiarach uzyskaliśmy pierwszy kompletny diagram fazowy dla układów z tego typu potencjałem. W szczególności odkryliśmy, wcześniej nie uwzględnianą w diagramach w fazowych fazę "stopionych pasków".

Znając własności układu w dużej objętości dalsze badania skupiliśmy na wpływie ograniczonej geometrii układu. Założyliśmy, że rozpatrywany układ ma geometrię szczeliny i przeprowadziliśmy badania tego układu w wersji jedno- i dwuwymiarowej. W przypadku jednowymiarowego modelu z przepuszczalnymi ściankami wyznaczyliśmy ściśle wyrażenia opisujące profile gęstości i efektywne oddziaływania pomiędzy ściankami. Dla układu z nieprzepuszczalnymi ściankami za pomocą symulacji Monte Carlo badaliśmy profile gęstości oraz równanie stanu. Oba rodzaje ścianek były rozpatrywane w wersji sztywnej i elastycznej. Przypadek sztywnych ścianek analizowaliśmy pod kątem wpływu niewspółmierności rozmiaru układu z okresem samoorganizującej się struktury. Odkryliśmy przy tym wiele anomalii nieobecnych w płynach prostych oraz jakościową różnicę pomiędzy rozkładami klastrów w zespołach kanonicznym i wielkim kanonicznym pomimo tożsamyh warunków termodynamicznych. Przy okazji analizy wpływu elastycznych ścianek odkryliśmy nowy sposób w jaki układ złożony może samorzutnie zmieniać swój rozmiar. Otóż, okazało się, iż gdy płyn samoorganizuje się w strukturę z periodycznym porządkiem, wówczas elastyczna siła ścianek i siła wyindukowana przez płyn mogą konkurować ze sobą w taki sposób, że przyjęcie przez układ dwóch różnych rozmiarów jest równie prawdopodobne. Co więcej, różnica pomiędzy tymi rozmiarami może być tak duża jak okres struktury stabilnej w zerowej temperaturze.

Analiza modelu dwuwymiarowego o geometrii szczeliny wykazała, iż skończone rozmiary układu mogą wpływać na układ porządkująco. W porównaniu do układu nieograniczonego, którego stan podstawowy był silnie zdegenerowany, struktury stanu podstawowego modelu ograniczonego są wyznaczone jednoznacznie. Obecność ścianek może jednak spowodować, iż w strukturach, które są stabilne w przypadku nieograniczonego układu, pojawią się defekty. Pokazaliśmy, że defekty te mogą występować zarówno lokalnie (tuż przy ścianach w przypadku fazy klastrowej), jak i globalnie (na całej szerokości szczeliny w przypadku fazy paskowej). Co ciekawe, zaobserwowane defekty pojawiają się w sposób zorganizowany z ustalonym okresem w kierunku równoległym do ścian szczeliny. Co więcej porządek ten zachowany jest nawet w niezerowej temperaturze.