



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

WYDZIAŁ NAUK ŚCISŁYCH I TECHNICZNYCH
INSTYTUT FIZYKI

PRACA DOKTORSKA
**Wpływ architektury cyklicznej
na właściwości fizyczne
polimerów**

mgr inż. Andrzej Grzyb

PROMOTOR PRACY:
dr hab. Jarosław Paturej, prof. UŚ

CHORZÓW 2025

Chciałbym podziękować
mojemu promotorowi
dr hab. Jarosławowi Paturejowi,
narzeczonej Zuzannie,
rodzicom i przyjaciołom,
zarówno tym poznanym
na uczelni jak i poza nią.
To dzięki Waszemu wsparciu
podążam dalej osiągając kolejne cele.

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy oraz stypendium naukowe były sfinansowane z środków grantu SONATA BIS 8 o numerze: 2018/30/E/ST3/00428 ufundowanego przez Narodowe Centrum Nauki.



N A R O D O W E C E N T R U M N A U K I



Chciałbym również podziękować infrastrukturze PLGrid
za udostępniony w ramach grantów czas obliczeniowy.

Spis treści

Publikacje naukowe stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej	7
Inne formy upowszechnienia wyników	9
1 Wstęp	11
1.1 Motywacja	11
1.2 Wykonane prace	12
1.3 Wykorzystane narzędzia	13
2 Polimery	17
2.1 Czym są polimery?	17
2.2 Model łańcucha idealnego	18
2.3 Model łańcucha rzeczywistego	22
2.4 Model konformacji globularnych	24
2.5 Prawo skalowania	25
2.6 Rozpuszczalniki	26
2.7 Architektura	27
3 Dynamika molekularna	29
3.1 Wstęp	29
3.2 Rodzaje symulacji	30
3.3 Hamiltonian	32
3.4 Oddziaływania molekularne	33
3.4.1 Potencjał Lennarda-Jonesa	35
3.4.2 Potencja Coulomba	36
3.4.3 Systemy molekularne	37
3.5 Periodyczne warunki brzegowe	38
3.6 Wpływ zachowania pudełka	39
3.7 Równania ruchu	42
3.8 Algorytmy w dynamice molekularnej	43
3.8.1 Algorytm korektor-predyktor	44
3.8.2 Algorytm Verlet	45

4	Dynamika molekularna polimerów	47
4.1	Dynamika molekularna polimerów	47
4.1.1	Model Kremera-Gresta	47
4.1.2	Oddziaływanie elektrostatyczne	49
4.1.3	Polimery blokowe	50
4.2	Wielkości charakteryzujące strukturę polimerów	50
4.2.1	Promień żyrcji	50
4.2.2	Asferyczność i obłość	51
4.2.3	Funkcja korelacji par	53
4.2.4	Czynnik struktury	54
5	Omówienie osiągniętych wyników	55
5.1	Polielektrolity cykliczne	55
5.2	Mikroseparacja kopolimerów cyklicznych	57
6	Polielektrolity cykliczne	61
7	Mikroseparacja kopolimerów cyklicznych	75
8	Oświadczenia	93
9	Podsumowanie	101
	Spis rysunków	103
	Bibliografia	111

Publikacje naukowe stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej

L.p.	Publikacja	Impact Factor	Liczba punktów MNiSW
P1	A. Grzyb, K. Haydukivska, J. S. Kłos, A. Erbaś, J. Paturej <i>Structural Properties of Cyclic Polyelectrolytes in a Dilute Good Solvent</i> Macromolecules 2024, 57, 1, 226–238	5.1	140
P2	A. Grzyb, J. S. Kłos, A. Erbaś, Michael Lang, J. Paturej <i>Lamellar Domain Spacing of Copolymers with Nonlinear Block Architectures</i> Macromolecules 2025, 58, 3, 1521–1536	5.1	140



Inne formy upowszechnienia wyników

- The EPS Forum Paryż 2022
Miejsce: Centre de conférences internationales,
Sorbonne Université, Paris
Organizator: The European Physical Society
Data: 2-4 czerwca 2022r.
Tytuł i rodzaj wystąpienia: *Conformations of cyclic polyelectrolytes in dilute solutions: molecular dynamics simulations* - prezentacja plakatu
- The EPS Forum Berlin 2024
Miejsce: Henry Ford Building, Freie Universität, Berlin
Organizator: The European Physical Society
Data: 25-27 marca 2024r.
Tytuł i rodzaj wystąpienia: *Structural Properties of Cyclic Polyelectrolytes in a Dilute Good Solvent* - prezentacja plakatu
- Seminarium obszarowe 2024 Chorzów
Miejsce: Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, SMCEBI, Chorzów
Data: 22 maja 2024r.
Tytuł i rodzaj wystąpienia: *Wpływ architektury makromolekularnej na właściwości strukturalne polimerów* w ramach panelu: Fizyka polimerów
- wystąpienie ustne
Opiekun seminarium: dr hab. Jarosław Paturej, prof. UŚ



Rozdział 1

Wstęp

1.1 Motywacja

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie, w jaki sposób zmiana topologii łańcucha polimerowego z liniowej na cykliczną wpływa na jego właściwości fizyczne. W pracy opracowano mikroskopowe modele polimerów, które mogą w przyszłości posłużyć do projektowania nowych materiałów polimerowych o ściśle określonych cechach fizycznych. W pracy skupiono się na polimerach o architekturze cyklicznej, uzyskanych poprzez utworzenie dodatkowego wiązania między pierwszym a ostatnim monomerem łańcucha liniowego. Tego typu polimery wykazują odmienne właściwości fizyczne, strukturalne i dynamiczne w porównaniu do ich liniowych odpowiedników o tej samej masie cząsteczkowej i składzie chemicznym [1].

Techniki eksperymentalne umożliwiają syntezę polimerów cyklicznych z prekursorów telechelicznych. Wykorzystuje się w tym celu prekursory w postaci łańcuchów liniowych, posiadających grupy funkcyjne na zakończeniach. Proces w którym dokonuje się syntezy polimerów cyklicznych nazywa się procesem elektrostatycznej samoorganizacji przy użyciu wiązań kowalencyjnych (ESA-CF) [2]. Innym przykładem syntezy polimerów cyklicznych jest polimeryzacja z rozszerzeniem pierścienia (REP), w którym następuje włączenie dodatkowych cząstek w inicjator architektury cyklicznej, zwiększając rozmiar polimeru [1, 3, 4].

Podstawową różnicą między polimerami cyklicznymi a ich liniowymi odpowiednikami jest mniejszy rozmiar [5], a także mniejszy czas relaksacji konformacyjnej względem liniowych odpowiedników [6]. Wyjątkowość topologii polimerów cyklicznych w porównaniu do analogów liniowych podkreśla również to że charakteryzują się one większą termostabilnością, układy w mniejszym stopniu ulegają dekompozycji przy zmianach temperatur i zależnością temperatury

przejścia szklistego. Zmniejsza się promień hydrodynamiczny, a także lepkość [7, 8, 9]. Brak końców wpływa na brak plateau modułu sprężystości mieszanin polimerów cyklicznych [10], a zastosowanie architektury cyklicznej w układach pozwala łatwiej kontrolować ich segregację [11]. Między układami o topologii cyklicznej występuje mniejsze tarcie, co skutkuje lepszymi własnościami smarnymi względem liniowych odpowiedników [12, 13]. Polimery cykliczne, a także ich kombinacje, stają się popularne jako materiał budulcowy, dla supermiękkich i elastycznych materiałów [14]. Stopy polimerów cyklicznych posiadają większą zdolność do pęcznienia, przy mniejszej tendencji do splątań [15].

W badaniach wykorzystano dynamikę molekularną, czyli rodzaj symulacji komputerowej pozwalający rozwiązać numeryczne równanie ruchu monomerów. Przewagą symulacji nad eksperymentami jest możliwość analizy zachowania pojedynczej molekuly, na przykład zmiany konformacji pojedynczego łańcucha w czasie. Natomiast jeżeli chodzi o przewagę symulacji nad rozważaniami teoretycznymi to jest nią na przykład możliwość implementacji złożonych modeli, obejmujących wiele molekuł, czy też skomplikowanych oddziaływań. W modelowaniu polimerów cyklicznych wykorzystano model gruboziarnisty Kremera-Gresta czyli taki, w którym grupa atomów reprezentowana jest poprzez monomer efektywny modelowany jako sfera [16, 17]. Metoda ta pozwala na uproszczenie wielu zależności występujących w układach. Ogranicza liczbę stopni swobody układu, co jednocześnie zmniejsza jego złożoność oraz skraca czas obliczeń potrzebnych w na wykonanie badań.

1.2 Wykonane prace

- P1

W pierwszej pracy przeanalizowano zachowanie polielektrolitów, czyli polimerów posiadających ładunki elektryczne, przy czym neutralność układu zapewniają obecne w mieszaninie przeciwjony [18, 19, 20]. Badania skupiły się na wpływie zmiany stałej dielektrycznej ośrodka, która została zaimplementowana poprzez modyfikację długości Bjerruma – charakterystycznej odległości między ładunkami, przy której ich energia oddziaływania elektrostatycznego jest porównywalna z energią cieplną układu. W pracy porównano polimery liniowe i cykliczne o takiej samej liczbie monomerów wykorzystując metody teorii analitycznej i symulacje dynamiki molekularnej. Zauważono że wraz zmianą wzrostem wartości długości Bjerruma, dla obu układów, zmienia się rozmiar i kształt polielektrolitu. Do analiz numerycznych wykorzystano promień żyracji, czyli średniokwadratową odległość od środka masy polimeru. Na podstawie

wyników promienia żyracji dla różnych długości łańcucha obliczono wykładnik skalowania, a korzystając z wartości własnych tensorów żyracji wyznaczono parametry kształtu takie jak asferyczność i obłość.

- P2

W drugiej publikacji omówiono proces mikroseparacji fazowej polimerów blokowych, który wynika z obecności dwóch niemieszalnych typów monomerów w układzie. Właściwości polimeru zmieniają się w wyniku zastosowania różnych rodzajów monomerów w procesie syntezy [21, 22, 23, 24]. Praca dotyczy analizowania heteropolimerów zbudowanych z dwóch rodzajów monomerów, oznaczonych jako A i B, nazywanych kopolimerami. Oddziaływania między monomerami różnych typów prowadzą do ich odpychania, co skutkuje mikroseparacją fazową. Specyficzny stosunek monomerów A:B wynoszący 1:1 prowadzi do powstania charakterystycznej morfologii, w której grupy monomerów tworzą warstwy, tworząc strukturę lamelarną. Wykonano symulacje dynamiki molekularnej 6 rodzajów architektur, takich jak: liniowa, cykliczna, cykliczna połączona wiązaniem w środku (przypominająca kształtem 8, dla różnego rozkładu typów: AB i ABA), łącząca cykliczną z liniową, a także połączenie dwóch cyklicznych (konkatanacja).

1.3 Wykorzystane narzędzia

W pracy wykorzystano:

- LAMMPS Molecular Dynamics Simulator

Nazwa LAMMPS pochodzi od akronimu angielskiego wyrażenia Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator. Jest to oprogramowanie wykorzystywane do przeprowadzania symulacji dynamiki molekularnej, które jest zoptymalizowane do pracy na wielu procesorach, co pozwala na przeprowadzanie symulacji z dużą liczbą cząsteczek w rozsądnym czasie. Dzięki tej równoległej architekturze LAMMPS jest szeroko stosowane w badaniach dotyczących właściwości materiałów polimerowych [25].

- OVITO

To program do wizualizacji struktury polimerów. Dzięki temu oprogramowaniu możliwe było graficzne przedstawienie zapisanych położeń i

wiązań cząsteczek w danym kroku czasowym, generowanych przez LAMMPS. OVITO umożliwia również prostą analizę oraz podgląd wybranych fragmentów układu, co ułatwia interpretację wyników symulacji [26].

- Python

Jest językiem programowania. Został zastosowany do obróbki danych, dzięki użyciu poszczególnych funkcji i bibliotek (takich jak: NumPy, Pandas). W czasie prac powstało kilkanaście dosyć prostych, aczkolwiek efektywnych skryptów. Służyły one do: stworzenia konfiguracji początkowych polimerów (plików zawierających informacje potrzebne do przeprowadzenia symulacji - początkowego układu cząstek, łączących je wiązań, rodzajów, czy prędkości), programów wyznaczających potrzebne wartości z położeń cząstek w danym czasie, takich jak promień żyracji, czynnik struktury, po programy analizujące parametry wyznaczone przy pomocy środowiska LAMMPS: wielkość pudełka, kształt, profile gęstości, czy korelatory.

- Veusz

Program ten służy do tworzenia wykresów. Zaletą tego programu jest graficzny interfejs użytkownika i wieloplatformowe wykorzystanie, dzięki czemu niezależnie od systemu operacyjnego (Windows, Linux/Unix, macOS) można odczytywać i edytować pliki. Program jest dostępny za darmo. Oparty jest na języku programowania Python, a \LaTeX służy do opisu nazw osi, bądź napisów na wykresach. Wczytywanie danych możliwe jest poprzez załadowywanie plików w różnych formatach.

- Overleaf

Został wykorzystany do pisania prac w \LaTeX -u. Głównymi zaletami tego edytora są praca i przechowywanie danych w „chmurze” oraz udostępnienie tekstu współpracownikom i wspólna edycja w tym samym czasie.

- AWK

Jest programem służącym do pracy na plikach tekstowych. Może być wykorzystywany do pobierania wybranych danych z pliku i wykonywania prostych operacji takich jak sumowanie, dzielenie czy mnożenie. Prostota składni i implementacja w systemach UNIX pozwala z linii komend na wykonywanie szybkich i nieskomplikowanych analiz.

- VIM

Jeden z popularniejszych edytorów tekstu. Uruchamia się go w oknie terminala. Posiada różne tryby pracy, między innymi wprowadzanie tekstu, czy edycja, dzięki czemu ma się pełną kontrolę nad plikiem. Jest rozwinięciem edytora tekstu vi, posiadając część jego funkcji i rozwijając go na przykład dzięki możliwości alokacji większej ilości elementów do skopiowania w schowku, możliwości cofania, czy też otwierania plików mających nawet po kilka GB. Wszystkie operacje są w nim wprowadzane tekstowo, a zależnie od typu pliku można włączyć w nim kolorowanie składni, co pomaga na przykład przy pracy w Pythonie.

Rozdział 2

Polimery

2.1 Czym są polimery?

Polimer jest to makrocząsteczkowy związek powstały z połączenia wielu jednakowych niewielkich cząsteczek tego samego rodzaju, zwanych monomerami [27]. Zjawisko polimeryzacji czyli tworzenia z monomerów łańcuchów polimerowych zachodzi dla organicznych i syntetycznych materiałów. Polimery organiczne były wykorzystywane przez człowieka od tysiącleci jako materiały, bez znajomości ich struktury mikroskopowej. Do przykładów takich materiałów zalicza się żywice, czy kauczuk. Rozwój syntezy polimerów w laboratoriach chemicznych przypada na XIX i XX wiek. Początek rozwoju materiałom polimerowym dał przyszły noblista - Hermann Staudinger. W swojej teorii określił polimery jako molekuly w których takie same cząstki (monomery) połączone są wiązaniami kowalencyjnymi [28, 29, 30]. Za pierwsze skuteczne próby syntezy polimerów uważa się prace Carothersa z końcówki lat 30 XX wieku [31, 32].

Nazwy polimerów pochodzą zazwyczaj od nazw monomerów będących ich składowymi, lub są ich kombinacjami na przykład: polietylen, polistyren. Różnice między polimerami poza składem chemicznym wynikają również z mikrostruktury, czyli połączeń między pierwiastkami, występującymi wewnątrz monomeru.

Konformacja polimeru, czyli przestrzenne ułożenie łańcucha zależy między innymi od stopnia polimeryzacji N_{mon} , określającego ilość monomerów w łańcuchu polimerowym i masy molowej łańcucha M , będącej iloczynem masy jednego monomeru M_{mon} i jego stopnia polimeryzacji. Stopień polimeryzacji łańcucha polimerowego jest podstawowym parametrem, odpowiadającym za zmianę właściwości materiału. Na przykładzie liniowych polimerów winylowych łańcuchy o dużej ilości monomerów tworzą ciała stałe takie jak polipropylen i polistyren. Mniejszy stopień polimeryzacji odpowiada za tworzenie

cieczy.

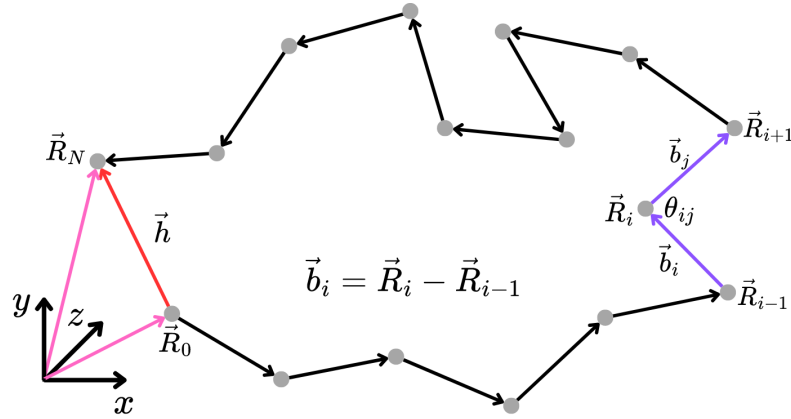
Właściwości fizyczne łańcucha polimerowego, wynikające z konformacji polimeru można kontrolować poprzez zmianę elastyczności, która wynika z chemii monomerów oraz ich wzajemnych oddziaływań. Oddziaływania występują zarówno wewnątrz łańcucha jak i pomiędzy monomerami innych łańcuchów. Oddziaływania te mogą być zarówno przyciągające jak i odpychające. Należy również wspomnieć o oddziaływaniach pomiędzy łańcuchem a rozpuszczalnikiem, które odgrywają kluczową rolę w określaniu właściwości makroskopowych układu. Oddziaływania te mogą prowadzić do rozpuszczania polimeru, jego agregacji lub nawet wytrącania w postaci fazy stałej. W zależności od charakteru rozpuszczalnika i jego zgodności chemicznej z monomerami, układ może znajdować się w jednej z dwóch podstawowych kategorii: dobrego lub złego rozpuszczalnika. W dobrym rozpuszczalniku oddziaływania pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika a monomerami są silniejsze niż pomiędzy samymi monomerami, co skutkuje rozciągnięciem łańcucha polimerowego i jego lepszą rozpuszczalnością. Z kolei w złym rozpuszczalniku monomery wykazują silniejszą tendencję do wzajemnej agregacji, co prowadzi do kompaktowej, zwiniętej konformacji łańcucha, a nawet do jego wytrącania się z roztworu. Na zmianę większości oddziaływań między polimerem a rozpuszczalnikiem kluczowy wpływ ma temperatura, która determinuje jakość rozpuszczalnika. W określonych warunkach może dojść do punktu przejściowego, znanego jako temperatura θ , w której układ zachowuje się jak idealny roztwór, a oddziaływania między monomerami i rozpuszczalnikiem są zrównoważone. Dodatkowo, rodzaj rozpuszczalnika oraz stężenie (gęstość) polimerów w badanej próbce również wpływają na konformację łańcucha oraz jego dynamikę [27].

2.2 Model łańcucha idealnego

Najprostszym modelem teoretycznym jest model łańcucha idealnego. Model ten pomimo swej prostoty prawidłowo opisuje konformacje w roztworach typu θ . Są to rozcieńczone roztwory w których pomiędzy monomerami wzajemne oddziaływania odpychające i przyciągające kompensują się. Efekt ten występuje w charakterystycznej temperaturze $T = T_\theta$, zwanej temperaturą θ , w której oddziaływania monomer-monomer oraz monomer-rozpuszczalnik równoważą się.

Model łańcucha idealnego jest punktem wyjścia dla większości rozważań dotyczących własności konformacyjnych polimerów. Stopy polimerów liniowych ze względu na wzajemne ekranowanie oddziaływań sterycznych również zachowują się jak łańcuchy idealne.

Model łańcucha idealnego zakłada, że liczba monomerów wynosi $N_{mon} = N + 1$, gdzie N jest liczbą wiązań. Wektor położenia środka masy monomeru to \vec{R}_i , a wektor wiązania (połączenia) pomiędzy kolejnymi monomerami wynosi $\vec{b}_i = \vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}$, pozwalając określić długość wiązania $b = |\vec{b}_i|$. Błądzenie losowe to sposób zachowania łańcucha idealnego, w którym monomer w każdym kolejnym kroku przemieszcza się o taką samą odległość, nie biorąc pod uwagę poprzednich kroków [33]. Nie uwzględnia ono również zależności dalekiego zasięgu, czyli takich w których nie ma bezpośredniego powiązania pomiędzy monomerami i korelacji orientacji jednego wiązania względem pozostałych. Ze względu na zastosowanie powyższych własności model łańcucha idealnego może przyjmować nazwę random flight chain, a jego wygląd zaprezentowano na rysunku 2.1.



Rysunek 2.1: Model łańcucha idealnego wraz z przedstawieniem podstawowych parametrów łańcucha, takich jak wektory położenia monomerów \vec{R}_0 , \vec{R}_N , wektory wiązań pomiędzy kolejnymi monomerami \vec{b}_i , \vec{b}_j , wektor końców \vec{h} , oraz kąt θ między kolejnymi wiązaniami [33].

Całkowita długość konturowa łańcucha polimerowego B , mierzona jest wzdłuż konturu, jako suma długości kolejnych wiązań

$$B = |\vec{b}_i| N = bN. \quad (2.1)$$

Wektor końców \vec{h} łączy początek \vec{R}_0 i koniec \vec{R}_N łańcucha polimerowego, jest sumą wszystkich wektorów wiązań w łańcuchu polimerowym

$$\vec{h} = \vec{R}_N - \vec{R}_0 = \sum_{i=1}^N \vec{b}_i. \quad (2.2)$$

W modelu łańcucha idealnego monomery nie oddziałują ze sobą. W izotropowym układzie łańcuchów średni wektor łączący początek i koniec łańcucha

wynosi zero, co wynika między innymi z braku określonego kierunku i zwrotu. Aby uzyskać wartość niezerową należy podnieść średni wektor początku i końca do kwadratu. W ten sposób otrzymuje się średnio-kwadratową odległość między końcami, która nie jest wektorem więc nie uwzględnia kierunku, zwrotu i punktu przyłożenia

$$\langle h^2 \rangle = \langle \vec{h} \cdot \vec{h} \rangle. \quad (2.3)$$

W powyższym wzorze sposób $\langle \dots \rangle$ określenia średniej po zespole służy do oznaczania wszystkich możliwych stanów układu. Użycie w zapisie \cdot oznacza iloczyn skalarny wektorów.

Zależności wektorowe wiązań można uprościć gdy mają one tę samą długość. Wówczas ich iloczyn skalarny można przyrównać do iloczynu kwadratowej długości wiązań b^2 i kąta między nimi $\cos \theta_{ij}$. Iloczyn skalarny dla tych samych wiązań ma więc postać:

$$\langle \vec{b}_i \cdot \vec{b}_i \rangle = b^2. \quad (2.4)$$

Dla następujących po sobie wektorów wiązań iloczyn jest dany przez:

$$\langle \vec{b}_i \cdot \vec{b}_j \rangle = b^2 \langle \cos \theta_{ij} \rangle, \quad (2.5)$$

kąt θ między wiązaniami zaprezentowany jest na rysunku 2.1.

Podstawiając sumę z wyrażenia (2.2) do wyrażenia (2.3), uwzględniając wartość wektorowego iloczynu wiązań (2.5), otrzymano średnio-kwadratowy wektor końców:

$$\begin{aligned} \langle h^2 \rangle &= \langle \vec{h} \cdot \vec{h} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{b}_i \cdot \sum_{j=1}^N \vec{b}_j \right\rangle = \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \vec{b}_i \cdot \vec{b}_i \rangle + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{\substack{j=2 \\ j>i}}^N \langle \vec{b}_i \cdot \vec{b}_j \rangle = \\ &= b^2 N + 2b^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{\substack{j=2 \\ j>i}}^N \langle \cos \theta_{ij} \rangle, \end{aligned} \quad (2.6)$$

gdzie czynnik 2 pochodzi od podwójnego sumowania dla $j > i$.

Najprostszą wersją modelu idealnego łańcucha polimerowego jest model łańcucha swobodnie połączonego, zakładający błędzenie losowe łańcucha idealnego, nieskorelowanie kroków w którym poza identycznymi długościami wiązań $\langle \vec{b}_i \cdot \vec{b}_j \rangle = \langle \vec{b}_i \rangle \cdot \langle \vec{b}_j \rangle = 0$ średni cosinus kąta między różnymi wektorami wiązań wynosi $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$.

Wartość średniego wektora początku i końca podniesiona do kwadratu jest równa

$$\langle h^2 \rangle = b^2 N. \quad (2.7)$$

Średnio-kwadratowy rozmiar polimeru w modelu wykorzystującym błędzenie losowe jest tego samego rzędu wielkości, co pierwiastek drugiego stopnia z wektora końców

$$R \simeq \langle h^2 \rangle^{1/2} \simeq bN^{1/2}. \quad (2.8)$$

Podniesienie liczby wiązań do potęgi 1/2 jest charakterystyczne dla łańcucha idealnego, w którym jakoś rozpuszczalnika określa temperatura θ powodująca błędzenie losowe.

Losowe zachowanie łańcucha idealnego powoduje że odległość między końcami łańcucha $h = |\vec{h}|$ jest dana przez rozkład normalny Gaussa

$$P_N(h) = \left(\frac{3}{2\pi b^2 N} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3h^2}{2b^2 N} \right). \quad (2.9)$$

Zgodnie z prawem Boltzmana entropia idealnego łańcucha polimerowego, jest proporcjonalna do logarytmu prawdopodobieństwa P_N

$$S = k_B \ln P_N = S_0 - k \frac{3h^2}{2b^2 N}, \quad (2.10)$$

gdzie k_B jest stałą Boltzmana.

Ze względu na brak oddziaływań pomiędzy monomerami w łańcuchu idealnym, energia wewnętrzna U wynosi zero. W związku z tym energia swobodna łańcucha w którym odległość między końcami wynosi h zależy tylko od entropii

$$F(h) = U - TS = F_0 + k_B T \frac{3h^2}{2b^2 N}. \quad (2.11)$$

Wraz ze wzrostem długości wektora \vec{h} entropia, a co za tym idzie zwiększa się energia swobodna. Jej wzrost jest kwadratowy względem wzrostu wektora \vec{h} . Oznacza to spełnienie warunków do zastosowania prawa Hooke'a dla entropowej elastyczności łańcucha idealnego. Siła \vec{f} jaka jest potrzebna do rozciągnięcia łańcucha do ustalonego \vec{h} jest dana równaniem

$$\vec{f} = \frac{3k_B T}{b^2 N} \vec{h}. \quad (2.12)$$

Człon $(3k_B T)/(b^2 N)$ jest entropową stałą sprężystości. Ze względu na obecność $b^2 N$ w mianowniku, łatwiej rozciąga się polimery o dużym stopniu polimeryzacji $N + 1$ i dużym rozmiarze monomeru b . Ze względu na proporcjonalność stałej sprężystości do temperatury T , ciężiej rozciąga się łańcuchy w wyższej

temperaturze. Ze względu na obecność iloczynu Nb^2 w mianowniku wartość wydłużenia łańcucha musi być dużo mniejsza od maksymalnego wydłużenia [27, 33, 34, 35].

2.3 Model łańcucha rzeczywistego

Model łańcucha rzeczywistego uwzględnia oddziaływania między monomerami w obrębie pojedynczego łańcucha, a także interakcje z otoczeniem, tj. rozpuszczalnikiem. W przeciwieństwie do modelu łańcucha idealnego, w którym monomery nie oddziałują ze sobą, w modelu rzeczywistym uwzględnia się efekty steryczne. Model łańcucha rzeczywistego opisuje tzw. efekt samounikania, czyli fakt, że monomery nie mogą zajmować tego samego miejsca w przestrzeni, co sprawia, że rzeczywista konformacja łańcucha różni się od przewidywań modelu idealnego. Efekt ten prowadzi do większej ekspansji łańcucha niż w modelu idealnym i wymaga zastosowania bardziej zaawansowanych metod teoretycznych, takich jak teoria Flory'ego, która zostanie przedstawiona poniżej.

Jednym z kluczowych czynników wpływających na konformację łańcucha rzeczywistego jest temperatura układu. Jeśli temperatura jest większa niż temperatura $T > T_\theta$, oddziaływania monomer-monomer są słabsze niż interakcje monomer-rozpuszczalnik, co prowadzi do rozciągnięcia łańcucha i jego lepszej rozpuszczalności (tzw. dobry rozpuszczalnik).

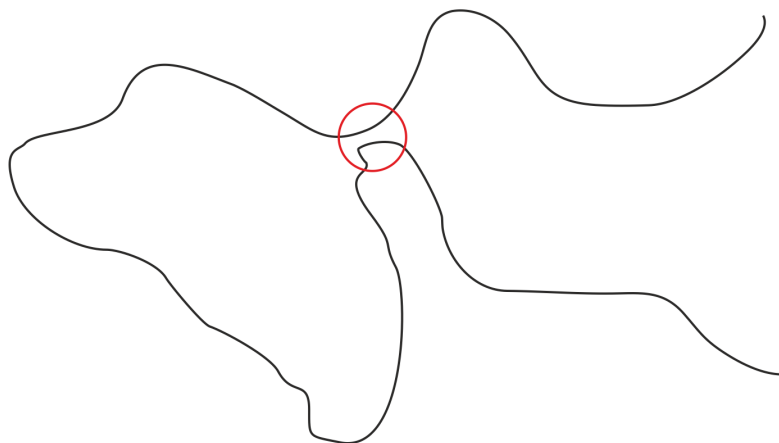
Do opisu łańcucha rzeczywistego może posłużyć przykład dwóch monomerów znajdujących się w łańcuchu polimerowym. Zakładając ich rozmieszczenie jak na rysunku 2.2, można powiedzieć że znajdują się blisko siebie w przestrzeni, ale daleko idąc wzdłuż konturu łańcucha. Dla takiej pary może istnieć energia odpychania równa $1/2k_B T v$, gdzie v jest objętością wykluczoną (excluded volume). Zależy ona od właściwości termodynamicznych a jej wymiar wynosi b^3 .

Zakładając, że stężenie monomerów c jest określone przez liczbę wiązań N oraz objętość R^3 obszaru zajmowanego przez kłębek polimerowy, którego rozmiar R wynika z modelu łańcucha idealnego, można je wyrazić w następujący sposób:

$$\langle c \rangle \simeq \frac{N}{R^3}. \quad (2.13)$$

Zdefiniowana energia odpychania na jednostkę objętości, jest proporcjonalna do gęstości wiązań, czyli kwadratu koncentracji c^2 . Energia swobodna oddziaływania na jednostkę objętości przyjmuje postać

$$F_{odz} \simeq \frac{1}{2} k_B T v \langle c^2 \rangle. \quad (2.14)$$



Rysunek 2.2: Model łańcucha rzeczywistego, czerwonym okręgiem zaznaczono monomery znajdujące się względem siebie blisko w przestrzeni, ale daleko względem długości konturowej [33].

W związku z tym że średnią kwadratu stężenia wewnątrz łańcucha można zastąpić kwadratem średniego stężenia dostajemy

$$\langle c^2 \rangle = \langle c \rangle^2 \simeq \frac{N^2}{R^6}. \quad (2.15)$$

W podejściu średniego pola, korelacje i fluktuacje pomiędzy monomerami są pomijalne. W wyniku całkowania wyrażenia na energię swobodną oddziaływania względem objętości R^3 otrzymuje się całkowitą energię swobodną oddziaływania

$$F_{odz}(R) \simeq k_b T \frac{vN^2}{R^3}. \quad (2.16)$$

Operacja całkowania zaniedbuje stałe rzędu jedności. Zależność całkowitej energii swobodnej od rozmiaru R jest odwrotnie proporcjonalna. W związku z tym dla małych odległości oddziaływania odpychające rozciągają łańcuch, a wraz ze wzrostem R energia swobodna maleje.

Łańcuch polimerowy nie rozciąga się jednak w nieskończoność, ponieważ rozciąganie łańcucha jest niwelowane przez elastyczność łańcucha, wynikającą z ograniczenia stopni swobody wraz ze wzrostem jego rozmiaru. Do uzyskania energii odpowiadającej za sprężystość łańcucha może posłużyć wzór na energię swobodną łańcucha idealnego (2.11)

$$F_s(R) \simeq k_B T \frac{R^2}{b^2 N}. \quad (2.17)$$

Suma całkowitej energii swobodnej w modelu łańcucha rzeczywistego wynosi

$$F \simeq F_{odz} + F_s. \quad (2.18)$$

Rozmiar równowagowy łańcucha rzeczywistego można otrzymać poprzez zminimalizowanie całkowitej energii swobodnej, wyznaczając pochodną sumy energii względem rozmiaru R

$$\frac{\partial (F_{odz} + F_s)}{\partial R} = \frac{\partial \left(\frac{vN^2}{R^3} + \frac{R^2}{b^2N} \right)}{\partial R} = 0. \quad (2.19)$$

Po pominięciu współczynników liczbowych otrzymuje się wartość promienia łańcucha rzeczywistego, zwanego promieniem Flory'ego

$$R_F \simeq \left(\frac{v}{b^3} \right)^{1/5} bN^{3/5} \simeq bN^{3/5}. \quad (2.20)$$

Czynnik v/b^3 jest bezwymiarowy, więc przyjmuje wartości rzędu jedności w związku z tym został pominięty [27, 33, 34].

2.4 Model konformacji globularnych

W temperaturze niższej niż temperatura θ (tj. dla $T < T_\theta$) dominują oddziaływania monomer-monomer, co skutkuje zwinięciem łańcucha (polimer globularny) i może prowadzić do jego agregacji lub wytrącania się z roztworu (zły rozpuszczalnik). Model opisujący zachowanie konformacji globularnej wyprowadza się korzystając z teorii Flory polimeru w słabym rozpuszczalniku. W takim układzie energia przyciągania jest większa od energii odpychania, więc odległości między monomerami zmniejszają się i łańcuch tworzy zwartą globulę.

Energia oddziaływań, opisana równaniem (2.14), zostaje uzupełniona o człon trójciałowy, analogicznie do teorii gazów rzeczywistych. W klasycznym podejściu do gazów rzeczywistych uwzględnia się nie tylko oddziaływania dwuciałowe, ale także wyższe rzędy korekcji uwzględniające wielociałowe. Podobny mechanizm występuje w układach polimerowych, gdzie w słabym rozpuszczalniku efekty trójciałowe wpływają na stabilność i konformację łańcucha, prowadząc do modyfikacji energii swobodnej układu. Energia oddziaływania polimeru w słabym rozpuszczalniku ma postać:

$$F_{odz} \simeq \frac{1}{2} k_B T \left(v \langle c^2 \rangle + w \langle c^3 \rangle \right), \quad (2.21)$$

gdzie w jest parametrem odpowiadającym za interakcję między trzema mono-

merami, a za jego wartość przyjmuje się b^6 .

Uzyskanie całkowitej energii swobodnej oddziaływania polega ponownie na całkowaniu wyrażenia względem objętości R^3 :

$$F_{odz}(R) \simeq k_b T \left(\frac{vN^2}{R^3} + \frac{wN^3}{R^6} \right). \quad (2.22)$$

Ze względu na kolaps polimeru w słabym rozpuszczalniku rozmiar łańcucha dąży do zera ($R \rightarrow 0$). W związku z tym, do wyznaczenia rozmiaru nie jest konieczne uwzględnianie energii sprężystości (2.17), ponieważ jej wartość staje się mała w porównaniu z dwoma głównymi składnikami energii oddziaływania. Z tego powodu nie bierze się jej pod uwagę w dalszych rozważaniach [27, 35]. Równowagowy rozmiar polimeru R_P w słabym rozpuszczalniku wyznaczamy z równania:

$$\frac{\partial \left(\frac{vN^2}{R^3} + \frac{wN^3}{R^6} \right)}{\partial R} = 0. \quad (2.23)$$

Po wyznaczeniu pochodnych otrzymujemy wyrażenie na R_P postaci:

$$R_P \simeq \left(\frac{wN}{v} \right)^{1/3} \simeq bN^{1/3}. \quad (2.24)$$

2.5 Prawo skalowania

Najpopularniejszym i najczęściej stosowanym sposobem określania zachowania polimeru w rozpuszczalniku jest teoria Flory'ego, która uwzględnia wkład entropii oraz energii w obliczenia energii swobodnej układu. Teoria ta znajduje potwierdzenie zarówno w wynikach symulacji komputerowych, jak i eksperymentach. Ponadto, teoria Flory'ego stanowi podstawę do wyznaczenia prawa potęgowego, które opisuje zależność między rozmiarem R łańcucha polimerowego a jego stopniem polimeryzacji N :

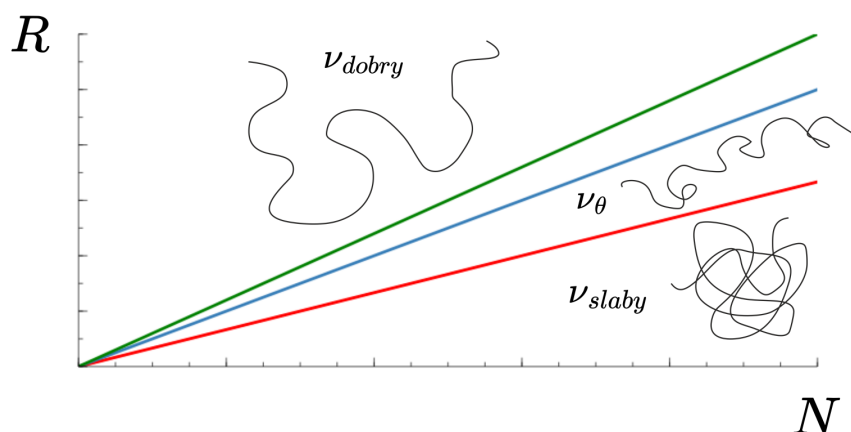
$$R \simeq bN^\nu, \quad (2.25)$$

gdzie ν to wykładnik, który określa jakość rozpuszczalnika [27].

Podstawowy podział polimerów ze względu na wpływ rozpuszczalnika został zaprezentowany w kolejnych podpunktach. Wpływ rozpuszczalnika jest kontrolowany poprzez zmianę temperatury. Na rysunku 2.3 przedstawiono wykres prawa skalowania w funkcji stopnia polimeryzacji dla różnych typów rozpuszczalników.

W roztworach polimerowych konformacja rzeczywistego łańcucha zależy od temperatury. W niskiej temperaturze osłabione oddziaływania odpychające sprawiają, że przeważają siły przyciągające, co prowadzi do zwinięcia

łańcucha. Natomiast wzrost temperatury wzmacnia odpychanie między monomerami, powodując stopniowe rozciąganie łańcucha. Dla każdego polimeru istnieje temperatura pośrednia, zwana temperaturą θ , w której oddziaływania odpychające i przyciągające między monomerami niwelują się. W tej temperaturze łańcuch zachowuje się jak w przypadku modelu idealnego, gdzie nie ma tendencji do zapadania się ani nadmiernego rozciągania.



Rysunek 2.3: Prawo skalowania rozmiaru R łańcucha polimerowego w funkcji stopnia polimeryzacji N dla różnych typów rozpuszczalników. Zielonym kolorem oznaczono prawo skalowania w dobrym rozpuszczalniku, niebieskim w rozpuszczalniku θ , a czerwonym w słabym.

2.6 Rozpuszczalniki

- Dobry rozpuszczalnik – $T > T_\theta$

W dobrym rozpuszczalniku łańcuch polimerowy "puchnie", ponieważ wzajemne odpychanie monomerów prowadzi do maksymalizacji jego konturu. Polimer dąży do uzyskania jak największej liczby kontaktów z rozpuszczalnikiem, co skutkuje zwiększeniem rozmiaru łańcucha. W takim środowisku łańcuch przyjmuje większą objętość, a jego rozmiar dany jest równaniem

$$R \sim N^{3/5}. \quad (2.26)$$

Na rysunku 2.3 prawo skalowania w dobrym rozpuszczalniku oznaczono kolorem zielonym. W dobrym rozpuszczalniku łańcuch polimerowy zachowuje się jak samo-unikające błądzenie losowe, ponieważ wzajemne

odpychanie między monomerami sprawia, że unika on zapadania się i dąży do zajmowania jak największej przestrzeni.

- Rozpuszczalnik $\theta - T = T_\theta$

W łańcuchu rzeczywistym znajdującym się w rozpuszczalniku o temperaturze θ , oddziaływania przyciągające i odpychające między monomerami niwelują się. W tej temperaturze brak jest wyraźnego wpływu rozpuszczalnika na zachowanie polimeru, ponieważ interakcje monomerów są zrównoważone. Łańcuch polimerowy w tym przypadku zachowuje się w sposób zbliżony do łańcucha idealnego, bez tendencji do zapadania się ani nadmiernego rozciągania. Rozmiar łańcucha w rozpuszczalniku θ jest dany równaniem

$$R \sim N^{1/2}. \quad (2.27)$$

Kolorem niebieskim zaznaczono na rysunku 2.3 prawo skalowania łańcucha polimerowego w rozpuszczalniku θ .

- Słaby rozpuszczalnik – $T < T_\theta$

Pojedyncze monomery w złym rozpuszczalniku przyciągają się do siebie, ponieważ energia przyciągania między monomerami jest większa od energii odpychania. W rezultacie struktura łańcucha zapada się, staje się bardziej zwarta, a polimer przyjmuje postać globuli. Prawo skalowanie dla słabego rozpuszczalnika ma postać

$$R \sim N^{1/3}. \quad (2.28)$$

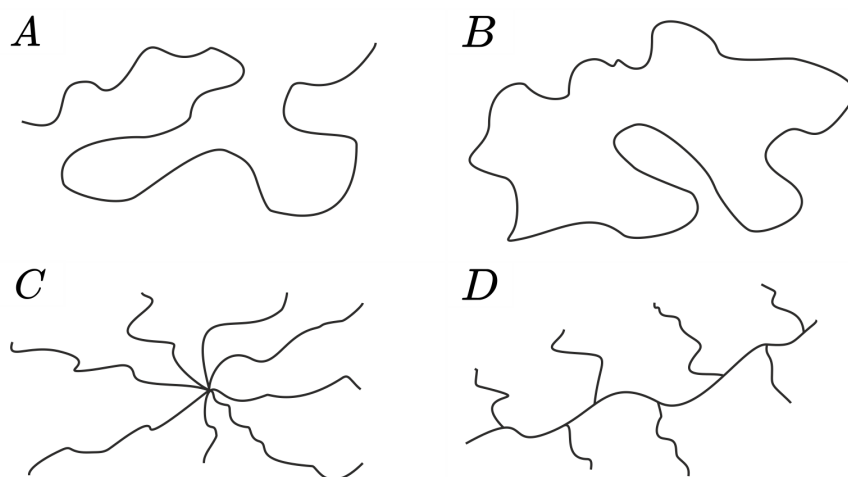
Kształt molekuly w złym rozpuszczalniku można przyrównać do kuli, ponieważ taki sposób skalowania charakteryzuje tego typu układy, w których monomery dążą do minimalizacji swojej powierzchni w wyniku silniejszych oddziaływań przyciągających. Rysunek 2.3 przedstawia wykres zachowania prawa skalowania w złym rozpuszczalniku oznaczonego kolorem czerwonym [27].

2.7 Architektura

Polimery składające się z identycznych monomerów są określane jako homopolimery. Choć mają one jedną wspólną jednostkę powtarzalną, ich właściwości mogą się różnić w zależności od procesu polimeryzacji, który determinuje takie parametry jak architektura czy topologia łańcucha. Monomery mogą być ze sobą połączone na różne sposoby, tworząc rozmaite struktury polimerów.

Do podstawowych rodzajów architektur polimerowych, zaprezentowanych na rysunku 2.4 należą:

- A polimery liniowe,
- B polimery cykliczne,
- C gwiazda,
- D szczotka polimerowa.



Rysunek 2.4: Przykłady architektur polimerów: A - liniowych, B - cyklicznych, C - gwiazdy, D - szczotkowych [27].

Właściwości tych polimerów, uzyskane podczas polimeryzacji, są uważane za stałe, ponieważ ich zmiana wymaga zastosowania znacznej siły, mogącej zniszczyć wiązania kowalencyjne. Na przykład, połączenie końców liniowych łańcuchów polimerowych w zamknięty pierścień powoduje zmianę struktury i rozmiaru łańcucha, a także wpływa na nowe właściwości materiału [35]. W wyniku takiej zmiany mogą wzrosnąć parametry takie jak termostabilność, temperatura przejścia szklistego, odporność na segregację, a zmniejszyć się objętość hydrodynamiczna, lepkość, tarcie oraz tendencja do splątań.

Zmiana architektury polimeru ma bezpośredni wpływ na jego właściwości fizyczne. Polimery cykliczne, ze względu na swoją zwartą strukturę, są mniej podatne na oddziaływanie z rozpuszczalnikami i charakteryzują się mniejszymi wymiarami niż polimery liniowe [5]. W efekcie są bardziej stabilne termicznie i mają wyższą temperaturę przejścia szklistego. Zmniejszona objętość hydrodynamiczna polimerów cyklicznych wpływa na ich mniejszą lepkość, a także sprawia, że mają one mniejszą tendencję do splątań, co poprawia ich właściwości mechaniczne i aplikacyjne [7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15].

Rozdział 3

Dynamika molekularna

3.1 Wstęp

Symulacje komputerowe cieczy sięgają lat 50 XX wieku. Jako pierwszą symulację cieczy uważa się przeprowadzoną w 1953 na superkomputerze MANIAC w Los Alamos. Została ona przeprowadzona za pomocą metody Metropolis Monte Carlo (MC). Nazwa Monte Carlo została zaproponowana przez Nicholasa Metropolisa. Miała obrazować losowość metody, odnosząc się do kasyna Monte Carlo w Monako [36]. Oryginalnymi modelami były wyidealizowane molekuly przyjmujące potencjały twardych sfer [37]. Później metoda Monte Carlo zaczęła wykorzystywać potencjał Lennarda-Jones'a [38]. Jest głównie używana do wyznaczania statycznych własności układów.

Dynamika molekularna (MD) służy do numerycznego opisu zachowania molekuł lub ich układów. Jej podstawą jest rozwiązywanie newtonowskich równań ruchu. Podobnie jak w MC w dynamice molekularnej zaczęto używać modeli z potencjałem twardej sfery [39]. Zależności pomiędzy cząstkami są wyrażane poprzez różnego rodzaju potencjały, a do rozwiązywania równań ruchu wykorzystywane są różnego rodzaju algorytmy. W których zmiana siły następuje wraz z ruchem cząstek w czasie.

Raahman w roku 1964, stworzył układ w którym wykorzystał algorytm całkujący równania ruchu dla cząstek argonu z użyciem potencjału Lennarda-Jones'a [40]. W 1967 Verlet rozwinął sposób rozwiązywania równań dla modelu Lennarda-Jones'a [41, 42].

Złożoność problemów, ich stopień skomplikowania poprzez zastosowanie wielu zmiennych utrudniają bądź uniemożliwiają w pewnych sytuacjach wykonanie eksperymentów i badań teoretycznych. Symulacje dynamiki molekularnej stanowią "pomost" pomiędzy rozważaniami teoretycznymi a eksperymentami. Rozpatrując dany problem tylko za pomocą teorii można badany układ zbytnio

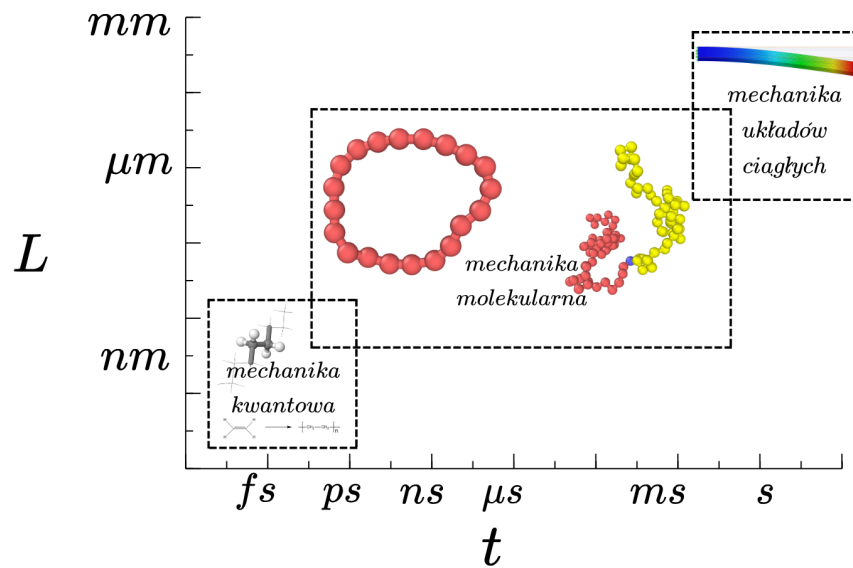
uprościć, co da wyniki odbiegające od rzeczywistych poprzez nieuwzględnienie wszystkich parametrów. W przypadku nieuproszczenia układu, analityczne rozwiązywanie równań ruchu staje się skomplikowane i czasochłonne. Dzięki zastosowaniu symulacji komputerowych obliczenia dynamiki molekularnej można rozwiązywać szybciej i w bardziej przystępny sposób.

Symulacje komputerowe, zwłaszcza dynamiki molekularnej, oferują szereg zalet w porównaniu do tradycyjnych eksperymentów laboratoryjnych. Przede wszystkim pozwalają na szybkie i stosunkowo tanie badanie układów, które w rzeczywistości mogłyby wymagać kosztownej aparatury lub być trudne, a nawet niemożliwe do zrealizowania ze względu na ograniczenia techniczne. Jedną z kluczowych zalet symulacji jest ich zdolność do rejestrowania pełnej ewolucji układu w czasie. W przeciwieństwie do eksperymentów, gdzie często dostępne są jedynie końcowe wyniki pomiarów, symulacje pozwalają śledzić zmiany na poziomie pojedynczych cząstek i dowolnie analizować zapisane trajektorie. Dzięki temu można wrócić do dowolnego momentu symulacji, dokładnie przeanalizować przebieg zjawisk oraz wznowić badania od wybranego etapu, np. po osiągnięciu równowagi termodynamicznej. Dodatkowo, symulacje umożliwiają równoczesne testowanie różnych scenariuszy poprzez modyfikację parametrów wejściowych i uruchamianie wielu niezależnych obliczeń. Takie podejście pozwala na eksplorację szerokiego zakresu warunków w czasie porównywalnym do wykonania pojedynczego eksperymentu. W efekcie badacze mogą szybciej identyfikować kluczowe zależności i efekty, przyspieszając postęp w analizie badanych układów.

3.2 Rodzaje symulacji

Symulacje komputerowe można klasyfikować na kilka kategorii w zależności od przyjętej skali przestrzennej i czasowej. Podział ten opiera się na wielkości badanego obiektu oraz rozdzielczości próbkowania w czasie, jednak nie ma ścisłych granic między poszczególnymi metodami – wybór odpowiedniego podejścia zależy od specyfiki badanego problemu. W wielu przypadkach różne techniki mogą być stosowane równocześnie, opisując ten sam układ na różnych poziomach szczegółowości.

Ze względu na zakres skali i poziom szczegółowości wyróżnia się trzy główne typy symulacji: mechanikę kwantową, mechanikę molekularną i mechanikę układów ciągłych. Przybliżone położenia na skali przestrzennej i czasowej zostały zaprezentowane na rysunku 3.1.



Rysunek 3.1: Rodzaje symulacji komputerowych w zależności od skali czasowej t i przestrzennej L badanego obiektu. [43, 44, 45]

- Mechanika kwantowa

Mechanika kwantowa jest stosowana do analizy fundamentalnych procesów zachodzących na poziomie jonów, atomów oraz niewielkich układów molekularnych, obejmujących kilkanaście atomów. Dzięki niej możliwe jest dokładne modelowanie struktury elektronowej oraz dynamiki cząsteczek. W mechanice kwantowej wyróżnia się między innymi teorie: klastrów sprzężonych (CC) i funkcjonału gęstości (DFT) [44].

- Mechanika molekularna

W skali mechaniki molekularnej stosuje się modele gruboziarniste, w których grupuje się atomy w większe jednostki, zwane monomerami. Takie podejście pozwala na uproszczenie opisu układu i znaczące zmniejszenie kosztów obliczeniowych. Przykładem metody wykorzystywanej w tej skali jest dynamika molekularna (MD). Symulacje w tej grupie operują na poziomie mikroskopowym, analizując parametry takie jak położenia i prędkości monomerów, aby uzyskać informacje o właściwościach makroskopowych układu, np. jego energii czy ciśnieniu [46, 47]. Dynamika molekularna bazuje na rozwiązaniu równań ruchu Newtona, opisując ewolucję układu w czasie na podstawie oddziaływań między cząstkami. Dzięki temu umożliwia badanie właściwości dynamicznych i strukturalnych materii na poziomie atomowym lub mezoskopowym.

- Mechanika układów ciągłych

Mechanika układów ciągłych jest szeroko stosowana w projektach inżyn-

nierskich, zwłaszcza w Metodzie Elementów Skończonych (MES). Metoda ta polega na podziale rzeczywistego układu na dyskretne elementy przy użyciu siatki numerycznej. Każdy element może być analizowany osobno, przy założeniu określonych właściwości makroskopowych całego układu. MES znajduje zastosowanie w różnych dziedzinach, takich jak mechanika konstrukcji, analiza przepływów płynów, modelowanie materiałów kompozytowych czy biomechanika. Dzięki tej metodzie możliwe jest przewidywanie zachowania układu pod wpływem obciążeń, zmian temperatury czy naprężeń, co czyni ją nieocenionym narzędziem w inżynierii i naukach stosowanych.

3.3 Hamiltonian

Hamiltonian jest to funkcja uogólnionych pędów i współrzędnych. Służy do opisu energii układu [48, 49]. Z Hamiltonianu H można uzyskać równania ruchu opisujące zachowanie układu w czasie oraz jego własności mechaniczne. Wyniki obliczeń bazujące na energii potencjalnej to siły czy momenty sił działające na molekuły. Hamiltonian Wyznacza się z sumy energii

$$H(q, p) = K(p) + V(q). \quad (3.1)$$

Hamiltonian systemu N molekuł to suma funkcji energii kinetycznej i potencjalnej dla stałych: p_i odpowiadających pędom w energii kinetycznej K i współrzędnych q_i w energii potencjalnej V :

- p_i - pędy sprzężone

$$p = (p_1, p_2, p_3, \dots, p_N). \quad (3.2)$$

- q_i - współrzędne cząstek, w układzie kartezjańskim

$$q = (q_1, q_2, q_3, \dots, q_N). \quad (3.3)$$

Energię kinetyczną w Hamiltonianie (3.1), przedstawia się jako dwie sumy: jedną po cząstkach N i drugą po α rozumianej jako współrzędne (x, y, z) cząstki i . Przyjmuje ona postać:

$$K = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i}, \quad (3.4)$$

gdzie m_i jest masą cząstki.

3.4 Oddziaływania molekularne

Oddziaływanie pomiędzy cząstkami wyraża się poprzez potencjały. Występują w osobnych sumach i dzieli się je w zależności od położenia poszczególnych: cząstek, ich par, czy tripletów etc., a przedstawia za pomocą energii potencjalnej [48]:

$$V = \sum_i v_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_3(r_i, r_j, r_k) + \dots, \quad (3.5)$$

gdzie składniki sumy i, j, k, \dots i ich zapis znaczą sumę bez powtórzeń.

Pierwsza suma odnosi się do atomów. Jest to podstawowy potencjał odpowiadający za warunki zewnętrzne np. ściany pudełka w którym przedstawiona jest dana symulacja.

Druga najbardziej wykorzystywana metoda odpowiada za potencjał par, czyli oddziaływanie pomiędzy dwoma cząstkami, zależy od ich odległości względem siebie. Potencjały par przyjmują wartości dodatnie i ujemne. Dodatnie wartości odpowiadają za odpychanie, a ujemne za przyciąganie. Parametr σ występujący w potencjałach odpowiada za odległość na jakiej one oddziałują. Odległość między poszczególnymi cząstkami zaprezentowano jako r_{ij} , lub r zamiennie, w zależności od prezentowanego przypadku. W modelowaniu cieczy, w celu uproszczenia obliczeń zaprojektowano wyidealizowane pary potencjałów. Są nimi:

- potencjał twardej sfery

Stosowany jako pierwszy w symulacjach dynamiki molekularnej [39]. W zakresie oddziaływania przyjmuje maksymalną wartość odpychającą, poza jest równy zero

$$v^{HS}(r) = \begin{cases} \infty & (r < \sigma) \\ 0 & (\sigma \leq r). \end{cases} \quad (3.6)$$

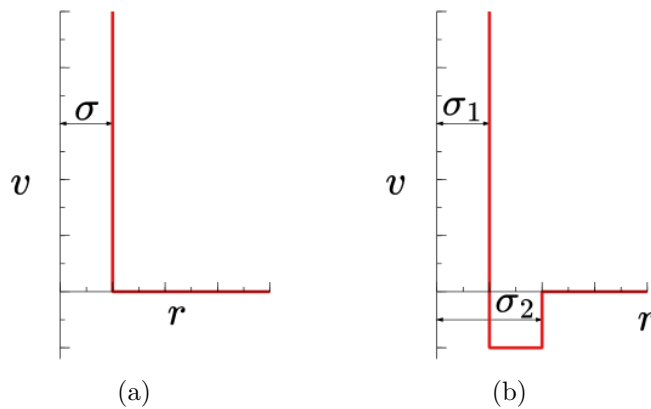
Wykres potencjału twardej sfery zaprezentowano na rysunku 3.2(a).

- potencjał kwadratowy

Jeden z jego członów odpowiada za odpychanie, drugi za przyciąganie, trzeci natomiast nie ma wpływu na cząsteczki

$$v^{SW}(r) = \begin{cases} \infty & (r < \sigma_1) \\ -\varepsilon & (\sigma_1 \leq r < \sigma_2) \\ 0 & (\sigma_2 \leq r). \end{cases} \quad (3.7)$$

Opisany wyrażeniem 3.7 potencjał kwadratowy znajduje się na rysunku 3.2(b).



Rysunek 3.2: Wyidealizowane pary potencjałów: (a) potencjał twardej sfery, (b) potencjał kwadratowy

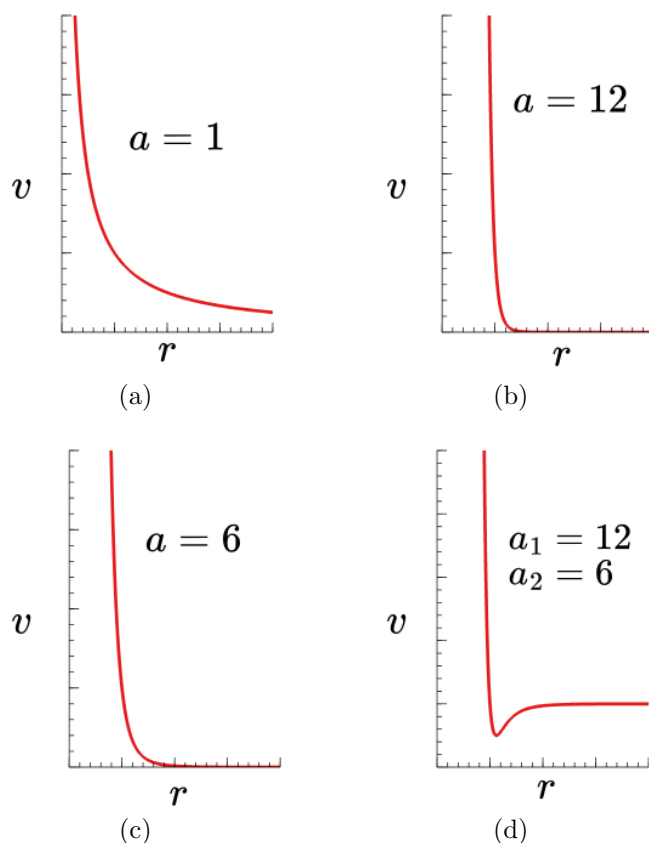
- potencjał miękkiej sfery

W którym a jest wykładnikiem potęgowym parametru odpychania, wypłaszczającym zależność. Przy wartości wykładnika bliskiej nieskończoności parametr potencjału staje się mocniejszy i bardziej przypomina potencjał twardej-sfery

$$v^{SS}(r) = \varepsilon(\sigma/r)^a = ar^{-a}. \quad (3.8)$$

W zależności od zastosowanego parametru a na rysunku 3.3 (a), (b) i (c) przedstawiono potencjały miękkiej sfery.

Wyidealizowane potencjały nie są jednak najlepszym wyborem jeżeli chce się uzyskać najbardziej wiarygodne wyniki. Pierwszą próbą stworzenia potencjału wykorzystywanego powszechnie był początek lat 70 XX wieku. Zaprezentowano wówczas potencjał Bobetica-Barkera-Maitlanda-Smitha (BBMS) wyznaczony jako potencjał między dwoma atomami argonu [50, 51]. Został on stworzony dzięki skorzystaniu z wielu eksperymentów i połączeniu pozyskanych z nich wyników. Zawiera zarówno część odpychającą jak i przyciągającą jak w potencjale kwadratowym. Jego uproszczoną formę zaprezentowano na rysunku 3.3 (d). BBMS dzieli się na 3 części: pierwsza odpychająca od przekrywania się atomów, druga przyciągająca odpowiadająca za przyciąganie i trzecia spowodowana chmurą elektronów, oddziaływaniami van der Waalsa, lub Londona.



Rysunek 3.3: Wyidealizowane potencjały miękkiej sfery: (a) przy parametrze odpychania $a = 1$, (b) przy parametrze odpychania $a = 12$, (c) przy parametrze odpychania $a = 6$, (d) różnica potencjałów przy parametrach odpychania odpowiednio $a = 12$ i $a = 6$.

Trzeci składnik sumy (3.5), odpowiadająca za oddziaływania trzy-ciałowe. On oraz kolejne mają wpływ na tyle słaby że zdecydowano się częściej stosować zmienioną, wersję energii potencjalnej, zawierającą człon pierwszy odnoszący się do pojedynczych cząsteczek i drugi odnoszący się do ich par ale w wersji rozszerzonej zwanej efektywnym potencjałem par

$$V \approx \sum_i v_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2^{eff}(r_{ij}). \quad (3.9)$$

Zastosowanie efektywnego potencjału par niesie za sobą konsekwencje wprowadzenia uproszczeń. Jednak w związku z jego przystępną formą jest on powszechnie stosowany w symulacjach komputerowych.

3.4.1 Potencjał Lennarda-Jonesa

Na podstawie modelu potencjału BBMS dla argonu stworzono jego matematyczną wersję zwaną potencjałem Lennarda-Jonesa 12-6 (LJ) [48]. Jest to mo-

del używany powszechnie nie tylko w cieczach, ale również w materii miękkiej na przykład w fizyce polimerów. Odpowiada za interakcje krótkiego zasięgu ponieważ po określeniu pewnej wartości odległości jego wpływ jest pomijalny. Wzór na potencjał Lennarda-Jonesa przedstawia charakterystykę bardzo zbliżoną do modelu BBMS i prezentuje się w następujący sposób:

$$v^{LJ}(r) = 4\varepsilon \left((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right), \quad (3.10)$$

gdzie ε jest parametrem energii zwanym studnią potencjału, czyli miejscem gdzie przyciąganie cząstek jest największe. Dla argonu $\varepsilon/k_b \approx 120K$ a $\sigma \approx 0.34nm$, gdzie k_b to stała Boltzman'a. Na rysunku 3.4 zaznaczono go kolorem czerwonym.

W 1971 wprowadzona została kolejna wersja w której potencjał LJ został rozbudowany i przyjął nazwę potencjału Weeksa-Chandlera-Andersena (WCA) [52]. W tej postaci potencjał dzieli się na dwie składowe:

- Część odpychająca przedstawia układ odniesienia, kolor zielony na rysunku 3.4. Jej przebieg jest mocniejszy od przebiegu potencjału miękkiej sfery z równania (3.8), która jest często uważana za część odpychającą potencjału Lennarda-Jonesa z równania (3.10):

$$v^{WCA_R}(r) = \begin{cases} v^{LJ}(r) + \varepsilon & r < r_{min} \\ 0 & r_{min} \leq r. \end{cases} \quad (3.11)$$

- Część przyciągająca jest zwana zakłócającą, kolor niebieski na rysunku 3.4:

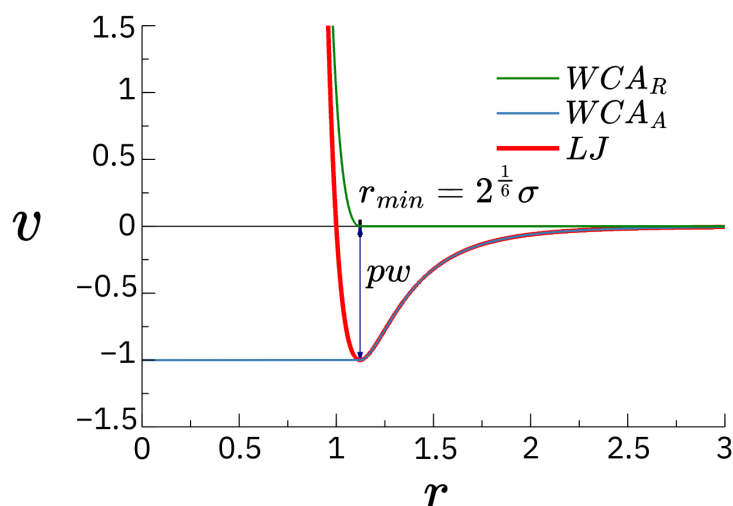
$$v^{WCA_A}(r) = \begin{cases} -\varepsilon & r < r_{min} \\ v^{LJ}(r) & r_{min} \leq r. \end{cases} \quad (3.12)$$

Potencjał WCA jest uważany za rozbudowanie potencjału LJ i często nazywa się go podzielonym na część odpychającą i przyciągającą potencjałem Lennarda-Jonesa. Wymienione potencjały są zaprezentowane poniżej:

Odcięcie czyli wynik przyjęty dla wartości $r_{min} = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$ określa wartość minimalną, punkt w którym odpychająca część potencjału WCA przyjmuje wartość zero. Punkt ten w potencjale LJ jest miejscem występowania studni potencjału.

3.4.2 Potencja Coulomba

Podczas opisu układu zawierającego ładunki elektryczne przedstawione potencjały nie są wystarczające, trzeba wówczas wprowadzić kolejny potencjał



Rysunek 3.4: Porównanie potencjałów: kolorem czerwonym oznaczono potencjał Lennarda-Jonesa (LJ), potencjał Weeks-Chandler-Andersena podzielono na część odpychającą kolor zielony (WCA_R) i przyciągającą kolor niebieski (WCA_A).

między cząstkami elektrycznie naładowanymi. Taki potencjał nazywamy jest Coulombowskim [35, 53] i przedstawia go równanie:

$$v^{zz}(r) = \frac{z_i z_j}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (3.13)$$

gdzie z_i , z_j to wartości ładunków cząstek i oraz j , a ϵ_0 to przenikalność elektryczna ośrodka. Potencjał Coulomba odpowiada za oddziaływania dalekiego zasięgu ze względu na swą charakterystykę, odległość r , znajduje się w mianowniku. W implementacji potencjału Coulombowskiego można wykorzystać model powierzchniowy zaproponowany przez Sangstera i Dixona [54]. Dołożenie takiego potencjału do układu bardzo spowalnia symulacje, ze względu na liczenie oddziaływań między wieloma cząstkami.

3.4.3 Systemy molekularne

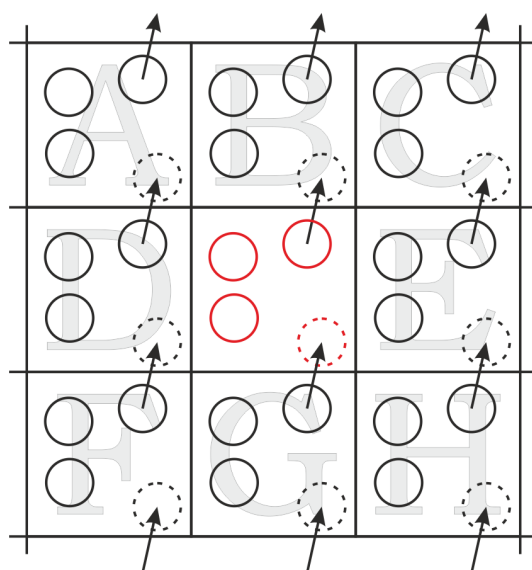
W modelach dwuatomowych, aby pozbyć się problemów związanych z wiązaniami w postaci silnego międzyatomowego potencjału powstał model przypominający wyglądem hantel (dwie połączone sztywnym wiązaniem atomowym cząstki). W latach 70 zaczęto tworzyć modele w których wprowadzano potencjał Lennarda-Jonesa opisujący oddziaływanie między dwoma połączonymi cząstkami [55, 56]. Później takie podejście znalazło zastosowanie w molekułach zawierających więcej cząstek. Polimery należą do takich systemów molekularnych w których pojedyncze cząstki nie tylko oddziałują względem siebie potencjałami takimi jak LJ , czy WCA , ale także są ze sobą połączone różnego

rodzaju wiązaniami tworząc molekule.

3.5 Periodyczne warunki brzegowe

Podczas tworzenia symulacji komputerowej kluczowym krokiem jest dobór i ujednoczenie potencjałów opisujących oddziaływania między cząstkami badanej substancji. Następnie należy określić przestrzeń, w której będzie prowadzona symulacja. W terminologii obliczeniowej taka przestrzeń nazywana jest pudełkiem symulacyjnym. W zależności od wymiarowości układu, pudełko może przyjmować różne kształty — w symulacjach dwuwymiarowych najczęściej jest to kwadrat, natomiast w trzech wymiarach przybiera postać sześcianu lub bardziej złożonych brył, takich jak dwunastościan rombony czy ścięty ośmiościan.

Bez względu na kształt, pudełko powinno być dostatecznie duże, aby jego wpływ na oddziaływania między cząstkami był minimalny, jednocześnie umożliwiając ich swobodny ruch. Ustalenie odpowiedniej gęstości, czyli stopnia upakowania cząstek, stanowi istotne wyzwanie. Aby uniknąć problemów związanych z ograniczeniami wynikającymi z powierzchni pudełka, Born i Karman zaproponowali w 1912 roku periodyczne warunki brzegowe [57]. Polegają one na powieleniu pudełka nieskończoną liczbę razy, co sprawia, że cząstki, opuszczając jedną stronę symulowanego obszaru, natychmiast pojawiają się po jego przeciwnej stronie. Metoda ta jest stosowana zarówno w symulacjach dwuwymiarowych, rysunek 3.5, jak i trójwymiarowych, eliminując efekty brzegowe i zapewniając bardziej realistyczne warunki badawcze.



Rysunek 3.5: Przykład zastosowania metody periodycznych warunków brzegowych na dwuwymiarowym układzie.

W centralnej części rysunku przedstawiony jest układ symulowany, który znajduje się w kwadratowym, dwuwymiarowym pudełku. Z każdej strony otaczają go układy zreplikowane, tworzące jego obrazy, dlatego często nazywa się je po prostu obrazami. Dzięki temu przedstawieniu, przy zmianie położenia cząstki, można zaobserwować również ruch jej kopii w innych pudełkach. Przejścia przez ściany zarówno oryginalnego pudełka, jak i jego replik, odbywają się bez wpływu jakichkolwiek oddziaływań, co sprawia, że cząstka zachowuje się, jakby cały czas znajdowała się w oryginalnym układzie. Jak ilustruje rysunek 3.5, gdy cząstka przejdzie przez ścianę oryginalnego układu i trafi do pudełka zreplikowanego, jej kopie w innych obrazach pudełka zachowują się identycznie. Dzięki zastosowaniu replikowanych pudełek, gdy cząstka opuszcza jedną stronę, pojawia się natychmiast po przeciwnej stronie. Taki mechanizm zapewnia, że liczba cząstek w układzie pozostaje stała, co jest kluczowym parametrem w obliczeniach gęstości, podstawowym dla symulacji komputerowych. Dodatkowo, nie wymaga to zapamiętywania nieskończonej liczby pozycji wynikających z nieskończonej liczby pudełek, ponieważ w ostatecznym rozrachunku liczą się tylko położenia cząstek w oryginalnym układzie [48, 58, 59].

3.6 Wpływ zachowania pudełka

Dzięki mechanice statystycznej można wyznaczyć wyniki symulacji. Z położen atomów i ich prędkości będących wartościami mikroskopowymi, wyznacza się wartości makroskopowe jak energia, czy ciśnienie [46, 47, 60]. Rozważając symulacje dynamiki molekularnej należy brać pod uwagę podstawowe parametry układu, do których należą:

- N - liczba cząstek,
- P - ciśnienie,
- T - temperatura.

W układach występują również inne, równie ważne parametry termodynamiczne: ρ - gęstość, μ - potencjał chemiczny, czy C_V - pojemność cieplna. Również otrzymywane na ich podstawie czynniki struktury ($S(q)$), współczynnik dyfuzji (D) i lepkość (η). Do opisu układu służą wspomniane wcześniej położenia i pędy. Matematyczny opis układu w którym znajduje się N cząstek wymaga użycia zbioru uogólnionych położen i pędów Γ . Dzięki temu można opisać energię potencjalną układu $A(\Gamma)$. Ze względu na ewolucję w czasie zmianie podlegać będą zarówno Γ jak i $A(\Gamma)$. Zauważyć należy, że energia potencjalna

układu obserwowana w czasie eksperymentu A_{obs} , jest uśredniona po długim czasie $A(\Gamma)$

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{time} = \langle A(\Gamma(t)) \rangle_{time} = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} A(\Gamma(t)) dt. \quad (3.14)$$

Do stworzenia układu równań opisującego ruch cząstek w czasie służą zmodyfikowane równania ruchu Newtona. W symulacjach dynamiki molekularnej komputer rozwiązuje równania dla każdej cząstki w układzie biorąc pod uwagę zależności między nimi. Ograniczeniem symulacji jest ustalony czas jej trwania oraz zasoby obliczeniowe komputera. Ze względu na rozwiązywanie następujących po sobie równań średni czas t_{obs} , zostaje podzielony przez liczbę kroków τ_{obs} dając długość kroku czasowego δt .

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{time} = \lim_{\tau_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau_{obs}} \int_0^{\tau_{obs}} A(\Gamma(\tau)), \quad (3.15)$$

τ jest jednostką dyskretną i w przeciwieństwie do t nie odpowiada w sensie fizycznym za zmianę czasu. Symulacje dynamiki molekularnej są więc opisane przez wartości dyskretne pędów i położeń, a równania ruchu odnoszą się do następujących po sobie stanów układu $\Gamma(\tau)$ i $\Gamma(\tau + 1)$. W związku z uniezależnieniem od średniego czasu można wprowadzić średnią zespołu. Taki zespół jest traktowany jako zbiór punktów Γ w przestrzeni fazowej. Służy do tego prawdopodobieństwo gęstościowe $\rho(\Gamma)$. Opisanie układu w ten sposób pozwala wybrać rodzaj zespołu, ustalając parametry pozostające w nim stałe, a pozostałe wielkości termodynamiczne są wyznaczane poprzez uśrednienia zespołu. W większości zespołów stała pozostaje liczba cząstek N . Parametry poza ustalonymi fluktuują aby układ pozostał w równowadze. Do najpopularniejszych zespołów występujących w symulacjach dynamiki molekularnej należą:

- *NVE*

Zespół mikrokanoniczny w którym poza N , stała pozostaje objętość V i całkowita energia wewnętrzna E . Jest podstawowym zespołem używanym na przykład do nadania prędkości cząstkom w symulacji. Gęstość prawdopodobieństwa w zespole *NVE* wynosi:

$$\delta(H(\Gamma) - E). \quad (3.16)$$

Γ przekazuje informacje o współrzędnych i pędach, a $H(\Gamma)$ jest Hamiltonianem od Γ . Funkcja delta opisująca ten zespół zawiera liczbę cząstek, wielkość pudełka i energię układu. W stanie ciągłym δ jest deltą Dirac'a, natomiast w dyskretnym δ przyjmuje wartości 0 lub 1 będąc deltą Kro-

necker'a. W związku z tym funkcję partycji zespołu mikrokanonicznego można zapisać jako:

$$Q_{NVE} = \sum_{\Gamma} \delta(H(\Gamma) - E). \quad (3.17)$$

Entropia (nieuporządkowanie układu), odpowiadająca za termodynamikę, przyjmuje dla tego zespołu ujemną wartość funkcji i jest zapisana jako:

$$-S/k_B = -\ln Q_{NVE}. \quad (3.18)$$

- *NVT*

Zespół kanoniczny, czyli zespół stałej objętości V i stałej temperatury T . W tym zespole energia fluktuuje. Gęstość w zespole kanonicznym wynosi:

$$\exp(-H(\Gamma)/k_B T). \quad (3.19)$$

Stała Boltzman'a i temperatura są podane jawnie, a funkcję partycji w zespole kanonicznym przyjmuje postać:

$$Q_{NVT} = \sum_{\Gamma} \exp(-H(\Gamma)/k_B T). \quad (3.20)$$

Energia swobodna Helmholtz'a A jest dla zespołu *NVT* odpowiednią funkcją:

$$-A/k_B T = -\ln Q_{NVT}. \quad (3.21)$$

Ze względu na wyniki skalowania klasycznych równań ruchu, w dynamice molekularnej polimerów wykorzystuje się modyfikację zespołu kanonicznego. Wprowadza się termostat Langevin'a poprzez wykonanie całkowania czasu dla niehamiltonowskich równań ruchu.

- *NPT*

Zespół izotermalno-izobaryczny, czyli zespół stałego ciśnienia P i stałej temperatury T . W tym zespole objętość staje się wielkością mikroskopową, więc zależy od pozostałych. Gęstość prawdopodobieństwa w tym stanie wynosi:

$$\exp(-(H + PV)/k_B T). \quad (3.22)$$

Funkcję partycji w zespole izotermalno-izobaryczny przyjmuje postać:

$$Q_{NPT} = \sum_{\Gamma} \sum_V \exp(-(H + PV)/k_B T) = \sum_V \exp(-PV/k_B T) Q_{NVT}. \quad (3.23)$$

Energia swobodna Gibbs'a G jest dla zespołu NPT odpowiednią funkcją termodynamiczną:

$$-G/k_B T = -\ln Q_{NPT}. \quad (3.24)$$

Podobnie jak w zespole kanonicznym w symulacjach polimerów również nie korzysta się z klasycznych równań ruchu. Zamiast nich wykorzystuje się barostat Nose'a-Hoover'a. Pozwala on na zmiany wymiarów pudełka izotropowe (w każdym kierunku) i anizotropowe (np. rozciąganie w jednym kierunku i kurczenie w dwóch pozostałych).

3.7 Równania ruchu

Podstawę dynamiki molekularnej stanowią wspomniane wcześniej równania ruchu Newtona, należące do mechaniki klasycznej. Dla N cząstek oddziałujących w potencjale V równanie ruchu Lagrange'a przyjmuje postać:

$$\frac{d}{dt}(\partial L/\partial \dot{q}_k) - (\partial L/\partial q_k) = 0. \quad (3.25)$$

W równaniu tym Lagrangian funkcji $L(q, \dot{q})$ jest równy różnicy energii kinetycznej K i potencjalnej V . Jest rozpatrywany dla współrzędnych uogólnionych q_k i ich pochodnych pierwszego rzędu \dot{q}_k (prędkości uogólnionych). Dla całkowitej pochodnej po czasie $\frac{d}{dt}$.

Gdy równanie (3.25) przedstawi się za pomocą układu współrzędnych Kartezjańskich uwzględniając cząstki o położeniach r_i i energii kinetycznej K opisanej wzorem (3.4) i potencjalnej V również opisanej wzorem (3.5), to równanie ruchu ma postać:

$$m_i \ddot{r}_i = f_i. \quad (3.26)$$

Masa kolejnych cząstek to m_i ich przyspieszenia stanowi pochodna drugiego rzędu po położeniu w układzie kartezjańskim \ddot{r}_i , a siła przypadająca na cząstkę prezentuje się następująco:

$$f_i = \nabla_{r_i} L = -\nabla_{r_i} V \quad (3.27)$$

Równanie (3.27) może prezentować całkowitą siłę przypadającą na molekułę, opisując gradient w odniesieniu do pozycji cząstek.

Hamiltonian jest opisany w oparciu o pęd uogólniony $p_k = \partial L/\partial \dot{q}_k$, sprzężony z współrzędnymi uogólnionymi q_k , zdefiniowany jako:

$$H(p, q) = \sum_k \dot{q}_k p_k - L(q, \dot{q}). \quad (3.28)$$

gdzie pochodna współrzędnych uogólnionych \dot{q}_k w pewnych warunkach jest przyjęta jako pęd p .

Dla dalszych uproszczeń uwzględniających niezależność energii potencjalnej V od czasu i prędkości równanie Hamiltonianu (3.1) jest przyrównane do energii. Równanie Hamiltona dla kartezjańskiego układu współrzędnych przyjmuje postać:

$$\dot{r}_i = p_i/m_i \quad (3.29a)$$

$$\dot{p}_i = \nabla_{r_i} V = f_i. \quad (3.29b)$$

W związku z tym że energia potencjalna V i kinetyczna K nie zależą wprost od czasu pochodne zarówno pierwszego jak i drugiego rzędu Hamiltonianu (3.28) po czasie będą równe zero. Jest to kluczowy element z prawa zachowania energii, które występuje nawet przy wprowadzaniu dodatkowej energii z zewnątrz. Jedynym warunkiem jest brak zależności wprowadzanych energii od czasu i prędkości.

Kolejną ważną cechą takich układów jest ich odwracalność w czasie. Ułożenie cząstek można przywrócić do początkowego stanu, poprzez zmianę prędkości i pędów. W ten sposób zmienia się tylko kierunek trajektorii. Uwzględniając równania klasyczne (3.26), czy hamiltoniany (3.29), można zauważyć występowanie potencjału pochodnej przestrzennej. Zmienia on sposób rozwiązywania równań ruchu poprzez wpływ energii potencjalnej V , gdy jest ona funkcją ciągłą. Zmiana położenia cząstek w czasie powinna być płynna [48, 49].

3.8 Algorytmy w dynamice molekularnej

Algorytmy w dynamice molekularnej służą głównie do efektywnego rozwiązywania równań ruchu dla dużych układów cząsteczek. Dzięki nim możliwe jest przyspieszenie obliczeń, co ma kluczowe znaczenie w przypadku układów z dużą liczbą cząsteczek lub gdy cząsteczki są połączone wiązaniami. Stosowanie odpowiednich algorytmów pozwala na bardziej efektywne obliczanie trajektorii cząsteczek, minimalizując czas obliczeń i zmniejszając obciążenie obliczeniowe.

Algorytmy umożliwiają również radzenie sobie z różnymi problemami związanymi z dynamiką molekularną, takimi jak stabilność numeryczna, precyzyjne obliczenia energii, a także uwzględnienie skomplikowanych oddziaływań między cząsteczkami. W kontekście klasycznego równania ruchu i hamiltonianu, podstawową metodą numeryczną jest metoda różnic skończonych, która pozwala na przybliżone rozwiązanie tych równań w sposób wydajny i stabilny.

3.8.1 Algorytm korektor-predyktor

Mając podstawowe informacje o układzie takie jak liczba cząstek, ich położenia i prędkości w chwili t dzięki algorytmowi całkowania, da się uzyskać te same parametry układu z dostateczną dokładnością w chwili $t + \delta t$. Równania są rozwiązywane krok po kroku, zachowując δt mniejsze niż czas potrzebny cząstce do pokonania odległości równej jej wielkości. Większe δt powoduje mniejszą dokładność względem prawidłowej trajektorii uzyskanej na podstawie mechaniki klasycznej [61, 62].

Jako jedną z najprostszych metod wykorzystywanych w dynamice molekularnej należy algorytm korektora-predyktora. Działa on w oparciu o wzór Taylora. Gdy układ jest ciągły za pomocą wspomnianego wzoru można go upraszczać, jak pokazano poniżej:

$$r^p(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a + \dots \quad (3.30a)$$

$$v^p(t + \delta t) = v(t) + \delta t a(t) + \dots \quad (3.30b)$$

$$a^p(t + \delta t) = a(t) + \dots \quad (3.30c)$$

W tych wzorach r , v i a odpowiadają za położenia, prędkości i przyspieszenia, a wielokropki odpowiadają za kolejne pochodne.

Należy pamiętać o zastosowaniu korektorów, mających zapobiegać błędom i ich nawarstwianiu się w czasie. Użycie korektorów ma jednak swoją wadę ponieważ znacząco wpływa na spowolnienie obliczeń dynamiki molekularnej. Zasada działania algorytmu korektora-predyktora jest dość prosta i schematyczna. Po wprowadzeniu parametrów początkowych układu, wykonuje się predykcje w chwili $t + \delta t$, następnie oceniane są siły w nowych położeniach. Wprowadza się korekcje korzystając z nowych przyspieszeń oraz wyznacza interesujące stałe potrzebne w dalszych analizach. Po wykonaniu tych kroków przechodzi się dalej powtarzając wszystko.

Algorytmy w dynamice molekularnej przyjmują różne postaci. Jedne traktują równania ruchu jako równania różniczkowe pierwszego rzędu lub całkują je bezpośrednio do postaci $\ddot{r} = f/m$.

Im dłuższy czas symulacji tym wyniki uzyskane przy użyciu algorytmu całkującego będą bardziej odbiegały od prawidłowych wyników. Można tego uniknąć wykonując symulacje w obrębie czasu korekcji. Ta metoda jest głównie stosowana w zespole mikrokanonicznym (NVE), w którym nie kładzie się nacisku na przebieg trajektorii tylko na energię układu. Ze względu na czas

trwania obliczeń ważna jest prostota algorytmu całkującego. Poświęcając dużo pracy na usprawnienia algorytmu można uzyskać małe różnice w wynikach, przy dużym nakładzie mocy obliczeniowej.

3.8.2 Algorytm Verlet

Algorytm Verlet jest najpopularniejszą metodą całkowania w dynamice molekularnej [41, 42]. Rozwiązuje równanie drugiego rzędu opisane wzorem (3.26). W podstawowej formie przedstawia się go jako:

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \delta t^2 a(t). \quad (3.31)$$

Funkcje $r(t)$, $r(t - \delta t)$, $a(t)$ są odpowiednio położeniami w obecnym i poprzednim kroku oraz przyspieszeniami cząstek. Algorytm Verlet nie uwzględnia prędkości ponieważ nie są one potrzebne do ustalania trajektorii co jest zazwyczaj celem symulacji. Prędkości są natomiast potrzebne do wyznaczania energii kinetycznej K , która wraz z energią potencjalną V pozwala określić całkowitą energię układu. Do wyznaczania prędkości można wykorzystać różnicę położen w krokach czasowych. Przedstawia się ją wzorem:

$$v(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t}. \quad (3.32)$$

Algorytm Verlet poprzez symetryczność i uporządkowanie jest odwracalny w czasie. Na jego prostotę wpływa to, że w związku ze wzorem 3.31 do działania i obliczeń jednej cząstki potrzebne jest tylko 9 miejsc w pamięci komputera które służą do zapisu położen nowych, starych i tymczasowych (przyjmujących zależnie od miejsca w algorytmie wartości położen nowych i starych).

Wraz z rozwojem pojawiły się modyfikacje algorytmu. Jednym z nich jest schemat "skoku-żaby" uwzględniający połowę kroku czasowego. Oprócz położen i przyspieszen uwzględnia dodatkowo prędkość w połowie kroku. Kolejną modyfikacją jest wykorzystywany w środowisku LAMMPS [25] prędkościowy algorytm Verlet. Jego zasada działania polega na zapisywaniu w chwili t położenia, prędkości i przyspieszenia.

Rozdział 4

Dynamika molekularna polimerów

4.1 Dynamika molekularna polimerów

4.1.1 Model Kremera-Gresta

Model Kremera-Gresta to jedno z najbardziej fundamentalnych narzędzi stosowanych w symulacjach dynamiki molekularnej polimerów. Jego znaczenie wynika z prostoty i jednocześnie zdolności do uchwycenia kluczowych cech rzeczywistych łańcuchów polimerowych. Dzięki zastosowaniu potencjału Lennarda-Jonesa do opisu oddziaływań między monomerami oraz potencjału sprężystego do modelowania wiązań w łańcuchu, model ten wiernie odwzorowuje strukturę i dynamikę polimerów w szerokim zakresie parametrów. Jednym z najważniejszych osiągnięć Kremera i Gresta było uwzględnienie splątań polimerowych, co odróżnia ich model od prostszych podejść, takich jak modele swobodnego lub samounikającego błędzenia losowego. Splątania mają kluczowe znaczenie dla właściwości reologicznych polimerów, wpływając na ich lepkość, moduł sprężystości i relaksację. Model Kremera-Gresta pozwala na badanie tych efektów w sposób efektywny obliczeniowo, jednocześnie unikając konieczności stosowania zbyt uproszczonych założeń. Jego elastyczność i szeroki zakres zastosowań sprawiają, że model ten jest wykorzystywany nie tylko w badaniach podstawowych nad polimerami, ale także w projektowaniu nowych materiałów. Można go stosować do analizy zarówno rozcieńczonych roztworów polimerowych, jak i gęstych układów, takich jak topologicznie skomplikowane sieci polimerowe czy polimery w ograniczonych geometriach. Współczesne warianty modelu Kremera-Gresta pozwalają również na badanie wpływu rozpuszczalnika, efektów hydrodynamicznych czy nawet chemicznych modyfikacji łańcuchów. Dzięki temu stał się on podstawowym narzędziem w symulacjach polimerów i pozo-

staje aktywnie rozwijany w wielu dziedzinach, od inżynierii materiałowej po biologię molekularną [16, 17].

Równanie ruchu w modelu Kremera-Gresta ma postać:

$$m\ddot{r}_i = -\nabla U_i - \Gamma \dot{r}_i + W_i(t). \quad (4.1)$$

Równanie to opisuje dynamikę monomerów w łańcuchu polimerowym, uwzględniając trzy kluczowe składniki:

- Siłę wynikającą z potencjału oddziaływań $-\nabla U_i$ – określa oddziaływania między monomerami, zarówno te wynikające z wiązań kowalencyjnych w łańcuchu, jak i oddziaływania między monomerami różnych łańcuchów.
- Siłę tarcia $-\Gamma \dot{r}_i$ – uwzględnia tłumienie ruchu monomerów, które może wynikać np. z obecności rozpuszczalnika lub efektów lepkościowych. Współczynnik tłumienia Γ określa, jak silnie monomer traci energię kinetyczną na skutek otoczenia.
- Losową siłę termiczną W_i – reprezentuje wpływ przypadkowych zderzeń z cząsteczkami otoczenia, zgodnie z założeniami dynamiki Langevina. Siła ta modeluje efekt temperaturowy, wprowadzając fluktuacje termiczne do układu.

Model Kremera-Gresta wykorzystuje potencjał Lennarda-Jonesa U^{LJ} do opisu oddziaływań między cząstkami oraz potencjał sprężysty U^{FENE} do modelowania wiązań w łańcuchu. Potencjał Lennarda-Jonesa U^{LJ} , na rysunku 4.1 oznaczony zielonym kolorem, w którym r_c odpowiada za odcięcie potencjału jest postaci:

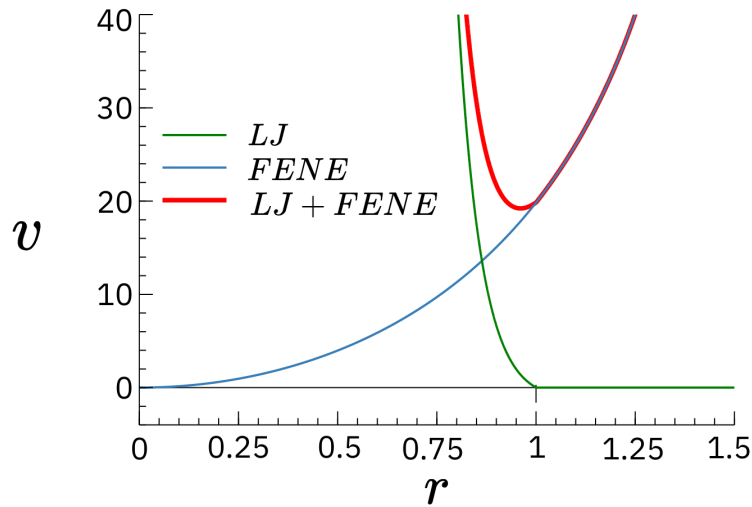
$$U^{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c. \end{cases} \quad (4.2)$$

Wiązania są modelowane przez nieliniowe sprężyny wykorzystując potencjał FENE (ang. Finitely Extensible Nonlinear Elastic), przedstawiony w postaci krzywej koloru niebieskiego na rysunku 4.1. Jest to potencjał przyciągający, będący przyrównywany do sprężyny o wartości k łączącej dwie cząstki, oddziałującej na maksymalnej długości wiązania r_{max} :

$$U^{FENE}(r) = \begin{cases} -0.5kr_{max}^2 - \ln \left(1 - \frac{r^2}{r_{max}^2} \right) & r \leq r_{max} \\ \infty & r > r_{max}. \end{cases} \quad (4.3)$$

W związku z tym model Kremera-Gresta jest często określany jako model koralikowo-sprężynowy (ang. bead-spring model), ponieważ opisuje łańcuchy

polimerowe jako zbiór monomerów (koralików) połączonych elastycznymi wiązaniami (sprężynami), Na rysunku 4.1 zilustrowano potencjały Lennarda-Jonsa i FENE oraz ich złożenie, oznaczone kolorem czerwonym.



Rysunek 4.1: Potencjały przedstawione w postaci krzywych w kolorach: zielonym potencjał Lennarda-Jonesa (LJ), niebieskim potencjał ($FENE$) oraz ich złożenie oznaczone kolorem czerwonym.

W potencjale FENE ważny jest dobór parametrów aby wiązania nie przecinały się ze sobą.

4.1.2 Oddziaływanie elektrostatyczne

Polimery zawierające jonizowalne grupy funkcyjne nazywane są polielektrolitami. W symulacjach dynamiki molekularnej ich zachowanie można odwzorować, uwzględniając potencjał Coulomba, który opisuje oddziaływania elektrostatyczne między naładowanymi segmentami łańcucha [35]. Kluczowym parametrem charakteryzującym układy naładowane jest długość Bjerruma l_B [20, 53, 63]. Jest to odległość, przy której siła elektrostatyczna pomiędzy dwoma ładunkami elementarnymi staje się porównywalna z energią cieplną $k_B T$. Długość Bjerruma odgrywa istotną rolę w analizie procesów elektrostatycznych zachodzących w elektrolitach i polielektrolitach. Wartość l_B zależy od fundamentalnych stałych fizycznych: ładunku elementarnego e , przenikalności elektrycznej próżni ϵ_0 , względnej przenikalności elektrycznej ośrodka ϵ_r oraz temperatury T . Jest ona opisana wzorem:

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}. \quad (4.4)$$

W dynamice molekularnej oddziaływanie Coulomba wyznacza się za pomocą metody Ewalda PPPM (ang. Particle-Particle-Particle mesh).

4.1.3 Polimery blokowe

Polimery blokowe to kopolimery, w których łańcuch składa się z ciągłych segmentów (bloków) utworzonych z jednego typu monomeru, połączonych z segmentami zawierającymi inny typ monomeru. Dzięki różnicom w powinowactwie między blokami, polimery blokowe często ulegają separacji fazowej na skali nanometrycznej, tworząc dobrze uporządkowane struktury, takie jak: lamelarne (warstwowe) – przypominające układ naprzemiennych warstw, micelle sferyczne – z rdzeniem utworzonym z jednego rodzaju monomeru, czy też cylindryczne domeny – jeden rodzaj monomeru tworzy długie, nitkowate struktury w otoczeniu drugiego. Kluczową cechą w modelowaniu polimerów blokowych jest regulacja parametrów oddziaływań między monomerami w taki sposób, aby odwzorować ich skłonność do separacji fazowej. W standardowym modelu Kremera-Gresta oddziaływania między wszystkimi monomerami są opisywane tym samym potencjałem Lennarda-Jonesa, przy czym jego minimalna wartość określa głębokość studni potencjału ϵ . W przypadku kopolimerów blokowych kluczowe jest zróżnicowanie parametrów oddziaływania dla różnych par monomerów. Oddziaływanie między monomerami tego samego typu (np. A-A i B-B) pozostaje niezmiennie: $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = \epsilon$. Oddziaływanie między różnymi typami monomerów (A-B) może być modyfikowane $\epsilon_{AB} \neq \epsilon$. Im bardziej monomery A i B się odpychają, tym większe staje się efektywne rozdzielanie fazowe bloków.

Dla lepszego opisu separacji fazowej wprowadzany jest parametr:

$$\tilde{\epsilon} = \left[\epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right]. \quad (4.5)$$

Jest on pozwiązany z parametrem χ występującym w teorii Flory’ego-Hugginsa, opisującą energetyczne różnice między monomerami i tendencję do rozdzielania się faz w zależności od siły ich wzajemnych oddziaływań [21, 23, 64, 65, 66, 67].

4.2 Wielkości charakteryzujące strukturę polimerów

W bieżącym podrozdziale zaprezentowano podstawowe wielkości służące do opisu właściwości konformacji polimerów. Korzysta się z nich w analizach dynamiki molekularnej.

4.2.1 Promień żyrcji

Promień żyrcji R_g jest wielkością charakteryzującą rozmiar łańcucha polimerowego. Jest parametrem podobnym pod względem możliwości opisu do odle-

głości między końcami polimeru [27]. Definicja promienia żyrcji opiera się na średniej z kwadratów odległości między poszczególnymi monomerami a środkiem masy cząsteczki, czyli oblicza się go jako pierwiastek średni z kwadratu różnicy wektorów położenia monomerów względem środka masy:

$$R_g^2 \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{R}_i - R_{cm}^{\vec{}})^2, \quad (4.6)$$

gdzie \vec{R}_i jest wektorem położenia kolejnych monomerów, a $R_{cm}^{\vec{}}$ jest wektorem położenia środka masy całej molekuly. Wektor położenia środka masy wyznacza się poprzez uśrednienie położenia wszystkich monomerów molekuly w przestrzeni.

Promień żyrcji w przeciwieństwie do średnio-kwadratowej odległości między końcami, znajduje zastosowanie również dla architektur innych niż liniowa na przykład w polimerach cyklicznych, nie posiadających końców. A ze względu na podobieństwa można go wykorzystać w prawie potęgowym. Przyjmuje w nim podobne wartości ν określające jakość rozpuszczalnika.

4.2.2 Asferyczność i obłość

Do opisu kształtu molekuly wykorzystuje się wielkości takie jak: asferyczność i obłość. Parametry te matematycznie przedstawiają kształt molekuly w uproszczonej formie. Przyrównują molekulę do elipsoidy, która we współrzędnych kartezjańskich ma następującą postać:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad (4.7)$$

gdzie a , b i c są długościami półosi.

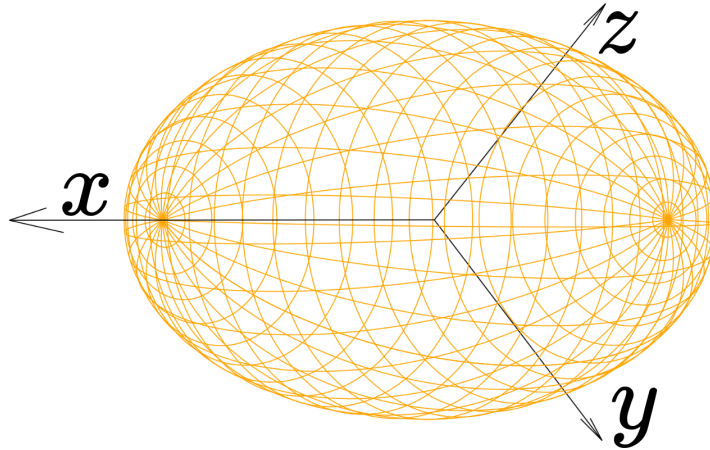
Rysunek 4.2 ilustruje elipsoidę dla parametrów $a = 4$, $b = 2$, $c = 2$.

Wartości symbolizujące półosie uzyskuje się z tensora żyrcji, który jest wyznaczany na podstawie położenia monomerów w przestrzeni. Ze względu na symetryczność macierzy tego tensora, jego diagonalizacja prowadzi do uzyskania wartości własnych, oznaczanych jako λ_{xx} , λ_{yy} , λ_{zz} , a ich zapis wygląda następująco:

$$R_g^2 = \begin{bmatrix} \lambda_{xx} & & \\ & \lambda_{yy} & \\ & & \lambda_{zz} \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

Wartości diagonalne tensor żyrcji są uporządkowane: $\lambda_{xx} \leq \lambda_{yy} \leq \lambda_{zz}$.

W oparciu o wartości własne tensora żyrcji zaproponowano wielkości matematyczne modele służące do opisu kształtów polimerów, takie jak asferycz-



Rysunek 4.2: Siatka tworząca elipsoidę w przestrzeni kartezjańskiej, której wygląd służy do przedstawienia przybliżonego kształtu molekuly polimeru.

ność i obłość, które pozwalają na bardziej ilościowy opis geometrii układu [68, 69]. Poniżej przedstawiono wzory służące do wyznaczenia asferyczności 4.9, 4.10 i obłości 4.11, 4.12.

Asferyczność

Asferyczność A_d dana jest wzorem:

$$A_d = \frac{1}{d(d-1)} \sum_{i=1}^d \frac{(\lambda_i - \bar{\lambda})^2}{\bar{\lambda}^2}, \quad (4.9)$$

gdzie $d = 3$, λ_i to kolejne wartości własne tensora żyracji λ_{xx} , λ_{yy} i λ_{zz} , a $\bar{\lambda} = (\lambda_{xx} + \lambda_{yy} + \lambda_{zz})/3$. Ostatecznie wzór na asferyczność przyjmuje postać:

$$A_d = \frac{1}{6} \left(\frac{(\lambda_{xx} - \bar{\lambda})^2}{\bar{\lambda}^2} + \frac{(\lambda_{yy} - \bar{\lambda})^2}{\bar{\lambda}^2} + \frac{(\lambda_{zz} - \bar{\lambda})^2}{\bar{\lambda}^2} \right). \quad (4.10)$$

Asferyczność przyjmuje wartości od 0 do 1, gdzie wartość $A_d = 0$ to sfera, a $A_d = 1$ to pręt, zilustrowane po lewej stronie na rysunku 4.3 jako elipsoidy.

Obłość

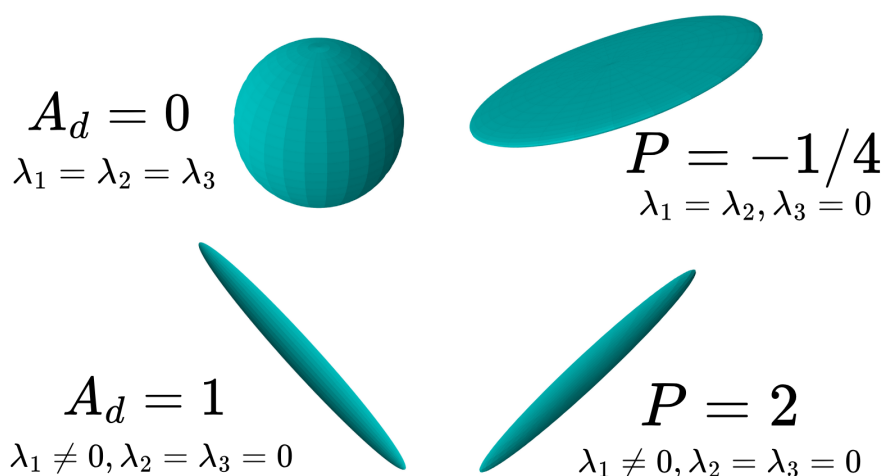
Wzór ogólny do wyznaczenie obłości P to:

$$P = \frac{\prod_{i=1}^3 (\lambda_i - \bar{\lambda})}{\bar{\lambda}^3}. \quad (4.11)$$

Po podstawieniu parametrów jak w przypadku asferyczności wzór na obłość przyjmuje postać:

$$P = \frac{(\lambda_{xx} - \bar{\lambda})(\lambda_{yy} - \bar{\lambda})(\lambda_{zz} - \bar{\lambda})}{\bar{\lambda}^3}. \quad (4.12)$$

Obłość przyjmuje wartości od -0,25 do 2, gdzie wartość $P = 0,25$ to płaski dysk, a $P = 2$ to pręt, przedstawione w postaci elipsoid na rysunku 4.3 po prawej stronie.



Rysunek 4.3: Elipsoidy przedstawiające skrajne wartości asferyczności $A_d = 0$, $A_d = 1$ i obłości $P = 0,25$, $P = 2$.

4.2.3 Funkcja korelacji par

Funkcja korelacji par $g(r)$ określa prawdopodobieństwo znalezienia monomeru w sferycznym obszarze o promieniu r . Zazwyczaj obszar ten jest wyznaczany dla jednego z monomerów w łańcuchu w celu sprawdzenia obecności monomeru w danej odległości. Dla łańcucha idealnego przyjmuje wzór na $g(r)$ jest postaci:

$$g(r) = \frac{3}{\Pi r b^2} \quad (4.13)$$

Należy zauważyć że wartość funkcji korelacji par maleje wraz ze wzrostem odległości r . Jest to spowodowane mniejszą szansą na znalezienia odpowiedniego monomeru będącego częścią łańcucha danego polimeru w większej odległości [27, 63].

4.2.4 Czynniki struktury

Czynnik struktury, $S(q)$, opisuje sposób, w jaki obiekt rozprasza promieniowanie (np. światło, neutrony, rentgenowskie promieniowanie X) w zależności od wektora falowego q . W przypadku polimerów czynnik struktury dostarcza informacji o ich strukturze na różnych skalach długości, umożliwiając analizę ich konformacji, kształtu oraz stopnia zwartości. Czynniki struktury dla pojedynczego łańcucha polimerowego wyraża się jako:

$$S(q) = \frac{1}{N} \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle \quad (4.14)$$

gdzie \vec{r}_i i \vec{r}_j to położenia monomerów i oraz j . Funkcja $S(q)$ ta opisuje, jak zmienia się intensywność rozpraszania w zależności od skali długości w próbce polimeru [27, 70].

Rozdział 5

Omówienie osiągniętych wyników

5.1 Polielektrolity cykliczne

W pierwszej publikacji [P1] porównano naładowane polielektrolity o architekturze liniowej i cyklicznej. Do opisu zjawisk wykorzystano symulacje dynamiki molekularnej, bazując na założeniach teoretycznych oraz badaniach eksperymentalnych. Model numeryczny został zbudowany w oparciu o model Kremera-Gresta, a symulacje przeprowadzono w zespole kanonicznym (NVT). Przeanalizowano różnice w strukturze polielektrolitów cyklicznych i liniowych dla różnych wartości długości Bjerruma l_B oraz stopni polimeryzacji N . Szczególną uwagę poświęcono analizie kształtu molekuł w zależności od l_B (Fig. 3 [P1]), gdzie wzrost l_B powoduje zwiększenie oddziaływań elektrostatycznych od słabych do silnych. W ramach rozważań teoretycznych istnieją dwa modele umożliwiające oszacowanie zmian rozmiaru polielektrolitu liniowego w funkcji stopnia polimeryzacji. Modele te opierają się na koncepcji efektywnych segmentów, zwanych blobami. Segmenty polimerowe wewnątrz blobu zachowują się jak nienaładowane segmenty w dobrym rozpuszczalniku. Teoretyczne modele poprawnie opisują zachowanie polielektrolitów w zakresie słabych i średnich oddziaływań elektrostatycznych, tj. dla $l_B < 7$.

Najprostszy model teoretyczny polielektrolitu liniowego zakłada, że wszystkie bloby mają jednakowy rozmiar. W tym podejściu przewiduje się prawo skalowania $R \propto N$, które pozwala oszacować zmianę rozmiaru wraz ze wzrostem stopnia polimeryzacji. Jednak rozkład monomerów w łańcuchu sprawia, że monomer środkowy ma więcej naładowanych sąsiadów niż monomery bliżej końców, co prowadzi do niejednorodnego rozkładu oddziaływań elektrostatycznych wzdłuż łańcucha. W związku z tym w publikacji [P1] do analizy polielek-

trolitu liniowego przyjęto model, w którym blob środkowy jest najmniejszy ze względu na większą liczbę sąsiadujących ładunków, natomiast bloby zwiększają swój rozmiar w kierunku końców łańcucha. Taka zmiana rozmiaru prowadzi do wprowadzenia korektora logarytmicznego, a prawo skalowania w tym modelu przyjmuje postać: $R \propto N(\ln N)^{1/3}$. Polimer cykliczny, w przeciwieństwie do liniowego, nie posiada zakończeń, a każdy monomer ma tę samą liczbę sąsiadów. W takim układzie (Fig. 1 [P1]) przyjęto model, w którym wszystkie bloby mają ten sam rozmiar w obrębie całego polielektrolitu. Dla tej architektury prawo skalowania ma postać: $R \propto N$.

Modele symulacyjne zostały zweryfikowane w odniesieniu do modelu teoretycznego dla małych wartości l_B , a uzyskane wyniki umożliwiły rozszerzenie zastosowania modelu symulacyjnego na całe spektrum długości Bjerruma opisane w pracy. Poprawność i zgodność zastosowanych modeli potwierdzono poprzez porównanie gęstości rozkładu monomerów (Fig. 7 [P1]) z przewidywaniami teoretycznymi. W przypadku polielektrolitów liniowych zaobserwowano wzrost gęstości w miarę oddalania się od środka łańcucha. Taki efekt nie występuje w wariacie cyklicznym, gdzie gęstość pozostaje stała. Wynika to z braku zakończeń w polimerze cyklicznym, co prowadzi do jednorodnego rozkładu naprężeń w całej strukturze.

Rozmiary molekuł polielektrolitów liniowych i cyklicznych są określane przez prawo skalowania. W zależności od parametru l_B wyznaczono diagram konformacyjny (Fig. 2 [P1]), który ukazuje szerokie spektrum możliwych konformacji – od struktur rozciągniętych, przez częściowo zapadnięte, aż po globularne. Oprócz analizy rozmiaru przeprowadzono również charakterystykę kształtu molekuł polielektrolitu. W tym celu wykorzystano dwa parametry: asferyczność A i obłość P (Fig. 6 [P1]), obliczone dla obu typów architektur oraz w zakresie wartości l_B , które wpływają na zmianę konformacji. Parametry te wyznacza się na podstawie wartości własnych tensora żyracji. Asferyczność przyjmuje wartości od 0, co odpowiada symetrycznej konformacji sferycznej, do 1 dla w pełni rozciągniętej struktury. Z kolei parametry obłości mieszczą się w przedziale od $-1/4$ dla konformacji przypominających w pełni rozpięte dyski, do 2 dla całkowicie rozciągniętych konfiguracji. Wraz ze wzrostem l_B asferyczność polielektrolitu liniowego maleje monotonicznie, co prowadzi do stopniowego formowania globuły. W przypadku polielektrolitu cyklicznego parametr asferyczności początkowo pozostaje stały, a następnie dla $l_B = 7.5$ zaczyna maleć, również prowadząc do powstania globularnej struktury. Opis kształtu uzupełniono o analizę parametru obłości, który pozwala lepiej zrozumieć przestrzenny rozkład monomerów. W przypadku polielektrolitu liniowego parametr obłości nie ujawnia dodatkowych cech układu, natomiast dla

architektury cyklicznej dostarcza istotnych informacji. Dla $l_B = 1$ cykliczny polielektrolit przyjmuje konformację w pełni rozpiętego dysku – czego nie odzwierciedla parametr asferyczności. Wraz ze wzrostem oddziaływań elektrostatycznych monomery zaczynają tworzyć małe skupiska, a cała struktura pozostaje w kształcie dysku, jednocześnie zwiększając swoją objętość. Dalszy wzrost l_B prowadzi do łączenia się skupisk monomerów, co ostatecznie przyczynia się do uformowania globuły.

Wyznaczono również funkcję korelacji $g(r)$ między monomerami (Fig. 8 [P1]), która opisuje prawdopodobieństwo znalezienia pary monomerów w odległości r w obrębie jednej molekuly. Wyniki symulacji dynamiki molekularnej dla układów, w których $l_B = 1$, porównano z przewidywaniami teoretycznymi. Funkcja korelacji dla polielektrolitu cyklicznego wykazuje niemonotoniczne zachowanie, co wynika z niesymetryczności struktury oraz jej owalnego kształtu. W przeciwieństwie do tego, dla architektury liniowej funkcja ta maleje monotonicznie wraz ze wzrostem r , co wskazuje na brak takiej asymetrii.

Dodatkowo, przeanalizowano czynniki struktury $S(q)$ (Fig. 9 [P1]), które są mierzalne eksperymentalnie. Ze względu na architekturę polimeru, tylko w przypadku globularnych konformacji – powstających przy silnych oddziaływań elektrostatycznych – czynniki struktury dla polielektrolitów liniowych i cyklicznych są identyczne. W pozostałych przypadkach wartości tych parametrów różnią się ze względu na odmienny sposób rozciągania się struktur: w konfiguracji liniowej molekula dąży do formy jednowymiarowego pręta, natomiast w układzie cyklicznym do struktury przypominającej płaski dysk.

Uzyskane wyniki pokazują, jak zmienia się zachowanie polielektrolitów pod wpływem rosnących oddziaływań elektrostatycznych. W pracy przeanalizowano również wpływ architektury na właściwości tych układów. Polielektrolity cykliczne, zarówno w stanie w pełni rozciągniętym, jak i w formie lokalnych skupisk monomerów w obrębie jednej molekuly, okazują się bardziej zwarte w porównaniu do ich liniowych odpowiedników. Ze względu na anizotropię kształtu mogą one adaptować się do innych morfologii niż materiały złożone z polimerów liniowych, co czyni je potencjalnymi składnikami nowoczesnych materiałów polimerowych.

5.2 Mikroseparacja kopolimerów cyklicznych

Druga publikacja [P2] przedstawia polimery dwu-blokowe i trój-blokowe, które składają się z dwóch chemicznie różnych typów monomerów A i B w obrębie jednej molekuly oraz opisuje ich właściwości konformacyjne i zdolność do samoorganizacji. Stopień polimeryzacji kopolimeru to $N = N_A + N_B$. Celem

pracy było zbadanie wpływu różnych architektur polimeru na zmianę wielkości domeny lamelarniej D (Fig. 2 [P2]). Lamelle to warstwowe struktury, które są regularnie ułożonymi domenami fazowymi, gdzie różne segmenty polimeru grupują się w odrębne warstwy. Porównano polimery cykliczne oraz ich warianty z liniowymi odpowiednikami. Ze względu na zwartość konformacyjną polimerów cyklicznych w porównaniu do liniowych, spodziewano się zmniejszenia wielkości domen. Analizie poddano różne architektury dwublokowe A-B (liniową, cykliczną, w kształcie ósemki, połączoną liniową i cykliczną oraz splecioną cykliczną), a także trójblokowy polimer A-B-A o architekturze ósemki. Typy polimerów dwublokowych dobrano tak, aby dzieliły się na dwa równe bloki $N_A = N_B = N/2$. Natomiast w przypadku polimeru trój-blokowego, podział obejmował część centralną $N_B = N/2$ oraz boczne segmenty $N_A = N/4$. Modele architektur wraz z przypisanymi typami przedstawiono na rysunku (Fig. 1 [P2]).

Do symulacji wykorzystano gruboziarnisty model Kremera-Gresta, w którym interakcje między niezwiązanymi monomerami opisano czysto odpychającym potencjałem Lennarda-Jonesa. Z kolei połączone monomery oddziałują poprzez nieliniowy potencjał sprężystości (FENE). W celu opisu różnych typów polimerów wprowadzono parametr siły oddziaływania pomiędzy monomerami $\epsilon = \epsilon_{AA} = \epsilon_{BB}$. Na jego podstawie określono wielkość $\tilde{\epsilon}$, która ilościowo opisuje stopień niemieszalności między typami monomerów. Pozwoliło to na wprowadzenie do standardowego modelu Kremera i Gresta rozszerzenia w postaci parametru Flory-Hugginsa χ , który odpowiada za niekompatybilność bloków i tym samym kontroluje samoorganizację konformacji, zgodnie z zależnością $\chi \approx 0.4\tilde{\epsilon}$. Symulacje przeprowadzono w zespole izotermiczno-izobarycznym (NPT). Wielkość pudełka symulacyjnego została dopasowana do warunków układu, przy czym wymiar prostopadły do lameli składa się z kilku powtarzalnych segmentów A-B oznaczonych jako D . Do wyznaczenia tej wartości zastosowano teorię silnej segregacji (SSL) przy $\tilde{\epsilon}$ rzędu 9ϵ .

Na podstawie teorii mikroseparacji fazowej polimerów, wyznaczono prawa skalowania szerokości lameli w funkcji N dla wszystkich architektur kopolimerycznych. Z teorii tej wynika, że szerokość lameli architektury liniowej skaluje z N jak $D_L \sim N^{2/3}$, a wyznaczona wartość szerokości lameli dla architektury cyklicznej skaluje jak $D_R \sim N^{7/12}$.

Wykresy przedstawione na rysunku (Fig. 3 [P2]) ilustrują składowe rozmiary konformacji polimerów liniowych i cyklicznych – zarówno równoległe, jak i prostopadłe do lameli – w zależności od liczby monomerów. Wyniki zaprezentowano dla różnych wartości sił oddziaływania. W przypadku składowej równoległej do lameli zmiana siły interakcji nie wpływa na jej wielkość – układ

zachowuje się jak homopolimer (łańcuch złożony z jednego typu monomerów), co potwierdzają również dane zawarte w tabeli (Tab. 1 [P2]). Konformacja cykliczna różni się od liniowej mniejszym wykładnikiem skalowania. Natomiast składowa prostopadła przyjmuje większe wartości, co wskazuje na rozciąganie się pojedynczych molekuł w kierunku prostopadłym do lameli.

Na rysunku (Fig. 4 [P2]) przedstawiono odległość między monomerami w funkcji liczby segmentów łączących pary monomerów s . Dla $\tilde{\epsilon} = 0$, czyli w przypadku, gdy polimer dwublokowy można uznać za homopolimer, konformacja liniowa utrzymuje stałą wartość od $s = 12$, natomiast cykliczna wykazuje efekt kompresji. Podobne zachowanie obserwuje się w warstwach równoległych do lameli dla obu układów przy $\tilde{\epsilon} = 9$. Inaczej układy zachowują się dla wartości prostopadłych – polimer liniowy ulega rozciągnięciu, jednak jego końce zaczynają się związać pod wpływem oddziaływań z końcówkami sąsiednich łańcuchów tego samego typu. W przypadku polimeru cyklicznego, ze względu na brak zakończeń, takie zjawisko nie występuje.

Na rysunku (Fig. 5 [P2]) przedstawiono promienie żyracji – prostopadłe i równoległe – dla wszystkich typów układów w funkcji stopnia polimeryzacji. Wartości te wyznaczono na podstawie wzoru opisującego rozmiar poszczególnych kopolimerów, uwzględniając liczbę i rodzaj segmentów liniowych oraz cyklicznych. Można zauważyć, że polimery o strukturach będących wariantami polimerów cyklicznych wykazują podobne właściwości, przyjmując ten sam wykładnik skalowania.

Kolejnym zagadnieniem było określenie szerokości lameli. Na rysunku (Fig. 6 [P2]) przedstawiono ułożenie przykładowych polimerów w układzie, co pozwala zobrazować ich zachowanie w obrębie jednej architektury. Porównano szerokość lameli dla wszystkich badanych architektur. Zgodnie z wcześniej wspomnianymi teoretycznymi wykładnikami skalowania, uzyskane wyniki potwierdzają przewidywane zależności wynikające z architektury (Fig. 7 [P2]). Szczególną uwagę zwrócono na zbieżność wykładników skalowania dla struktur opartych na polimerach cyklicznych. Dodatkowo przeanalizowano wpływ redukcji grubości lameli w architekturach cyklicznych w odniesieniu do ich liniowych odpowiedników (Fig. 8 [P2]), zestawiając te wyniki z danymi eksperymentalnymi dostępnymi w literaturze.

Dalszym krokiem było zbadanie stopnia przekrycia się polimerów, zarówno pomiędzy blokami (Fig. 10 [P2]), jak i wewnątrz bloków, pomiędzy polimerami tego samego typu (Fig. 12 [P2]). Najpierw przeanalizowano przekrycie pomiędzy blokami, które można było zaobserwować na podstawie profili gęstości monomerów typu A i B w poprzek lameli (Fig. 9 [P2]). Zgodnie z oczekiwaniami, najmniejsze przekrycie wystąpiło w układach liniowych. Największe przekrycie

zaobserwowano w układach polimerów splecionych, ponieważ ich wewnętrzne monomery były wypychane w głąb bloku. Dodatkowo zaobserwowano, że wraz ze wzrostem długości polimeru wartość przenikania pomiędzy blokami malała, co można tłumaczyć zmniejszoną liczbą monomerów różnych typów znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie. Przekrycie wewnątrz bloku przedstawiono na rysunku (Fig. 11 [P2]). W przeciwieństwie do przekrycia pomiędzy blokami, jego wartość wzrastała wraz ze wzrostem stopnia polimeryzacji. Największe przekrycie wewnątrz bloku zaobserwowano w układach cyklicznych, co wynika z braku wolnych końców, które w przypadku polimerów liniowych łatwiej mogą przechodzić do kolejnych warstw w bloku. Różnice te są szczególnie widoczne na rysunku (Fig. 11 [P2]) (c), który przedstawia układ "kijanki" składającej się z części liniowej (A), gdzie przenikanie jest intensywne, oraz części cyklicznej (B), gdzie jest ono mniejsze ze względu na brak zakończeń. Najmniejszą wartość przekrycia wewnątrz bloku zaobserwowano dla polimeru trójblokowego, co jest efektem zmniejszonej wielkości poszczególnych bloków i bardziej równomiernego rozmieszczenia monomerów w obrębie bloku.

Praca przedstawia wpływ architektury kopolimeru blokowego na szerokość lameli. Wyniki symulacji komputerowych potwierdzają teoretyczne założenia, ukazując, że architektura cykliczna jest bardziej zwarta. Struktury cykliczne wykazują mniejsze przenikanie wewnątrz tego samego bloku, co wynika z braku wolnych końców.

Rozdział 6

Polielektrolity cykliczne

Structural Properties of Cyclic Polyelectrolytes in a Dilute Good Solvent

Andrzej Grzyb, Khristine Haydukivska, Jarosław S. Klos, Aykut Erbaş, and Jarosław Paturej*

Cite This: *Macromolecules* 2024, 57, 226–238

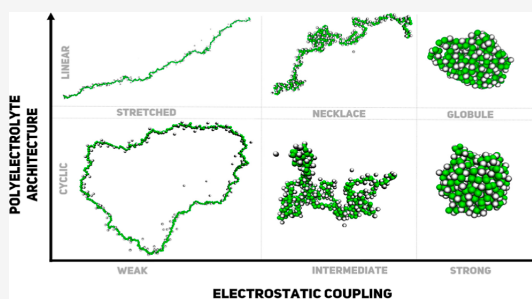
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

ABSTRACT: Cyclic polymers display unique physical behaviors in comparison to those of their linear counterparts. Theoretical, computational, and experimental studies have revealed that some of their distinctive properties are also observed in charged variants of cyclic polymers, known as cyclic polyelectrolytes (PEs), especially in terms of their structural responses to variations in the strength of electrostatic interactions. In this study, we investigate the impact of cyclic topology on the conformations of PE chains in a dilute good solvent using scaling analysis and coarse-grained bead–spring molecular dynamics simulations. Our observations indicate that, in contrast to linear PE chains, cyclic topology results in more compact conformations at low and intermediate Bjerrum lengths. Moreover, two structural metrics, asphericity and prolateness, which quantify deviations from spherical and flat molecular shapes, exhibit nonmonotonic behaviors for cyclic PEs. This stands in contrast to linear PEs, where these shape characteristics exhibit a monotonic trend with an increasing Bjerrum length. A feasible analytical theory, developed to account for the ionic distributions around cyclic PE chains, suggests that the fundamental difference between the linear and cyclic chain conformations may be attributed to the topological effects influencing long-range electrostatic interactions.



INTRODUCTION

Polyelectrolytes (PEs) are polymers that contain ionizable functional groups along their backbones. When PE chains are dissolved in polar solvents, ionizable groups can release counterions into the solution,¹ leaving a net charge on the polymer backbone. Mobile counterions make PE solutions highly responsive to changes in pH, ionic strength, and electric fields.² For the same reason, while synthetic PEs are commonly found throughout various applications including industrial water treatment,³ dispersants, emulsifiers,⁴ superplasticizers,⁵ gene therapy and drug coating/delivery,⁶ and tissue engineering and cosmetics, biological PEs such as DNA plasmids play a dominant role in many biochemical processes.^{7,8}

PE chains share properties with both electrolytes and polymers, and the interplay of these properties determines their equilibrium configuration. Electrostatic interactions, counterion entropy, and conformational free energy of a polymer chain affect the degree of counterion delocalization from the polymer backbone.⁹ Ions localized near or on the chain, on the other hand, can neutralize the backbone charges, and in turn, change the equilibrium structure of the PE chain.^{10,11} For instance, in linear PEs, the ionic strength of the solution controls the polymer–counterion interactions and can determine whether the chain adopts stretched, pearl-necklace, or collapsed conformations.^{12,13} The coupling between PE

counterions and chain conformation can further be affected by charge distribution along the polymer backbone, charge valence, polymer chemistry, degree of polymerization, and macromolecular architecture.

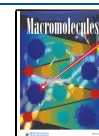
Introducing structural complexity in a macromolecular architecture, for instance, in the form of grafts, branching points, and closed loops, can expand the possibilities for designing novel polymers with distinctive physiochemical properties that their linear counterparts cannot achieve. Cyclic polymers are an intriguing class of polymers with a loop topology. In solutions of charge-neutral cyclic polymers, the lack of ends enforces a smaller radius of gyration, smaller hydrodynamic volume, lower melt viscosity, higher thermostability, and a higher glass transition temperature as compared to those in linear chains.^{14–22} The compactness of cyclic polymers plays a crucial role in controlling the segregation properties of colloidal particles in confinement.²³ Additionally,

Received: September 27, 2023

Revised: November 14, 2023

Accepted: November 30, 2023

Published: December 25, 2023



the cyclic topology strongly influences specific viscoelastic properties of polymer melts, such as the absence of plateau modulus that is common in melts of entangled linear chains.²¹ Cyclic polymers also exhibit significantly larger swelling ability and maximum strain at break in their swollen networks²⁴ and enhanced lubrication abilities.^{25,26}

Synthetic cyclic PEs, which are experimentally available through various synthetic strategies,^{27–29} have also shown peculiar behavior similar to that of their neutral counterparts in experimental and theoretical studies. Thermodynamics of ring PE solutions was investigated using analytical methods.³⁰ The authors found that at semidilute concentrations, the electrostatic contribution to osmotic pressure is larger for PE rings as compared to that for linear chains. Molecular dynamics (MD) studies on counterion distribution around highly charged cyclic, linear, and branched PE architectures in a polar solvent demonstrated the effect of macromolecular complexity on the fraction of counterions transiently localized to PE chains.³¹ Linear and cyclic PE chains grafted on planar surfaces exhibit variation in surface morphologies in MD simulations.³² While both linear and cyclic polymers exhibit a formation of vertically phase-separated patched structures depending on the grafting density, the cyclic topology favors smaller patches. Monte Carlo simulations³³ suggested that charged ring-shaped macromolecules experience a significantly more pronounced segregation confined in nanochannels.

Liu et al. studied the motion of circular PEs in shear flow by means of mesoscale hydrodynamic simulations and revealed coupling between shear rate, electrostatic strength, and polymer architecture and their impact on the conformation and dynamics of the charged rings.³⁴ The circular architecture plays a pivotal role in defining the deformation and orientation characteristics of the charged rings subjected to flow. If the electrostatic interaction strength is weak (i.e., at high salt concentration), the PE chain shifts its shape from an oblate ring at low shear rates to a prolate ring at high shear rates. Conversely, when the electrostatic interaction strength is strong (i.e., at low salt concentration), the transition occurs from a prolate coil to a prolate ring. Last but not least, biological cyclic PEs such as bacterial genome and plasmids prefer cyclic topology to some extent to optimize various vital biological processes such as loop formation, replication, recombination, repair, and gene sequencing and coding.^{35–41}

In the present work, we study the impact of topology on the conformations of PEs in salt-free good solvent conditions using analytical approaches and bead–spring coarse-grained MD simulations. We systematically investigate the role of polymerization degree and the Bjerrum length (i.e., strength of the electrostatic interactions) on cyclic PE chain size, shape, and monomer density and compare them to linear PEs of the same degree of polymerization. We observe significant differences in the equilibrium conformation properties of cyclic PEs, some of which can be described by our scaling arguments suggesting the strongly stretched chain limit.

The paper is organized as follows. In the next section, we outline the details of the simulation model utilized in this study. We apply scaling analysis to estimate conformations of cyclic PE chains. Then, we present numerical results and discuss them in the context of our theoretical analysis. We draw conclusions and remarks in the final section of the manuscript.

■ SIMULATION MODEL AND METHODOLOGY

Linear PEs are long-chain polymers with repeating units that contain charged functional groups. Ring PEs are polymers with a closed loop or circular architecture. Like linear PEs, they contain repeating units with charged functional groups, which can be positively charged (cationic) or negatively charged (anionic). In our study, we utilize MD simulations, implementing the well-established Kremer–Grest (KG) bead–spring model that was previously employed in investigations of linear PEs.^{42–45} In the KG model, nonbonded interactions between all beads are accounted by a shifted, truncated Lennard-Jones (LJ) potential⁴²

$$U^{\text{LJ}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} \right] & \text{for } r \leq r_c \\ + \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 & \\ 0 & \text{for } r > r_c \end{cases} \quad (1)$$

where r_{ij} is the distance between two interacting beads i and j , σ is the bead diameter, and r_c is the cutoff distance. The parameter ϵ in eq 1 controls the strength of the LJ potential. The connectivity between two adjacent chain monomers is maintained by the finite extension nonlinear elastic (FENE) potential

$$U^{\text{FENE}}(r) = \begin{cases} -0.5kr_{\text{max}}^2 \ln \left(1 - \frac{r^2}{r_{\text{max}}^2} \right), & \text{if } r \leq r_{\text{max}} \\ \infty, & \text{if } r > r_{\text{max}} \end{cases} \quad (2)$$

where k is the spring constant and r_{max} is the maximum bond length.⁴² To investigate linear and ring PEs, monovalent positive charges are assigned to each bead along the polymer backbone. Furthermore, an appropriate number of monovalent, negative counterions is considered as well to maintain system electroneutrality. The electrostatic interactions between charges separated by a distance r_{ij} were introduced by Coulomb pairwise potential

$$\frac{U_{ij}^{\text{C}}}{k_{\text{B}}T} = l_{\text{B}} \frac{z_i z_j}{r_{ij}} \quad (3)$$

where k_{B} denotes the Boltzmann constant, T the absolute temperature, l_{B} the Bjerrum length of the solvent, and $z_i, z_j = \pm 1$ the charge valence of i -th and j -th particles, respectively. The Bjerrum length is defined as $l_{\text{B}} = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_{\text{B}}T)$, where ϵ_0 stands for the electric permittivity of the vacuum, ϵ_r for the relative permittivity of the solvent, and e for elementary charge. For instance, in water at room temperature, $T_r \approx 298$ K, the Bjerrum length is $l_{\text{B}}(\epsilon_r = 80, T = T_r) \approx 7$ Å.

The LAMMPS MD package⁴⁶ was used to carry out Langevin dynamics in NVT ensemble in the reduced LJ units. Namely, $\epsilon = 1k_{\text{B}}T_r$ and $\sigma = l_{\text{B}}(\epsilon_r = 80, T = T_r)$ were taken as the real units of energy and length, respectively. For the FENE potential, the reduced parameters were as follows: $k^* = k\sigma^2/\epsilon = 7$ and $R_{\text{f}}^* = 2$.⁴² According to the formula for reduced elementary charge, $e^* = e/(4\pi\epsilon_0\epsilon\sigma)^{1/2}$, and for the reduced temperature, $T^* = k_{\text{B}}T/\epsilon$, we assigned them values $e^* = 9$ and $T^* = 1$. The size $\sigma^* = 1$ and monomeric mass $m^* = 1$ were

chosen to be the same for all of the monomers and counterions. The cutoff distance r_c^* in eq 1 for the monomer–monomer interactions was equal to 2.5 and for monomer–counterion and counterion–counterion interactions $2^{1/6}$. Furthermore, for monomer–counterion and counterion–counterion interactions, the LJ interaction strength parameter was set to $\epsilon^* = 1$. Our simulations mimic good solvent conditions corresponding to the choice of $\epsilon^* = 0.1$ for the monomer–monomer interactions.⁴⁵ Note that the value of $\epsilon^* \approx 0.5$ between monomers yields nearly θ conditions for charged polymers.^{42,45} Coulomb interactions were calculated via particle–particle–particle mesh (PPPM) Ewald method with the error tolerance for force 10^{-5} and the real space cutoff distance $r_c^* = 30$. The dumping parameter in the Langevin equation of motion was taken as $\gamma^* = \gamma/\tau = 1$, where $\tau = \sigma(m/\epsilon)^{1/2}$ is the LJ time unit and m is the assumed real mass unit. The reduced time step was $\delta t^* = \delta t/\tau = 0.005$.

Simulations were carried out in cubic boxes under periodic boundary conditions. The simulation box was varied depending on the degree of polymerization N of the PEs to obtain an equal concentration of cationic and anionic monomers for all systems $\rho_+ = \rho_- \approx 2.35 \times 10^{-6} \sigma^{-3}$. Throughout our study, we varied l_b by adjusting the relative permittivity ϵ_r of the medium. To achieve adequate equilibration of the PE polymers, a sufficiently large number of MD steps was selected to facilitate the relaxation of the mean-square size to its equilibrium values. This criterion resulted in a range of simulation runs varying between 2×10^7 and 2×10^9 MD steps, depending on the length of the polymer chain. The simulation snapshots were rendered using the Visual Molecular Dynamics program.⁴⁷

RESULTS AND DISCUSSION

Theoretical Considerations. In subsequent analyses, we thoroughly examine the conformations of linear and cyclic PEs by employing an analytical approach. We start the discussion by reintroducing scaling arguments that are able to characterize the conformations of linear PEs,^{48–52} and we then extend these analyses to cyclic polymers for the first time. Our analysis will be restricted to a weak-to-intermediate scale of Coulomb couplings (i.e., $l_b < 7$) for which chains are stretched. This is partially because at higher Bjerrum lengths, ionic correlations become more dominant, preventing the use of conventional scaling arguments. From a broad perspective, the scaling analysis relies on the assumption of distinct length scales and incorporates the notion of an electrostatic blob.^{48,49} All of the chemical details of chains are described by Kuhn segment size, b , the number of Kuhn segments, N , and the fraction of charged monomers, f .

Linear PE Chains. In dilute solutions of neutral linear polymers, the average size of a chain (i.e., end-to-end distance) is given by $R_c^0 \approx bN^\nu$, where ν is the scaling exponent, which takes values of $\nu \approx 3/5$ for good solvent, $\nu = 1/2$ for θ solvent, and $\nu = 1/3$ for poor solvent. In salt-free and dilute solutions of PEs at low-to-intermediate l_b values, the Debye screening length is much larger than the average distance between individual molecules. In this case, the intrachain electrostatic interactions dominate, outweighing the interchain interactions. The backbone charges on the chains interact through unscreened long-ranged electrostatic repulsive forces, which results in an elongated chain size R_c^0 , such that $R_c^0 \approx bN$.

In its simplest form, the conformation of a linear, elongated PE chain can be conceptualized as a linear string of equally sized electrostatic blobs.⁴⁸ The average size of a blob D_e^0

represents the smallest correlation length of the electrostatic interactions and can be estimated using scaling arguments. The blobs are subsections of chains consisting of g_e^0 monomers that remain unperturbed by electrostatic interactions, and their statistical properties resemble those of neutral chains in good solvents. Hence, the blob size D_e^0 is related to the number g_e^0 of monomers within a blob through the equation: $D_e^0 = b(g_e^0)^\nu$. The electrostatic interactions of monomers inside each blob are approximately of the order of thermal energy $k_B T$: $F_e = (qfg_e^0)^2/(4\pi\epsilon D_e^0) \approx k_B T$.⁴⁸ By utilizing the definition of l_b , the latter equation yields $(fg_e^0)^2 l_b/D_e^0 \approx 1$, which leads to the following relationship $D_e^0 = l_b(fg_e^0)^2$. We can rewrite equations for g_e^0 and D_e^0 as

$$g_e^0 = B^{1/(\nu-1)} \quad (4)$$

and

$$D_e^0 = bB^{\nu/(\nu-1)} \quad (5)$$

In eqs 4 and 5, we introduced a constant B which depends on chain statistics and is given by

$$B = (uf^2)^{\frac{\nu-1}{\nu}} = \begin{cases} (uf^2)^{1/3} & \text{for } \nu = 1/2 \\ (uf^2)^{2/7} & \text{for } \nu = 3/5 \end{cases} \quad (6)$$

where $u \equiv l_b/b$.

At length scales larger than D_e^0 , the electrostatic interactions become dominant. As a result, the electrostatic blobs repel each other, leading to the formation of an extended chain consisting of electrostatic blobs of length R_e^0 . In this manner, the end-to-end distance R_e^0 of a PE chain is imposed by the geometry of a linear array of blobs^{48,50,52}

$$R_e^0 = \frac{N}{g_e^0} D_e^0 = bBN \quad (7)$$

The above equation reveals that while the PE chain exhibits an extended overall configuration, within the electrostatic blobs, the chain is coiled. The scaling model presented above is limited in that it assumes a constant tension along the chain, which is inaccurate due to the variation in the electrostatic potential along the chain. Specifically, the electrostatic potential is higher at the center of the chain compared with that at the chain ends. To address this limitation, a more refined model^{44,53} that incorporates the nonuniform stretching of a PE chain is discussed below.

The charge distribution along a linear PE chain is an end effect, where the charges are situated at the minima of the electrostatic potential. The reduced electrostatic potential $\phi(z)$ at position z along the deformation axis of a PE chain is defined as a sum of all contributing charges along the chain, $\phi(z) = l_b \sum_i q_i / |z\hat{e}_z - \mathbf{r}_i|$, where \hat{e}_z is a unit vector pointing along the deformation axis. In the case of an infinitely long chain, the average potential remains constant throughout the chain. However, for a finite chain, the charges at the ends have fewer neighbors compared to those at the center, resulting in inhomogeneity in the electrostatic potential.⁵³ As a consequence, the nonuniform stretching of the linear chain occurs, with the central segments of the chain experiencing stronger electrostatic repulsion leading to their more significant stretching compared to that at the sections near the chain

ends.^{44,53} The conformation of a linear PE chain is characterized by a trumpet-like shape and can be visualized as a linear array of electrostatic blobs with varying sizes.⁵³ The size $D_e(z)$ of blobs increases from the smallest blob in the middle of the chain toward the chain ends, where the $D_e(z)$ is the largest.^{44,53} The relation between the size $D_e(z)$ and the number $g_e(z)$ of monomers per blob is

$$D_e(z) \approx b g_e^\nu(z) \quad (8)$$

In refs 44 and 53, the analysis focused on the conformations of linear PEs in a θ solvent (i.e., $\nu = 1/2$). In the following, we modify the calculations of this analysis to implement them for good-solvent conditions (i.e., $\nu = 3/5$), for which excluded-volume interactions become more pronounced. To do so, we effectively consider the excluded-volume effects in our calculations by utilizing the scaling relation given in eq 8. The reduced potential $\phi(z)$ can be estimated from one-dimensional charge distribution as follows^{44,53}

$$\phi(z) \approx f_B \left[\int_{-R_e/2}^{z-D_e(z)/2} \frac{g_e(z')}{D_e(z')} \frac{dz'}{z-z'} + \int_{z+D_e(z)/2}^{R_e/2} \frac{g_e(z')}{D_e(z')} \frac{dz'}{z'-z} + \frac{g_e(z)}{D_e(z)} \right] \quad (9)$$

By using eq 8, the ratio $g_e(z)/D_e(z)$ in eq 9 can be rewritten as

$$\frac{g_e(z)}{D_e(z)} = \frac{1}{b} \left(\frac{D_e(z)}{b} \right)^{(1-\nu)/\nu} \quad (10)$$

By assuming a weak variation of the blob size $D_e(z)$ along the stretching direction of the chain and utilizing the relationship given in eq 10, we can simplify eq 9 as

$$\phi(z) \approx u f \left(\frac{D_e(z)}{b} \right)^{(1-\nu)/\nu} \left[\ln \left[\frac{R_e^2 - 4z^2}{D_e^2(z)} \right] + 1 \right] \quad (11)$$

The terms inside the logarithm indicate that the above equation is only valid in the interval $-\frac{R_e - D_e^0}{2} < z < \frac{R_e - D_e^0}{2}$.

The derivative of eq 11 with respect to position provides an expression for the electrostatic force acting on each point of the chain along its most probable, strongly stretched conformation.^{44,53} This force stretches the segments inside the blob and is resisted by the blob tension $t(z) = D_e(z)/g_e(z)$. The balance between these forces determines the dependence of the electrostatic blob size on z as

$$\frac{3}{2} b^{2(1-\nu)/\nu} \frac{d}{dz} D_e^{2(\nu-1)/\nu}(z) \approx f \frac{d\phi(z)}{dz} \quad (12)$$

Solving eq 12 leads to an expression for $D_e(z)$ along the deformation direction

$$D_e^L(z) \approx D_e^0 \left[\ln \left(\frac{R_e^2 - 4z^2}{2R_e D_e^0} \right) - 1 \right]^{\nu/[3(\nu-1)]} \quad (13)$$

where $D_e^0 = b(u f^2)^{\nu/(\nu-2)}$ denotes the electrostatic blobs at the chain ends. Equation 13 indicates that the smallest electrostatic blob is located in the middle of the chain.

The mean chain size R_e can be obtained from the conservation condition of monomers^{44,53}

$$N = 2 \int_0^{R_e/2 - D_e^0/2} \rho(z) dz \approx \frac{R_e (D_e^0)^{(1-\nu)/\nu} \left(\ln \frac{e R_e}{D_e^0} \right)^{-1/3}}{b^{1/\nu}} \quad (14)$$

where $\rho(z) = g_e(z)/D_e(z)$ is the projection of the monomer density onto the direction of the end-to-end vector and can be written using eqs 10 and 13 as

$$\rho(z) \approx \rho_0 [\ln(R_e^2/4 - z^2) + C]^{-1/3} \quad (15)$$

In eq 15, parameters ρ_0 and C are the monomer density away from the ends and a constant, respectively. The expression provided in eq 15 will be employed in our subsequent analysis to facilitate a comparison between the scaling predictions and the numerical results obtained through MD simulations (Figure 7a).

Employing eq 15 and following an iterative approach to solving eq 14 lead to an expression for the equilibrium size of a linear PE chain^{44,53}

$$R_e \approx b^{1/\nu} (D_e^0)^{(\nu-1)/\nu} [\ln eN/g_e^0]^{1/3} = bBN [\ln eN/g_e^0]^{1/3} \quad (16)$$

The logarithmic term in eq 16 arises due to the nonuniform stretching of the linear PE chains. This logarithmic correction term is not observed in a simple equisized blob model (in contrast to eq 7). Note that similar to eq 7, the solvent quality effects are controlled by the prefactor B defined in eq 6. For θ -solvent condition with $\nu = 1/2$, the scaling law of eq 16 reduces to $R_e \approx bN(u f^2)^{1/3} [\ln eN/g_e^0]^{1/3}$ which is the result known from previous studies on linear PEs and was derived using force balance equation^{44,53} and several other calculation techniques.^{48,54,55} For a good solvent with $\nu = 3/5$, eq 16 becomes $R_e \approx bN(u f^2)^{2/7} [\ln eN/g_e^0]^{1/3}$. Note that the logarithmic correction is not affected by the solvent quality.

Cyclic PE Chains. If the two ends of a linear chain are attached covalently, the resulting ring polymer structure does not suffer from the nonuniform stretching discussed in the previous section. In this section, the constitutive equations we employ for linear chains are modified to describe the equilibrium conformational properties of cyclic PE chains. Figure 1 illustrates the schematics of a cyclic PE chain in its extended configuration represented as a circular array of electrostatic blobs. Due to the circular symmetry, the blob

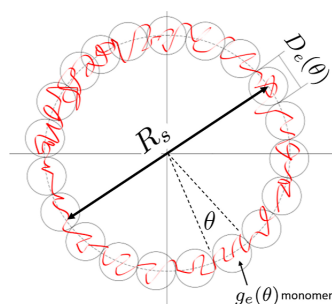


Figure 1. Schematic representation of a cyclic PE chain in a stretched conformational regime observed at low values of Bjerrum length $l_B/\sigma < 7$. R_s is the spanning distance of a ring, whereas $D_e(\theta)$ and $g_e(\theta)$ denote the size of the electrostatic blob and the number of monomers per blob, respectively.

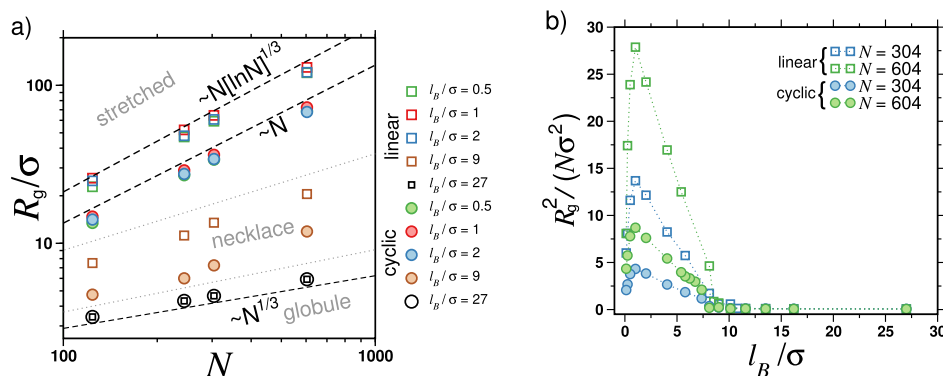


Figure 2. (a) Root-mean-square radius of gyration R_g for linear (squares) and cyclic PEs for stretched, necklace, and globule-like conformational regimes plotted as a function of degree of polymerization N for different values of Bjerrum length l_B as indicated. Dashed lines represent theoretical scaling laws in stretched ($R_g \propto N(\ln N)^{1/3}$) for linear and $R_g \propto N$ for cyclic architectures) and globule ($R_g \propto N^{1/3}$) conformations. (b) Variation of the rescaled mean-square radius of gyration R_g^2/N of linear (squares) and cyclic (circles) PEs with l_B . The data are displayed for different values of N as indicated.

positions on the cyclic chain are described in terms of a polar angle θ .

Similar to eq 9, the electrostatic potential of circular charge distribution can be estimated from

$$\begin{aligned} \phi(\theta) \approx f_B \left(\int_0^{\theta-D_e/2} d\theta' \frac{g_e(\theta')}{D_e(\theta')} \frac{\sqrt{2}}{R_s \sqrt{1 - \cos[\theta - \theta']}} \right. \\ \left. + \int_{\theta+D_e/2}^{2\pi} d\theta' \frac{g_e(\theta')}{D_e(\theta')} \frac{\sqrt{2}}{R_s \sqrt{1 - \cos[\theta' - \theta]}} + \frac{g_e(\theta)}{D_e(\theta)} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

where R_s is the spanning distance defined as the root-mean-square distance between monomers 1 and $N/2 + 1$. Upon assuming a weak variation of the blob size $D_e(\theta)$ with the angle θ and making use of eq 10 with angular dependence, we simplify eq 17 to the following form

$$\phi(\theta) \approx uf^2 \left(\frac{D_e(\theta)}{b} \right)^{(1-\nu)/\nu} \left(\frac{2}{R_s} \ln \left(\frac{1 + \cos[D_e^0/4]}{1 - \cos[D_e^0/4]} \right) + 1 \right) \quad (18)$$

In order to obtain the electrostatic blob size $D_e(\theta)$, a force balance similar to that resulting from eq 12 can be written as follows

$$\frac{3}{2} b^{2(1-\nu)/\nu} \frac{d}{d\theta} D_e(\theta)^{2(\nu-1)/\nu} \approx f \frac{d\phi}{d\theta} \quad (19)$$

which balances the blob tension [i.e., $t(\theta) = D_e(\theta)/g_e(\theta)$] with the electrostatic force acting on each point of the chain along its most probable strongly stretched circular contour. The solution to eq 19 reads

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} b^{3(1-\nu)/\nu} D_e(\theta)^{3(\nu-1)/\nu} \approx \frac{3}{2} b^{3(1-\nu)/\nu} \frac{(D_e^0)^{2(\nu-1)/\nu}}{(D_e(\theta))^{(1-\nu)/\nu}} \\ + uf^2 \left(1 - \left(\frac{D_e^0}{D_e(\theta)} \right)^{(1-\nu)/\nu} \right) \left(\frac{2}{R_s} \ln \left(\frac{1 + \cos[D_e^0/4]}{1 - \cos[D_e^0/4]} \right) + 1 \right) \end{aligned} \quad (20)$$

where $D_e^0 = b(uf^2)^{\nu/(\nu-2)}$. The above equation can be further simplified by employing the strong stretching approximation, where $D_e^0/D_e(\theta) \approx 1$. In the following sections, MD data simulations will verify this assumption a posteriori. This approximation renders the contribution of the second term on the right-hand side of eq 20 negligibly small and leads to

$$D_e(\theta) \approx D_e^0 \quad (21)$$

The above expression provides an approximately constant blob size along the circular contour.

The total number of monomers in the ring is related to R_s and D_e^0 as

$$N \approx \frac{R_s}{2} \int_0^{2\pi} \rho(\theta) d\theta = \frac{\pi R_s (D_e^0)^{(1-\nu)/\nu}}{b^{1/\nu}} \quad (22)$$

In the above equation, we utilized eq 21, and the monomer density $\rho(\theta)$ is given by

$$\rho(\theta) = \frac{g_e(\theta)}{D_e(\theta)} \approx \frac{(D_e^0)^{(1-\nu)/\nu}}{b^{1/\nu}} \approx \frac{N}{\pi R_s} \quad (23)$$

From eq 22, the mean size of a cyclic PE chain is obtained as

$$R_s \approx \pi b^{1/\nu} (D_e^0)^{(\nu-1)/\nu} N \approx bBN \quad (24)$$

Notably, the above scaling relationship takes the form of eq 7, and the influence of solvent quality is captured by the prefactor B as in eq 6. Importantly, due to the equal blob sizes of the cyclic chains, eq 24 does not incorporate any logarithmic corrections to the scaling as in the case of the linear PE chain (cf. eq 16).

Comparison between Theory and MD Simulations.

We performed MD simulations of PEs exploring two different molecular architectures: linear chains and cyclic structures. In simulations, we systematically change the number of monomers per PE chain (i.e., $N = 124, 244, 304, \text{ and } 604$). Each system is studied under a range of Bjerrum lengths ($0.125 \leq l_B \leq 27$), encompassing both weak and strong electrostatic coupling to examine the equilibrium conformational behavior of the PEs across these extremes.

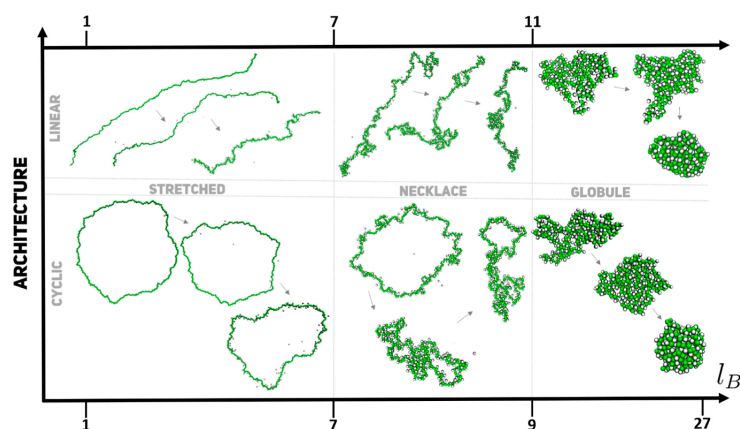


Figure 3. MD snapshots of linear (top panel) and cyclic (bottom panel) PEs displayed for different conformational regimes observed at different intervals of Bjerrum length l_B . The degree of polymerization of all PEs is $N = 304$. PE monomers are depicted as green beads, whereas counterions are presented in silver.

Equilibrium Size of Linear and Cyclic PEs. We begin our analyses by focusing on the root-mean-square radius of gyration R_g of linear and cyclic PE chains. In Figure 2a, the R_g values calculated by averaging along simulation trajectories are plotted as a function of polymerization degree N for various values of the Bjerrum length, l_B . Regardless of l_B , increasing N leads to larger molecular sizes, but linear chains are up to three times larger than the cyclic chains except for the completely collapsed structures at $l_B/\sigma \gg 1$. For values of Bjerrum lengths of around $l_B/\sigma \lesssim 7$, both linear and cyclic chains adopt stretched conformations, as can be seen also in Figure 3, where we display the representative MD snapshots of PEs for both types of topologies. In Figure 2a, we also plot the scaling law predictions for chain sizes given in eqs 16 and 24 in the stretched regime. For a fair comparison, we first plot the scaling prediction for cyclic chains (i.e., $R_g \propto N$) and then multiply this prediction by the logarithmic correction term to describe the size of the linear chains (i.e., $R_g \propto N[\ln N]^{1/3}$). The logarithmic correction terms, absent in the case of cyclic chains, serve to account for the more elongated configurations that the linear chains can adopt. At the strong electrostatic coupling limit (i.e., $l_B/\sigma \gg 1$), both linear and cyclic chains are collapsed (Figure 3), and their sizes are statistically indistinguishable. In this regime, the chains' dimensions are characterized by a scaling law of globular polymers $R_g \propto N^{1/3}$ (see also Figure 3). In the intermediate range of electrostatic couplings (i.e., for $7 \lesssim l_B/\sigma \lesssim 9$), the scaling exponent in the power law $R_g \propto N^{\nu_{\text{eff}}}$ smoothly crosses-over from value $\nu_{\text{eff}} = 1$ to $1/3$. In this regime, both topologies adapt pearl-necklace conformations (cf. Figure 3).

In Figure 2b, the data given in Figure 2a are plotted as a function of l_B for two values of N . These data are in agreement with the results obtained in the previous numerical studies for linear PE chains.^{11,56} Overall, we observe a nonmonotonic behavior of the chain sizes, regardless of topology. As $l_B \rightarrow 0$, the chains shrink in size due to weak electrostatic coupling and resulting weaker repulsion between the backbone charges. In the stretched regime (i.e., for $l_B/\sigma \approx 1$), the majority of counterions are distanced from the chain, resulting in a negligible condensation effect and extended conformations for both types of architectures. A notable distinction between the

linear and cyclic PEs is evident in this regime. Linear PEs adopt one-dimensional rod-like conformations, whereas cyclic PEs take on a two-dimensional, ring-like structure that covers a broad surface area (see the snapshots in Figure 3). For $l_B \rightarrow \infty$, the chains are strongly collapsed and take a globular conformation. In the globular regime, a great majority of the counterions condense on the chain (cf., Figure 3). For the intermediate values of l_B (i.e., for $7 \lesssim l_B/\sigma \lesssim 9$), an overall conformation is rather a combination of the collapsed and stretched portions of the linear chains. Such conformations are reminiscent of the transition between the weak and strong coupling regimes and termed as pearl-necklace conformation in the literature^{42,43,45,57,58} (see also Figure 3). This transition takes place as a result of the partial condensation of counterions onto the backbone, while the rest of the counterions become delocalized away from the chain. The transformation is also evident in Figure 2a,b, where the fractal dimension characterizing the chain sizes undergoes changes in response to variations in the Bjerrum length. Hence, our simulations validate that such a transition takes place even when the chain backbone is under good solvent condition.

While linear chains take a necklace conformation as predicted previously at the intermediate values of Bjerrum length⁴⁵ (cf. Figure 3), for cyclic chains also, we observe a qualitatively similar behavior. However, the conformational fluctuations of cyclic chains are stronger than those observed for linear chains. While we systematically and visually observe the necklace formation for linear chains, cyclic chains exhibit a transition between necklace to weakly collapsed conformations as can be seen in the snapshots in Figure 3. The collapsed states transiently emerge as multiple subglobular sections approaching each other and forming a more crumbled chain conformation as compared to that in linear PEs. A visual inspection of simulation trajectories shows that this transition is observed for all of our chain sizes and simulation replicas.

To quantitatively characterize the conformational fluctuations of chains in different conformational regimes, we calculate the probability distribution functions of the instantaneous value of the radius of gyration \tilde{R}_g for linear and ring chains for three values of the Bjerrum length (Figure 4). For both stretched and globule-like regimes, the

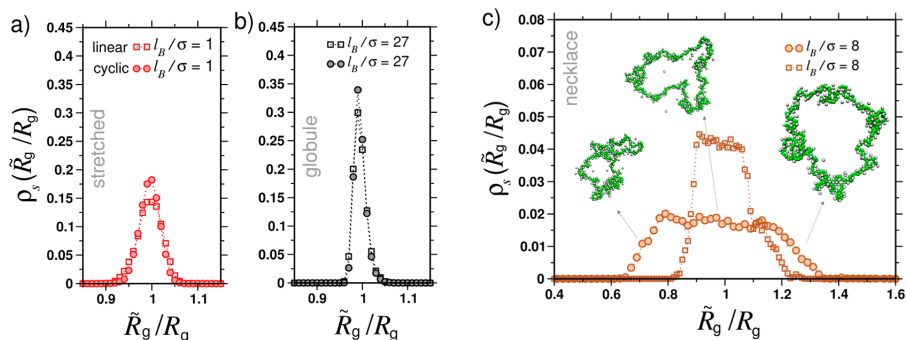


Figure 4. Probability distribution functions ρ_s of the radius of gyration \tilde{R}_g of linear (squares) and cyclic PEs normalized by its root-mean-square value R_g and plotted for different conformational regimes observed at different values of the Bjerrum length l_b . In panel (a), the data for stretched conformations ($l_b/\sigma = 1$) are depicted. Panel (b) shows the data for globular conformations ($l_b/\sigma = 27$), while panel (c) shows the data for necklace conformations ($l_b/\sigma = 8$). In panel (c), the arrows indicate MD snapshots of cyclic PEs. The middle snapshot shows the conformation with the size comparable to the average $\approx R_g$. The left and right snapshots correspond to the cases where molecular sizes are, respectively, smaller than R_g (crumpled conformation) and larger than R_g (expanded conformation). In all plots, the degree of polymerization N was fixed to $N = 304$.

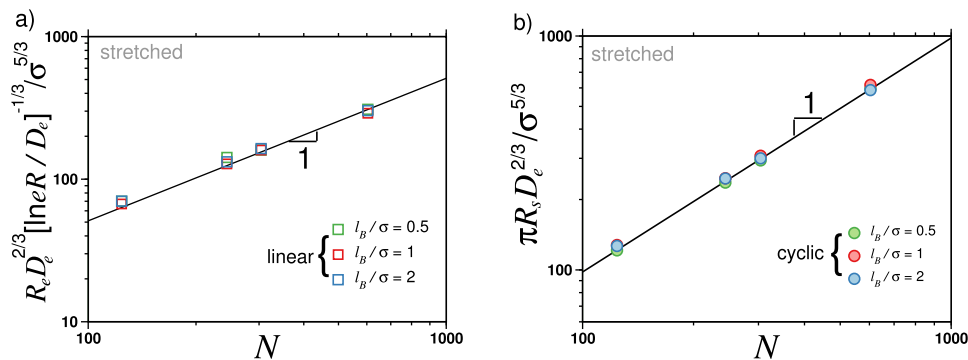


Figure 5. Rescaled root-mean-square: (a) end-to-end distance R_c for linear PEs (squares) and (b) spanning distance R_s for cyclic PEs (circles) plotted as a function of the degree of polymerization N for different values of Bjerrum length in the stretched regime as indicated. The lines represent theoretical scaling laws predicted for linear (eq 16) and cyclic (eq 24) architectures.

distribution functions are of a narrow width (Figure 4). Nevertheless, cyclic chains exhibit a slightly higher peak compared to that of the linear chains. On the contrary, in the intermediate coupling regime, where necklace structures are observed, there is an increase in the width of the distributions compared to that in the weak and strong coupling regimes for both topologies. However, cyclic chains display a significantly broader distribution, suggesting larger conformational fluctuations and, thus, a more extensive spectrum of accessible conformations compared with those of their linear counterparts. This analysis is consistent with the visual observations made in the simulation snapshots displayed in Figure 3.

In the previous sections, we described scaling model predictions for the mean size of linear (eq 16) and cyclic (eq 24) PE chains at weak electrostatic couplings. In Figure 5, we compare the scaling predictions by considering the Bjerrum length $l_b/\sigma \leq 2$, corresponding to a regime in which chains exist in stretched conformations. To construct the scaling plot, we calculated the average electrostatic blob size D_e using the projected monomer density distributions along the linear direction, $\rho(z)$, and the angular direction, $\rho(\theta)$. The detailed analyses of the monomer densities $\rho(z)$ and $\rho(\theta)$ are provided

in the subsequent subsection. The obtained mean blob sizes for both types of architectures are listed in Table 1. We observe a strong concurrence between the theoretical predictions and

Table 1. Mean Values of Electrostatic Blob Size D_e for Linear and Cyclic PEs Obtained for Different Values of Degree of Polymerization N and Bjerrum Length l_b

N	l_b/σ	D_e/σ	
		linear	cyclic
124	0.5	1.84	1.58
244	0.5	1.73	1.52
304	0.5	1.60	1.50
604	0.5	1.63	1.49
124	1.0	1.73	1.49
244	1.0	1.66	1.45
304	1.0	1.67	1.44
604	1.0	1.58	1.40
124	2.0	1.54	1.59
244	2.0	1.50	1.57
304	2.0	1.51	1.52
604	2.0	1.49	1.52

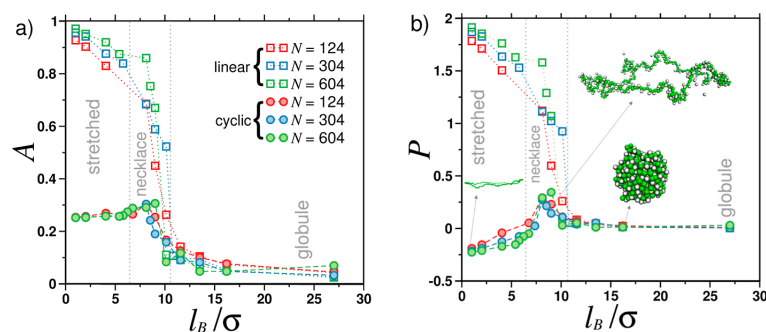


Figure 6. (a) Asphericity A and (b) prolateness P shape factors for linear (squares) and cyclic (circles) PEs plotted as a function of the Bjerrum length l_B . The data are displayed for different degrees of polymerization N as indicated. In panel (b), the arrows are used to indicate MD snapshots of cyclic molecules, displaying their characteristic shapes in different conformational regimes, namely, the stretched, necklace, and globule-like conformations.

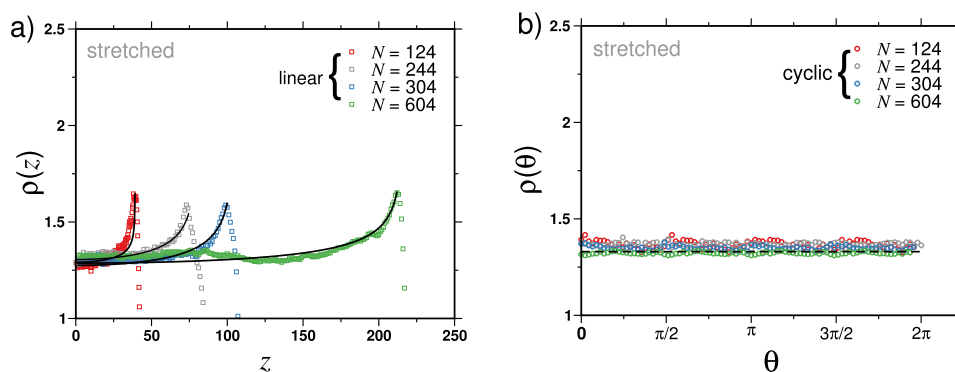


Figure 7. (a) Projection of monomer density $\rho(z)$ of linear PEs on the direction of the end-to-end vector R_v plotted from the position of a middle monomer. The solid lines are the best fit to eq 15. (b) Angular monomer density $\rho(\theta)$ of cyclic PEs. The dashed line represents the density calculated from eq 23 for $N = 604$. In both panels, the symbols are results of MD simulations for linear (squares) and cyclic (circles) PEs with different degrees of polymerization N as indicated. All the data are obtained for the fixed Bjerrum length $l_B/\sigma = 1$.

simulation results. The data for linear and cyclic chains collapse onto their own universal curve. Notably, the rescaled y -axes of the data for linear chains (Figure 5a) indirectly validate the predicted nonuniform stretching along the chain, whereas the data for cyclic chains (Figure 5b) indicates a uniform chain stretching. This observation highlights the distinct behavior of the two architectures at the weak electrostatic coupling regime. Overall, our simulations show that cyclic PE chains exhibit a distinct conformational behavior, particularly in the range between low and intermediate effective strength of electrostatic interactions corresponding to a Bjerrum length range of around $1 < l_B/\sigma < 7$. In the next subsection, we characterize these differences by introducing further geometric quantities characterizing the shape of PE in solution.

Shape of Linear and Cyclic PEs. Our simulations show that cyclic PE chains exhibit distinct conformational fluctuations as the Bjerrum length is varied (Figure 3). These conformational fluctuations can affect the average shape of the molecules. Nevertheless, characteristic chain sizes fall short in analyzing such geometrical shape details. Alternatively, the average shape of a polymer chain can be described by the average asphericity A and the average prolateness P .^{59–61} The quantity A measures the degree to which a polymer

conformation deviates from a perfect sphere. The parameter P provides information about the flattening of a molecule.^{61,62}

The average asphericity can be defined as^{59–61}

$$A = \frac{1}{6} \left\langle \sum_{i=1}^3 \frac{(\lambda_i - \bar{\lambda})^2}{\bar{\lambda}^2} \right\rangle \quad (25)$$

where $\langle \dots \rangle$ denotes ensemble average, λ_i (for $i = 1, \dots, 3$) is the eigenvalue of the gyration tensor, and $\bar{\lambda} = (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)/3$ is the average eigenvalue. The parameter A is limited between the values of 0 and 1 and takes the minimum value for spherically symmetric configurations ($\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$) and the maximum value for rod-like configurations ($\lambda_1 \neq 0, \lambda_2 = \lambda_3 = 0$). For planar symmetric objects, A converges to the value of $1/4$.⁶⁰

The parameter P is defined as^{61,62}

$$P = \left\langle \prod_{i=1}^3 \frac{(\lambda_i - \bar{\lambda})}{\bar{\lambda}^3} \right\rangle \quad (26)$$

The values of P are limited between the value of $-1/4$ for perfectly oblate, disk-like shaped configurations ($\lambda_1 = \lambda_2, \lambda_3 = 0$) and the maximum value of 2 for fully prolate molecular configurations elongated along one axis ($\lambda_1 \neq 0, \lambda_2 = \lambda_3 = 0$).

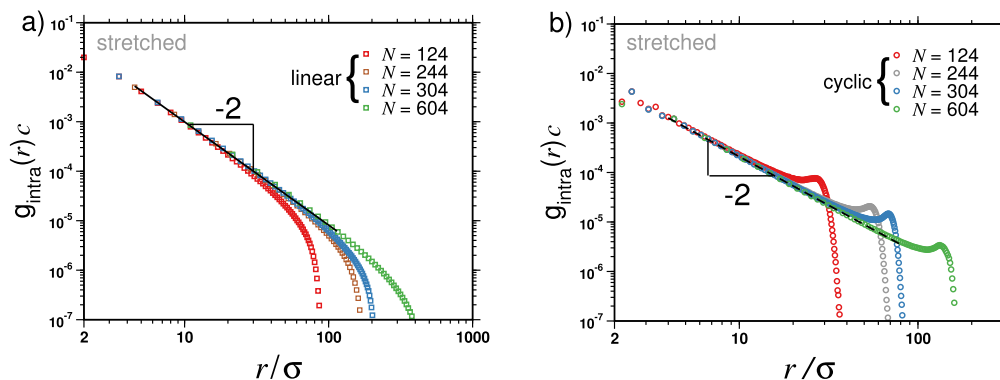


Figure 8. Intrachain monomer–monomer correlation functions $g_{\text{intra}}(r)$ for (a) linear (squares) and (b) cyclic (circles) PEs displayed for different degree of polymerization N as indicated. All pair correlation functions were rescaled by the overall monomer concentration c . The lines represent theoretical scaling laws predicted for linear (eq 31) and cyclic (eq 30) architectures. All the data are displayed for the fixed Bjerrum length $l_B/\sigma = 1$.

In general, molecules with $P > 0$ adapt prolate conformations ($\lambda_1 \gg \lambda_2 \approx \lambda_3 = 0$), whereas molecules with $P < 0$ adapt oblate conformations ($\lambda_1 \approx \lambda_2 \gg \lambda_3 = 0$). The case of $P = 0$ indicates an ideally spherical shape. In other words, $P = 0$ signals that the molecule is perfectly symmetrical in all directions with no elongation or flattening along any axis.

In Figure 6, we analyze the shape factors of linear and cyclic PEs by plotting A and P as a function of l_B for chains with different N . It is found that an increase in electrostatic coupling induces a conformational transition in linear PEs, shifting them from a rod-like shape (with approximate values of $A \approx 1$ and $P \approx 2$) to a spherical shape (with $A \approx P \approx 0$). Cyclic PEs exhibit distinct conformations in the stretched and necklace regime observed up to $l_B/\sigma < 9$. This is evident from the asphericity parameter $A \approx 1/4$, which signals the formation of planar (two-dimensional) configurations. Furthermore, there is an observed increase in the P parameter with l_B up to $l_B/\sigma < 9$, suggesting a conformational transition in the shape of cyclic PEs (see snapshots in Figure 6b). In the stretched regime, cyclic PEs adapt nearly perfectly oblate (e.g., $P \approx -1/4$ for $l_B/\sigma = 1$) shapes. In the necklace regime, cyclic PEs become slightly prolate (e.g., $P \approx 1/4$ for $l_B/\sigma \approx 7$) and exhibit a wavy shape due to formation of localized globular structures. Similar to linear PEs, cyclic molecules tend to take a spherical shape, characterized by $A \approx P \approx 0$ for larger values of l_B . In summary, while shape transitions occur in both linear and cyclic chains as the Bjerrum length increases, cyclic chains exhibit unique, nonmonotonic shape transitions, as clearly indicated by the asphericity and prolateness analyses (cf. Figure 6).

Monomeric Distributions and Pair Correlation Functions of Linear and Cyclic PEs. In the previous subsections, we present equations for the projected and angular monomeric densities of linear and cyclic chains, (i.e., eqs 15 and 23, respectively). Accordingly, while linear chains exhibit a nonuniform monomeric distribution due to nonuniform stretching, cyclic chains show a rather uniform density profile. In Figure 7a,b, we compare these predictions with our MD results, namely, the projection of monomer density, $\rho(z)$, and the angular density, $\rho(\theta)$, for linear (squares) and cyclic (circles) PEs for various N . We restrict our analysis to the stretched regime (i.e., for $l_B/\sigma = 1$), for which we have analytical equations. The corresponding theoretical predictions provided by eqs 15 (solid lines) and 23 (dashed lines) are also

shown in Figure 7. Overall, the fitting lines exhibit a high level of agreement with the MD data. The $\rho(z)$ profiles are in qualitative accordance with the findings of ref 44, which studied linear PEs in θ solutions. In general, Figure 7a reveals that $\rho(z)$ increases with the distance z from the chain center, indicating a nonuniform stretching of linear PEs toward their ends. Considering that the monomer density $\rho(z)$ is proportional to the electrostatic blob size $D_e(z)$ (cf. eq 15), the data in Figure 7a indicate the variation of $D_e(z)$ along the direction of chain stretching. In the case of cyclic PEs, variation of blob size is absent. As displayed in Figure 7b, the monomer density $\rho(\theta)$ remains approximately constant along the circular contour, which suggests a uniform stretching of charged cyclic chains.

Next, we analyze the intrachain monomer–monomer correlation function $g_{\text{intra}}(r)$, which is directly related to the probability of finding a pair of monomers on the same chain separated by a distance r . This quantity can further provide insights into the internal polymer structure at length scales smaller than the chain size. The g_{intra} function is defined as follows

$$g_{\text{intra}}(\vec{r}) = \frac{1}{cN} \sum_{i \neq j} \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \rangle \quad (27)$$

where $\langle \dots \rangle$ denotes ensemble averaging. To calculate g_{intra}^C for cyclic PEs, we again consider their conformations under the assumption of the strong stretching limit. Consequently, the fluctuations of the monomer density along the circular contour are negligible in comparison to the average angular density $\rho(\theta)$. With this approximation, eq 27 can be reformulated as

$$g_{\text{intra}}^C(\vec{r}) = \frac{1}{cN} \frac{R_s}{2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\theta' \rho(\theta) \rho(\theta') \langle \delta\left(\vec{r} - R_s \sin\left(\frac{\theta - \theta'}{2}\right) \vec{e}\right) \rangle_0 \quad (28)$$

where \vec{e} is a unit vector along a line that connects two points on the rings and $\langle \dots \rangle_0$ represents averaging over all possible orientations of the vector. As a result of this averaging procedure, the following equation is obtained

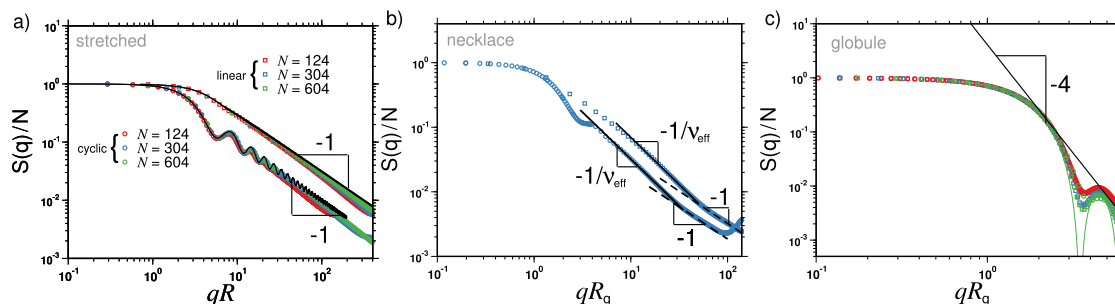


Figure 9. Form factors $S(q)$ of linear PEs (squares) and cyclic PEs (circles) for different conformational regimes observed at varying values of the Bjerrum length l_b : (a) stretched ($l_b/\sigma = 1$), (b) necklace ($l_b/\sigma = 7.5$), and (c) globule ($l_b/\sigma = 27$). In panel (a), the abscissa is rescaled by the root-mean-square end-to-end distance R_e for linear chains and by the root-mean-square spanning distance R_s for cyclic chains. In panels (b,c), the abscissa is rescaled by the root-mean-square radius of gyration R_g for both molecular architectures. The lines represent theoretical scaling laws $S(q) \propto q^{-\alpha}$, where α is the scaling exponent (see the text for details). The data are displayed for various degrees of polymerization, N , as indicated.

$$g_{\text{intra}}^{\text{C}}(r) = \frac{R_s}{4\pi r^2 c N} \int_0^{2\pi} d\theta \rho(\theta) \rho(\theta + 2 \arcsin[r/R_s]) \quad (29)$$

The expression given by eq 29 can be further simplified using constant monomer density $\rho(\theta) = N/(\pi R_s)$ along the ring

$$g_{\text{intra}}^{\text{C}}(r) = \frac{N(2\pi - 2 \arcsin[r/R_s])}{2\pi^2 r^2 c R_s} \theta(2\pi - 2 \arcsin[r/R_s]) \quad (30)$$

where $\theta(x)$ is the Heaviside step function with the following properties: $\theta(x) = 1$ for $x \geq 0$ and $\theta(x) = 0$ for $x < 0$. We note that the correlation function $g_{\text{intra}}^{\text{L}}$ for linear PEs in θ solvent was calculated using the strong limit approximation in ref 44, and it takes the following Figure 7 analytical form

$$g_{\text{intra}}^{\text{L}}(r) = \frac{1}{2\pi c N r^2} \int_{-R_e/2}^{R_e/2} dz \rho(z) \rho(z+r) \\ = \frac{N}{2\pi c r^2} \frac{R_e - r}{R_e^2} \theta(R_e - r) \quad (31)$$

In Figure 8, a comparison is presented between the intrachain pair correlation functions obtained through analytical calculations (lines) and MD data (symbols) for linear and cyclic architectures with various values of N . In both cases, the functions $g_{\text{intra}}(r)$ exhibit a scaling law and decay as $\propto r^{-2}$ for distances $r \ll R_e$ with reference to linear PEs (solid line), and for distances $r \ll R_s$ in the case of cyclic PEs (dashed line). As noted above, the average monomer density $\rho(z)$ for nonuniformly stretched linear PEs varies logarithmically along the elongation axis (cf. eq 15). The summation in $g_{\text{intra}}(r)$ (as seen in eq 27) encompasses all possible monomer pairs. Consequently, this leads to an additional averaging of the monomer density $\rho(z)$ along the chain's stretching direction, where both ends and middle sections contribute to $g_{\text{intra}}^{\text{L}}(r)$ (cf. eq 31). As a result of this averaging of the logarithmic function, $g_{\text{intra}}^{\text{L}}(r)$ closely resembles the correlation function of a uniformly stretched chain, as previously observed for linear PEs in θ solution.⁴⁴

The primary distinction between the intrachain functions for linear and cyclic architectures is the nonmonotonic behavior of $g_{\text{intra}}^{\text{C}}(r)$, which becomes evident at distances comparable to R_s . This distinct property, a hump in $g_{\text{intra}}^{\text{C}}(r)$, does not solely arise due to the absence of chain ends but also originates from the

shape of cyclic PEs. These molecules exhibit a slightly oval shape, as evidenced by the eigenvalue ratio of $\langle \lambda_1 \rangle / \langle \lambda_2 \rangle \approx 1.2$. This deviation from a perfectly symmetric ring conformation, where $\langle \lambda_1 \rangle / \langle \lambda_2 \rangle = 1$, results in a nonmonotonic correlation function, as displayed in Figure 8b. It is worth noting that when the architecture is arranged regularly on a planar circle, the corresponding intrachain correlation function lacks a pronounced hump and resembles the linear correlation function $g_{\text{intra}}^{\text{L}}(r)$ shown in Figure 8a.

Structure Factors of Linear and Cyclic PEs. To allow a direct comparison between experiments and our results, we calculate the structure factors for linear and cyclic topologies. The form factors, $S(q)$, for all three electrostatic coupling regimes and various degrees of polymerization are shown in Figure 9. In particular, at low and intermediate Bjerrum lengths, we observe a striking difference between the linear and cyclic form factors. For linear PEs (squares) in the stretched regime, as q increases $S(q)$ exhibits a power-law decay with a slope of -1 , which is typical of rod-like molecules (Figure 9a). This indicates that the chain is stretched at all length scales up to a blob size, D_w , which contains a few monomers. The simulation data for linear PE chains were also accurately aligned with the theoretical prediction of the form factor $S_{\text{rod}}(q)$ for rod-like molecules outlined in eq A1 using a parameter-free fitting approach.

In the stretched regime, cyclic PEs (circles) also exhibit a power-law decay in $S(q)$ at high values of q . However, their behavior in the intermediate range of q is different, as shown in Figure 9a. Specifically, cyclic chains display sinusoidal undulations superimposed upon the underlying power-law decay, characterized by a slope of -1 . These undulations were fitted to the theoretical prediction for the form factor, $S_{\text{rigid ring}}(q)$, of a rigid ring (see eq A2) without involving any adjustable parameters. It is worth noting that similar undulation patterns were observed in $S(q)$ of semiflexible and rigid neutral cyclic polymers in recent theoretical and experimental studies.^{63–65}

The undulations observed at the weak coupling regimes become weaker as the PE chains enter their necklace regimes at intermediate values of the Bjerrum length (i.e., $7 \lesssim l_b/\sigma \lesssim 9$) (Figure 9b). As the electrostatic coupling increases, chains become more flexible due to the condensation of counterions on their backbones. At large q values, the chain remains stiff up to sections composed of several monomers, which results in a

slope of -1 . At intermediate q values, the chains become coiled, which is indicated by a transition to a slope of $1/\nu_{\text{eff}}$ where $\nu_{\text{eff}} \approx 0.6$ at $l_b/\sigma = 7.5$.

In the strong coupling regimes, for which $l_b/\sigma \gg 1$, the difference between the linear and cyclic chains vanishes since both chains exist in a highly collapsed conformation (Figure 9c). At the large wave-vector limits, we observe a strong decay with an exponent of -4 . This strong decay reflects the presence of well-defined interfaces and boundaries within the sample.⁶⁶ The form factors for both topologies were accurately aligned through parameterless fitting to the theoretical structure factor, $S_{\text{sphere}}(q)$, of a homogeneous sphere (cf. eq A3).

CONCLUSIONS

In this study, we apply scaling arguments that were originally formulated for linear PE chains to construct a theoretical framework for cyclic PEs. This framework allows us to estimate the equilibrium chain sizes and monomer distributions for cyclic PE chains, which we subsequently compare to the outcomes of our coarse-grained MD simulations. Our analysis demonstrates that, to a certain extent, charged cyclic polymers exhibit conformational properties that are similar to those of linear PE chains across a range of electrostatic coupling regimes, encompassing weak, intermediate, and strong electrostatic interactions (corresponding to small, intermediate, and large Bjerrum lengths). As a result, in these three regimes, we observe stretched, pearl-necklace, and globular-like conformations for both types of topologies. Nevertheless, the resemblance between the linear and cyclic architectures diminishes when examining their shapes, the chain length dependence of their characteristic sizes, and structure factors, particularly in the weak and intermediate coupling regimes. Notably, two metrics that describe the shape of PE chains, namely, asphericity and prolateness, exhibit substantial differences between cyclic and linear chains. Specifically, they display a nonmonotonic dependence upon increasing the Bjerrum length for cyclic chains, whereas for linear chains, they exhibit a consistent, monotonic decrease as the electrostatic strength is increased. In the stretched regime, the shape of cyclic PEs resembles a flat, two-dimensional ring-like conformation with a substantial surface area. In contrast, linear PEs adopt nearly rod-like, one-dimensional conformations. Our analysis also reveals that cyclic PE chains are much more compact in the stretched and necklace regimes as compared to linear PEs. Furthermore, the logarithmic correction term present in the scaling law describing the dependence of the average size of linear PEs on the degree of polymerization is absent in the case of cyclic chains due to their circular geometry. This distinction could potentially contribute to the unique conformational behaviors observed in the cyclic chains. Specifically, the cyclic topology gives rise to undulations resulting from structures forming over several monomers or more, as evidenced by the structure factor analysis. In conclusion, our study demonstrates that long-range electrostatic interactions can exert a significant influence on the conformational behavior of cyclic chains, highlighting the need for further theoretical and experimental investigations in the future. Our forthcoming research will focus on conducting a thorough examination of the effects of salt and ion valency on the conformations of cyclic PEs. Additionally, we intend to investigate how cyclic topology influences the dynamics of PEs.

APPENDIX

The form factor of a rigid rod of length R_e is⁶⁷

$$S_{\text{rod}}(q) = \frac{2}{qR_e} \left(\int_0^{qR_e} \frac{\sin x}{x} dx - 2 \frac{\sin^2[qR_e/2]}{qR_e} \right) \quad (\text{A1})$$

The form factor of a rigid ring of diameter R_s reads^{68,69}

$$S_{\text{rigid ring}}(q) = \int_0^{\pi/2} d\varphi [J_0(R_s q \sin \varphi)]^2 \sin \varphi \quad (\text{A2})$$

where $J_0(x)$ is the Bessel function of the first kind with order 0. The form factor of a sphere with radius of gyration R_g is given by⁷⁰

$$S_{\text{sphere}}(q) = \left[\frac{3}{(\sqrt{5/3} q R_g)^3} (\sin[\sqrt{5/3} q R_g] - \sqrt{5/3} q R_g \cos[\sqrt{5/3} q R_g]) \right]^2 \quad (\text{A3})$$

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Jaroslav Paturej – *Institute of Physics, University of Silesia in Katowice, 41-500 Chorzów, Poland; Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., 01069 Dresden, Germany;* orcid.org/0000-0002-2540-2925;
Email: jaroslav.paturej@us.edu.pl

Authors

Andrzej Grzyb – *Institute of Physics, University of Silesia in Katowice, 41-500 Chorzów, Poland;* orcid.org/0000-0003-0736-2293

Kristine Haydukivska – *Institute of Physics, University of Silesia in Katowice, 41-500 Chorzów, Poland; Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 79011 Lviv, Ukraine;* orcid.org/0000-0002-3118-7010

Jaroslav S. Klos – *Faculty of Physics, A. Mickiewicz University, 61-614 Poznań, Poland; Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., 01069 Dresden, Germany;* orcid.org/0000-0002-8518-9556

Aykut Erbaş – *Institute of Physics, University of Silesia in Katowice, 41-500 Chorzów, Poland; UNAM—National Nanotechnology Research Center and Institute of Materials Science & Nanotechnology, Bilkent University, 06800 Ankara, Turkey;* orcid.org/0000-0003-2192-8804

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.macromol.3c01981>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the National Science Center, Poland (Grant Sonata Bis no. 2018/30/E/ST3/00428). We thank M. Lang for fruitful discussions. We are also grateful to PL-Grid Infrastructure for a generous grant of computing time.

REFERENCES

- (1) Hara, M. *Polyelectrolytes: Science and Technology*; CRC Press, 1993.
- (2) Muthukumar, M. 50th Anniversary Perspective: A Perspective on Polyelectrolyte Solutions. *Macromolecules* **2017**, *50*, 9528–9560.
- (3) Bolto, B.; Gregory, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Res.* **2007**, *41*, 2301–2324.
- (4) Kogej, K. Association and structure formation in oppositely charged polyelectrolyte–surfactant mixtures. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *158*, 68–83.
- (5) Ramachandran, V. S.; Malhotra, V. M. *Superplasticizers*; Noyes: Park Ridge, NJ, 1984.
- (6) Pack, D. W.; Hoffman, A. S.; Pun, S.; Stayton, P. S. Design and development of polymers for gene delivery. *Nat. Rev. Drug Discovery* **2005**, *4*, 581–593.
- (7) Manning, G. S.; Ray, J. Counterion Condensation Revisited. *J. Biomol. Struct. Dyn.* **1998**, *16*, 461–476.
- (8) Achazi, K.; Haag, R.; Ballauff, M.; Dermedde, J.; Kizhakkedathu, J. N.; Maysinger, D.; Multhaupt, G. Understanding the Interaction of Polyelectrolyte Architectures with Proteins and Biosystems. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 3882–3904.
- (9) Barrat, J. L.; Joanny, F. Theory of polyelectrolyte solutions. *Adv. Chem. Phys.* **1996**, *94*, 1–66.
- (10) Manning, G. S. Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 924–933.
- (11) Liu, S.; Muthukumar, M. Langevin dynamics simulation of counterion distribution around isolated flexible polyelectrolyte chains. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9975–9982.
- (12) Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 1049–1118.
- (13) Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M. Theory and simulations of charged polymers: From solution properties to polymeric nanomaterials. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, *13*, 376–388.
- (14) Zimm, B. H.; Stockmayer, W. H. The Dimensions of Chain Molecules Containing Branches and Rings. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 1301–1314.
- (15) Roovers, J. Viscoelastic properties of polybutadiene rings. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1517–1521.
- (16) Laurent, B. A.; Grayson, S. M. Synthetic approaches for the preparation of cyclic polymers. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2202–2213.
- (17) Halverson, J. D.; Lee, W. B.; Grest, G. S.; Grosberg, A. Y.; Kremer, K. Molecular dynamics simulation study of nonconcatenated ring polymers in a melt. II. Dynamics. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 204905.
- (18) Tezuka, Y. Topological polymer chemistry for designing multicyclic macromolecular architectures. *Polym. J.* **2012**, *44*, 1159–1169.
- (19) Jia, Z.; Monteiro, M. J. Cyclic polymers: Methods and strategies. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2085–2097.
- (20) Zhang, K.; Tew, G. N. Cyclic polymers as a building block for cyclic brush polymers and gels. *React. Funct. Polym.* **2014**, *80*, 40–47.
- (21) Kapnistos, M.; Lang, M.; Vlassopoulos, D.; Pyckhout-Hintzen, W.; Richter, D.; Cho, D.; Chang, T.; Rubinstein, M. Unexpected power-law stress relaxation of entangled ring polymers. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 997–1002.
- (22) Hossain, M. D.; Lu, D.; Jia, Z.; Monteiro, M. J. Glass Transition Temperature of Cyclic Stars. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 1254–1257.
- (23) Paturej, J.; Erbaş, A. Cyclic-polymer grafted colloids in spherical confinement: insights for interphase chromosome organization. *Phys. Biol.* **2023**, *20*, 056004.
- (24) Zhang, K.; Lackey, M. A.; Cui, J.; Tew, G. N. Gels Based on Cyclic Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4140–4148.
- (25) Erbaş, A.; Paturej, J. Friction between ring polymer brushes. *Soft Matter* **2015**, *11*, 3139–3148.
- (26) Morgese, G.; Trachsels, L.; Romio, M.; Divandari, M.; Ramakrishna, S. N.; Benetti, E. M. Topological Polymer Chemistry Enters Surface Science: Linear versus Cyclic Polymer Brushes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 15583–15588.
- (27) Kubo, M.; Nishigawa, T.; Uno, T.; Itoh, T.; Sato, H. Cyclic Polyelectrolyte: Synthesis of Cyclic Poly(acrylic acid) and Cyclic Potassium Polyacrylate. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9264–9266.
- (28) Chen, F. A Facile Route for Cyclic Polyelectrolyte Synthesis without Any Protection or Deprotection Process. *Polym. Sci., Ser. B* **2018**, *60*, 571–577.
- (29) Si, J.; Hao, N.; Zhang, M.; Cheng, S.; Liu, A.; Li, L.; Ye, X. Universal Synthetic Strategy for the Construction of Topological Polystyrenesulfonates: The Importance of Linkage Stability during Sulfonation. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 730–736.
- (30) Bernard, O.; Simonin, J.-P. Thermodynamic properties of ring polyelectrolytes in the binding mean spherical approximation. *J. Mol. Liq.* **2017**, *228*, 121–125.
- (31) Chremos, A.; Douglas, J. F. Counter-ion distribution around flexible polyelectrolytes having different molecular architecture. *Soft Matter* **2016**, *12*, 2932–2941.
- (32) Hao, Q.-H.; Cheng, J.; Liu, L.-X.; Tan, H.-G.; Wei, T.; Liu, L.-Y.; Miao, B. Surface Morphologies of Planar Ring Polyelectrolyte Brushes Induced by Trivalent Salts. *Macromolecules* **2020**, *53*, 7187–7197.
- (33) Nowicki, W. Segregation of ring polyelectrolytes in nano-channel. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 014902.
- (34) Liu, L.; Chen, J.; An, L. Individual circular polyelectrolytes under shear flow. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 163316.
- (35) Vologodskii, A. V.; Zhang, W.; Rybenkov, V. V.; Podtelezchnikov, A. A.; Subramanian, D.; Griffith, J. D.; Cozzarelli, N. R. Mechanism of topology simplification by type II DNA topoisomerases. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2001**, *98*, 3045–3049.
- (36) Vetcher, A. A.; Lushnikov, A. Y.; Navarra-Madsen, J.; Scharein, R. G.; Lyubchenko, Y. L.; Darcy, I. K.; Levene, S. D. DNA Topology and Geometry in Flp and Cre Recombination. *J. Mol. Biol.* **2006**, *357*, 1089–1104.
- (37) Nossal, N. G.; Makhov, A. M.; Chastain, P. D.; Jones, C. E.; Griffith, J. D. Architecture of the Bacteriophage T4 Replication Complex Revealed with Nanoscale Biopointers. *J. Biol. Chem.* **2007**, *282*, 1098–1108.
- (38) Shoura, M. J.; Vetcher, A. A.; Giovan, S. M.; Bardai, F.; Bharadwaj, A.; Kesinger, M. R.; Levene, S. D. Measurements of DNA-loop formation via Cre-mediated recombination. *Nucleic Acids Res.* **2012**, *40*, 7452–7464.
- (39) Jiang, Y.; Marszalek, P. E. Atomic force microscopy captures MutS tetramers initiating DNA mismatch repair. *EMBO J.* **2011**, *30*, 2881–2893.
- (40) Hou, C.; Dale, R.; Dean, A. Cell type specificity of chromatin organization mediated by CTCF and cohesin. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, *107*, 3651–3656.
- (41) Shoura, M. J.; Gabdank, I.; Hansen, L.; Merker, J.; Gotlib, J.; Levene, S. D.; Fire, A. Z. Intricate and Cell Type-Specific Populations of Endogenous Circular DNA (eccDNA) in *Caenorhabditis elegans* and *Homo sapiens*. *G3: Genes, Genomes, Genet.* **2017**, *7*, 3295–3303.
- (42) Micka, U.; Holm, C.; Kremer, K. Strongly Charged, Flexible Polyelectrolytes in Poor Solvents—Molecular Dynamics Simulations. *Langmuir* **1999**, *15*, 4033–4044.
- (43) Micka, U.; Kremer, K. Strongly charged flexible polyelectrolytes in poor solvents—from stable spheres to necklace chains. *Europhys. Lett.* **2000**, *49*, 189–195.
- (44) Liao, Q.; Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M. Molecular Dynamics Simulations of Polyelectrolyte Solutions: Nonuniform Stretching of Chains and Scaling Behavior. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3386–3398.
- (45) Jeon, J.; Dobrynin, A. V. Necklace Globule and Counterion Condensation. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7695–7706.
- (46) Thompson, A. P.; Aktulga, H. M.; Berger, R.; Bolintineanu, D. S.; Brown, W. M.; Crozier, P. S.; in 't Veld, P. J.; Kohlmeyer, A.; Moore, S. G.; Nguyen, T. D.; Shan, R.; Stevens, M. J.; Tranchida, J.; Trott, C.; Plimpton, S. J. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comput. Phys. Commun.* **2022**, *271*, 108171.
- (47) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33–38.

- (48) De Gennes, P.-G.; Pincus, P.; Velasco, R.; Brochard, F. Remarks on polyelectrolyte conformation. *J. Phys.* **1976**, *37*, 1461–1473.
- (49) De Gennes, P.-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press, 1979.
- (50) Pféuty, P. Conformation des polyélectrolytes ordre dans les solutions de polyélectrolytes. *J. Phys. Colloq.* **1978**, *39*, C2-149.
- (51) Khokhlov, A.; Khachaturian, K. On the theory of weakly charged polyelectrolytes. *Polymer* **1982**, *23*, 1742–1750.
- (52) Dobrynin, A. V.; Colby, R. H.; Rubinstein, M. Scaling theory of polyelectrolyte solutions. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1859–1871.
- (53) Castelnovo, M.; Sens, P.; Joanny, J.-F. Charge distribution on annealed polyelectrolytes. *Eur. Phys. J. E* **2000**, *1*, 115–125.
- (54) Barrat, J.; Boyer, D. Numerical study of a charged bead-spring chain. *J. Phys. II* **1993**, *3*, 343–356.
- (55) Migliorini, G.; Rostiashvili, V. G.; Vilgis, T. A. Weak violation of universality for polyelectrolyte chains: Variational theory and simulations. *Eur. Phys. J. E* **2001**, *4*, 475–487.
- (56) Winkler, R. G.; Gold, M.; Reineker, P. Collapse of Polyelectrolyte Macromolecules by Counterion Condensation and Ion Pair Formation: A Molecular Dynamics Simulation Study. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 3731–3734.
- (57) Limbach, H. J.; Holm, C.; Kremer, K. Structure of polyelectrolytes in poor solvent. *Europhys. Lett.* **2002**, *60*, S66–S72.
- (58) Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M.; Obukhov, S. P. Cascade of Transitions of Polyelectrolytes in Poor Solvents. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2974–2979.
- (59) Solc, K. Shape of a Random-Flight Chain. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 335–344.
- (60) Theodorou, D. N.; Suter, U. W. Shape of unperturbed linear polymers: polypropylene. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1206–1214.
- (61) Blavatska, V.; Janke, W. Shape anisotropy of polymers in disordered environment. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 184903.
- (62) Aronovitz, J.; Nelson, D. Universal features of polymer shapes. *J. Phys.* **1986**, *47*, 1445–1456.
- (63) Tsubouchi, R.; Ida, D.; Yoshizaki, T.; Yamakawa, H. Scattering function of wormlike rings. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1449–1454.
- (64) Terao, K.; Shigeuchi, K.; Oyamada, K.; Kitamura, S.; Sato, T. Solution properties of a cyclic chain having tunable chain stiffness: Cyclic amylose tris (n-butylcarbamate) in Θ and good solvents. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5355–5362.
- (65) Terao, K.; Asano, N.; Kitamura, S.; Sato, T. Rigid cyclic polymer in solution: cycloamylose tris (phenylcarbamate) in 1, 4-dioxane and 2-ethoxyethanol. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1291–1294.
- (66) Porod, G. Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen: I. Teil. *Kolloidn. Zh.* **1951**, *124*, 83–114.
- (67) Neugebauer, T. Berechnung der lichtzerstreuung von fadenkettenlösungen. *Ann. Phys.* **1943**, *434*, 509–533.
- (68) Oster, G.; Riley, D. Scattering from cylindrically symmetric systems. *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 272–276.
- (69) Huber, K.; Stockmayer, W. H. First cumulant of the dynamic structure factor for rigid rings. *Polymer* **1987**, *28*, 1987–1989.
- (70) Rayleigh, L. Form factor of a homogenous sphere. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1911**, *84*, 25–38.

Rozdział 7

Mikroseparacja kopolimerów cyklicznych

Lamellar Domain Spacing of Copolymers with Nonlinear Block Architectures

Andrzej Grzyb, Jarosław S. Klos, Aykut Erbaş, Michael Lang* and Jarosław Paturej*

 Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c03106>

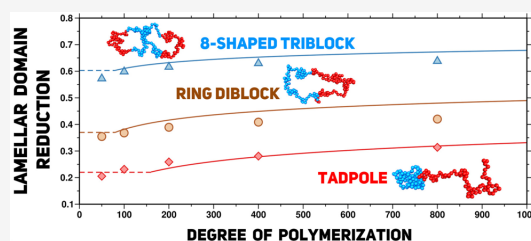
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

ABSTRACT: Topological modification of block copolymer (BCP) conformations offers a promising approach for developing self-assembled periodic nanostructured materials with smaller domain sizes, which are essential for a range of technological applications. Cyclic polymers, with their inherently more compact conformations, present an effective strategy for achieving this miniaturization. In this work, through a combination of analytical theory and coarse-grained molecular dynamics simulations, we establish a relationship between different nonlinear topologies and the corresponding domain size of lamella-forming BCPs. Our investigations include BCP architectures with one or two cyclic segments such as tadpoles, diblock and triblock 8-shaped polymers, and diblock nonconcatenated and concatenated rings. We demonstrate that the primary reduction in lamellar domain size is driven by the more compact arrangement of monomers in the cyclic architectures, with an additional contribution from the nonconcatenation of cyclic segments. This is corroborated by theoretical predictions for both domain size reduction and BCP conformations across different architectures. Moreover, consistent with theoretical expectations, the nonconcatenation of rings reduces the interpenetration of opposing brushes, thereby lowering friction between lamellae.



INTRODUCTION

Block copolymers (BCPs) are designed polymers characterized by two or more interconnected polymer blocks with distinct monomer chemistries. The specific arrangement of the blocks in the copolymer chain profoundly influences the self-organization of BCPs into ordered nanostructures, altering overall material properties at larger scales.^{1–4} This phenomenon arises from a combination of enthalpy-driven phase separation between chemically dissimilar blocks and entropy-driven polymer chain elasticity.⁵ The simplest form of block connectivity is a linear A–B diblock copolymer, where A and B refer to different monomer chemistries. Despite the relative simplicity of this block configuration, adjusting the volume fraction of the A block ($f_A = 1 - f_B$) and the segregation strength χN enables the control of the overall self-assembled morphology. This regulation results in the creation of materials with a plethora of well-organized nanoscale structures, such as lamellae (for a symmetric diblock with $f_A = f_B$) and spheres, cylinders, or bicontinuous networks (for asymmetric diblock with $f_A \neq f_B$).⁶ Here, χN represents the product of the temperature-dependent Flory–Huggins parameter, χ , characterizing the degree of incompatibility between A–B blocks, and $N = N_A + N_B$ is the total degree of polymerization of the BCP molecule. In mean field theory, the transition to ordered nanostructures for linear diblocks occurs above a critical point for block demixing: $\chi N = (\chi N)_L^{\text{ODT}} \approx 10.5$.⁷ For finite chain sizes, fluctuations suppress this transition, resulting in a weak

first-order disorder transition (ODT) that can be shifted to significantly larger $\chi N > (\chi N)_L^{\text{ODT}}$.⁸ This effect is further amplified by the strong stretching of the finite chains.⁹

There are technological applications where the phase-forming ability of BCPs at the nanoscale can be highly desirable, such as their potential use as templates for lithography in microelectronics and storage devices.^{10–16} One of the crucial attributes of BCP templates is the period D of their microseparated domains. This measure for domain size was estimated⁵ to scale as $D_L \propto \chi^{-1/6} N^{2/3}$ for linear diblock copolymers in the strong segregation limit $\chi N \gg (\chi N)_L^{\text{ODT}}$. Specifically, most lithography applications demand the production of periodic materials with $D \leq 10$ nm. For BCPs of linear polymers, adjusting the period of the domains can only be achieved by varying two key factors: N and χ . Therefore, the ODT defines a minimum domain size below which phase separation cannot occur. Consequently, since D is given by the product χN , sub-10 nm domain spacing is practically unattainable for most polymers of technological

Received: December 12, 2024

Revised: January 16, 2025

Accepted: January 23, 2025

relevance. This challenge can be overcome with exceptionally large χ .^{17–20} However, this simultaneously poses synthetic challenges and restricts the approach to only a few possible monomer combinations for the polymer blocks.

A possible way out of this dilemma is to employ polymer architectures other than linear chains for controlling the domain size.^{21,22} Cyclic polymers, for instance, are known to be significantly more compact than their linear counterparts of the same molar mass.^{23,24} Consequently, the chain compaction can, in principle, lead to reduced domain spacing. Previous experimental studies have reported nanostructures with potentially smaller domain spacing in bulk as compared to the linear counterparts.^{25–30} Theoretical^{31–33} and numerical studies^{34–38} support these observations, however, the ODT is expected at ≈ 1.7 times higher segregation strengths for cyclic BCPs. Calculations performed with the random phase approximation (RPA) locate the ODT at $(\chi N)_R^{\text{ODT}} \approx 17.8$.^{32,39} Recent MD simulations indicate an even larger shift in the ODT values.⁴⁰ The latter trend agrees with experiments in the bulk state where A–B cyclic BCPs show a $\Delta D = 1 - D_C/D_L \approx 9$ –16% reduction of their D_C as compared to domain size D_L of linear A–B–A triblock polymers^{26–28,30} and ≈ 30 –39% reduction compared to linear A–B diblock polymers.^{25,28,29,41} These latter results for linear and cyclic diblock copolymers align reasonably well with the predictions of a reduction $\Delta D = 1 - 2^{-2/3} \approx 37\%$ in the calculated domain-spacing values for strongly segregated BCPs.³² On the other hand, some experimental investigations on cyclic BCPs in thin films arrive at either lower ($\Delta D \approx 20$ –25%⁴²) or significantly higher (≈ 49 –54%⁴³) domain-spacing indicating other factors that influence the domain spacing. Clearly, further research providing more precise domain size predictions would enhance our understanding of the factors contributing to size reduction.

In the quest to find effective approaches for substantial downsizing of microseparated domains in BCPs, researchers also explored strategies involving other types of nonlinear polymer architectures. These efforts encompass bicyclic (figure-8-shaped) BCPs, composed of two cyclic chains fused together, and tadpole-shaped BCPs, composed of a single ring fused to the end of a single linear chain. In thin films, these two nonlinear topologies result in domain spacings up to $\approx 73\%$ ⁴⁴ smaller for bicyclic BCPs and up to $\approx 32\%$ ⁴³ smaller for tadpole BCPs in comparison to their linear counterparts. Currently, no theoretical predictions or simulation data are available for the size reduction in these systems. With this contribution, we aim to address and close this gap.

Exploring the impact of cyclization on nanofeature size within the self-assembled structures of BCPs has been the focus of numerical simulations employing various methods. These methods include the cooperative motion algorithm⁴⁵ (CMA), dissipative particle dynamics^{36,38,46–48} (DPD), Monte Carlo^{37,49} (MC), and molecular dynamics^{40,42} (MD) simulations, as well as self-consistent field theory methods^{26,50} (SCFT). The resulting reduced domain spacing observed in these studies falls within the range of $\Delta D = 30$ to 50%. In the majority of these investigations,^{36–38,46–48} the topology of cyclic BCPs was not preserved or not included in the modeling, or the simulations focused on short chains (i.e., with $N \leq 30$). However, the equilibrium conformations of cyclic homopolymers in melts are significantly influenced by their topological constraints on each other.^{51–53} Specifically, nonconcatenation constraints result in a compression of the

chain conformations from the ideal size, $R \propto N^{1/2}$, beyond a threshold degree of polymerization comparable to the entanglement degree of polymerization, N_e . Studies on densely grafted brushes of cyclic rings demonstrate that the compression due to entanglements remains intact even when the rings overlap and extend away from the surface.⁵⁴ A more detailed study on the impact of entanglements on the conformations of nonconcatenated rings will help to our understanding of BCPs with nonlinear architectures.

One particular difficulty for understanding entangled nonconcatenated rings is the rather broad crossover toward asymptotic conformations, $N \rightarrow \infty$, see e.g., Figure 1 of ref 55. In this situation, it is not surprising that several different models^{51,53,56–60} can be found in literature that aim to explain the asymptotic scaling of the size of nonconcatenated rings in the asymptotic limit. We will explore the most relevant concepts and develop theoretical expressions along with qualitative results based on these concepts. The interface introduces additional complexity by locally modifying the structure of the entanglements. Moreover, the entangled sections potentially become oriented as the rings stretch away from the interface. Both effects do not shorten the crossover to the asymptotic regime. Adding to these challenges, it remains unclear how nonconcatenated rings optimize their conformations while contending with an enthalpic penalty, a squeezing from surrounding rings, and an entropy loss due to stretching away from the interface. We will explore potential mechanisms, including an isotropic compression from a hypothetical nonconcatenated reference system (as considered for ring melts) and uniaxial stretching away from the interface (as considered in densely grafted ring brushes), since self-assembled ring brushes at an interface are in between these two limits. By combining theory, simulations, and findings from the literature, we aim to uncover fundamental principles within this complex scenario that could enhance our understanding of polymer architectures containing nonconcatenated rings.

In this study, we explore the structural properties of lamella-forming BCPs with nonlinear polymer architectures and corresponding domain sizes D by employing large-scale MD simulations and scaling theories. We analyze five distinct block copolymer architectures of cyclic polymers and compare their conformational and structural properties to those of linear blocks (see Figure 1 for an overview of utilized BCP architectures). The paper is organized as follows: In **Model and Methodology** section, we present the details of the coarse-grained model used to study the microphase separation of BCPs. In **Theory** section, we sketch the key assumptions and predictions of theoretical models on BCPs and nonconcatenated rings for combining both in model predictions for the behavior of nonconcatenated BCPs. These predictions are tested against the results of MD simulations in **Results** section. In this latter section, we also discuss an explanation for the reduced interpenetration of opposing brushes made of ring polymers. Moreover, we develop quantitative predictions for the reduction of the domain spacing by comparing different ring containing architectures (cyclic diblocks, 8-shaped diblocks and triblocks, and tadpoles) with linear chains. In the last section of the manuscript, we draw conclusions and compare with preceding works in literature.

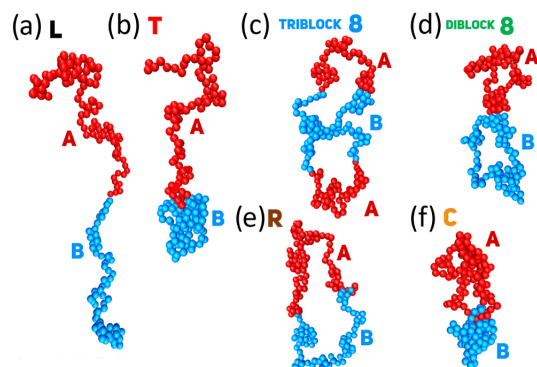


Figure 1. Molecular architectures of investigated BCPs: (a) A–B linear (denoted as L in subsequent data plots), (b) A–B tadpole (T), (c) A–B–A 8-shaped (triblock-8), (d) A–B 8-shaped (diblock-8), (e) A–B nonconcatenated cyclic (R) and (f) A–B concatenated cyclic (C).

MODEL AND METHODOLOGY

We conducted coarse-grained MD simulations of polymer melts comprised of BCPs with six distinct molecular architectures, see Figure 1. These architectures include symmetric A–B diblock copolymers, where both blocks are either linear or cyclic or exhibit a combination of both topologies fused together (tadpole- and 8-shaped polymers). For cyclic diblock BCPs, our exploration includes three variants: nonconcatenated, A–B pairwise concatenated, and 8-shaped. For 8-shaped BCPs, beyond A–B diblock arrangements referred to as Bicycle-C in ref 44, we also analyze the monomers' A–B–A triblock arrangement (referred to as Bicycle-A in ref 44).

BCPs were simulated using a modified version of the bead–spring Kremer–Grest model, which was initially employed to examine the microphase separation of linear BCPs.^{61,62} Each copolymer chain is comprised of $N = N_A + N_B$ monomers of two distinct chemical species, A and B, arranged in either two equally sized blocks A–B with $N_A = N_B = N/2$, or three A–B–A blocks with $N_A = N/4$ for terminal blocks and $N_B = N/2$ for the central part. For all architectures, the volume fraction of the A blocks is $f_A = 1/2$. N ranges from 50 to 800, allowing us to explore entanglements' effect on ring conformations.

The nonbonded interactions between any pair of monomers separated by a distance r were modeled by the truncated, shifted, and purely repulsive Lennard-Jones (LJ) potential

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] & \text{for } r \leq r_c \\ 0 & \text{for } r > r_c \end{cases} \quad (1)$$

where the cutoff distance is set to $r_c = 2^{1/6}\sigma$, σ is the characteristic length and ϵ_{ij} is the interaction strength of the interaction between beads i and j , where $i, j = A$ or B . The bonded monomers were connected by finitely extensible nonlinear elastic potential (FENE) with a spring constant $k = 30\epsilon/\sigma^2$ and maximum bond length $r_{\max} = 1.5\sigma$.^{61,62} In the simulations, both types of monomers were of equal size σ and mass m . The interaction strength between like beads was set to $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = \epsilon$. To account for the mismatch in energy between

different types of beads, we introduced the parameter $\tilde{\epsilon} = [\epsilon_{AB} - 0.5(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})]$, which quantifies the degree of incompatibility between beads A and B. The parameter $\tilde{\epsilon}$ in the one-fluid approximation is related to the Flory–Huggins interaction parameter via $\chi \approx 0.39\tilde{\epsilon}/(k_B T)$.⁶¹

Unless otherwise noted, we set the interaction strength for unlike beads to $\epsilon_{AB} = 10\epsilon$, leading to $\tilde{\epsilon} = 9\epsilon$, representing highly segregated systems (with high immiscibility between A and B blocks), which are typically examined in experiments to create well-defined BCP structures. However, for linear and ring diblock copolymers, we also conducted simulations for other values of $\tilde{\epsilon}$, such as $\tilde{\epsilon} = 0.0, 1.0\epsilon, 3.0\epsilon, 7.0\epsilon$, and 13ϵ . The case with $\tilde{\epsilon} = 0$ corresponds to the miscible melt of homopolymers. The simulations were carried out in reduced units with e, σ, m as the units of energy, length and mass, respectively. Accordingly, the units of temperature T , density ρ , pressure P and time t are $[T] = 1.0e/k_B$, $[\rho] = \sigma^{-3}$, $[P] = e\sigma^{-3}$, $[t] = (m\sigma^2/e)^{1/2}$, where k_B denotes the Boltzmann constant.

In line with the methodology described in ref 61, the initial configurations of all systems were constructed to exhibit a lamellar structure. Four lamellae, each comprising 200 nonoverlapping BCPs per layer, were created with an initially low interfacial coverage density. We positioned the flat lamellar interface perpendicular to the z -axis. Within each lamella linear blocks were assembled as one-dimensional arrays of monomers oriented along the z -axis, while the cyclic ones were initialized with a rectangular shape in the x – z plane. For concatenated BCPs, one of the cyclic blocks was oriented in y – z plane and interlocked with a rectangular shape oriented in x – z of the other block. Both system equilibration and the main simulation were conducted in NPT ensemble. The simulations were carried out at temperature $T = e/k_B$. Pressure was maintained at $P = 5e\sigma^{-3}$, corresponding to an average monomer density of $\langle \rho \rangle = 0.85\sigma^{-3}$, using an anisotropic Nosé–Hoover barostat. This barostat facilitated the independent variation of the simulation box dimensions parallel L_{\parallel} (coupled x and y dimensions) and perpendicular L_{\perp} (z dimension) to the lamellar plane for a dynamically self-adjusting the box size to fit the equilibrium lamellar spacing D (see Figure 2). The use of

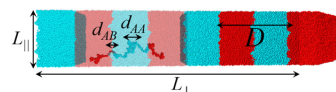


Figure 2. Lamellar morphology of strongly segregated linear A–B BCPs, where D is lamellar period, d_{AA} and d_{AB} denote the width of intrablock and interblock overlap, respectively, and L_{\perp} and L_{\parallel} are box dimensions in the direction perpendicular and parallel to the lamellar interphase.

anisotropic NPT ensemble in simulations of lamellar-forming BCPs proposed in refs 61,62 is essential for accurately capturing chain stretching and, consequently, determining D correctly. The lack of a proper barostat, combined with the neglect of steric effects (i.e., the distinction between concatenated and nonconcatenated conformations), in many previous numerical studies explains the wide variation in reported lamellar domain spacing, with domain reduction ΔD ranging from 30 to 50%. The equations of motion were integrated using the Verlet algorithm implemented in the LAMMPS MD package⁶³ with a time step of $\delta t = 0.01\tau$. The total simulation duration varied depending on N , with the longest simulation time corresponding to $\approx 10^7\tau$ for the largest

C

<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c03106>
Macromolecules XXXX, XXX, XXX–XXX

linear BCPs with $N = 800$ that were utilized. To ensure equilibration, the perpendicular box dimension L_{\perp} was monitored until it started fluctuating around a constant value. Simulation snapshots were visualized using the Visual Molecular Dynamics program.⁶⁴

THEORY

We will begin by revisiting the fundamental concepts of microphase separation and the polymer physics of nonconcatenated chains. Then, we will combine these ideas to develop a scaling theory that describes the formation of lamellar domains in melts of nonconcatenated copolymer chains.

In our simplified scaling analysis, we focus on the strong segregation limit (SSL) with $\chi N \gg 10$ and ignore the effect of fluctuations. Throughout the calculations, we drop all numerical coefficients of order unity. We will assume that the copolymer chain is composed of N Kuhn segments, and the monomers of each block differ only by their relative affinity toward each other. When discussing the formation of lamellar phases in melt conditions, the total free energy can be approximated by considering only the free energy changes upon mixing and due to the deformation of each polymer block. For symmetric linear diblock copolymers, we simplify equation (4.133) of ref 65, drop the logarithmic term, plug in $bN^{1/2}$ for the reference chain size in melts, use a volume fraction of $f_A = 1/2$ of the A block both in bulk and at the interface, and adapt it to our notation (e.g., d_i for the interfacial width in ref 65 is here d_{AB}). The result reads:

$$\frac{\Delta F}{k_B T} \approx -\chi \left(N - \frac{d_{AB} N}{D_L} \right) + \frac{D_L^2}{b^2 N} \quad (2)$$

In the above equation, $\chi \propto \bar{\epsilon}$ is the Flory–Huggins interaction parameter between Kuhn segments (i.e., affinity), $d_{AB} \approx b\chi^{-1/2}$ is the interfacial width⁵ (Figure 2), D_L is the period of the lamellae formed by the linear diblock copolymers, and b refers to the root-mean-square size of a Kuhn segment. The first term in this equation describes the enthalpy change per polymer upon microphase separation, the second term is the free energy penalty upon stretching a polymer.

The equilibrium period D_L is found by minimizing the free energy with respect to the period, $\partial F / \partial D_L = 0$. This leads to the well-known result:⁵

$$D_L \approx \chi^{1/6} b N^{2/3} \quad (3)$$

for symmetric linear BCPs in the lamellar phase.

The physics of nonconcatenation is typically discussed with a free energy of the form^{51,58}

$$F = F_{nc} + F_{comp} \quad (4)$$

where F_{nc} is the free energy penalty due to the nonconcatenation of cyclic chains, and F_{comp} is the free energy penalty for compressing the ring into a smaller volume. In dense melts and in the limit of $N \gg 1$, two-body interactions are screened, and the compression is balanced by the third virial leading to a free energy penalty of the form at mean-field level⁶⁶

$$F_{comp} \approx w \frac{N^3}{R^3} k_B T \quad (5)$$

where R is the size of the ring polymer and w is the three body interaction parameter. We approximate $w \approx b^6$ for purely repulsive interactions between spherical monomers.

For the nonconcatenation term F_{nc} various expressions have been discussed extensively in the literature.^{51,53,56–60} Here, we briefly focus on the most relevant ideas for our work to represent the simplest possible form for F_{nc} as they were either directly confirmed by computer simulations or have been used in previous estimates.

A free energy penalty of $k_B T$ per overlapping ring was conjectured by Cates and Deutsch⁵⁸ leading to a penalty of form $F_{nc} \approx k_B T R^3 / (b^3 N)$. Combined with the conformational penalty for squeezing ideal chains $\propto N b^2 / R^2$ this results in a scaling of ring sizes $R \propto b N^{2/5}$. This expression for the ring size resulted in the scaling law $R \propto b N^{3/5}$ for the average size of nonconcatenated BCP rings in the lamellar morphology, based on the assumption of a simple linear deformation.⁵⁷ Nevertheless, this latter estimate neglects that the number of overlapping nonconcatenated rings grows with increasing ring size, indicating that these considerations are not self-consistent.

However, in simulations, the number of concatenations per ring grows as $\propto R^2 \propto N$ in freely concatenating ring melts^{51,67} (and $\propto \phi R^2$ in ring solutions for the range of N values accessible in these studies where ϕ is the polymer volume fraction of the ring solutions⁵¹). In melts, this observation lead to an energetic penalty in the form of $F_{nc} \approx k_B T R^2 / (b^2 N_e)$ reflecting the growing fraction of overlapping rings that become concatenated as N increases. Notably, the normalized F_{nc} , when combined with the compression term for ideal chains, $F_{comp} \approx N k_B T / R^2$, leads to the scaling for the size of ideal nonconcatenated rings in an array of obstacles $R \approx b (N N_e)^{1/4}$ for $N \geq N_e$.⁶⁸ The rings adopt in first approximation double-folded strand conformations to avoid concatenated regions, which is the key concept behind a nonconcatenation penalty $\propto R^2$.

Many researchers consider crumpled globules with a size $R \propto b N^{1/3}$ as the asymptotic conformation of nonconcatenated rings in a melt. If we accept eq 5 as the correct mean-field compression term, solving $\partial F / \partial R = 0$ leads⁶⁹ to an asymptotic free energy penalty of $F_{nc} \approx k_B T R^3 / (b^3 N_e)$. However, such an entropic penalty has not been measured in simulations (see above), which challenges this idea. This form of a nonconcatenation penalty corresponds to a contribution of $k_B T$ per volume of an entangled strand, similar to the role of entanglements for the shear modulus. It can be interpreted as an isotropic entanglement pressure of order $k_B T$ per entangled strand, which squeezes the rings into a globular shape.

The common point of the latter two ideas is that the nonconcatenation constraint in melts depends only on R without an additional dependence on N ,⁷⁰ which contrasts with the Cates and Deutsch conjecture and other qualitatively similar approaches, for instance those in refs 56,57. Simulation data on bidisperse melts of rings show that the compression of the rings becomes constant once the size of the surrounding rings crosses a certain threshold.⁷¹ This provides further evidence for a nonconcatenation penalty that emerges on the level of individual entanglements instead of on the full size of the rings.

Below, we thus focus on the latter two expressions. To shorten the presentation, we introduce an exponent μ ($\mu = 2/3$ for $F_{nc} \propto R^2$ and $\mu = 1$ for $F_{nc} \propto R^3$) for discussing the nonconcatenation penalties of both models simultaneously:

D

<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c03106>
Macromolecules XXXX, XXX, XXX–XXX

$$F_{\text{nc}} \approx \left(\frac{R^3}{b^3}\right)^\mu k_{\text{B}}T/N_e \quad (6)$$

This estimate and eq 5 are inserted into eq 4. Optimum ring sizes are found from eq 4 for $\partial F/\partial R = 0$, leading to an equilibrium size in melt of

$$R \approx bN^{1/(2+\mu)}N_e^{1/(6+3\mu)} \quad (7)$$

which refers to the proposed $R \propto N^{1/3}$ for $\mu = 1$ and $R \propto N^{3/8}$ for $\mu = 2/3$.

Next, we combine the physics of nonconcatenation with the stretching of block copolymers at the interface. Stretched chain conformations at the interface induce an anisotropy⁵⁶ beyond the length scale of the tension blob size, ξ_v of a linear BCP in the lamellar state,

$$\xi_v \approx \frac{R_0^2}{R} \approx \frac{b^2N}{bN^{2/3}} \approx bN^{1/3} \quad (8)$$

which needs to be compared with the tube diameter,

$$a \approx bN_e^{1/2} \quad (9)$$

of the block copolymer in the melt. In the above equation, R_0 is the unperturbed size of the linear chain in a melt. There is $\xi_v > a$, if roughly $N > N_e^{3/2}$. Thus, in the asymptotic limit, $N \gg N_e$, the chain stretching occurs on a length scale beyond the tube diameter, and entanglement constraints remain isotropic on a local scale. For the parameters of our study and $N_e \approx 40$ monomers,⁷² the condition $N > N_e^{3/2}$ is approximately satisfied for the two largest rings, and the corrections from a residual anisotropy of the entanglements are particularly relevant for the samples with a small N . It is important to note that N_e is defined as the number of Kuhn segments needed to contribute $k_{\text{B}}T$ to the plateau modulus of a melt composed of very long chains. However, N_e does not correspond to the number of Kuhn segments required to form a concatenation between cyclic polymers. This distinction can be understood through the example of a random walk on a cubic lattice of obstacles, where the distance between obstacles is significantly larger than the step length of the walk. Depending on the chosen model for rubber elasticity,^{72,73} the walk must traverse between one and three tube sections (or unit cells of the lattice) to contribute $k_{\text{B}}T$ to the modulus. However, at least four unit cells are required for a concatenation to occur. Consequently, using N_e for computations will lead to a model-dependent overestimation of the impact of nonconcatenation. Below, for simplicity, we proceed with N_e while keeping this overestimation in mind.⁷⁴

In the asymptotic limit, a potential scenario involves considering isotropic compression of the rings from a hypothetical reference state of nonentangled, freely interpenetrating BCP rings within a lamellar morphology. We use this scenario to explore how parallel and perpendicular directions to the block interface might be coupled through a global nonconcatenation condition. If this coupling exists, any increase in size along the stretching direction must be offset by a corresponding scaling modification in the lateral direction to minimize the overall nonconcatenation constraints.

Let us introduce R_{\parallel} to describe the unperturbed chain size in the two directions parallel to the interface between both separated domains. There is $R_{\parallel} \approx bN^{1/2}$ for linear chains, and thus for nonentangled freely interpenetrating rings. The lamellar domain size D_{R} of nonconcatenated rings can be

written as a function of R_{\parallel} as $D_{\text{R}} \approx R_{\parallel}(\chi d_{\text{AB}}/b)^{1/3}N^{1/6}$. These two relations allow us to rewrite eq 4 to account for isotropic compression from the nonconcatenated reference state as

$$\frac{\Delta F}{k_{\text{B}}T} \approx \left(\frac{(\chi d_{\text{AB}}/b)^{1/3}N^{1/6}R_{\parallel}^3}{b^3}\right)^\mu \frac{1}{N_e} + \frac{b^6N^3}{(\chi d_{\text{I}}/b)^{2/3}N^{1/3}R_{\parallel}^6} \quad (10)$$

Note that both the compression and the nonconcatenation terms must be modified due to the enlarged size of the BCP in the lamella. The optimum size R_{\parallel} is found via $\partial \Delta F/\partial R_{\parallel}$. We obtain

$$R_{\parallel} \approx bN_e^{1/(3\mu+6)}(\chi d_{\text{AB}}/b)^{-(2+\mu)/(9\mu+18)}N^{(8-\mu/2)/(9\mu+18)} \quad (11)$$

and

$$D_{\text{R}} \approx bN_e^{1/(3\mu+6)}(\chi d_{\text{AB}}/b)^{(4\mu+4)/(9\mu+18)}N^{(\mu+11)/(9\mu+18)} \quad (12)$$

For $\mu = 2/3$ and $\mu = 1$, this refers to $D_{\text{R}} \propto N^{35/72}$ and $D_{\text{R}} \propto N^{4/9}$, respectively. Effectively, the above relations provide lower bounds for the true scaling of D_{R} , as any remaining anisotropy in the entanglement structure would lead to an expansion of the chains along the D_{R} direction. In lateral directions, the rings are further compressed due to the stretching since $R_{\parallel} \propto N^{23/72}$ and $R_{\parallel} \propto N^{15/54}$, for $\mu = 2/3$ and $\mu = 1$ respectively, which provides a measurable change from the isotropic melt. Additionally, the ordered structure of the BCPs at the interface leads to some loss of entanglements, which we are unable to account for in a straightforward way. Such corrections may reduce the lateral compression of the rings and further increase their deformation.

As an alternative model, similar to previous approaches,^{27,40} we consider that thermal agitation, providing energy of kT , leads to the expansion of molecules to their equilibrium size R . This equilibrium size is then used as the reference in the stretching term of the free energy, resulting in a free energy expression of the form:

$$\frac{\Delta F}{k_{\text{B}}T} \approx -\chi \left(N - \frac{d_{\text{AB}}N}{D_{\text{R}}} \right) + \frac{D_{\text{R}}^2}{b^2N^{2/(\mu+2)}N_e^{2/(6+3\mu)}} \quad (13)$$

However, in contrast to the model with a global nonconcatenation constraint coupled to N , the constraints in the models with $\mu = 2/3$ or $\mu = 1$ are coupled only to some power of R . Furthermore, treating entanglements as local constraints that must be avoided does not introduce corrections to the scaling in the lateral direction, especially in the asymptotic limit where the folded structure of the molecules is reorganized on a length scale larger than that of an entangled strand. In this limit, the deformation becomes too weak to significantly affect the local nonconcatenated conformations on scales comparable to the tube diameter. As mentioned earlier, some entanglements may be lost at the interface between A and B monomers, effectively providing a lower bound for the scaling of the ring size. Optimizing this expression for D_{R} yields

$$D_{\text{R}} \approx (\chi d_{\text{AB}}b^2)^{1/3}N_e^{2/(18+9\mu)}N^{(\mu+4)/(3\mu+6)} \quad (14)$$

For $\mu = 2/3$ and $\mu = 1$, this leads to $D_{\text{R}} \propto N^{7/12}$ and $D_{\text{R}} \propto N^{5/9}$, respectively. This latter exponent was derived recently by⁴⁰ using a similar line of arguments.

Comparing the simulation data with the above predictions may provide insight into whether the nonconcatenation

E

<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c03106>
Macromolecules XXXX, XXX, XXX–XXX

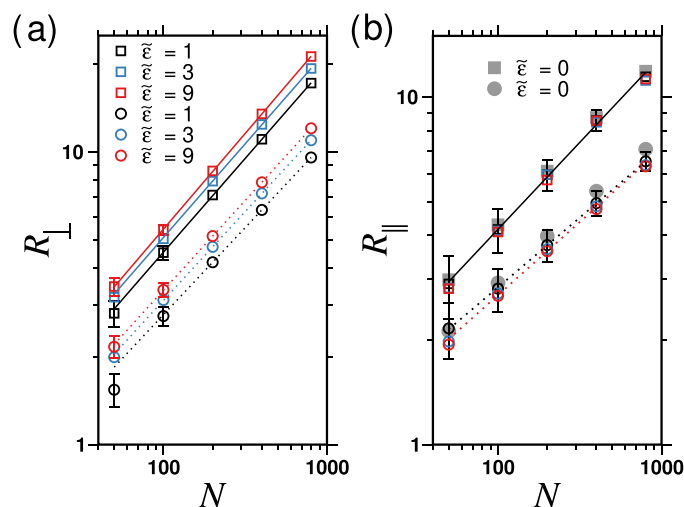


Figure 3. Perpendicular R_{\perp} and parallel R_{\parallel} components of the BCPs mean size plotted as a function of the degree of polymerization N for various values of the interaction parameter $\tilde{\epsilon}$ between blocks A and B. The size of the linear (squares) and ring (circles) diblocks follows different scaling laws (solid and dotted lines) characterized by exponents ν_{\perp} and ν_{\parallel} that are summarized in Table 1. For clarity error bars are displayed only if they exceed the size of the symbols.

condition is better understood as a local penalty on the length scale of entanglement (in the “uniaxial stretching model”) or as a global constraint that must be satisfied over the entire ring (in the “isotropic compression approximation” and the model of ref 27.). Additionally, we anticipate further qualitative insights into which model of the nonconcatenation constraint may be more suitable. On a quantitative basis, we expect that measured exponents for the domain spacing and the chain extension in lateral direction are slightly larger than the predictions due to the corrections discussed above. Finally, for a general discussion of the physics, we may also express the results as $D \propto N^{\alpha}$ where the different models provide exponents $4/9 \leq \alpha \leq 7/12$ for the scaling of the lamellar domains.

RESULTS

In our analysis, we first compare the generic features of linear and ring block copolymer (BCP) conformations as a function of interaction strength $\tilde{\epsilon}$, to better understand the impact of nonconcatenation on BCP properties. We then apply this understanding to explain the behavior of various architectures, such as tadpole, diblock and triblock 8-shaped structures, and concatenated ring pairs, as well as to predict the lamellar spacing for these architectures. Finally, we demonstrate that entanglements between nonconcatenated rings reduce the interpenetration of opposing polymer brushes within a single lamellar domain.

Conformations of Block Copolymers. We begin with investigating the impact of segregation strength $\tilde{\epsilon}$ on the individual conformations of linear and various ring BCPs defined in Figure 1 in lamellar phases. In Figure 3, we assess the degree of stretching of linear (squares) and ring (circles) diblock copolymers in an ordered (lamellar) phase and compare with the conformations in a disordered, fully miscible homopolymer melt. Specifically, we analyze separately the N -dependent contribution parallel and perpendicular to the interface between the two polymer types, R_{\parallel} and R_{\perp} ,

respectively. The scaling exponent of parallel component R_{\parallel} does not change with increasing $\tilde{\epsilon}$ and is identical to that in the corresponding melts of homogeneous chains (see Table 1):

Table 1. List of Effective Exponents ν_{\perp} and ν_{\parallel} ^a

$\tilde{\epsilon}$	linear BCPs		ring BCPs		
	ν_{\perp}	ν_{\parallel}	ν_{\perp}	ν_{\parallel}	
0	0.50 ± 0.01	0.50 ± 0.01	0	0.41 ± 0.01	0.41 ± 0.01
1	0.64 ± 0.01	0.50 ± 0.01	1	0.59 ± 0.02	0.40 ± 0.01
3	0.64 ± 0.02	0.50 ± 0.02	3	0.60 ± 0.01	0.42 ± 0.02
7	0.65 ± 0.03	0.50 ± 0.02	7	0.60 ± 0.02	0.40 ± 0.02
9	0.65 ± 0.02	0.50 ± 0.02	9	0.61 ± 0.01	0.41 ± 0.02
13	0.66 ± 0.02	0.50 ± 0.02	13	0.61 ± 0.01	0.40 ± 0.02

^aThe data for $\tilde{\epsilon} = 0$ corresponding to homopolymer melt for linear chains and rings, respectively.

ideal conformations for linear chains⁶⁶ and squeezed conformations of nonconcatenated rings that approach an asymptotic scaling with an exponent $< 2/5$ for increasing N (Table 1).^{51,53,59} According to eq 12, a substantial decrease in the exponent ν_{\parallel} is anticipated if the parallel and perpendicular directions are linked by a global nonconcatenation condition aimed at minimizing the number of overlapping rings.

These observations are a clear indication that the uniaxial stretching model is more suitable than the “isotropic compression approximation”. Moreover, the model of ref 27 is also in conflict with the observations, since the underlying Cates-Deutsch model minimizes the overlap number of the rings, which implies a simultaneous compression in lateral directions upon stretching the rings. On a qualitative basis, the missing compression agrees with the findings on bidisperse rings⁷¹ that indicate that nonconcatenation is apparently resolved on the length scale of individual entanglements (like for the double folded rings) and not on the global scale of the molecules (by minimizing overlap). In consequence, also the hypothetical asymptotic regime $N \gg N^*$ of ref 51 is getting

F

<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c03106>
Macromolecules XXXX, XXX, XXX–XXX

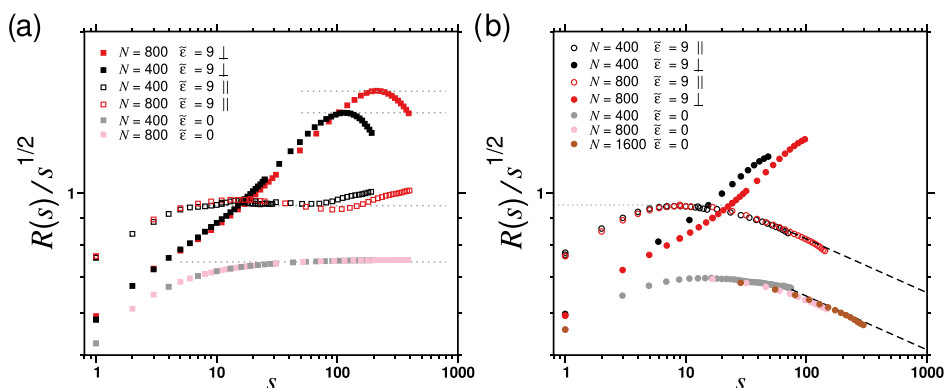


Figure 4. Perpendicular $R_{\perp}(s)$ and the parallel $R_{\parallel}(s)$ component of the mean internal distances with respect to the position of the junction monomers at the lamellar interface for (a) linear (squares) and (b) ring (circle) BCPs. Data are analyzed as a function of the effective number s of elastic chain segments to the junction monomers for different degrees of polymerization, N , and effective interaction parameters, $\tilde{\epsilon}$. Dotted lines indicate ideal chain conformations. The black dashed lines in panel (b) indicate the asymptotic scaling $R(s) \propto s^{3/8}$ of compressed rings.⁵¹

largely unlikely. If we recall that the observed nonconcatenation penalty was $\propto \phi R^2$,⁵¹ we can conclude already that uniaxial stretching with $\mu = 2$ remains the only candidate that is not in conflict with our data and literature results on the nonconcatenation penalty. Below, we will focus on this model while still comparing with the other predictions.

In the perpendicular direction, the linear chains approach the expected scaling⁶⁵ of $R_{\perp} \propto N^{2/3}$ with increasing $\tilde{\epsilon}$, see Table 1. Recall that an exponent $>1/2$ refers to stretched chain conformations. The size of the nonconcatenated rings grows slower whereby the effective exponent is clearly $>1/2$, and it is close to $3/5$. The observed behavior agrees well with both the uniaxial stretching approximation and a nonconcatenation penalty $\propto R^2$, i.e., $\mu = 2/3$; and the prediction of ref 27. (see the theory section above). However, the simultaneous change of scaling for the lateral directions required for the latter model is not observed. Therefore, the uniaxial stretching approximation for $\mu = 2/3$ agrees best with our simulation data. Moreover, our data agree qualitatively with recent MD simulations on lamellar forming ring diblocks,⁴⁰ where also an exponent $\alpha \approx 0.6$ was found.

A more detailed analysis of conformations of rings and chains is provided by Figure 4. Let \mathbf{r}_i and \mathbf{r}_j denote the positions of monomer i and j of a single BCP chain. For isotropic linear polymers in bulk (i.e., melt of linear homopolymers), we analyze the spatial separation between these monomers as a function of $s = |i - j|$ over all possible pairs of i and j . Here, s describes the number of segments in the elastic strand connecting monomers i and j . Once microphase separation sets in, we set $j = N/2$ and $i < j$ (or $j = N/2 + 1$ and $i > j$ for the second block) and thus, analyze conformations inside one block with respect to the “junction” monomer at the phase boundary. For isotropic ring polymers in bulk, we introduce $S = |i - j|$ and compute the number of segments in the effective elastic strand between these monomers, $s = S(N - S)/N$.^{23,32,75} The advantage of this procedure is that the ideal conformations of both ring and linear chains, used as reference cases, then scale universally $R(s) \propto s^{1/2}$. In the microphase separated systems, the strand length S is defined with respect to the monomer at the nearest junction along the ring contour and the complement $N/2 - S$ beads connecting to the second junction monomer of the other block. Note that in isotropic

systems, the maximum value of s is $N - 1$ for linear chains and $N/4$ for rings, whereas this maximum reduces to $N/2 - 1$ and $N/8$ for microphase separated systems in the perpendicular direction. The parallel directions remain undistorted, thus, the analysis must not be restricted to one block.

In Figure 4, we plot perpendicular $R_{\perp}(s)$ and one parallel $R_{\parallel}(s)$ component of the mean internal distances measured with respect to a lamellar interface and rescaled by the ideal chain behavior $s^{1/2}$. For linear chains and rings, respectively, the data for $\tilde{\epsilon} = 0$ corresponding to homopolymer melt, and $R_{\parallel}(s)$ show only small deviations demonstrating the nearly unmodified conformations in parallel directions. For the linear chains, the horizontal asymptote of $R(s)/s^{1/2}$ for large s indicates ideal chain conformations in parallel directions (dotted lines in Figure 4a). The corrections at small s refer to incompletely screened bond–bond correlations in melts.⁶⁰ The average orientation of the chain segments for $\tilde{\epsilon} = 9$ causes a depression of $R_{\parallel}(s)/s^{1/2}$ for low and intermediate s since the bonds have finite extensibility and the bond-correlation statistics is being perturbed by the deformation. In the perpendicular direction, the inner half of the chains adopt stretched conformations, leading to a power-law growth of $R_{\perp}(s)/s^{1/2}$. Toward the chain ends, the conformations are slightly compressed due to the potential of the opposing “brush” layer within the same polymer domain (stem-flower conformations).

Starting from the same bond–bond correlation corrections at small s , the parallel component $R_{\parallel}(s)/s^{1/2}$ of the rings (Figure 4b) shows increasingly compressed conformations as s increases. For reference, we have added an asymptotic scaling of $R \propto s^{3/8}$ referring to $\mu = 2/3$, which is intermediate between alternative proposals of $s^{1/3}$ and $s^{2/5}$ (see Theory section for more details). In the perpendicular direction, the rings exhibit a similar but weaker stretching of the chains. At large s , the ring conformations differ significantly from those of linear chains, indicating a substantially different interaction with the opposing brush within the same polymer domain. This difference will be examined in detail in the following sections.

All architectures in the present study, except for the concatenated rings, exhibit a special rosette structure,^{76,77} where each branch (whether cyclic or linear) carries the same molecular weight (see Figure 1). For these specific structures,

G

<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c03106>
Macromolecules XXXX, XXX, XXX–XXX

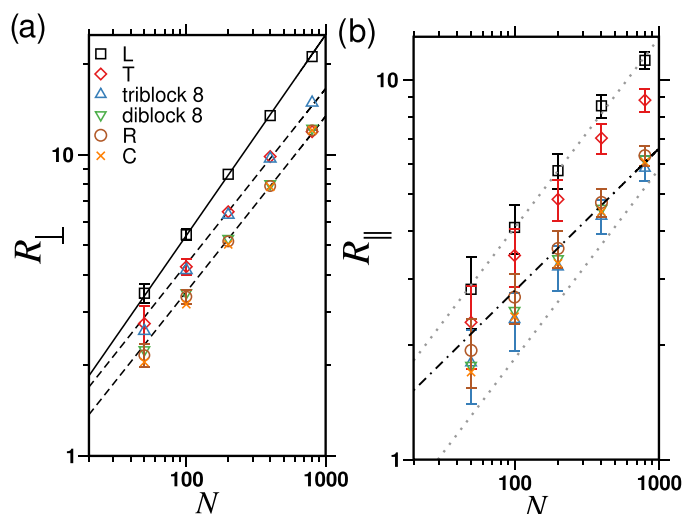


Figure 5. (a) Perpendicular components of the radius of gyration R of individual BCP molecules plotted as a function of degree of polymerization N . Data displayed for different BCP architectures: linear (squares), tadpole (diamonds), triblock 8-shaped (triangle up), diblock 8-shaped (triangle down), ring (circles), and concatenated (crosses) as indicated in the legend. The solid line refers to $R_{\perp} \propto N^{2/3}$, the dashed lines indicate $R_{\perp} \propto N^{7/12}$. (b) The parallel components of the radius of gyration vs N for the same architectures. The dotted line refers to a power law $R_{\parallel} \propto N^{1/2}$ expected for Gaussian polymers, whereas the dash-dotted lines correspond to $R_{\parallel} \propto N^{3/8}$ expected for compressed rings. In both panels, for clarity, error bars are shown only when they exceed the size of the symbols.

the ideal square radius of gyration can be expressed using a single formula:⁷⁶

$$\langle R_g^2(l, r) \rangle = \frac{Nb^2}{12(l+r)^3} [r(2r-1) + 2l(3l-2) + 8rl] \quad (15)$$

In the above equation, l is the number of linear strands in the structure and r the number of cyclic strands. Let us begin with the conformations in bulk, where $\tilde{\epsilon} = 0$, and let us use linear chains with $\langle R_g^2(2, 0) \rangle$ as the reference size. The relative size reduction with respect to the size of linear chains, $\Delta \langle R_g^2(l, r) \rangle$ is then

$$\Delta \langle R_g^2(l, r) \rangle = 1 - \frac{\langle R_g^2(l, r) \rangle}{\langle R_g^2(2, 0) \rangle} \quad (16)$$

We obtain $\Delta \langle R_g^2(0, 1) \rangle = 1/2$ for the rings, $\Delta \langle R_g^2(0, 2) \rangle = 5/8$ for both diblock and triblock 8, and $\Delta \langle R_g^2(1, 1) \rangle = 5/16$ for the tadpoles. We anticipate a slightly smaller size for concatenated pairs of rings compared to the two connected rings. Since chain conformations in the parallel directions remain unperturbed in the microphase separated state, we expect the same size ratios to hold for R_{\parallel} in the limit of small N . For larger N , architectures containing cyclic parts are increasingly compressed.

For the perpendicular component R_{\perp} , the corresponding factors for R_g are estimated in a similar manner, but instead of ideal chain conformations, we must consider the stretched conformations of the blocks on both sides of the interface. For simplicity, let us assume that all molecules are stretched according to $R_g \propto N^{\alpha}$ and that entanglements were negligible (ideal BCPs, as discussed by Marko³²). In this case, the coefficients for the size ratios become $(1/2)^{\alpha}$ for rings and two connected rings. The triblock 8 architecture is effectively two rings of $N/2$ -mers localized on the interface, leading to a size

ratio of $(1/4)^{\alpha}$ per ring. Note that this latter coefficient differs from the size reduction in the isotropic case, since at the interface, the two rings are not randomly oriented with respect to each other. For tadpoles, the situation is less clear since both block are not stretched to the same extent, if at all. Adopting the equilibrium R_g as reference provides a size ratio $(11/16)^{\alpha}$, whereas considering a linear arrangement of both blocks (ignoring inconsistent block densities) would give $(3/4)^{\alpha}$ or a dominance of the rings part (with fully interpenetrating linear tails) gives $(1/2)^{\alpha}$. Due to the lack of a better estimate, we select the R_g based reference for our discussion below. Since the two rings can be localized on either the same interface or on two adjacent interfaces, the total size of the molecules will depend on the partitioning of the ring conformations between these two situations and cannot be described by a simple factor. The concatenated pairs of rings are pulled tight, so their extension should closely match that of the diblock 8-shaped ring topology. The scaling of the size in perpendicular directions is no longer ideal; instead, it should align with the scaling of rings if only rings are present in the structure. Tadpoles, which consist of both linear and cyclic components, will exhibit an intermediate scaling of size. However, since the exponents for linear chains and rings are not significantly different, the coefficients for ideal chains may offer a rough guideline for understanding the size ratios in the unentangled limit.

In Figure 5, we compare the size of BCP molecules with different architectures (displayed in Figure 1) and with the above predictions for these architectures. Figure 5 focuses on strongly segregated BCPs with $\tilde{\epsilon} = 9$. Recall from the previous discussion that the parallel directions remain largely unperturbed by the deformation, enabling us to verify the predictions for ideal chains under conditions of $\tilde{\epsilon} = 0$. For R_{\parallel} , the expectation (linear chains > tadpoles > rings > triblock and diblock 8) is confirmed by the data Figure 5 in the limit of

H

<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c03106>
Macromolecules XXXX, XXX, XXX–XXX

small N . On an absolute scale, one has to recognize that the Figure 5 shows R instead of R^2 . Thus, only the square root of the coefficients discussed above is visible. For small N , corrections from bond–bond correlations⁶⁰ result in somewhat smaller sizes for tadpole, triblock, and diblock architectures than single rings. This occurs because these architectures sample more distances at small s , contributing to smaller square distances overall, as shown in Figure 5. Consequently, the parallel extension of tadpoles and single rings become more equivalent. The scaling of the conformations as a function of N aligns with the ring behavior for all structures that are entirely made up of rings.

In the perpendicular direction, nearly all architectures conform to the expected trend, with the notable exception of the 8-shaped triblock, which is significantly larger than the 8-shaped diblocks 8 and other rings. This occurs because a portion of the molecules bridges two A domains, effectively contributing twice the extension of a diblock ring with $N/2$ segments. As a result, this increases the average extension of the molecules. Similar to the parallel direction, the scaling of the tadpoles lies between that of the linear chains and all other architectures comprised entirely of rings.

Lamellar Domain Spacing of Block Copolymers. We now analyze the lamellar domain spacing D of BCPs with the architectures defined in Figure 1. The arrangement of BCP molecules in lamellar domains is illustrated in Figure 6. We

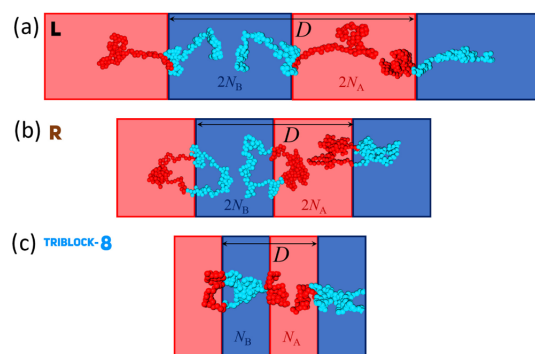


Figure 6. Arrangement of BCP molecules in lamellar domains for: (a) linear diblocks, (b) ring diblocks, and (c) 8-shaped triblocks.

expect that D reflects the extension of the individual molecules perpendicular to the interface. An exception to this is the triblock 8-shaped architecture, as these molecules can bridge between two A domains. For this architecture, only half of the molecules contribute to the spacing of a single lamellar domain, cf. Figure 6c. As shown in Figure 7b (blue triangles) this unique arrangement results in the domain spacing of the 8-shaped triblocks being smaller than that of all other architectures. For the remaining architectures, which consist solely of ring-like molecules (circles, crosses and green triangles), the domain spacing D is similar across these structures, whereas the tadpole architecture (diamonds) falls between the ring-based structures and the linear chains (squares). The scaling of the overall feature size D aligns with the scaling of the perpendicular component of the individual molecules. Consequently in Figure 7b, we observe the scaling from eq 3 $D \propto N^{2/3}$ for linear BCPs (dotted line)

and a scaling of roughly $D \propto N^{7/12}$ from eq 14 for cyclic-based BCPs (dashed lines).

In Figure 7a, we analyze the energy dependence of the lamellar period D rescaled by N^α with interaction strength $\tilde{\epsilon}$ for linear (squares) and ring (circles) BCPs for different values of N . The energy dependence approaches the mean field prediction only for the lowest interaction energies. The saturation at high energies results from the fact that the overlap region between the different types of polymers becomes comparable to the size of individual monomers (see the section below on BCP interpenetration and Figure 10).

In Figure 8, we show how the domain size reduction $\Delta D_i = 1 - D_i/D_L$ varies with N for BCPs with cyclic blocks, compared to the lamellar period D_L of linear diblocks, where D_i denotes the domain size of the corresponding nonlinear BCP architecture. Considering the smaller stretched size of Gaussian rings with N segments, Marko³² derived a lamellar period scaling of $(N/2)^{2/3}$ resulting in $\Delta D_R = 1 - 2^{-2/3} \approx 0.37$ (dashed brown line). We now generalize this estimate toward the architectures of the present paper and regarding the effect of entanglements that leads to a modified scaling of the ring conformations. For this generalization, we use the factors by which the perpendicular extension of the chains is being reduced as compared to the linear chains. Moreover, we derived a scaling of the BCP ring size of the form $D_R \propto N^\alpha$ with $\alpha < 2/3$, which differs from the scaling of the linear BCPs with $D_L \propto N^{2/3}$ due to the impact of entanglements. Entanglements are irrelevant for rings with $N \leq 2N_e$. For larger $N > 2N_e$, the conformations of the rings are increasingly squeezed. In order to obtain a simple scaling relation, let us match the stretched size of a ring BCP with $N = 2N_e$ segments with the size of a linear BCP with $N = N_e$. Then, for diblock rings with $N > 2N_e$, we expect a size reduction of the lamellar domains of approximately

$$\Delta D_R \approx 1 - \frac{D_R(N)}{D_L(N)} = 1 - 2^{-2/3} (N/(2N_e))^{\alpha-2/3} \quad (17)$$

For the triblock rings, the molar mass is distributed over two rings leading to

$$\begin{aligned} \Delta D_{\text{triblock 8}} &\approx 1 - \frac{D_{\text{triblock 8}}(N)}{D_L(N)} \\ &= 1 - 4^{-2/3} (N/(2N_e))^{\alpha-2/3} \end{aligned} \quad (18)$$

For the tadpole, only one-half of the molar mass behaves like a ring, whereas the other half is a linear chain. This case is approximated by

$$\Delta D_T \approx 1 - \frac{D_T(N)}{D_L(N)} = 1 - (16/11)^{-2/3} (N/(4N_e))^{\alpha-2/3} \quad (19)$$

The coefficients in these equations match the coefficients discussed previously for the reduced size of the molecules. The distinct dependence of N_e for the tadpole configuration arises because only half of the molecules are constrained by the entanglements.

These expectations are compared with the simulation data in Figure 8. Despite the significant simplifications inherent in our straightforward estimates, they align reasonably well with the simulation data and capture the trend that lamellar domain shrinking becomes more pronounced with increasing N due to entanglements. Recall from the theory section that N_e probably

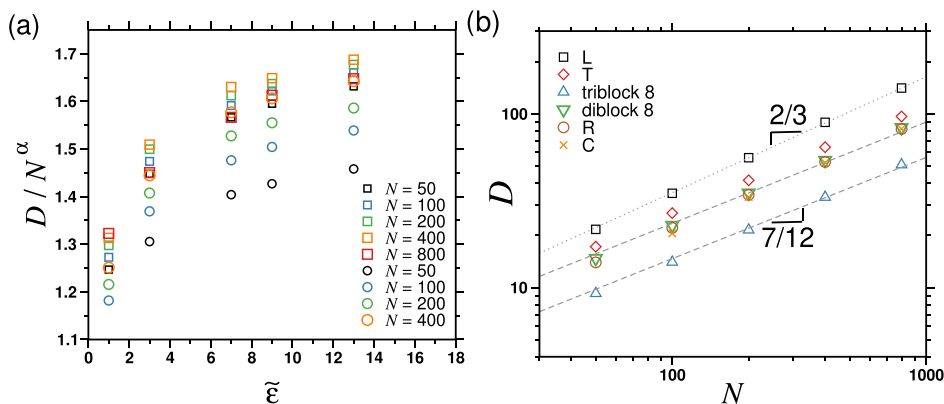


Figure 7. (a) Lamellar feature size D rescaled by N^α and plotted as a function of interaction strength parameter $\tilde{\epsilon}$ between blocks A and B. Data for linear (squares with $\alpha = 2/3$) and ring (circles with $\alpha = 7/12$) diblocks displayed for various degree of polymerization N as indicated. The lines serve as visual guides for the anticipated power law behavior. (b) D plotted as a function of degree of polymerization N for various molecular architectures of BCPs as indicated. The dotted lines indicate theoretical scaling prediction $D \propto N^{2/3}$ whereas dashed lines indicate scaling law $D \propto N^{7/12}$. The data corresponds to a fixed $\tilde{\epsilon} = 9\epsilon$.

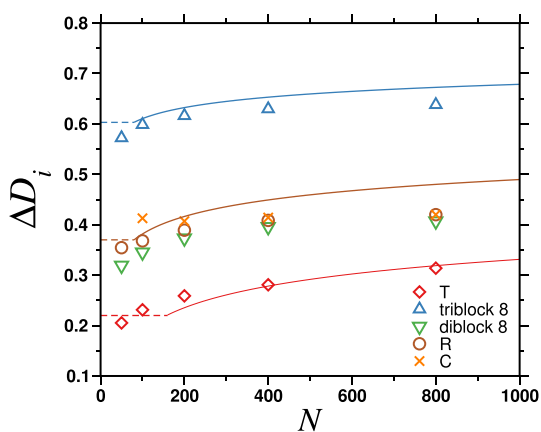


Figure 8. Reduction in lamellar domain spacing, defined as $\Delta D_i = 1 - D_i/D_L$, where D_L denotes domain size for linear BCPs and D_i is the corresponding domain size for nonlinear BCPs. The dashed brown line corresponds to the theoretical prediction for ring BCPs $\Delta D_R = 1 - 2^{-2/3} \approx 0.37$.³² The blue and red dashed lines correspond to theoretical prediction for triblock 8-shaped BCPs $\Delta D_{\text{triblock 8}} = 1 - 4^{-2/3} \approx 0.6$ and tadpoles $\Delta D_T = 1 - (16/11)^{-2/3} \approx 0.22$, respectively. The solid lines refer to eq 17 for ring diblocks (brown line), eq 18 for 8-shaped triblocks (blue line) and eq 19 for tadpoles (red line). For the plots, we used $N_c = 40$ and the theoretical prediction $\alpha = 7/12$ without additional adjustable parameters. All data corresponds to a fixed interaction strength between A and B blocks $\tilde{\epsilon} = 9\epsilon$.

underestimates the number of monomers required for concatenation leading to a slight overestimate of ΔD_i for large N . The major difference between the different architectures lies in the coefficient that models how the N segments are arranged in average per domain. The tadpoles play a special role as compared to the remaining architectures, since the linear tails are compressed within the domains which causes a systematic enlargement of the size reduction as compared the linear chains. For tadpoles, entanglements lead only to a weak modification of the architectural effect.

Concatenated samples exhibit deviations from the general trend observed in ring BCPs at small N . This is because concatenation partially mitigates the nonconcatenation effect, and the fully stretched extension of the concatenated samples is approximately two beads shorter than that of the figure-8 architectures, with a central bond connecting the rings.

Our predictions compare favorably with the experimental data summarized in the introduction, with the exception of three cases, which we now discuss in more detail. The first discrepancy arises with the 8-shaped triblocks, referred to as the bicycle-A architecture in the experimental study of ref 44, where poly(*n*-decyl glycidyl ether) (PDGE) was used for the A blocks and poly(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl glycidyl ether) (PTEGGE) for the B blocks. In our simulations, we rearranged the block copolymers to produce the same lamellar morphology observed in ref 44, aiming to accelerate the simulations. However, for entropic reasons, it is more favorable for both PDGE blocks to reside within the same PDGE domain, resulting in only a small fraction of the molecules being stretched as illustrated in Figure 6c. Consequently, the effective elastic chain in the PTEGGE domain, which pulls the central unit to the phase boundary, is only half as long as in the bicycle-B case. This leads to a domain reduction of $\approx 1 - 8^{-2/3} = 3/4$ for the PTEGGE domain in the bicycle-A architecture, while the PDGE domain prefers a reduction of about $\approx 1 - 4^{-2/3}$ or any less populated interface as dictated by the PTEGGE domain. As a result, the stronger constraint imposed by the PTEGGE side governs the domain spacing for the bicycle-A architecture. From the observed $\approx 72\%$ reduction reported in ref 44, we infer that most bicycle-A molecules indeed have their PDGE blocks within the same PDGE domain. This also explains the difference in domain sizes observed experimentally between bicycle-A and bicycle-B. Specifically, the bicycle-B architecture should exhibit a reduction of approximately $\approx 1 - 4^{-2/3} \approx 0.6$, which aligns closely with the experimental value of around $\approx 0.54\%$.

For tadpoles, the nonconcatenation penalty in the free energy can significantly shift phase boundaries, as demonstrated in ref 43 for the tadpole-A architecture. This occurs

J

<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c03106>
Macromolecules XXXX, XXX, XXX–XXX

because microphase separation increases the overlap of nonconcatenated rings, with the nonconcatenation penalty incurred in only one of the two domains. In tadpole-A, the stiffer polymer forms the cyclic segment, unlike tadpole-B. When comparing two polymers with similar contour lengths, the stiffer polymer develops a larger Kuhn length, resulting in a greater spatial size. Since the nonconcatenation penalty increases with the size of the rings (see eq 6), the larger rings in tadpole-A of ref 43 were sufficiently large to favor a transition to the cylindrical phase. The cylindrical morphology minimizes the overlap of cyclic sections in the matrix, making it energetically preferable. If this reasoning is correct, a slightly larger molar mass should similarly induce a cylindrical morphology in tadpole-B, which could be verified through further experiments. Overall, this enables a transition from lamellar to cylindrical morphology at a 50% volume fraction of both polymers as the molar mass increases. More broadly, this finding suggests the potential to partially decouple block copolymer morphologies from polymer volume fractions, opening the door to more advanced design strategies for BCP morphologies in the future.

Finally, the differing stiffness of the blocks appears to be crucial for the microphase separation of cyclic polymers, and it may help explain the unexpected morphology of the bicycle-C (8-shaped diblocks) architecture observed in ref 44. Even in the mixed state, the stiffer block tends to extend more in space. Upon microphase separation, this asymmetry introduces a bending energy at the interface, which leads to the formation of cylinders to minimize the free energy. This represents a novel approach for engineering desired BCP morphologies at polymer volume fractions that were previously not accessible. However, more quantitative predictions will require further studies involving varying the molar mass of the molecules and the stiffness of the polymer blocks. Overall, we anticipate a rich phase behavior for block copolymers containing cyclic components. Our work establishes the basic concepts needed to understand the phase behavior of these molecules.

Interpenetration of Block Copolymers. In this section, we analyze interdigitation of BCPs between and within lamellar domains for strongly segregated systems. First, we focus on the interpenetration between unlike blocks at the interface. In Figure 9 we display monomer density profiles $\rho_A(z)$ of A blocks (solid lines) and $\rho_B(z)$ of B blocks (dashed lines) along the direction z normal to the lamellar interface for various architectures. For linear BCPs the monomer profiles resemble a sharp step between A-rich and B-rich domains (cf. Figure 9a). Well-segregated structures of nearly pure A and B domains are also clearly visible from the monomer density profiles of BCPs containing cyclic parts (cf. Figure 9b). However, in this case, the density profiles are more gradual and less flattened compared to those of linear BCPs. A significant part of this flattening results from the reduced domain size to which the plots are normalized. The overlap between $\rho_A(z)$ and $\rho_B(z)$ profiles creates a narrow AB interfacial region d_{AB} where A and B monomers interact with each other (see Figure 2). The degree of interblock overlap (i.e., interface width) d_{AB} can be estimated from the density product $\rho_A(z)\rho_B(z) \equiv \omega(z)$ (cf. red line in Figure 9) using the following formula:⁷⁸

$$d_{AB}^2 = 4 \left[\int_{-D/2}^{D/2} z^2 \omega(z) dz - \left(\int_{-D/2}^{D/2} z \omega(z) dz \right)^2 \right] \quad (20)$$

where $\int_{-D/2}^{D/2} \omega(z) dz = 1$.

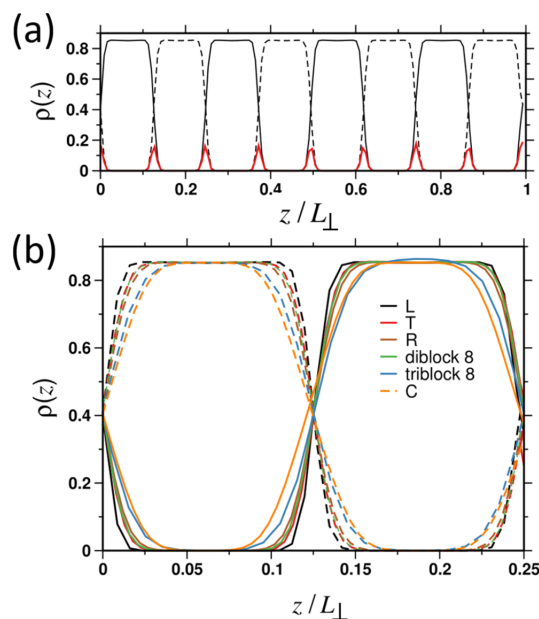


Figure 9. (a) The density profiles of A block $\rho_A(z)$ (black solid line) and B block $\rho_B(z)$ (black dashed line) monomers for linear A–B BCPs with $N = 200$ plotted along the direction perpendicular to the lamellar plane. The red solid line stands for the product $\rho_A(z)\rho_B(z)$ of the corresponding density profiles for blocks A and B. (b) The density profiles $\rho_A(z)$ (solid lines) and $\rho_B(z)$ (dashed lines) for BCPs with different architecture as indicated. All data for fixed interaction strength between unlike A and B blocks $\tilde{\epsilon} = 9\epsilon$.

Figure 10 presents the variation of the AB interface width d_{AB} as a function of N , depending on block architecture. We observe that linear BCPs have the smallest d_{AB} width, while cyclic BCPs containing exhibit higher degree of overlap, with the largest interface width observed for pairwise concatenated

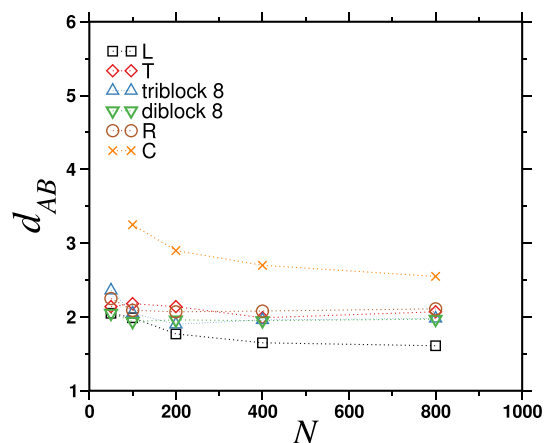


Figure 10. Width d_{AB} of interblock overlap (A–B interface width) plotted as a function of the degree of polymerization N for various molecular architectures, as denoted. The dotted lines serve as visual guides. All data corresponds to a fixed $\tilde{\epsilon} = 9\epsilon$.

K

<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c03106>
Macromolecules XXXX, XXX, XXX–XXX

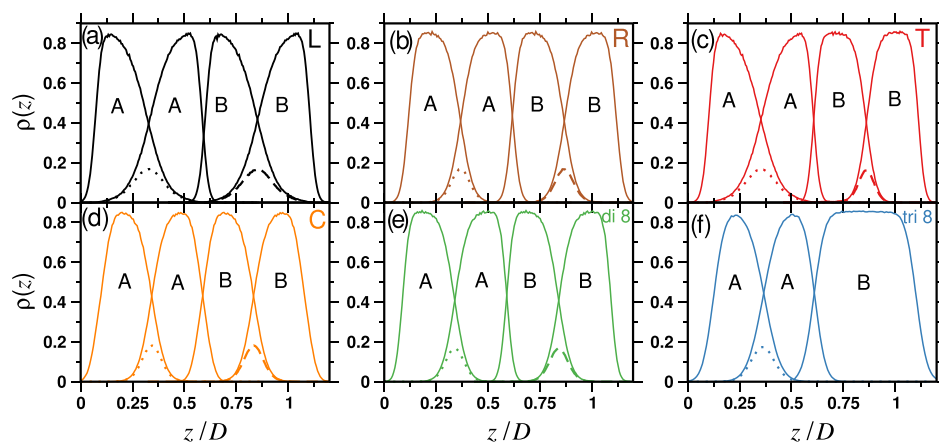


Figure 11. Density profiles of A block $\rho_A(z)$ and B block $\rho_B(z)$ (solid lines) monomers for BCP molecules originating from the two opposing interfaces. The profiles are plotted along the direction z perpendicular to the interface rescaled by the lamellar period D . The dotted lines represent the product $\rho_A(z)\rho_A(z)$, while the dashed lines correspond to $\rho_B(z)\rho_B(z)$, reflecting the respective density profiles of block A or block B. Data for (a) linear, (b) ring, (c) tadpole, (d) concatenated, (e) 8-shaped diblock and (f) 8-shaped triblock BCPs as indicated. All data for fixed interaction strength between unlike A and B blocks $\bar{\epsilon} = 9\epsilon$.

BCPs. Specifically, our findings that ring BCPs have wider interfaces than linear BCPs corroborate recent experimental and simulation results.^{40,42}

In Figure 11, we present the distributions $\rho_A(z)$ and $\rho_B(z)$ of monomers within lamellar domains (solid lines) across an averaged lamellar period D . Unlike Figure 9, where we display the overall monomer density for one type of monomers (A or B), Figure 11 focuses on splitting the monomer densities for a given block type into two subprofiles based on molecules originating from the two opposing interfaces (cf. Figure 1). The sum of these two subprofiles for a given block type yields the overall monomer distribution shown in Figure 9. The splitting of the monomer distribution into two subdistributions enables us to assess the depth of interpenetration d_{ii} (where $i = A$ or B) within the lamella. Similar to the calculation of the interfacial width d_{AB} , the intrablock overlap d_{ii} is determined using eq 20 by integrating the product of the respective monomer densities ($\rho_A(z)\rho_A(z)$ and $\rho_B(z)\rho_B(z)$) within a given block type (shown as dotted and dashed lines in Figure 11). The largest overlap between polymers of the same type is observed for linear BCPs (squares in Figure 12). This result suggests that free chain ends of linear BCPs more effectively penetrate into the outer fringe of the opposing copolymer layer. In contrast, cyclic and more complex architectures exhibit sharper transitions of the monomer density within the same block types (see plots in Figure 11b–f). Note that the hybrid (linear and ring) nature of the tadpole architecture results in an asymmetric monomer density profile of corresponding blocks (cf. Figure 9c). The monomer density of the linear (A-segments) portions of the tadpoles shows a gradual slope, leading to a degree of overlap comparable to that of purely linear BCPs (see Figure 11a and the data set for d_{AA} , represented by solid diamonds in Figure 12). In contrast, the monomer density of the cyclic (B-segments) portions of the tadpoles exhibits a much steeper slope, resembling the density profile of diblock rings (see Figure 11b). This results in reduced overlap, as indicated by the data set for d_{BB} , represented by open diamonds in Figure 12. For tadpoles, most of the free energy penalty arises from stretching the more

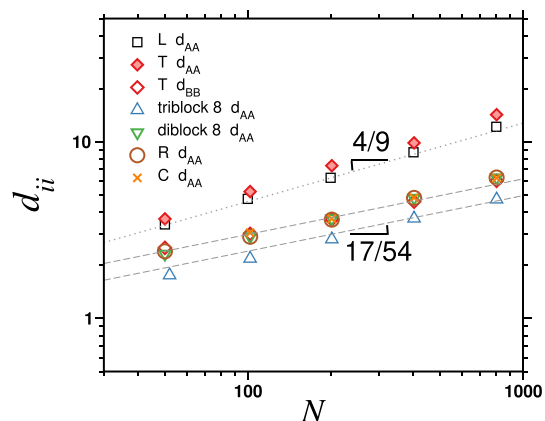


Figure 12. Intrablock overlap width d_{ii} vs N , where $i = A$ or B denotes the block type, plotted for different BCP architectures as indicated. The dotted line indicates theoretical scaling prediction $d_{ii} \propto N^{4/9}$ for linear BCPs, while the dashed lines denote the scaling law $d_{ii} \propto N^{17/54}$ for cyclic BCPs. Data correspond to a fixed $\bar{\epsilon} = 9\epsilon$.

compact ring segments, which enhances the interdigitation of the linear tails to maintain a homogeneous density. Additionally, the ring segments attached to different interfaces experience repulsion due to the nonconcatenation constraint, a phenomenon absent in the linear tails. The interplay of these two effects results in a distinct asymmetry in the density profiles between the ring and tail portions of the tadpoles. Concluding, the architecture of BCPs influences the extent of intrablock interdigitation, with cyclic and more complex structures promoting less overlap within the same monomer types (compare circles, triangles and crosses in Figure 12). Moreover, the smallest overlap width in lamellar domains is observed for triblock 8-shaped polymers.

We now attempt to explain these observations by generalizing previous work⁷⁹ regarding ring molecules that repel each other through a nonconcatenation constraint. The brush-like

L

<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c03106>
Macromolecules XXXX, XXX, XXX–XXX

structure in the lamellae creates a parabolic potential that governs the stretching of the chains into the opposing brush. It has been argued⁷⁹ that the presence of the opposing brush may not significantly alter the shape of the potential. Therefore, the force f in the parabolic potential, at a height of $D/2$, is given by

$$\frac{f}{k_B T} = \frac{\pi^2 D}{8b^2 N^2} \quad (21)$$

leading to an interpenetration depth of size

$$d_{ii} \approx b^{2/3} (f/k_B T)^{-1/3} \approx \left(\frac{b^4 N^2}{D} \right)^{1/3}, \quad i = A \text{ or } B \quad (22)$$

With a scaling of $D_L \propto N^{2/3}$ for linear BCPs, this leads to

$$d_{ii}^L \approx \chi^{-1/18} b N^{4/9}, \quad i = A \text{ or } B \quad (23)$$

whereas for grafted layers in a planar brush with $D_{\text{planar}} \propto N$ one obtains:

$$d_{ii}^{\text{planar}} \approx b N^{1/3}, \quad i = A \text{ or } B \quad (24)$$

Even though the above estimate is not fully self-consistent,⁷⁹ it provides a reasonable estimate for the scaling of the interpenetration depth of brushes made of linear chains.

For BCP rings, we discussed several models, all of which lead to a scaling of $D \propto N^\alpha N_e^\beta$, where $\alpha < 2/3$ and β is small, typically close to $1/9$ across all models. The corresponding scaling of d_{ii} as a function of N is

$$d_{ii}^R \propto b N^{(2-\alpha)/3} N_e^{-\beta/3}, \quad i = A \text{ or } B \quad (25)$$

providing an exponent of $>4/9$ in any case. The simulation data for BCPs containing cyclic segments are described by an exponent clearly below $4/9$ (see Figure 12). This suggests that either the molecular field responsible for the potential must be modified to account for the interpenetration of cyclic brushes, or that entanglements prevent the cyclic polymers from penetrating the opposing brush. The first possibility is unlikely, as it would require non-Gaussian elasticity,⁸⁰ which is not typically available for weakly stretched flexible polymers in bulk. Therefore, we need to extend the model to account for the impact of entanglements on the depth of interpenetration.

Let us begin by considering an entanglement-free model system to estimate the nonconcatenation penalty incurred by the rings. The chains within the penetration zone are only weakly stretched.⁷⁹ In the entanglement-free scenario, approximately $n \approx (d_{ii}/b)^2$ monomers would penetrate the opposing brush. The nonconcatenation penalty for placing n monomers into the region of the opposing cyclic brush is proportional to $n \approx (d_{ii}/b)^2$ for both models with "local" nonconcatenation constraints, $\mu = 2/3$ and $\mu = 1$. Without entanglements, the attempted penetration depth would be $d_{ii} \propto n^{1/2}$ as the chain section near the ends of the brush are essentially not stretched. To account for the expected nonconcatenation penalty for the penetrating monomers over a distance of d_{ii} , the potential acting on the polymers in the penetration zone must increase by a factor of roughly $(n/N_e)^{1/2}$ from the nonentangled case. This leads to a rough estimate of the increased force required due to the presence of entanglements:

$$\frac{f}{k_B T} \approx \frac{n^{1/2} D}{b^2 N^2 N_e^{1/2}} \approx \frac{1}{b N_e^{1/2+2\beta/3} N^{(4-2\alpha)/3}} \quad (26)$$

and

$$d_{ii} \approx b^{2/3} (f/k_B T)^{-1/3} \approx b N_e^{1/6+2\beta/9} N^{(4-2\alpha)/9} \quad (27)$$

For $\alpha \approx 7/12$, the scaling for nonconcatenated BCPs becomes $N^{17/54}$. Performing similar estimates for the other α values discussed in our work consistently results in an exponent very close to $1/3$. The corrections due to β for the entanglement scaling can be neglected. Similar to the approach in ref 79, it is important to note that our discussion is not fully self-consistent and should be considered as a preliminary approximation for understanding the general behavior of nonconcatenated BCPs. This provides only an initial insight into their scaling and interpenetration properties.

In Figure 12 we compare N -dependence of the estimated intrablock overlap width d_{ii} for different architectures from our simulations with theoretically predicted power laws. The simulation data (symbols) indicates an increase in d_{ii} with increasing N . This increase in d_{ii} is well captured by the above scaling laws (dotted lines of linear BCPs and dashed lines for cyclic BCPs). Moreover, the above discussion explains why the triblock 8 develop a smaller interblock overlap. For these molecules, only $N/2$ monomers contribute to the repulsion by the entanglements. Therefore, we expect that d_{ii} is smaller by roughly a factor of $2^{-1/3} \approx 4/5$. This estimation aligns well with the data presented in Figure 12. Thus, we expect also an exceptionally low friction between the different lamellae for this architecture.

CONCLUSIONS

In conclusion, we determined the equilibrium structure of lamellar-forming cyclic BCPs through a combination of scaling analysis, free energy calculations, and coarse-grained molecular dynamics simulations. Our findings reveal notable differences between the conformations of cyclic BCPs and those of their linear counterparts. The equilibrium conformations of linear BCPs result from competition between chain stretching that reduces interblock contacts at the BCP interface and chain coiling that maximizes conformational entropy and opposes lamellar domain growth. The resulting scaling laws of the size linear BCPs size R and the size of a domain D are $R \propto D \propto N^{2/3}$.

In contrast, the equilibrium conformations of cyclic BCPs are influenced by nonconcatenation constraints, which suppress the ring extension. Upon stretching, only the scaling of the ring size in the deformation direction is altered, whereas the scaling in the lateral directions remains unchanged. In models where nonconcatenation constraints emerge on a global scale (e.g., due to translational entropy), stretching is expected to couple with lateral compression to minimize the total nonconcatenation constraints. However, in a second class of models, nonconcatenation behaves as a local constraint that must be optimized on a length scale comparable to an entangled segment. In this case, no such coupling is expected, aligning with simulation results. Literature data showed that among these models, a nonconcatenation constraint proportional to R^2 best matches the simulation data, leading to a scaling of $R \propto D \propto N^{7/12}$, which is in close agreement with the available simulation data.

Our analysis also demonstrates that the interdigitation of BCPs within lamellar domains is architecture-dependent. Simulations accurately confirmed the theoretically predicted scaling law for the intrablock overlap of self-assembled linear

BCPs, $d_{ii} \propto N^{4/9}$. For nonconcatenated rings, we applied similar arguments as for linear chains, enriched by a discussion of the entanglement penalty, leading to $d_{ii} \propto N^{17/54}$. This scaling prediction is supported by the simulation data, further validating the role of nonconcatenation constraints in the conformational behavior of cyclic BCPs. Since the friction between the interpenetrating polymer blocks is considered to be controlled by the overlap between the two brushes,⁸¹ our result may contribute to extending previous studies^{78,82} to the regime of molten and entanglement-dominated brushes. Moreover, the nonconcatenation constraint potentially explains the nearly constant friction between ring brushes as normal pressure increases, contrasting with the behavior observed in brushes made from linear chains.^{83,84} Additionally, using a ring architecture allows for independent tuning of the friction between different lamellae and the lamellar spacing, which could be valuable for future applications. However, these expectations must be validated through future simulation studies and experimental work.

To explore the potential of cyclic architectures for downsizing lamellar domains, we examined various molecular architectures—ring, tadpole, 8-shaped (bicyclic), and concatenated BCPs—and compared them to linear BCPs and with experimental data available in literature. Our theoretical estimates for domain reduction ΔD reproduced the observations with deviations below 5%. Ring, 8-shaped, and concatenated BCPs of the same molar mass resulted in comparable domain reductions of up to 45%, while tadpoles showed a reduction of up to 31%. The largest domain reduction, up to 63%, was observed for triblock 8-shaped ring BCPs in the simulations. In experiments, these triblocks self-assemble predominantly with a different distribution of the polymer blocks in the domains as compared to our simulation set up. This enables an even larger size reduction up to $\approx 75\%$ as compared to the linear counterparts. All of these observations are consistent with the range of findings from previous experimental studies.^{25,28,43,44} Moreover, an additional nonconcatenation penalty alters the free energy of the block copolymers and enables the formation of cylindrical domains at compositions where lamellar structures are typically observed. This effect allows for the partial decoupling of morphology from polymer volume fractions, significantly expanding the possibilities for the advanced design of block copolymer morphologies. Altogether, these findings highlight the potential of nonlinear architectures for developing nanostructured materials with miniaturized dimensions and tailor-made properties, which are essential for future technological applications.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Michael Lang — Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., 01069 Dresden, Germany; orcid.org/0000-0003-3851-6670; Email: lang@ipfd.de

Jaroslav Paturej — Institute of Physics, University of Silesia in Katowice, 41-500 Chorzów, Poland; Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., 01069 Dresden, Germany; orcid.org/0000-0002-2540-2925; Email: jaroslav.paturej@us.edu.pl

Authors

Andrzej Grzyb — Institute of Physics, University of Silesia in Katowice, 41-500 Chorzów, Poland; orcid.org/0000-0003-0736-2293

Jaroslav S. Klos — Faculty of Physics, A. Mickiewicz University, 61-614 Poznań, Poland; Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., 01069 Dresden, Germany

Aykut Erbaş — Institute of Physics, University of Silesia in Katowice, 41-500 Chorzów, Poland; UNAM—National Nanotechnology Research Center and Institute of Materials Science & Nanotechnology, Bilkent University, 06800 Ankara, Turkey; orcid.org/0000-0003-2192-8804

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.macromol.4c03106>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the National Science Center, Poland (Grant Sonata Bis No. 2018/30/E/ST3/00428). We are also grateful to PL-Grid Infrastructure and the ZIH at the TU Dresden for a generous grants of computing time.

REFERENCES

- (1) Bates, F. S. Polymer-Polymer Phase Behavior. *Science* **1991**, *251*, 898–905.
- (2) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block copolymers—designer soft materials. *Phys. Today* **1999**, *52* (2), 32–38.
- (3) Bates, C. M.; Bates, F. S. 50th Anniversary Perspective: Block Polymers—Pure Potential. *Macromolecules* **2017**, *50*, 3–22.
- (4) Bates, F. S.; Fredrickson, G. Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525–557.
- (5) Semenov, A. N. Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1985**, *88*, 1242–1256.
- (6) Matsen, M. W.; Bates, F. S. Origins of Complex Self-Assembly in Block Copolymers. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7641–7644.
- (7) Leibler, L. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602–1617.
- (8) Fredrickson, G. H.; Helfand, E. Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 697–705.
- (9) Glaser, J.; Medapuram, P.; Beardsley, T. M.; Matsen, M. W.; Morse, D. C. Universality of block copolymer melts. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *113*, 068302.
- (10) Ouk Kim, S.; Solak, H. H.; Stoykovich, M. P.; Ferrier, N. J.; De Pablo, J. J.; Nealey, P. F. Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates. *Nature* **2003**, *424*, 411–414.
- (11) Tang, C.; Lennon, E. M.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J. Evolution of block copolymer lithography to highly ordered square arrays. *Science* **2008**, *322*, 429–432.
- (12) Bang, J.; Jeong, U.; Ryu, D. Y.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. Block copolymer nanolithography: translation of molecular level control to nanoscale patterns. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4769–4792.
- (13) Park, S.; Lee, D. H.; Xu, J.; Kim, B.; Hong, S. W.; Jeong, U.; Xu, T.; Russell, T. P. Macroscopic 10-terabit-per-square-inch arrays from block copolymers with lateral order. *Science* **2009**, *323*, 1030–1033.
- (14) Kim, H.-C.; Park, S.-M.; Hinsberg, W. D. Block copolymer based nanostructures: materials, processes, and applications to electronics. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 146–177.
- (15) Morris, M. Directed self-assembly of block copolymers for nanocircuitry fabrication. *Microelectron. Eng.* **2015**, *132*, 207–217.

N

<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c03106>
Macromolecules XXXX, XXX, XXX–XXX

- (16) Ruiz, R.; Dobisz, E.; Albrecht, T. R. Rectangular patterns using block copolymer directed assembly for high bit aspect ratio patterned media. *ACS Nano* **2011**, *5*, 79–84.
- (17) Nakatani, R.; Takano, H.; Chandra, A.; Yoshimura, Y.; Wang, L.; Suzuki, Y.; Tanaka, Y.; Maeda, R.; Kihara, N.; Minegishi, S.; et al. Perpendicular orientation control without interfacial treatment of RAFT-synthesized high- χ block copolymer thin films with sub-10 nm features prepared via thermal annealing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 31266–31278.
- (18) Azuma, K.; Sun, J.; Choo, Y.; Rokhlenko, Y.; Dwyer, J. H.; Schweitzer, B.; Hayakawa, T.; Osuji, C. O.; Gopalan, P. Self-assembly of an ultrahigh- χ block copolymer with versatile etch selectivity. *Macromolecules* **2018**, *51*, 6460–6467.
- (19) Luo, Y.; Montarnal, D.; Kim, S.; Shi, W.; Barteau, K. P.; Pester, C. W.; Hustad, P. D.; Christianson, M. D.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J. Poly (dimethylsiloxane-*b*-methyl methacrylate): A Promising Candidate for Sub-10 nm Patterning. *Macromolecules* **2015**, *48*, 3422–3430.
- (20) Yoshida, K.; Tanaka, S.; Yamamoto, T.; Tajima, K.; Borsali, R.; Isono, T.; Satoh, T. Chain-end functionalization with a saccharide for 10 nm microphase separation: “Classical” PS-*b*-PMMA versus PS-*b*-PMMA-saccharide. *Macromolecules* **2018**, *51*, 8870–8877.
- (21) Isono, T.; Otsuka, I.; Suemasa, D.; Rochas, C.; Satoh, T.; Borsali, R.; Kakuchi, T. Synthesis, self-assembly, and thermal caramelization of maltoheptaose-conjugated polycaprolactones leading to spherical, cylindrical, and lamellar morphologies. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8932–8940.
- (22) Isono, T.; Kawakami, N.; Watanabe, K.; Yoshida, K.; Otsuka, I.; Mamiya, H.; Ito, H.; Yamamoto, T.; Tajima, K.; Borsali, R.; Satoh, T. Microphase separation of carbohydrate-based star-block copolymers with sub-10 nm periodicity. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 1119–1129.
- (23) Zimm, B. H.; Stockmayer, W. H. The dimensions of chain molecules containing branches and rings. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 1301–1314.
- (24) Haydukivska, K.; Blavatska, V.; Paturej, J. Universal size ratios of Gaussian polymers with complex architecture: radius of gyration vs hydrodynamic radius. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, No. 14127.
- (25) Lescanec, R. L.; Hajduk, D. A.; Kim, G. Y.; Gan, Y.; Yin, R.; Gruner, S. M.; Hogen-Esch, T. E.; Thomas, E. L. Comparison of the Lamellar Morphology of Microphase-Separated Cyclic Block Copolymers and Their Linear Precursors. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3485–3489.
- (26) Zhu, Y.; Gido, S. P.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Mays, J. W. Microphase Separation of Cyclic Block Copolymers of Styrene and Butadiene and of Their Corresponding Linear Triblock Copolymers. *Macromolecules* **2003**, *36*, 148–152.
- (27) Matsushita, Y.; Iwata, H.; Asari, T.; Uchida, T.; ten Brinke, G.; Takano, A. Chain elongation suppression of cyclic block copolymers in lamellar microphase-separated bulk. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 1129–1132.
- (28) Ishizu, K.; Ichimura, A. Synthesis of cyclic diblock copolymers by interfacial condensation. *Polymer* **1998**, *39*, 6555–6558.
- (29) Ryan, A. J.; Mai, S.-M.; Fairclough, J. P. A.; Hamley, I. W.; Booth, C. Ordered melts of block copolymers of ethylene oxide and 1,2-butylene oxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2961–2971.
- (30) Takano, A.; Kadoi, O.; Hirahara, K.; Kawahara, S.; Isono, Y.; Suzuki, J.; Matsushita, Y. Preparation and Morphology of Ring-Shaped Polystyrene-block-polyisoprenes. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3045–3050.
- (31) Borsali, R.; Benmouna, M.; Benoit, H. Elastic scattering and relaxation modes of cyclic diblock copolymer chains in solution: Rouse model. *Phys. A* **1993**, *201*, 129–137.
- (32) Marko, J. F. Microphase separation of block copolymer rings. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1442–1444.
- (33) Morozov, A. N.; Fraaije, J. G. E. M. Phase Behavior of Ring Diblock Copolymer Melt in Equilibrium and under Shear. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1526–1528.
- (34) Qiang, Y.; Li, W. Accelerated Method of Self-Consistent Field Theory for the Study of Gaussian Ring-Type Block Copolymers. *Macromolecules* **2021**, *54*, 9071–9078.
- (35) Zhang, G.; Fan, Z.; Yang, Y.; Qiu, F. Phase behaviors of cyclic diblock copolymers. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 174902.
- (36) Qian, H.-J.; Lu, Z.-Y.; Chen, L.-J.; Li, Z.-S.; Sun, C.-C. Computer Simulation of Cyclic Block Copolymer Microphase Separation. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1395–1401.
- (37) Jo, W. H.; Jang, S. S. Monte Carlo simulation of the order-disorder transition of a symmetric cyclic diblock copolymer system. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1712–1720.
- (38) Jiao, G.-S.; Li, Y.; Qian, H.-J.; Liu, J.; Lu, Z.-Y. Disperse cyclic diblock copolymer: another promising candidate for fabricating irregular bicontinuous structure. *Mol. Simul.* **2018**, *44*, 137–146.
- (39) Benmouna, M.; Borsali, R.; Benoit, H. Static scattering from cyclic copolymers in solution. *J. Phys. II* **1993**, *3*, 1041–1047.
- (40) Wijesekera, A.; Vigil, D. L.; Ge, T. Molecular Simulations Revealing Effects of Non-concatenated Ring Topology on Phase Behavior of Symmetric Diblock Copolymers. *Macromolecules* **2024**, *57*, 5092–5104.
- (41) Poelma, J. E.; Ono, K.; Miyajima, D.; Aida, T.; Satoh, K.; Hawker, C. J. Cyclic Block Copolymers for Controlling Feature Sizes in Block Copolymer Lithography. *ACS Nano* **2012**, *6*, 10845–10854.
- (42) Gartner, T. E. I.; Kubo, T.; Seo, Y.; Tansky, M.; Hall, L. M.; Sumerlin, B. S.; Epps, T. H. I. Domain Spacing and Composition Profile Behavior in Salt-Doped Cyclic vs Linear Block Polymer Thin Films: A Joint Experimental and Simulation Study. *Macromolecules* **2017**, *50*, 7169–7176.
- (43) Ree, B. J.; Satoh, Y.; Isono, T.; Satoh, T. Highly Ordered Nanoscale Film Morphologies of Block Copolymers Governed by Nonlinear Topologies. *ACS Macro Lett.* **2021**, *10*, 811–818.
- (44) Ree, B. J.; Satoh, Y.; Isono, T.; Satoh, T. Bicyclic Topology Transforms Self-Assembled Nanostructures in Block Copolymer Thin Films. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 6520–6525.
- (45) Weysberg, A.; Vilgis, T. A. Microphase separation in topologically constrained ring copolymers. *Phys. Rev. E* **1994**, *49*, 3097–3101.
- (46) Hagita, K.; Murashima, T.; Kawakatsu, T. Lamellar Domain Spacing of Symmetric Linear, Ring, and Four-Arm-Star Block Copolymer Blends. *Macromolecules* **2022**, *55*, 8021–8031.
- (47) Goodson, A. D.; Troxler, J. E.; Rick, M. S.; Ashbaugh, H. S.; Albert, J. N. L. Impact of Cyclic Block Copolymer Chain Architecture and Degree of Polymerization on Nanoscale Domain Spacing: A Simulation and Scaling Theory Analysis. *Macromolecules* **2019**, *52*, 9389–9397.
- (48) Goodson, A. D.; Rick, M. S.; Troxler, J. E.; Ashbaugh, H. S.; Albert, J. N. L. Blending Linear and Cyclic Block Copolymers to Manipulate Nanolithographic Feature Dimensions. *ACS Applied Polymer Materials* **2022**, *4*, 327–337.
- (49) Sun, D.; Cho, J. Monte Carlo simulations on thermodynamic and conformational properties of catenated double-ring copolymers. *Phys. Rev. E* **2014**, *90*, 062601.
- (50) Honda, T.; Tomiyoshi, Y.; Kawakatsu, T. Self-consistent field theory for loop-containing polymers: A general algorithm for path-determination. *Comput. Phys. Commun.* **2024**, *305*, 109330.
- (51) Lang, M.; Fischer, J.; Sommer, J.-U. Effect of topology on the conformations of ring polymers. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7642–7648.
- (52) Halverson, J. D.; Lee, W. B.; Grest, G. S.; Grosberg, A. Y.; Kremer, K. Molecular dynamics simulation study of nonconcatenated ring polymers in a melt. I. Statics. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 204904.
- (53) Ge, T.; Panyukov, S.; Rubinstein, M. Self-similar conformations and dynamics in entangled melts and solutions of nonconcatenated ring polymers. *Macromolecules* **2016**, *49*, 708–722.
- (54) Reith, D.; Milchev, A.; Virnau, P.; Binder, K. Anomalous structure and scaling of ring polymer brushes. *Europhys. Lett.* **2011**, *95*, 28003.

- (55) Halverson, J. D.; Grest, G. S.; Grosberg, A. Y.; Kremer, K. Rheology of ring polymer melts: From linear contaminants to ring-linear blends. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 038301.
- (56) Sakaue, T. Ring polymers in melts and solutions: scaling and crossover. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 167802.
- (57) Sakaue, T. Statistics and geometrical picture of ring polymer melts and solutions. *Phys. Rev. E* **2012**, *85*, 021806.
- (58) Cates, M.; Deutsch, J. Conjectures on the statistics of ring polymers. *J. Phys.* **1986**, *47*, 2121–2128.
- (59) Grosberg, A. Y. Annealed lattice animal model and Flory theory for the melt of non-concatenated rings: towards the physics of crumpling. *Soft Matter* **2014**, *10*, S60–S65.
- (60) Obukhov, S.; Johner, A.; Baschnagel, J.; Meyer, H.; Wittmer, J. Melt of polymer rings: The decorated loop model. *Europhys. Lett.* **2014**, *105*, 48005.
- (61) Grest, G. S.; Lacasse, M.-D.; Kremer, K.; Gupta, A. M. Efficient continuum model for simulating polymer blends and copolymers. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 10583–10594.
- (62) Murat, M.; Grest, G. S.; Kremer, K. Statics and Dynamics of Symmetric Diblock Copolymers: A Molecular Dynamics Study. *Macromolecules* **1999**, *32*, 595–609.
- (63) Thompson, A. P.; Aktulga, H. M.; Berger, R.; Bolintineanu, D. S.; Brown, W. M.; Crozier, P. S.; in 't Veld, P. J.; Kohlmeyer, A.; Moore, S. G.; Nguyen, T. D.; Shan, R.; Stevens, M. J.; Tranchida, J.; Trott, C.; Plimpton, S. J. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comput. Phys. Commun.* **2022**, *271*, 108171.
- (64) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33–38.
- (65) Strobl, G. R.; Strobl, G. R. *The Physics of Polymers*; Springer, 1997; Vol. 2.
- (66) Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press, 2003.
- (67) Ubertini, M. A.; Rosa, A. Computer simulations of melts of ring polymers with nonconserved topology: A dynamic Monte Carlo lattice model. *Phys. Rev. E* **2021**, *104*, 054503.
- (68) Khokhlov, A.; Nechaev, S. Polymer chain in an array of obstacles. *Phys. Lett. A* **1985**, *112*, 156–160.
- (69) More precisely, the penalty is of a mathematical form $F_{nc} \approx k_p T (R^3 / (b^3 N))^{2R^3 / (b^3 N_c)}$ to provide $R \propto b N^{1/3}$. Since powers of $R > 3$ for exclusion conditions are not meaningful in three-dimensional space, there is $Z = 0$.
- (70) This implies also that nonconcatenation is resolved in space mainly on the local scale of entangled sections (by closing “all” areas or by squeezing out “all” surrounding entanglements that do not fit) and not on the global scale of the full ring on the level of, for instance, a translational entropy.
- (71) Lang, M. Ring conformations in bidisperse blends of ring polymers. *Macromolecules* **2013**, *46*, 1158–1166.
- (72) Lang, M. Relation between Cross-Link Fluctuations and Elasticity in Entangled Polymer Networks. *Macromolecules* **2017**, *50*, 2547–2555.
- (73) Rubinstein, M.; Panyukov, S. Elasticity of polymer networks. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6670–6686.
- (74) For the bond fluctuation model (BFM), a “concatenation degree of polymerization” of $N_{con} \approx 50$ was found for monodisperse melts of rings,⁵¹ whereas for the Kremer–Grest model, an average of ≈ 11 concatenations per 640 beads provides $N_{con} \approx 58$.⁶⁷ The number of Monomers per unit cell of the entanglement lattice was estimated in ref 85 to be $N_p \approx 10 \pm 1$ for the BFM and $N_p \approx 16 \pm 5$ for our MD simulation model. The ratio of N_{con}/N_p in both cases is close to the minimum estimated from the cubic lattice example, however, further investigations are necessary to corroborate this estimate.
- (75) Casassa, E. F. Some statistical properties of flexible ring polymers. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1965**, *3*, 605–614.
- (76) Blavatska, V.; Metzler, R. Conformational properties of complex polymers: rosette versus star-like structures. *J. Phys. A: Math. Theor.* **2015**, *48*, 135001.
- (77) Haydukivska, K.; Blavatska, V.; Klos, J. S.; Paturej, J. Conformational properties of hybrid star-shaped polymers comprised of linear and ring arms. *Phys. Rev. E* **2022**, *105*, 034502.
- (78) Erbaş, A.; Paturej, J. Friction between ring polymer brushes. *Soft Matter* **2015**, *11*, 3139–3148.
- (79) Witten, T. A.; Leibler, L.; Pincus, P. Stress relaxation in the lamellar copolymer mesophase. *Macromolecules* **1990**, *23*, 824–829.
- (80) Romeis, D.; Lang, M. Excluded volume effects in polymer brushes at moderate chain stretching. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 104902.
- (81) Kreer, T. Polymer-brush lubrication: a review of recent theoretical advances. *Soft Matter* **2016**, *12*, 3479–3501.
- (82) Galuschko, A.; Spirin, L.; Kreer, T.; Johner, A.; Pastorino, C.; Wittmer, J.; Baschnagel, J. Frictional forces between strongly compressed, nonentangled polymer brushes: molecular dynamics simulations and scaling theory. *Langmuir* **2010**, *26*, 6418–6429.
- (83) Morgese, G.; Trachsel, L.; Romio, M.; Divandari, M.; Ramakrishna, S. N.; Benetti, E. M. Topological polymer chemistry enters surface science: linear versus cyclic polymer brushes. *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15812–15817.
- (84) Benetti, E. M.; Divandari, M.; Ramakrishna, S. N.; Morgese, G.; Yan, W.; Trachsel, L. Loops and cycles at surfaces: The unique properties of topological polymer brushes. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23*, 12433–12442.
- (85) Lang, M. Monomer fluctuations and the distribution of residual bond orientations in polymer networks. *Macromolecules* **2013**, *46*, 9782–9797.

Rozdział 8

Oświadczenia

4 lutego 2025

mgr inż. Andrzej Grzyb
Instytut Fizyki im. A. Chełkowskiego
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul. 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

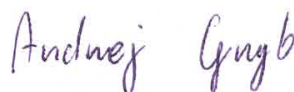
Oświadczam, że w następujących pracach:

P1 A. Grzyb, K. Haydukivska, J. S. Kłos, A. Erbaś, J. Paturej
Structural Properties of Cyclic Polyelectrolytes in a Dilute Good Solvent
Macromolecules **2024**, 57, 1, 226–238 DOI: [10.1021/acs.macromol.3c01981](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.3c01981)

Mój wkład polegał na wykonaniu symulacji komputerowych dynamiki molekularnej, opracowaniu i analizie otrzymanych wyników oraz przygotowaniu manuskryptu.

P2 A. Grzyb, J. S. Kłos, A. Erbaś, M. Lang, J. Paturej
Lamellar Domain Spacing of Copolymers with Nonlinear Block Architectures
Macromolecules **2025** DOI: [10.1021/acs.macromol.4c03106](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c03106)

Mój wkład polegał na wykonaniu symulacji komputerowych dynamiki molekularnej, opracowaniu i analizie otrzymanych wyników oraz przygotowaniu manuskryptu.



Andrzej Grzyb

04.02.2025

Khristine Haydukivska, Ph.D.
Institute for Condensed Matter Physics
National Academy of Sciences of Ukraine
79011 Lviv Ukraine

STATEMENT

I hereby state that in the work:

P1 A. Grzyb, K. Haydukivska, J. S. Klos, A. Erbaş, J. Paturej
Structural Properties of Cyclic Polyelectrolytes in a Dilute Good Solvent
Macromolecules **2024**, 57, 1, 226–238 DOI: [10.1021/acs.macromol.3c01981](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.3c01981)
My contribution to the manuscript was the development of the analytical theory.



Khristine Haydukivska



PODPIS ZAUFANY
JAROSŁAW SYLWESTER
KŁOS
04.02.2025 06:44:26 [GMT+1]
Dokument podpisany elektronicznie
podpisem zaufanym

4 lutego 2025

prof. dr hab. Jarosław Sylwester Kłos
Wydział Fizyki
Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 2
61-614 Poznań

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w następujących pracach:

P1 A. Grzyb, K. Haydukivska, J. S. Kłos, A. Erbaś, J. Paturej

Structural Properties of Cyclic Polyelectrolytes in a Dilute Good Solvent
Macromolecules **2024**, 57, 1, 226–238 DOI: [10.1021/acs.macromol.3c01981](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.3c01981)

Mój wkład polegał na dyskusji otrzymanych wyników oraz korekcji manuskryptu.

P2 A. Grzyb, J. S. Kłos, A. Erbaś, M. Lang, J. Paturej

Lamellar Domain Spacing of Copolymers with Nonlinear Block Architectures
Macromolecules **2025** DOI: [10.1021/acs.macromol.4c03106](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c03106)

Mój wkład polegał na dyskusji otrzymanych wyników oraz korekcji manuskryptu.

Jarosław S. Kłos

04.02.2025

Aykut Erbaş, Ph.D.
UNAM-National Nanotechnology Research Center
and Institute of Materials Science & Nanotechnology
Bilkent University
06800 Ankara, Turkey

STATEMENT

I hereby state that in the works:

P1 A. Grzyb, K. Haydukivska, J. S. Kłos, A. Erbaş, J. Paturej
Structural Properties of Cyclic Polyelectrolytes in a Dilute Good Solvent
Macromolecules 2024, 57, 1, 226–238 [DOI: 10.1021/acs.macromol.3c01981](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.3c01981)
My contribution consisted of discussing the obtained results and proofreading the manuscript.

P2 A. Grzyb, J. S. Kłos, A. Erbaş, M. Lang, J. Paturej
Lamellar Domain Spacing of Copolymers with Nonlinear Block Architectures
Macromolecules 2025 [DOI: 10.1021/acs.macromol.4c03106](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c03106)
My contribution consisted of discussing the obtained results and proofreading the manuscript.

AYKUT ERBAŞ

Aykut Erbaş

04.02.2025

Dr. Michael Lang
Institute Theory of Polymers
Leibniz Institute for Polymer Research
Hohe Straße 6, 01069 Dresden, Germany

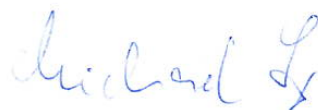
STATEMENT

I hereby state that in the work:

P2 A. Grzyb, J. S. Kłos, A. Erbaş, M. Lang, J. Paturej

Lamellar Domain Spacing of Copolymers with Nonlinear Block Architectures
Macromolecules **2025** DOI: [10.1021/acs.macromol.4c03106](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c03106)

My contribution consisted of development of analytical theory, data analysis and manuscript writing.



Michael Lang

01.04.2025

dr hab. Jarosław Paturej, prof. UŚ
Instytut Fizyki im. A. Chełkowskiego
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul. 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów

Oświadczenie

Oświadczam, że w następujących pracach:

P1 A. Grzyb, K. Haydukivska, J. S. Kłos, A. Erbaś, J. Paturej
Structural Properties of Cyclic Polyelectrolytes in a Dilute Good Solvent
Macromolecules **2024**, 57, 1, 226–238 DOI: [10.1021/acs.macromol.3c01981](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.3c01981)
Mój wkład obejmował koncepcję badań, opracowanie modelu teoretycznego, pisanie manuskryptu oraz analizę danych.

P2 A. Grzyb, J. S. Kłos, A. Erbaś, M. Lang, J. Paturej
Lamellar Domain Spacing of Copolymers with Nonlinear Block Architectures
Macromolecules **2025** DOI: [10.1021/acs.macromol.4c03106](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c03106)
Mój wkład obejmował koncepcję badań, opracowanie modelu teoretycznego, pisanie manuskryptu oraz analizę danych.



Jarosław Paturej

Rozdział 9

Podsumowanie

Niniejsza praca bada wpływ architektury cyklicznej na właściwości strukturalne polielektrolitów i kopolimerów, ukazując zależności między rozmiarem, kształtem i organizacją przestrzenną tych układów. W pierwszym rozdziale przedstawiono motywację oraz charakterystykę badanej grupy polimerów. Drugi rozdział opisuje polimery i ich najprostsze właściwości strukturalne wynikające z podstawowych modeli teoretycznych. Kolejny rozdział stanowi wprowadzenie do dynamiki molekularnej układów oddziałujących cząstek. Czwarty rozdział przedstawia podstawowe założenia dynamiki molekularnej polimerów. Wprowadzony zostaje model koralikowo-sprężynkowy Kremera-Gresta oraz rozszerzenia tego modelu umożliwiające modelowanie polielektrolitów i polimerów blokowych. Omówione zostały ponadto podstawowe wielkości charakteryzujące właściwości strukturalne badanych układów polimerowych.

Rozdział piąty przybliży dwie publikacje naukowe wchodzące w skład rozprawy doktorskiej. W pierwszej publikacji zbadano wpływ topologii cyklicznej na konformacje polielektrolitów w rozcieńczonym dobrym rozpuszczalniku, wykorzystując teorię skalowania oraz symulacje dynamiki molekularnej. Wyniki pokazują, że w przeciwieństwie do liniowych łańcuchów, topologia cykliczna prowadzi do bardziej zwartych konformacji przy małych i średnich długościach Bjerruma. Ponadto dwa parametry strukturalne – asferyczność i obłość, które opisują odchylenia od kształtu sferycznego i płaskiego – wykazują niemonotoniczne zachowanie w przypadku cyklicznych polielektrolitów. Jest to inne zachowanie niż w przypadku liniowych polielektrolitów, dla których te charakterystyki zmieniają się monotonicznie wraz ze wzrostem długości Bjerruma. Nasze badanie podkreśla znaczenie długozasięgowych oddziaływań elektrostatycznych w kształtowaniu konformacji cyklicznych polielektrolitów i wskazuje na potrzebę dalszych badań teoretycznych oraz eksperymentalnych.

Modyfikowanie konformacji kopolimerów blokowych poprzez zmianę ich topologii stanowi obiecującą metodę tworzenia samo-organizujących się perio-

dycznych nanostruktur o mniejszych rozmiarach domen, które są kluczowe dla wielu zastosowań technologicznych. Polimery cykliczne, dzięki swojej bardziej zwartej strukturze, oferują skuteczną strategię miniaturyzacji tych układów. W drugiej publikacji, łącząc teorię analityczną z symulacjami dynamiki molekularnej, określono zależność między różnymi nieliniowymi topologiami polimerowymi a wielkością domen w kopolimerach blokowych tworzących lamelarne struktury. Zanalizowano architektury zawierające jeden lub dwa segmenty cykliczne. Wykazano, że głównym czynnikiem redukcji szerokości domen lamelarnych jest bardziej zwarta organizacja monomerów w architekturach cyklicznych. Wyniki symulacji są zgodne z przewidywaniami teoretycznymi oraz dostępnymi danymi eksperymentalnymi dotyczącymi zarówno zmniejszenia domen, jak i konformacji kopolimerów w różnych architekturach. Wyniki te podkreślają potencjał nieliniowych architektur w projektowaniu nanostrukturalnych materiałów o zminiaturyzowanych wymiarach, które są kluczowe dla przyszłych zastosowań technologicznych.

Spis rysunków

2.1	Model łańcucha idealnego wraz z przedstawieniem podstawowych parametrów łańcucha, takich jak wektory położenia monomerów \vec{R}_0, \vec{R}_N , wektory wiązań pomiędzy kolejnymi monomerami \vec{b}_i, \vec{b}_j , wektor końców \vec{h} , oraz kąt θ między kolejnymi wiązaniami [33].	19
2.2	Model łańcucha rzeczywistego, czerwonym okręgiem zaznaczono monomery znajdujące się względem siebie blisko w przestrzeni, ale daleko względem długości konturowej [33].	23
2.3	Prawo skalowania rozmiaru R łańcucha polimerowego w funkcji stopnia polimeryzacji N dla różnych typów rozpuszczalników. Zielonym kolorem oznaczono prawo skalowania w dobrym rozpuszczalniku, niebieskim w rozpuszczalniku θ , a czerwonym w słabym.	26
2.4	Przykłady architektur polimerów: A - liniowych, B - cyklicznych, C - gwiazdy, D - szcztokowych [27].	28
3.1	Rodzaje symulacji komputerowych w zależności od skali czasowej t i przestrzennej L badanego obiektu. [43, 44, 45]	31
3.2	Wyidealizowane pary potencjałów: (a) potencjał twardej sfery, (b) potencjał kwadratowy	34
3.3	Wyidealizowane potencjały miękkiej sfery: (a) przy parametrze odpychania $a = 1$, (b) przy parametrze odpychania $a = 12$, (c) przy parametrze odpychania $a = 6$, (d) różnica potencjałów przy parametrach odpychania odpowiednio $a = 12$ i $a = 6$	35
3.4	Porównanie potencjałów: kolorem czerwonym oznaczono potencjał Lennarda-Jonesa (LJ), potencjał Weeksa-Chandlera-Andersena podzielono na część odpychającą kolor zielony (WCA_R) i przyciągającą kolor niebieski (WCA_A).	37
3.5	Przykład zastosowania metody periodycznych warunków brzegowych na dwuwymiarowym układzie.	38

4.1	Potencjały przedstawione w postaci krzywych w kolorach: zielonym potencjał Lennarda-Jonesa (LJ), niebieskim potencjał ($FENE$) oraz ich złożenie oznaczone kolorem czerwonym. . . .	49
4.2	Siatka tworząca elipsoidę w przestrzeni kartezjańskiej, której wygląd służy do przedstawienia przybliżonego kształtu molekuly polimeru.	52
4.3	Elipsoidy przedstawiające skrajne wartości asferyczności $A_d = 0$, $A_d = 1$ i obłości $P = 0,25$, $P = 2$	53

Bibliografia

- [1] Zhongfan Jia and Michael J. Monteiro. Cyclic polymers: Methods and strategies. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50(11):2085–2097, 2012.
- [2] Yasuyuki Tezuka. Topological polymer chemistry for designing multicyclic macromolecular architectures. *Polymer journal*, 44(12):1159–1169, 2012.
- [3] Boyd A Laurent and Scott M Grayson. Synthetic approaches for the preparation of cyclic polymers. *Chemical Society Reviews*, 38(8):2202–2213, 2009.
- [4] Justin E. Poelma, Kosuke Ono, Daigo Miyajima, Takuzo Aida, Kotaro Satoh, and Craig J. Hawker. Cyclic block copolymers for controlling feature sizes in block copolymer lithography. *ACS Nano*, 6(12):10845–10854, 2012. PMID: 23194415.
- [5] Bruno H. Zimm and Walter H. Stockmayer. The dimensions of chain molecules containing branches and rings. *The Journal of Chemical Physics*, 17(12):1301–1314, 12 1949.
- [6] Jonathan D. Halverson, Won Bo Lee, Gary S. Grest, Alexander Y. Grosberg, and Kurt Kremer. Molecular dynamics simulation study of nonconcatenated ring polymers in a melt. ii. dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 134(20):204905, 05 2011.
- [7] J Roovers. The melt properties of ring polystyrenes. *Macromolecules*, 18(6):1359–1361, 1985.
- [8] Jacques Roovers. Viscoelastic properties of polybutadiene rings. *Macromolecules*, 21(5):1517–1521, 1988.
- [9] Md. D. Hossain, Derong Lu, Zhongfan Jia, and Michael J. Monteiro. Glass transition temperature of cyclic stars. *ACS Macro Letters*, 3(12):1254–1257, 2014. PMID: 35610835.

- [10] M Kapnistos, M Lang, D Vlassopoulos, W Pyckhout-Hintzen, D Richter, D Cho, T Chang, and M Rubinstein. Unexpected power-law stress relaxation of entangled ring polymers. *Nature materials*, 7(12):997–1002, 2008.
- [11] Jarosław Paturej and Aykut Erbaş. Cyclic-polymer grafted colloids in spherical confinement: insights for interphase chromosome organization. *Physical Biology*, 20(5):056004, jul 2023.
- [12] Aykut Erbaş and Jarosław Paturej. Friction between ring polymer brushes. *Soft Matter*, 11:3139–3148, 2015.
- [13] Giulia Morgese, Lucca Trachsel, Matteo Romio, Mohammad Divandari, Shivaprakash N Ramakrishna, and Edmondo M Benetti. Topological polymer chemistry enters surface science: linear versus cyclic polymer brushes. *Angewandte Chemie*, 128(50):15812–15817, 2016.
- [14] Ke Zhang and Gregory N. Tew. Cyclic polymers as a building block for cyclic brush polymers and gels. *Reactive and Functional Polymers*, 80:40–47, 2014. Cyclic polymers: New developments.
- [15] Ke Zhang, Melissa A. Lackey, Jun Cui, and Gregory N. Tew. Gels based on cyclic polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 133(11):4140–4148, 2011. PMID: 21351775.
- [16] Gary S. Grest and Kurt Kremer. Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath. *Phys. Rev. A*, 33:3628–3631, May 1986.
- [17] Kurt Kremer and Gary S. Grest. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 92(8):5057–5086, 04 1990.
- [18] Roland G Winkler, Michael Gold, and Peter Reineker. Collapse of polyelectrolyte macromolecules by counterion condensation and ion pair formation: a molecular dynamics simulation study. *Physical review letters*, 80(17):3731, 1998.
- [19] J. S. Kłos and J. Paturej. Charged dendrimers with finite-size counterions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(36):7957–7968, 2020. PMID: 32790370.

-
- [20] Uwe Micka, Christian Holm, and Kurt Kremer. Strongly charged, flexible polyelectrolytes in poor solvents: Molecular dynamics simulations. *Langmuir*, 15(12):4033–4044, 1999.
- [21] Frank S Bates and Glenn H Fredrickson. Block copolymer thermodynamics: theory and experiment. *Annual review of physical chemistry*, 41(1):525–557, 1990.
- [22] Ji Ho Ryu, Han Sol Wee, and Won Bo Lee. Molecular dynamics study on microstructures of diblock copolymer melts with soft potential and potential recovery. *Phys. Rev. E*, 94:032501, Sep 2016.
- [23] Michael Murat, Gary S. Grest, and Kurt Kremer. Statics and dynamics of symmetric diblock copolymers: A molecular dynamics study. *Macromolecules*, 32(3):595–609, 1999.
- [24] Gary S Grest, Martin-D Lacasse, Kurt Kremer, and Anshu M Gupta. Efficient continuum model for simulating polymer blends and copolymers. *The Journal of chemical physics*, 105(23):10583–10594, 1996.
- [25] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, and S. J. Plimpton. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comp. Phys. Comm.*, 271:108171, 2022.
- [26] Alexander Stukowski. Visualization and analysis of atomistic simulation data with ovito—the open visualization tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(1):015012, 2009.
- [27] Michael Rubinstein. *Polymer physics*. United States of America, 2003.
- [28] Holger Frey and Tobias Johann. Celebrating 100 years of “polymer science”: Hermann staudinger’s 1920 manifesto. *Polymer Chemistry*, 11(1):8–14, 2020.
- [29] H. Staudinger. Über polymerisation. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 53(6):1073–1085, 1920.
- [30] H. Staudinger and J. Fritschi. Über isopren und kautschuk. 5. mitteilung. Über die hydrierung des kautschuks und über seine konstitution. *Helvetica Chimica Acta*, 5(5):785–806, 1922.

- [31] Wallace H. Carothers. Studies on polymerization and ring formation. i. an introduction to the general theory of condensation polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 51(8):2548–2559, 1929.
- [32] Wallace H. Carothers and J. A. Arvin. Studies on polymerization and ring formation. ii. poly-esters. *Journal of the American Chemical Society*, 51(8):2560–2570, 1929.
- [33] Johan RC Van der Maarel. *Introduction to biopolymer physics*. World Scientific Publishing Company, 2007.
- [34] Pierre-Gilles De Gennes. *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell university press, 1979.
- [35] Alexei R Khokhlov, Alexander Yu Grosberg, and Vijay S Pande. *Statistical physics of macromolecules*, volume 1. Springer, 1994.
- [36] Nicholas Metropolis et al. The beginning of the monte carlo method. *Los Alamos Science*, 15(584):125–130, 1987.
- [37] Nicholas Metropolis, Arianna W Rosenbluth, Marshall N Rosenbluth, Augusta H Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [38] William W Wood and Frederick R Parker. Monte carlo equation of state of molecules interacting with the lennard-jones potential. i. a supercritical isotherm at about twice the critical temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 27(3):720–733, 1957.
- [39] Berni Julian Alder and Thomas Everett Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of chemical physics*, 27(5):1208–1209, 1957.
- [40] Aneesur Rahman. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Physical review*, 136(2A):A405, 1964.
- [41] Loup Verlet. Computer ”experiments” on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, 159(1):98, 1967.
- [42] Loup Verlet. Computer ”experiments” on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. *Physical Review*, 165(1):201, 1968.

-
- [43] Nick Greeves University of Liverpool. Chemtube3d. https://www.chemtube3d.com/_polyethylenef/. Dostęp: 28.10.2024.
- [44] Musa Ozboyaci, Daria B Kokh, Stefano Corni, and Rebecca C Wade. Modeling and simulation of protein–surface interactions: achievements and challenges. *Quarterly reviews of biophysics*, 49:e4, 2016.
- [45] Friederike Schmid. Understanding and modeling polymers: The challenge of multiple scales. *ACS Polymers Au*, 3(1):28–58, 2023.
- [46] Lev Davidovich Landau, Evgenii Mikhailovich Lifshitz, and Lev Petrovich Pitaevskii. *Statistical physics: theory of the condensed state*, volume 9. Butterworth-Heinemann, 1980.
- [47] Lev Davidovich Landau and Evgenii Mikhailovich Lifshitz. *Statistical Physics: Volume 5*, volume 5. Elsevier, 2013.
- [48] Michael P Allen, Dominic J Tildesley, et al. Computer simulation of liquids. *Clarendon: Oxford*, 1987.
- [49] Herbert Goldstein, Charles Poole, John Safko, and Stephen R Addison. *Classical mechanics*, 2002.
- [50] M. V. Bobetic and J. A. Barker. Lattice dynamics with three-body forces: Argon. *Phys. Rev. B*, 2:4169–4175, Nov 1970.
- [51] G.C. Maitland and E.B. Smith. The intermolecular pair potential of argon. *Molecular Physics*, 22(5):861–868, 1971.
- [52] John D. Weeks, David Chandler, and Hans C. Andersen. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 54(12):5237–5247, 06 1971.
- [53] U. Micka and K. Kremer. Strongly charged flexible polyelectrolytes in poor solvents—from stable spheres to necklace chains. *Europhysics Letters*, 49(2):189, jan 2000.
- [54] M.J.L. Sangster and M. Dixon. Interionic potentials in alkali halides and their use in simulations of the molten salts. *Advances in Physics*, 25(3):247–342, 1976.
- [55] Jorge Barojas, Dominique Lévesque, and Bernard Quentrec. Simulation of diatomic homonuclear liquids. *Physical Review A*, 7(3):1092, 1973.

- [56] Konrad Singer, A Taylor, and Jean VL Singer. Thermodynamic and structural properties of liquids modelled by ‘2-lennard-jones centres’ pair potentials. *Molecular Physics*, 33(6):1757–1795, 1977.
- [57] Max Born and Theodore Von Kármán. *Über schwingungen in Raumgittern*. Physikalische Zeitschrift, 1912.
- [58] Mike C Payne, Michael P Teter, Douglas C Allan, TA Arias, and ad JD Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 64(4):1045, 1992.
- [59] G Makov and Mike C Payne. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. *Physical Review B*, 51(7):4014, 1995.
- [60] Jean-Pierre Hansen and Ian Ranald McDonald. *Theory of simple liquids: with applications to soft matter*. Academic press, 2013.
- [61] Charles William Gear. The numerical integration of ordinary differential equations. *Mathematics of Computation*, 21(98):146–156, 1967.
- [62] C William Gear. *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*. Prentice Hall PTR, 1971.
- [63] Qi Liao, Andrey V. Dobrynin, and Michael Rubinstein. Molecular dynamics simulations of polyelectrolyte solutions: Nonuniform stretching of chains and scaling behavior. *Macromolecules*, 36(9):3386–3398, 2003.
- [64] Christopher M. Bates and Frank S. Bates. 50th anniversary perspective: Block polymers—pure potential. *Macromolecules*, 50(1):3–22, 2017.
- [65] Ye B Zhulina and AN Semenov. To the theory of superstructures in concentrated solutions of block copolymers. *Polymer Science USSR*, 31(1):196–205, 1989.
- [66] Frank S. Bates. Polymer-polymer phase behavior. *Science*, 251(4996):898–905, 1991.
- [67] Frank S. Bates and Glenn H. Fredrickson. Block copolymers—designer soft materials. *Physics Today*, 52(2):32–38, 02 1999.
- [68] Doros N. Theodorou and Ulrich W. Suter. Shape of unperturbed linear polymers: polypropylene. *Macromolecules*, 18(6):1206–1214, 1985.

- [69] Viktoria Blavatska and Wolfhard Janke. Shape anisotropy of polymers in disordered environment. *The Journal of Chemical Physics*, 133(18):184903, 11 2010.
- [70] Klaus Huber and Walter H Stockmayer. First cumulant of the dynamic structure factor for rigid rings. *Polymer*, 28(12), 1987.