#### Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова Химический факультет

#### Кафедра химической энзимологии

Молотилин Тарас Юрьевич

# Электрофоретическая подвижность частиц Януса

Дипломная работа

Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор Виноградова Ольга Игоревна

Москва, 2013

# Содержание

1	Вве	сдение	4		
<b>2</b>	Обзор литературы				
	2.1	Явление электрофореза	6		
	2.2	Теоретическое описание	8		
		2.2.1 Описание системы	9		
		2.2.2 Безразмерные параметры	11		
		2.2.3 Аналитические решения	12		
		2.2.4 Численные решения	16		
		2.2.5 Выводы по теоретическим методам	17		
	2.3	Компьютерное моделирование коллоидных частиц	18		
		2.3.1 Методы молекулярной динамики	19		
		2.3.2 Решеточные методы	20		
		2.3.3 Методы компьютерного моделирования коллоидных частиц	22		
		2.3.4 Выводы по компьютерному моделированию	23		
	2.4	Частицы Януса	23		
		2.4.1 Получение	23		
		2.4.2 Свойства	25		
		2.4.3 Особенности строения двойного электрического слоя	28		
	2.5	Выводы из обзора литературы	29		
	2.6	Постановка задачи	30		
3	Опи	исание компьютерного эксперимента	31		
	3.1	Подсистема "жидкость"	31		
	3.2	Подсистема "частицы"	31		
	3.3	Модель "малины"	33		
	3.4	Реализация в программном пакете Espresso	34		
	3.5	Выводы по модели	34		
4	Рез	ультаты и обсуждение	35		
	4.1	Настройка модели	35		
		4.1.1 Подсистема "жидкость"	35		
		4.1.2 Подсистема "частицы"	39		
		4.1.3 Электрофорез	41		
		4.1.4 Выводы по настройке модели	47		

	4.2	Модель частиц Януса	48		
	4.3	Ориентация частиц Януса	52		
	4.4	Подвижность частиц Януса	56		
	4.5	Выводы по результатам	61		
5	Зак	лючение	62		
Б	Благодарности				
Cı	Список литературы				
Πj	Триложения				

# 1 Введение

Электрофоретическая подвижность коллоидных частиц является их важной характеристикой, так как учитывает не только такие величины, как радиус частицы и ее заряд, но также и гидродинамические свойства поверхности, и вклад от взаимодействия с ионами электролита. В ряде теоретических работ [1–3] было показано, что подвижность коллоидов в линейном электрофорезе связана с их электрокинетическим потенциалом, а в случае гидрофильных частиц электрокинетический потенциал оказывается в точности равен электростатическому потенциалу поверхности. Последний является фундаментальной характеристикой любой коллоидной системы, так как он во многом определяет устойчивость коллоидных суспензий, стабилизированных электростатически, а также характер взаимодействия коллоидных частиц с субстратом, мембранами и др.

Имеющийся на сегодняшний день теоретический аппарат описывает лишь поведение сферических частиц с равномерно распределенным зарядом поверхности. В настоящее время синтезировано множество новых видов коллоидов, называемых "частицами Януса", ключевой характеристикой которых является анизотропия свойств поверхности, в том числе – заряда. Также и в биологических системах коллоидные объекты, такие как белки или клетки, всегда имеют выраженную неравномерность поверхностного заряда. Таким образом, стоит задача об исследовании свойств коллоидных объектов с неравномерным зарядом поверхности. Особый интерес представляет их поведение в растворах электролитов и под действием внешнего поля.

В эксперименте в настоящий момент недоступен полный контроль за величиной и распределением заряда, а также сложно получить максимум информации о движении коллоидной частицы во внешнем поле, в частности – о ее ориентации. Теоретические же методы зачастую ограничены случаем равномерно заряженных частиц и также не учитывают вращательные степени свободы. Однако существует мощный аппарат методов компьютерного моделирования, с помощью которых можно воспроизводить динамику коллоидных частиц в процессе электрофореза с учетом вращения и неравномерности распределения поверхностных свойств. Диапазон параметров системы, доступных для моделирования, также перекрывается с наиболее интересным режимом с точки зрения поведения системы, что делает эти методы предпочтительными в качестве инструмента исследования.

4

В настоящей работе с помощью компьютерного эксперимента исследуется поведение коллоидных частиц Януса с неравномерным зарядом поверхности. Мы стремимся ответить на следующие вопросы: какой эффект оказывает неравномерность распределения заряда на электрофоретическую подвижность? Как ведут себя коллоидные частицы с ненулевым дипольным моментом под действием внешнего электрического поля?

# 2 Обзор литературы

В этой главе приводится информация о линейном электрофорезе (ЭФ) гидрофильных сферических частиц. Приводится описание типичной электрофоретической системы, а также методов теоретического решения и компьютерного моделирования электрофорез. Внимание уделяется как фундаментальной, так и прикладной важности процесса. Во второй части главы речь идет о коллоидных частицах Януса (ЧЯ). Кратко приводится информация о методах их получения, их свойствам и областям применения. Ставится вопрос о поведении ЧЯ с неравномерно распределенным зарядом в процессе электрофореза, а также аргументируется выбор оптимального метода для этого исследования.

#### 2.1 Явление электрофореза

Согласно определению ИЮПАК от 1972 года, "электрофорез - это движение коллоидных частиц в электрическом поле". Это явление впервые в литературе описано Ф.Ф.Рейссом в 1809 году [4,5]. Он наблюдал в оптический микроскоп движение коллоидных частиц глины и песка под действием электрического поля. В 1903 году М.Смолуховский [6] привел первую теоретическую формулу ЭФ для случая тонкого двойного электрического слоя. Он показал, что в определенном диапазоне значений напряженности электрического поля, скорость электрофоретического движения зависит от нее линейно. Таким образом, были заложены теоретические основы линейного коллоидного ЭФ. В 1905 году А.Эйнштейн [7] и в 1906 М.Смолуховский [1] независимо друг от друга сформулировали законы, описывающие броуновское движение коллоидных частиц, и связали константу диффузии с электрофоретической подвижностью. В 1923 году Э.Хюккель и П.Дебай создали теорию экранирования электростатических взаимодействий в растворах электролитов [2] и вводят новый параметр длину экранирования (или длину Дебая). В терминах Дебая и Хюккеля теория Смолуховского описывает ЭФ в концентрированных растворах электролита, где параметр экранирования предельно велик. Но уже в 1924 году Э.Хюккель приводит теоретическое решение для задачи об электрофорезе в разбавленном растворе электролита [8], то есть для малых чисел Дебая. Для промежуточных чисел Дебая решение невозможно получить аналитически, но с развитием численных методов задача была решена для произвольных наборов параметров в 1960-80-е годы в работах П.Вирзимы, А.Лоэба, Дж.Овербека, Л.Уайта,

Р.Обрайена, Х.Ошимы и др. [3, 9, 10] Таким образом, к 80-м годам 20 века, практически спустя 200 лет после открытия, в научном сообществе сложилось законченное теоретическое представление о природе и свойствах ЭФ. Оно стало основой для дальнейшего развития экспериментальных методов исследования и разделения коллоидных объектов во внешнем электрическом поле.

В области экспериментальных электрофоретических методов авторы обзоров по истории развития ЭФ [11, 12] сходятся к единому мнению, что точкой отсчета следует считать 1930 год, когда Арне Тиселиус впервые применил метод электрофореза с подвижной границей (ЭПГ) [13] для разделения пяти наиболее распространенных белков, а также для их количественного определения в здоровых тканях и при различных заболеваниях. За эту работу в 1948 он был удостоин Нобелевской премии по химии. С 1939 по 1950 год были сделаны важные открытия в области электрофоретических методов очистки и разделения белков и ряда других биологических объектов [14, 15]. В 50-70-х годах эти методы получили ряд существенных модификаций [16–21]. В 1974 был создан метод капиллярного зонного электрофореза (КЗЭФ) [22]. В настоящий момент ЭФ чрезвычайно широко используется в исследованиях природных объектов в рамках таких методов, как гель-ЭФ, изоэлектрическое фокусирование, двумерный ЭФ и т.п.

Классический коллоидный ЭФ имеет не только историческое значение "краеугольного камня" всех современных электрофоретических методов, применяемых для биологических объектов. Его основная область применения сформировалась в результате фундаментальных работ [23, 24], в которых было показано, что для гидрофильных коллоидных частиц поверхностный электростатический потенциал равен электрокинетическому (дзета-потенциалу), определенному в работах Смолуховского [1]. Поверхностный потенциал коллоидных частиц играет важную роль в определении стабильности коллоидных суспензий, взаимодействии частиц друг с другом, стенками ячейки, субстратом и т.п., поэтому его определение является чрезвычайно важным для синтеза, модификации и исследования коллоидных систем как микро-, так и наномасштабов. Формула, полученная Смолуховским в [6] однозначно связывает электрофоретическую подвижность частицы с ее дзета-потенциалом, что позволяет, определив в относительно простом эксперименте электрофоретическую подвижность коллоида, вычислить значение электрокинетического потенциала, определение которого не представляется возможным в рамках других методов. В литературе описаны подобные эксперименты: например, в 1955 году Б.Гош и К.Рэй [25]

измерили дзета-потенциал частиц  $As_2S_3$ . Однако формула Смолуховского справедлива лишь для предельного случая тонкого двойного слоя, поэтому точность результатов элеткрофоретических измерений дзета-потенциала оставалась низкой вплоть до 1970-80-х годов и работ [3,9,10]. К настоящему времени определение дзета-потенциала частиц стало практически рутинной операцией, так как в современных приборах – дзета-сайзерах – измерение подвижности и ее пересчет в дзета-потенциал с помощью численных методов происходит автоматически. С развитием теории электроакустических явлений появились новые экспериментальные возможности определения дзета-потенциала коллоидных частиц [26], основанные на ультразвуковом воздействии на суспензию. Несмотря на принципиально иное экспериментальное решение, данная группа методов также измеряет электрофоретическую подвижность, которая в дальнейшем пересчитывается в дзета-потенциал.

Таким образом, явление линейного коллоидного ЭФ, наблюдавшееся впервые 200 лет назад, к 80м годам XX века было описано теоретически, а также приобрело чрезвычайную популярность в качестве удобного экспериментального метода. В настоящий момент ЭФ широко применяется в химии биологических объектов для разделения и характеризации макромолекул (белки, нуклеиновые кислоты), а также в широком спектре областей физики и химии для характеризации коллоидных суспензий в растворах электролитов. Однако весь имеющийся на сегодняшний день теоретический аппарат рассчитан на случай коллоидных частиц, свойства которых равномерно распределены по поверхности, поэтому исследование более сложных объектов – как биологических, так и синтетических – требует модификации имеющихся методов.

#### 2.2 Теоретическое описание

Явление электрофореза очень тесно связано с понятием двойного электрического слоя (ДЭС). Вновь обратимся за определением к ИЮПАК: "Сложный профиль на границе раздела фаз, который может быть приближенно описан двумя слоями с различными физическими свойствами (например, структура и/или природа и/или состав), называется межфазным двойным слоем. Примером может служить двойной электрический слой, состоящий из слоя поверхностного заряда (т.е. двухмерного распределения ионов одного вида) и диффузного слоя заряда (противоионы, распределенные в области пространства, близкой к поверхности); ..." Система коллоид-электролит может рассматриваться в двух режимах:

- Статический: экранирование заряженного коллоида ионами электролита → определение структуры и параметров ДЭС.
- Динамический: движение ионной атмосферы и частицы с эффективным (экранированным) зарядом во внешнем поле → определение подвижностей ионов и коллоида.

Далее приведены параметры типичной системы, в который может возникнуть электрофоретическое движение, и дан обзор известных на данный момент решений задачи об ЭФ. Более подробная информация и выводы уравнений могут быть найдены в обзорах и учебных материалах, например, [27, 28].

#### 2.2.1 Описание системы

Задана жидкость с плотностью  $\rho$ , диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$ , динамической вязкостью  $\eta$  при температуре T. Параметр, характеризующий чистую жидкость с точки зрения электростатических взаимодействий, – *длина Бъеррума* – может быть рассчитан по формуле

$$l_B = \frac{1}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \frac{e_0^2}{k_B T} \tag{1}$$

где  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $e_0$  – элементарный заряд,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Длина Бьеррума – это характерный линейный масштаб, на котором энергия электростатического взаимодействия двух элементарных зарядов равна тепловой энергии.

В жидкости растворена одновалентная соль в концентрации  $C_0$ . Рассмотрим одиночную сферическую коллоидную частицу радиуса  $R_h$  с суммарным положительным зарядом поверхности  $Q = Ze_0$ , помещенную в начало отсчета сферической системы координат (r = 0). Частица гидрофильна, что означает, что для жидкости справедливо граничное условие прилипания [29].

$$\mathbf{v}_f\Big|_{r=R_h} = 0 \tag{2}$$

Система в целом электронейтральна, помимо растворенной соли в растворе присутствуют противоионы с суммарным зарядом Q, однако мы рассматриваем задачу, имея ввиду, что объем жидкости много больше объема коллоида, поэтому концентрация противоионов исчезающе мала по сравнению с концентрацией ионов соли.

За счет электростатического притяжения на поверхности коллоида адсорбируются ионы с зарядом противоположного знака, таким образом образуется одна из подсистем ДЭС - слой поверхностного заряда. Ионы, адсорбированные в нем, движутся вместе с коллоидом как единое целое. В результате адсорбции размер коллоидной частицы увеличивается до  $R_{eff}$ , а суммарный заряд уменьшается до  $Q_{eff} = Z_{eff}e_0, Z > Z_{eff}$ . На удалении от коллоида жидкость электронейтральна, так что потенциал в толще раствора можно принять  $\psi\Big|_{r\to\infty} = 0$ . Тогда потенциал на поверхности экранированного коллоида  $\psi\Big|_{r=R_{eff}} = \zeta$ . В диффузном слое вблизи частицы концентрации ионов разных знаков не равны, то есть наблюдается ненулевой объемный заряд, спадающий до нуля при удалении от коллоида. Характерная толщина диффузного слоя называется *длиной Дебая* и расчитывается как  $1/\lambda_D^2 \equiv 4\pi l_B C_0$ .

При действии внешнего электрического поля напряженностью E, направлении ленного вдоль оси x, коллоидная частица начинает движение в направлении приложенного поля, а облако анионов - в противоположную сторону. В диффузном слое возникает электроосмотический поток, проявляющийся в виде дополнительной силы, действующей на коллоидную частицу. По достижении скорости  $v_x = v_{ef}$  коллоид перестанет ускоряться, так как электрокинетическую движущую силу уравновесит сила гидродинамического сопротивления. Такое равномерное движение называется  $\Im \Phi$ , линейный в случае малых значений напряженности поля.

Величина, характеризующая способность коллоидной частицы двигаться в растворе электролита под действием внешнего электрического поля, называется электрофоретической подвижностью  $\mu$  и определяется следующим образом:

$$\mu = \frac{v_{ef}}{E} \tag{3}$$

На рисунке 1 схематично изображена коллоидная частица в растворе электролита, а также структура ДЭС. Подводя итог вышесказанному, можно сказать, что задача об ЭФ формулируется следующим образом: зная характеристики электролита, а также параметры коллоида (R, Q), определить значение электрокинетического потенциала  $\zeta$  и электрофоретическую подвижность  $\mu$ .



Рис. 1: Равномерно заряженная коллоидная частица в растворе электролита.

#### 2.2.2 Безразмерные параметры

Для удобства анализа параметров системы и результатов измерений удобно ввести набор приведенных величин. Для этого можно определить ряд характерных масштабов в данной задаче:

- характерная толщина диффузного слоя  $\lambda_D$ ;
- элементарный заряд  $e_0$ ;
- тепловая энергия  $k_B T$ ;
- коэффициент трения Стокса  $\Gamma_{Stokes} = 6\pi\eta l_B$  для "элементарной" частицы.

Очевидно, что линейные координаты удобно привести к виду  $\mathbf{r} \to \frac{\mathbf{r}}{\lambda_D} = \kappa \mathbf{r}$ . Произведение  $\kappa R$  фактически определяет относительную толщину и кривизну двойного слоя и называется *приведенным радиусом* или числом Дебая. Предел  $\kappa R \to \infty$  называют пределом тонкого двойного слоя, а  $\kappa R \to 0$  – толстого двойного слоя. Отношение  $\frac{k_BT}{e_0}$ имеет размерность потенциала и является удобной единицей для измерения последнего, поэтому приведенный потенциал  $\tilde{\psi}$  определен как

$$\widetilde{\psi} \equiv \frac{e_0 \psi}{k_B T} \tag{4}$$

Также удобно ввести понятие приведенного заряда коллоида, учитывающего его размер в масштабе длины Бьеррума:

$$\hat{Z} = Z \frac{l_B}{R} \tag{5}$$

За единицу подвижности обычно принимают гипотетическую подвижность сферы радиуса  $l_B$  и заряда  $+e_0$  в жидкости с вязкостью  $\eta$  в отсутствии растворенной соли

$$\mu_0 = \frac{e_0}{6\pi\eta l_B} \tag{6}$$

Так, можно определить приведенную электрофоретическую подвижность  $\mu$ :

$$\widetilde{\mu} \equiv \frac{\mu}{\mu_0} = \frac{6\pi\eta l_B}{e_0}\mu\tag{7}$$

Используя соотношение Эйнштейна-Смолуховского  $D = k_B T \mu$  можно получить определение приведенного коэффициента диффузии

$$\widetilde{D} \equiv \frac{6\pi\eta l_B}{k_B T} D \tag{8}$$

Соотношение Эйнштейна-Смолуховского для электрофоретической подвижности справедливо лишь в пределе толстого двойного слоя. Видно, что в этом случае  $\tilde{D} = \tilde{\mu}$ . Также стоит отметить, что для сферы радиуса  $R_i$  приведенный коэффициент диффузии определяется простым отношением

$$\widetilde{D} = \frac{l_B}{R_i} \tag{9}$$

#### 2.2.3 Аналитические решения

Впервые теоретическое описание ЭФ было дано М.Смолуховским [6] для случая тонкого ДЭС. Однако более логичным с точки зрения анализа представляется сначала рассмотреть предел  $\kappa R \to 0$ , который можно трактовать или как задачу для очень малой частицы (сопоставимой по размеру с ионами соли), или как случай предельно разбавленного электролита (концентрация соли  $c_0 = 0$ ). И в той и в другой ситуации ДЭС как таковой отсутствует, поэтому их можно считать простейшим случаем ЭФ. Этот случай был впервые описан Э.Хюккелем [8].

Важно отметить, что лишь в этих предельных случаях задача об ЭФ может быть точно решена аналитически. При промежуточных значениях числа Дебая все аналитические формулы являются приближенными.

#### Предел Хюккеля, $\kappa R \to 0$

Если в системе, описанной в части 2.2.1, нет растворенной соли, то экранирования заряда не происходит, и внешнее поле E действует на коллоид с силой  $\mathbf{F}_E = Q\mathbf{E}$ . Частица приходит в движение, поэтому на нее начинает действовать сила сопротивления Стокса  $\mathbf{F}_{St} = -\Gamma \mathbf{v}$ . В такой системе электрофоретическая подвижность записывается как

$$\mu_H = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta}.$$
(10)

Это и есть решение, полученное Хюккелем. В безразмерной формулировке вид выражения (10) оказывается проще:  $\tilde{\mu} = \tilde{\zeta}$ , то есть приведенная электрофоретическая подвижность в точности равна приведенному дзета-потенциалу.

#### Предел Смолуховского, $\kappa R \to \infty$

В этом пределе кривизной ДЭС можно пренебречь, поэтому задача об ЭФ оказывается аналогичной задаче об электроосмосе вблизи плоской заряженной стенки. Мы считаем, что справедливо граничное условие прилипания

$$v_x\Big|_{z=R} = 0 \tag{11}$$

Соответствующее решение для электрофоретической подвижности было получено Смолуховским и записывается в виде

$$\mu_S = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta} = \frac{3}{2} \mu_H \tag{12}$$

$$\widetilde{\mu}_S = \frac{3}{2}\widetilde{\zeta} \tag{13}$$

#### Промежуточные значения $\kappa R$

Общая формула, описывающая электрофоретическую подвижность гидрофильного коллоида при любых значениях  $\kappa R$ , может быть записана следующим образом:

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta} f(\kappa R) \tag{14}$$

Пределы Хюккеля и Смолуховского описывают системы, для которых, соответственно, f(0) = 1 и  $f(\kappa R \to \infty) = \frac{3}{2}$ . Точный вид функции  $f(\kappa R)$ , для всех  $\kappa R$  не может быть получен аналитически. Тем не менее, существует несколько приближенных формул [10, 30–32], из которых в настоящий момент наиболее точной при  $kR \ge 1.0$  и  $\tilde{\zeta} \le 4.0$  является формула (15), полученная К.Макино и Х.Ошимой [33] в рамках приближенного решения стандартной электрокинетической модели (см. 2.2.4):

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \left( 1 + \frac{1}{2 \left[ 1 + 2.5 / \left[ \kappa R \left( 1 + 2 \exp \left( -\kappa R \right) \right) \right] \right]} \right) - \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \left( \frac{e \zeta}{k_B T} \right)^2 \left[ \frac{\kappa R \left( \kappa R + 1.3 \exp \left( -0.18 \kappa R \right) + 2.5 \right)}{2 \left( \kappa R + 1.2 \exp \left( -7.4 \kappa R \right) + 4.8 \right)^3} + \left( \frac{m_+ + m_-}{2} \right) \frac{9 \kappa R \left( \kappa R + 5.2 \exp \left( -3.9 \kappa R \right) + 5.6 \right)}{8 \left( \kappa R - 1.55 \exp \left( -0.32 \kappa R \right) + 6.02 \right)^3} \right],$$
(15)

где  $m_+$  и  $m_-$  обозначают величины, обратные приведенным подвижностям катионов и анионов соответственно, равные

$$m_{\pm} = \frac{1}{\widetilde{D}_{\pm}}.\tag{16}$$

#### Вычисление потенциала

Описанные выше методы позволяют с той или иной точностью вычислить подвижность коллоидной частицы, зная значение дзета-потенциала. Вычисление последнего, в общем говоря, является отдельной задачей. В случае *гидрофильного* коллоида считается, что дзета-потенциал в точности равен электростатическому потенциалу на плоскости скольжения [23, 24, 34]. Однако лишь в случае отсутствия растворенной соли в системе выполняется известное соотношение  $\zeta = \frac{1}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \frac{Q}{R}$  или  $\tilde{\zeta} = Z \frac{l_B}{R}$ . При наличии растворенной соли  $\zeta = f(\kappa R)$ , и требуются другие теоретические методы.

Для задачи о потенциале сферической частицы в растворе электролита наиболее простым является решение Дебая-Хюккеля [2]. Оно основано на линеаризации уравнения Пуассона-Больцмана

$$\nabla^2 \psi = \frac{2n_0 e_0}{\varepsilon \varepsilon_0} \sinh\left(\frac{e_0 \psi}{k_B T}\right) \tag{17}$$

для случая малых значений  $\tilde{\zeta}$ . Использовав разложение sinh в ряд Тейлора и ограничившись первым членом, можно получить

$$\nabla^2 \psi = \frac{2n_0 e_0}{\varepsilon \varepsilon_0} \sinh\left(\frac{e_0 \psi}{k_B T}\right) = \left(\frac{e_0 \psi}{k_B T} <<1\right) = \frac{2n_0 e_0^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \psi$$

$$\Leftrightarrow$$

$$\nabla^2 \psi = 4\pi l_B C_\Sigma \psi,$$
(18)

Решениями уравнения (18) в случаях плоской и сферической равномерно заряженных поверхностей являются

$$\psi(x) = \zeta \exp(-\kappa x), \zeta = \psi\big|_{x=0}$$
(19)

$$\psi(r) = \zeta \frac{R}{r} \exp\left(-\kappa r\right), \zeta = \psi\Big|_{r=R}$$
(20)

Дзета-потенциал в пределе Дебая-Хюккеля вычисляется по формуле

$$\widetilde{\zeta}(\kappa R) = \frac{e\zeta}{k_B T} = Z \frac{l_B}{R} \frac{1}{1 + \kappa R}$$
(21)

Естественное ограничение применимости метода Дебая-Хюккеля – он работает только при малых потенциалах, – часто делает невозможным его использование. В работах Х.Ошимы [10, 33], приводятся более точные формулы для вычисления дзета-потенциала (22), учитывающие большее количество членов в разложении уравнения (17).

$$\sigma = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\kappa k_BT}{e_0}\sinh\left(\frac{e_0\zeta}{2k_BT}\right)\left[1 + \frac{1}{\kappa R}\frac{2}{\cosh\left(e_0\zeta/4k_BT\right)} + \frac{1}{\left(\kappa R\right)^2}\frac{8\ln\left[\cosh^2\left(e_0\zeta/4k_BT\right)\right]}{\sinh^2\left(e_0\zeta/2k_BT\right)}\right]$$
(22)

#### 2.2.4 Численные решения

Для решения задачи об электрофорезе для произвольных значений  $\zeta$  и  $\kappa R$ применяют численные методы. Впервые данные по подвижности и потенциалу коллоидных частиц для широкого спектра параметров были получены в работе [3] в 1966 году. Авторами были созданы таблицы, которые известны под названием "таблицы LOW" (по именам создателей), в которых на нескольких сотнях страниц приводились значения подвижностей, распределение потенциала и ряд других характеристик для коллоидных частиц в широком диапазоне параметров системы. Эта работа имела огромное практическое значение, так как позволяла интерпретировать результаты экспериментов в тех режимах, которые были недоступны для описания в рамках предыдущих теоретических решений. Однако табулированная форма результатов не всегда удобна для работы, кроме того ограниченность по максимальному дзета-потенциалу не позволяет охватить весь спектр режимов.

В 1978 году была опубликована ныне классическая статья [9]. В ней авторы формулируют так называемую *Стандартную Электрокинетическую Модель (СЭМ)*, решение которой позволяет получить значение электрофоретической подвижности индивидуальной коллоидной сферы в растворе сильного электролита произвольной концентрации. Задача формулируется авторами следующим образом: дана коллоидная сфера в бесконечно протяженной емкости, заполненной раствором электролита. Взаимодействия со стенками или с другими частицами отсутствуют. Тогда движение частицы относительно жидкости описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \rho(\mathbf{r}) \tag{23}$$

$$\eta \nabla^2 \mathbf{u} - \nabla p = \rho \nabla \Psi \tag{24}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \tag{25}$$

$$\nabla \cdot (k_B T \nabla n_i + z_i e_0 n_i \nabla \Psi - \lambda_i n_i \mathbf{u}) = 0$$
<sup>(26)</sup>

В нее входит уравнение Пуассона-Больцмана (23), уравнения Навье-Стокса без инерциальных членов (24,25), так как числа Рейнольдса в ЭФ, как правило, малы, а также уравнение Нернста-Планка (26) описывающее движение ионов электролита.

Авторами [9] предложен алгоритм решения этой системы уравнений, про-

демонстрирована эквивалентность решений, полученных ими и авторами работы [3]. Также в результате работы был сформулирован постулат, что для расчета приведенной электрофоретической подвижности коллоидной частицы в описанной системе необходимо знать три исходных параметра:  $\tilde{\zeta}$  (приведенный дзета-потенциал),  $\kappa R$  (число Дебая),  $\tilde{D}_i$  (приведенная константа диффузии ионов *i*-ого вида) плюс тип электролита.

Данная модель стала стандартным методом для обработки абсолютного большинства результатов электрофоретических измерений. Этод метод позволяет рассчитывать дзета-потенциал из данных о подвижности, что широко используется в современных приборах.

Позднее было получено несколько формул для приближенного решения уравнений СЭМ, например, формула (15) из работ [10,33]. В диапазоне  $\kappa R \geq 1.0$  и  $\tilde{\zeta} \leq 4.0$  ошибка по сравнению с численным решением составляет несколько процентов.

#### 2.2.5 Выводы по теоретическим методам

- Аналитически задача об ЭФ коллоидных частиц в растворе электролита может быть решена только в пределах  $\kappa R = 0$  (10) и  $\kappa R \to \infty$  (12).
- При промежуточных значениях числа Дебая существует численное решение [9].
- В рамках СЭМ существуют следующие предположения и ограничения: разбавленная суспензия (частицы находятся очень далеко друг от друга), размер коллоида много больше размера ионов, выполняется граничное условие прилипания, заряд распределен равномерно или по непрерывному закону [35], не учтены ионные взаимодействия и корреляции, предполагается обязательное наличие плоскости скольжения.
- Существуют приближенные формулы для вычисления подвижности (15) и дзета-потенциала (22) коллоида в рамках СЭМ.
- Ни одно из указанных решений не учитывает вращения частицы в ходе ЭФ.

#### 2.3 Компьютерное моделирование коллоидных частиц

Вместо решения системы дифференциальных уравнений, описывающих поведение всей системы в целом, существуют методы, в которых исследуемые объекты представляют в явном виде через большое количество частиц. Для них заданы лишь законы, по которым изменяются их собственные координаты и скорости. Если позволить такой системе эволюционировать во времени, то при условии правильного подбора методов и грамотной настройки можно виртуально воссоздать исследуемое физическое явление "снизу-вверх", или, как как говорят "из первых принципов". Этот класс методов исследования называют компьютерным моделированием [36].

Различают 2 класса методов: *атомистические* и "огрубленные" (в англоязычной литературе эти методы называют coarse-grained). В первом случае система моделируется с точностью до молекулярного уровня. Учитываются взаимодействия всех атомов в молекулах, поведение химических связей и т.д. Константы потенциалов взаимодействия основываются при этом на квантовомеханических расчетах или экспериментальных измерениях, а все макроскопические свойства системы, например, плотность, вязкость, воспроизводятся в таком случае автоматически (при условии правильно подобранных молекулярных потенциалов). К преимуществам таких методов, безусловно, можно отнести высочайшую степень детализации, поэтому их применяют для исследования поведения сложных молекулярных систем, например, белков, нуклеиновых кислот [37]. Ограничением данного метода является его ресурсоемкость. Из-за огромного числа расчитываемых взаимодействий размер системы и длительность моделирования позволяют исследовать поведение одной или нескольких макромолекул, но не более крупных коллоидных частицы.

Напротив, огрубленные методы по определению основаны на мезоскопическом подходе: пренебрежение до определенного уровня микроструктурой без потери информации о макроскопических параметрах системы. Например, таким образом можно моделировать течения жидкостей или газов в больших каналах, сохраняя полную информацию о профиле скоростей, давлении и температуре, но без необходимости в явном виде моделировать каждую молекулу. Именно такие методы как правило используются для моделирования динамики коллоидных объектов [38–44].

18

#### 2.3.1 Методы молекулярной динамики

Большую группу огрубленных методов составляют мезоскопические методы молекулярной динамики (МД). Они основаны на задании всех частиц в виде взаимодействующих по определенным потенциалам материальных точек. Для каждой такой частицы решается уравнение Ньютона

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \sum \mathbf{F},\tag{27}$$

и из полученной величины ускорения при заданном шаге по времени расчитывается изменение координаты и скорости частицы. В методе *броуновской МД* систему дополнительно упрощают, пренебрегая инерционным членом в левой части уравнения (27), если размеры объекта малы.

В качестве подхода к моделированию диффузионной динамики небольших частиц очень популярен метод *ланжевеновской МД*, в рамках которого уравнение Ньютона для частиц записывается в виде

$$m\frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = \sum_{j\neq i} \mathbf{F}_{ij} + \mathbf{F}_{visc} + \mathbf{F}_R,$$
(28)

где  $\mathbf{F}_{ii}$  - парные силы, действующие между двумя частицами,  $\mathbf{F}_{visc}$  - вязкая сила сопротивления жидкости, пропорциональная относительной скорости движения частицы,  $\mathbf{F}_{R}$  - случайная сила, определяющая тепловые флуктуации и связанная с амплитудой вязких сил по флуктуационно-диссипационной теореме. Этот метод удовлетворительно описывает диффузионную динамику частиц, но не подходит для моделирования гидродинамических систем, так как "внешняя" природа вязкой и случайных сил может приводить к потере импульса. Для преодоления этого ограничения был создан метод диссипативной динами- $\kappa u \; uacmuu \; (ДДЧ) \; [45, 46],$  в котором вязкая сила  $\mathbf{F}_{visc}$  моделируется при помощи парного взаимодействия при перекрывании радиусов двух "мягких" частиц. Случайная сила также является парной, то есть действует одновременно на 2 частицы в противоположных направлениях. Таким образом, в методе ДДЧ суммарный импульс сохраняется, поэтому в его рамках возможно моделирование гидродинамических потоков. За счет того, что взаимодействующие сферы мягкие, можно использовать больший шаг по времени, чем в ланжевеновской ΜД.

В методах МД можно в явном виде задавать заряженные частицы, что

позволяет моделировать заряженные системы, например, электролиты. В силу того, что электростатические взаимодействия являются дальнодействующими, учет всех заряженных частиц может существенно сказаться на скорости расчетов. Для их оптимизации используется метод *суммирования Эвальда* [47]. Его принцип заключается в следующем: если тождественно представить потенциал Кулона как

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1 - f(r)}{r}$$
(29)

и подобрать функцию f(r) так, чтобы она стремилась к 0 с увеличением r, можно добиться того, что первое слагаемое в (29) будет короткодействующим, поэтому его удобно решать в реальном пространстве, тогда как второе слагаемое окажется дальнодействующим и его можно эффективно вычислить в пространстве волновых векторов.



Рис. 2: Иллюстрация к определению периодических граничных условий.

Существенным преимуществом методов МД является высокая степень детализации, а также явный, "прозрачный" механизм распространения импульса по системе. Также в этих методах удобно моделировать заряженные системы. К недостаткам можно отнести высокую сложность расчетов для больших систем, в которых присутствует большое число частиц.

#### 2.3.2 Решеточные методы

Сплошные среды, например, жидкость, удобно представлять в виде дискретной трехмерной решетки. Тогда движение жидкости в каждой ячейке можно описывать, например, уравнениями Навье-Стокса. Альтернативой им является метод *решеточного уравнения Больцмана* (РУБ), который основан на решении вероятностного уравнения Больцмана

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \nabla f + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll},\tag{30}$$

дискретизованного во времени и фазовом пространстве. На рисунке 3 приведена схема двумерной решетки и направления возможного перемещения частиц жидкости для алгоритма D2Q9 (цифра после D означает количество измерений в системе, а число после Q – возможные направления перемещения частицы по узлам решетки). При моделировании трехмерной системы используется аналогичный подход D3Q19. Фактически этот метод возволяет непрерывно (при помощи интерполяции) описывать вероятностное распределение скоростей при движении частиц по дискретной трехмерной решетке, что делает его еще одним удобным методом для моделирования гидродинамики.



Рис. 3: Иллюстрация к представлению системы в виде решетки в методе РУБ.

Современный алгоритм метода РУБ включает 2 типа шагов по времени: шаги "распространения", когда частицы не взаимодействуют, и шаги столкновений, на которых обмен импульсом между частицами учитывается в интеграле в правой части уравнения (30). Такой алгоритм был окончательно сформулирован в работах [48,49], где продемонстрирована его эффективность в качестве метода для моделирования гидродинамических течений.

Преимуществами решеточных методов является их относительно низкая ресурсоемкость, (они оказываются до 10 раз быстрее, чем, например, метод ДДЧ), а также легкая возможность их параллелизации. Также в решеточных методах напрямую задаются такие свойства системы, как вязкость и плотность, не нужно проводить дополнительных компьютерных экспериментов для их измерения. Такие методы по определению моделируют сплошную среду, однако это же является и их недостатком, так как жидкость оказывается распространена по всему объему системы, в том числе зачастую и внутри других объектов (коллоидов).

#### 2.3.3 Методы компьютерного моделирования коллоидных частиц

Тот или иной метод компьютерного моделирования выбирается в зависимости от задач и особенностей проводимого исследования. Например, в работе [44] авторам необходимо было исключить попадание растворителя внутрь коллоидной частицы, так как они изучали ее динамику в переменном поле высокой частоты. По этой причине был выбран метод ДДЧ, хотя он и несравнимо более ресурсоемкий, чем решеточные методы. В тех случаях, когда в системе не предполагается высокочастотной динамики, и инерцией растворителя внутри коллоида можно пренебречь на больших временах, гораздо более удобным представляется использование решеточных методов. Известно несколько моделей коллоидов с применение метода РУБ. Исторически первые методы моделировали частицу как сферу – граничное условие для частиц жидкости. Ионы также задавались как заряженные частицы РУБ [42, 43]. Такие методы позволяли подробно и точно воспроизвести диффузионную динамику коллоидов, но в случае заряженных систем из-за ненулевой вероятности проникновения зарядов внутрь коллоида оказывалось сложно получить выраженную структуру ДЭС.

Это ограничение преодолели авторы работ [38–41], задав ионы и поверхностные частицы коллоида в виде жестких заряженных МД-сфер, неспособных проникать друг в друга. При этом диссипативная связь между подсистемами РУБ и МД реализовывалась при помощи алгоритма, описанного ранее в работе [50]. Коллоидная частица моделировалась в виде дискретной сетки связанных МД-частиц, распределенных по поверхности сферы. Такая модель получила название "модель малины". С ее помощью удалось воспроизвести динамику незаряженных коллоидных частиц, а также получить выраженную структуру ДЭС и электрофоретическую подвижность вблизи предела  $\kappa R = 0$ .

К преимуществам модели "малины" можно отнести высокую эффективность и скорость расчетов, точное воспроизведение электростатических и гидродинамических взаимодействий в системе коллоид–электролит. Также, в силу дискретной природы строения поверхности коллоида, существует возможность задания любого шаблона распределения заряда, то есть в рамках данной модели можно исследовать поведение частиц Януса.

#### 2.3.4 Выводы по компьютерному моделированию

- Гибридные методы на основе РУБ позволяют достоверно воспроизводить динамику заряженных коллоидов.
- Методы компьютерного моделирования обладают следующими особенностями и ограничениями: более концентрированная суспензия коллоидов по сравнению с теоретическими предположениями в силу ограниченности размера ячейки и необходимости использования периодических граничных условий, нельзя пренебречь размерами ионов и их взаимодействием друг с другом, доступны лишь умеренные значения числа Дебая O(1).
- Методы компьютерного моделирования позволяют учесть вращение коллоидов.
- Доступно любое распределение заряда по поверхности.

# 2.4 Частицы Януса

Частицами Януса принято называть коллоидные частицы, на поверхности которых есть, как минимум, две выраженные зоны с отличающимися свойствами. Под это определение попадает огромное число разнообразных коллоидных частиц, так как контрастные свойства могут быть самой различной природы: заряд, гидрофобность/гидрофильность, проводимость, оптические свойства, тип магнетика и т.п. Детальная информация о методах синтеза и свойствах ЧЯ приведена в работах [51,52]. В этой главе приведен краткий обзор.

#### 2.4.1 Получение

К настоящему моменту разработано множество методов синтеза как органических, так и неорганических частиц Януса в диапазоне масштабов от нанодо микрометров. Для сравнительно больших частиц доступны методы синтеза с применением устройств микрофлюидики [53,54], эмульсий Пикеринга [55], электрогидродинамического распыления [56], иммобилизации в замкнутом пространстве [57]. Частицы нанометрового масштаба синтезируются с использованием самосборки и ряда методов химической инженерии. В качестве примера биологических частиц Януса обычно приводят белки *гидрофобины* [58] (рисунок 4), встречающиеся в некоторых грибах. Уникальной особенностью этого белка является образование гидрофобного "пятна" на его поверхности. Такая структура придает белку амфифильные свойства, вследствие чего он проявляет поверхностную активность.



Рис. 4: Структура димера гидрофобина 2LSH из организма Aspergillius Nidulans, данные из банка структур RCSB.

С точки зрения нанобиотехнологии, одним из основных преимуществ гидрофобинов является их монодисперсность, так как все частицы в суспензии химически идентичны друг другу, что не всегда достижимо в других методах. В литературе есть данные об успешном применении гидрофобинов для доставки ДНК в клетку, создания корозионно-устойчивых поверхностей, стабилизации пен.

Другим примером частиц Януса в нанометровом диапазоне могут служить дендримеры и блок-сополимеры, полученные традиционными методами органического синтеза. В качестве примера можно привести работу [59], в которой описан успешный синтез серии дендримерных блок-сополимеров и анализ их амфифильных свойств в лэнгмюровской установке. Также известны работы по синтезу цилиндрических и конических полимерных амфифильных щеток, пик светопоглощения которых можно непрерывно варьировать, изменяя соотношение двух блоков в составе [60].

Первые методы синтеза частиц Януса были основаны на иммобилизации коллоидов на межфазных границах с последующей модификацией доступной поверхности. В качестве основы как правило используют полистирольные частицы или коллоидный оксид кремния. В настоящее время данные методы сильно шагнули вперед за счет перехода от простых плоских субстратов к системам с большим количеством межфазных границ в объеме раствора. Большой интерес представляет использование металлов для покрытия иммобилизованных частиц. Как правило используется золото или платина: первое легко подвергается направленной модификации через тиосоединения, второе же обладает существенной каталитической активностью, что востребовано для создания так называемых "частиц-пловцов", обладающих собственной подвижностью. Для создания магнитных частиц Януса используют железо, никель, кобальт. Методы напыления металла сейчас позволяют с большой точностью контролировать размер и геометрию получаемых пятен на поверхности коллоидов. Еще более точных результатов можно добиться применением техники, описанной в работе [57], где авторы использьовали обработку кислородной плазмой для стачивания части слоя иммобилизующего агента, открывая таким образом строго определенную часть поверхности коллоидов для последующей модификации.

К отдельному классу методов относят электрогидродинамическое распыление [56]. Этот процесс заключается в создании своего рода "спрея" с помощью капли, помещенной на заряженную иголку, и собирающего электрода. В зависимости от вязкости жидкости и напряжения между электродами можно получать частицы различной геометрии. Для получения частиц Януса используют два электрода, установленных вблизи друг от друга.

Развитие методов микрофлюидики сильно поспособствовало созданию частиц Януса микрометровых масштабов. На данный момент наиболее широкое развитие приобрели методы образования двойных капелек с последующей их фотополимеризацией [53], а также литография в параллельных потоках [54].

#### 2.4.2 Свойства

Частицы Януса обладают широким спектром уникальных физических и химических свойств, отличающих их от других коллоидов. Фундаментальным свойством частиц Януса является анизотропия их поверхностных свойств. Можно предположить, что по этой причине они будут вести себя особым образом во внешних полях и при прочих направленных внешних воздействиях (к примеру, оптических), на межфазных границах, а также в процессах, подразумевающих самосборку и образование упорядоченных структур. Именно на эти группы свойств и обращают внимание, когда речь идет о частицах Януса.

25

Самосборка частиц Януса в настоящий момент является чрезвычайно плодотворной темой исследований. Уже издано множество работ, изучающих общее поведение, фазовые диаграммы и pH зависимости частиц Януса, как амфифильных [61], так и биполярных [62], во внешних полях [63] и без них [61, 62]. В этих работах показано, что в зависимости от состава фаз, pH, интенсивности внешних воздействий, а также ряда других свойств можно наблюдать образование самых разных структур на основе частиц Януса: удалось получить 1,2,3-мерные протяженные пространственные структуры, кластеры, гели. Продемонстрирована устойчивость полученных структур во времени, а также их восстановление после разрушения тем или иным способом.

Другая важная сфера применения частиц Януса связана с их амфифильными свойствами. Предполагается [64], что по сравнению с симметричными коллоидами такие частицы позволят создать эмульсии Пикеринга за счет собственной диффузии частиц к межфазным границам (без дополнительного ультразвукового или иного сдвигового воздействия). Кроме того, ожидается большая устойчивость полученных эмульсий. В работе [64] впервые было приведено теоретическое выражение для свободной энергии адсорбции частиц Януса на межфазных границах в эмульсиях Пикеринга, которое показывает, что в этом случае значение свободной энергии превышает аналогичное для симметричных частиц примерно в 3 раза. Проведены мноочисленные экспериментальные работы, в которых была измерена энергия сорбции как органических (PS - PMMA), так и неорганических ( $Au/Al_2O_3$ ,  $Si/SiO_2/Au$ ) частиц Януса на межфазных границах систем гексан/вода, PS/PMMA и других. Показана способность супергидрофобных/гидрофобных частиц Януса, к образованию гексагональных монослоев на поверхности раздела вода/воздух [65].

Не только коллоидные растворы, но и индивидуальные частицы Януса находят применение в различных задачах в области сенсоров, диагностики, адресной доставки лекарств и ряда других. Нанесение на одну из зон на поверхности частицы Януса слоя металла для отражения света или модификация ее молекулами флуорофора позволяет создать коллоиды с анизотропными оптическим свойствами. В простейшем случае такие системы позволяют изучать вращательную диффузию частиц, причем в случае частиц субдифракционного размера детектирование сводится лишь к частоте мигания, то для частиц радиусом порядка микрометров уже возможно фиксирование вполне определенных положений (например, конформация "полумесяц" для частиц с равными зонами на поверхности). Такие исследования позволяют экспериментально измерять коэффициент вращательной диффузии, оценивать поправки к ней для несферических частиц и т.п. Согласно теории Эйнштейна [7] коэффициент вращательной диффузии зависит от размера частиц, вязкости и температуры окружающей жидкости. Однако в более сложных системах еще есть зависимость и от окружения частицы. Ее учет позволяет при помощи частиц Януса с анизотропными оптическими свойствами изучать явления взаимодействия лигандов с рецепторами, детектировать ориентацию единичных биологических макромолекул.

Частицы Януса нашли также и применение в широкомасштабном производстве. Дисплеи на основе технологии E-Ink произвели настоящую революцию в сфере портативных устройств. Такие экраны основаны на методах, позволяющих под действием электрического поля концентрировать коллоидные частицы одного сорта (одного цвета) в точку на экране - пиксел. Современные дисплеи, как правило, состоят из монослоя сферических капсул, помещенного между двумя планарными электродами. Внутри капсул находится суспензия из двух видов коллоидных частиц - условно белых и черных. При определенном воздействии электрического поля частицы одного вида концентрируются вверху или внизу капсулы-пиксела, таким образом, в зависимости от приложенного поля можно варьировать оттенок пиксела и создавать контрастное изображение. В недавних работах, например [53], в качестве пикселов использовались уже индивидуальные частицы Януса, вследствие чего существенно повышается разрешение дисплея, хотя и потенциально снижается количество воспроизводимых оттенков серого.

Еще одной сферой потенциального применения индивидуальных частиц Януса является весь спектр транспортных явлений коллоидных частиц, от активных коллоидов и "частиц-пловцов", до частиц-переносчиков для задач разделения сложных смесей и адресной доставки лекарств. Например, коллоидные частицы Януса, покрытые с одной стороны слоем платины и помещенные в водный раствор  $H_2O_2$ , обладают собственной подвижностью. Вследствие анизотропии частиц вблизи одной из их половин возникает избыток газообразного кислорода, являющегося продуктом реакции разложения перекиси, которую катализирует платина. Вследствие градиента концентрации частица Януса приобретает дополнительную подвижность. Показано, что на небольших временах ускорение таких частиц существенно выше наблюдаемого в обычном случайном блуждании. Однако при длительном наблюдении из-за поворотов частицы ее средний коэффициент диффузии не сильно превышает аналогичный для симметричного коллоида. В цикле работ [66–68] авторы изучают подобную систему теоретически и в эксперименте показывают возможность транспорта небольших "грузов" при помощи частиц Януса, покрытых платиной.

В настоящий момент доступно множество методов модификации поверхности коллоидов, которые приводят к образованию частиц Януса с неравномерно распределенным поверхностным зарядом. Такие объекты как белки, дендримеры и блок-сополимерные мицеллы, практически всегда имеют на своей поверхности функциональные группы, несущие разный электрический заряд, как по величине, так и по знаку. Частицы, получаемые при помощи методов микрофлюидики, также зачастую могут обладать неравномерным поверхностным зарядом. Все подобные объекты исследуются при помощи классических методов коллоидной химии. Но, как было показано в предыдущих разделах, теоретические предположения современных моделей не учитывают неравномерное распределение заряда по поверхности. Это может приводить к получению некорректных результатов при изучении сложных объектов.

#### 2.4.3 Особенности строения двойного электрического слоя

Закономерно предположить, что вблизи неравномерно заряженных коллоидных частиц, описанных выше, стоит ожидать образования ДЭС более сложной структуры, чем вблизи коллоидов с изотропной поверхностью. Вследствие неравномерно распределенного заряда у таких частиц Януса возникает ненулевой дипольный момент, который приводит к поляризации ДЭС и к появлению дополнительного момента силы со стороны внешнего поля.

Структура ДЭС определяет ряд ключевых характеристик коллоидных частиц, важнейшей из которых принято считать дзета-потенциал, так как именно он во многом определяет устойчивость коллоидных суспензий и характер взаимодействия частиц друг с другом или другими объектами (стенками сосуда, подложкой и т.п.). В настоящий момент абсолютное большинство методов определения дзета-потенциала основано на измерении электрофоретической подвижности коллоидных частиц и ее связи с дзета-потенциалом согласно расчетам из работ [3,9].

Частицы, заряд которых распределен по поверхности неравномерно, могут проявлять электрокинетические свойства, отличные от аналогичных равномерно заряженных частиц, в зависимости от параметров системы, прежде всего от значения числа Дебая  $\kappa R$ . Согласно формуле (10) в пределе  $\kappa R = 0$  подвижность коллоидной частицы определяется лишь ее суммарным зарядом, то есть в этом случае мы не можем ожидать какого-либо эффекта от неравномерности распределения заряда. Для противоположного случая, когда  $\kappa R \to \infty$ , в работе [69] автор показал, что возникающий ненулевой дипольный момент не оказывает вклада в подвижность частицы. Таким образом, в предельных случаях эффектом от неравномерного распределения заряда можно пренебречь. Однако в случае, когда  $\kappa R \simeq 1$  ДЭС обладает наибольшей поляризуемостью, так как его характерная толщина сопоставима с радиусом коллоида. Именно в этом режиме можно ожидать проявления новых эффектов. В работе [35] были исследованы частицы, плотность заряда которых изменялась плавно по всей поверхности. Авторы изучали электрофоретическую подвижность таких частиц в порах. С помощью численных методов они показали, что именно в режиме, когда  $\kappa R \simeq 2 - 3$  наблюдается уменьшение подвижности частиц с ростом неравномерности распределения заряда. Подобного же эффекта можно ожидать и для суспензии частиц Януса в растворе электролита.

#### 2.5 Выводы из обзора литературы

- На основе явления ЭФ в настоящее время создано множество экспериментальных методов исследования и разделения коллоидных частиц.
- В ряде теоретических работ удалось показать, что измерение подвижности коллоидов в линейном ЭФ позволяет получить значение одной из их фундаментальных характеристик - электрокинетического потенциала.
- Описанными методами можно в полной мере исследовать лишь равномерно заряженные коллоидные частицы, однако в настоящий момент получено множество новых объектов – частиц Януса, заряд которых может быть распределен неравномерно.
- Появление новых эффектов на электрофоретическую подвижность неравномерно заряженных коллоидов наиболее вероятно в диапазоне чисел Дебая кR ∈ O(1) [35].
- В указанном диапазоне параметров единственным методом решения данной задачи является компьютерное моделирование. Предпочтительным методом является сочетание РУБ и МД.

# 2.6 Постановка задачи

В рамках данной работы ставится задача об изучении влияния неравномерности распределения электрического заряда по поверхности коллоидных частиц на их электрофоретическую подвижность с помощью методов компьютерного моделирования.

# 3 Описание компьютерного эксперимента

Модель, которую мы использовали в данной работе, была предложена и исследована в работах [38–41]. Она предполагает моделирование задачи об электрофорезе с помощью гибрида двух подсистем: "жидкость" – в которую входит расчет всех гидродинамических взаимодействий, и "частицы" – включающей расчет взаимодействий ионов электролита друг с другом и с коллоидной частицей. Такое логичное разбиение позволяет использовать для каждой из подсистем свой метод моделирования, что в итоге приводит к существенному ускорению расчетов.

#### 3.1 Подсистема "жидкость"

Существует несколько вариантов метода РУБ, в данной работе мы используем модификацию с флуктуирующим тензором напряжений в качестве термостата. Исходная задача состоит в моделировании бесконечно протяженной емкости с раствором электролита. По очевидным причинам ограниченности в ресурсах это не представляется возможным. Также нежелательно использование твердых стенок, ограничивающих систему, так как это приведет к появлению дополнительных взаимодействий с коллоидом. Стандартным методом обхода этих ограничений является использование периодических граничных условий (Рисунок 2). В таком случае моделируется фактически не одна ячейка с жидкостью, а бесконечный массив идентичных ячеек. Необходимо учесть, что частицы взаимодействуют со своими же образами в других ячейках. Таким образом, модель описывает не бесконечно разбавленную, а достаточно концентрированную суспензию коллоидных частиц, гидродинамическое поведение которой несколько отличается от теоретического описания в СЭМ.

Теоретические основы метода РУБ были приведены в обзоре литературы. Специфика расчета взаимодействий подсистем РУБ и МД, а также значения параметров системы приведены в следующих разделах.

# 3.2 Подсистема "частицы"

Для моделирования ионов электролита и поверхностных частиц коллоида использовался классический метод ланжевеновской динамики. В его основу входит уравнение Ланжевена (28), представляющее собой частный случай уравнения Ньютона для частиц, помещенных в вязкую среду. Парные взаимодействия в нашем случае представлены модифицированным потенциалом Леннарда-Джонса (31), в котором параметр  $\sigma_{ij}$  определяет характерное расстояние взаимодействия частиц і и j, а  $\epsilon_{ij}$  - высоту потенциального барьера.

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{ij} \left( \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^6 + \frac{1}{4} \right), & r < 2^{1/6} \sigma_{ij}, \\ 0, & r \ge 2^{1/6} \sigma_{ij}. \end{cases}$$
(31)

В силу того, что частицы обладают зарядом, они также парно взаимодействуют по потенциалу Кулона (32). Свойства жидкости (температура, диэлектрическая проницаемость) заданы через длину Бьеррума.

$$U_{Cij}(r) = l_B k_B T \frac{z_i z_j}{r},\tag{32}$$

где  $z_i e_0$  – заряд і-ой частицы, r – расстояние между частицами. В качестве метода оптимизации расчета электростатики мы используем суммирование Эвальда. Для определения оптимальной функции f(r) мы использовали алгоритм P3M, описанный в работе [70].

Для расчета вязких и случайных сил, действующих со стороны РУБ-жидкости, мы использовали метод, предложенный в работе [50]. Задается параметр Г, определяющий интенсивность "сцепки" подсистем РУБ и МД, тогда вязкая сила расчитывается как

$$\mathbf{F}_{visc} = -\Gamma(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_{fluid}) \tag{33}$$

Эта сила парная, то есть она действует и на МД-частицу, и (в качестве добавки к силовому полю) на частицы жидкости в подсистеме РУБ. Скорость жидкости  $\mathbf{v}_{fluid}$  в точке нахождения i-ой частицы рассчитывается с помощью простой линейной интерполяции по ближайшим ячейкам РУБ. Согласно флуктуационнодиссипационной теореме амплитуда тепловых флуктуаций должна быть связана с интенсивностью вязких диссипаций, что выражается в том, что  $\mathbf{F}_R$  - это функция со средним значением, равным нулю, удовлетворяющая соотношению

$$\langle F_{R\alpha}(t) F_{R\beta}(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t') 2\delta_{\alpha\beta} k_B T$$
(34)

Таким образом, в силу того, что все слагаемые в уравнении (28) парные, суммарный импульс системы сохраняется. Параметр Г является "внутренним" параметром модели и совпадает с коэффициентом вязкого трения Стокса. Связь между этими параметрами задана в работе [50]. Варьируя параметр Г можно добиваться выполнения граничных условий прилипания или скольжения для ионов электролита и коллоидной частицы.

### 3.3 Модель "малины"

Для моделирования коллоидной частицы использовали модель "малины" [39]. Поверхность коллоида моделировали дискретной сеткой заряженных МДчастиц, распределенных по поверхности виртуальной сферы. Изнутри на частицы сетки по потенциалу Леннарда-Джонса действует незаряженная МДчастица с эффективным радиусом ( $R_{colloid} - \sigma_{LJ}$ ), это необходимо для поддержания сферической геометрии. Для того, чтобы сетка поверхностных частиц была равномерно натянута, все частицы в ней отталкиваются по тому же потенциалу Леннарда-Джонса, но связываются с помощью потенциала "Finitely Extendable Non-linear Elastic Springs" (FENE)

$$U_{FENE}(r) = -\frac{kR^2}{2}\ln\left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right)$$
(35)

Необходимый суммарный заряд распределяется между поверхностными частицами. На рисунке 5 представлена иллюстрация полученной системы.



Рис. 5: Иллюстрация коллоидной частицы в модели "малины".

#### 3.4 Реализация в программном пакете Espresso

Пакет *Espresso* [71] представляет собой набор исходных кодов, написанных на языке C и включающих в себя большое число методов программной реализации алгоритмов для моделирования мезоскопических систем. В данный пакет входят, в том числе, и все необходимые алгоритмы для реализации модели "малины". Для создания системы и запуска моделирования необходим управляющий скрипт, написанный на языке *tcl*. Создание управляющего скрипта является индивидуальной задачей для каждой отдельно взятой работы, управляющие скрипты не предоставляются в составе пакета.

Алгоритмы, исходно входящие в пакет Espresso, предусматривают задание одинакового значения параметра  $\Gamma$  для всех МД-частиц в системе, то есть и для ионов, и для поверхностных частиц коллоида. Так как в реальных системах подвижность ионов, как правило, в несколько раз превышает таковую для коллоидной частицы , в моделировании необходимо иметь возможность независимо настраивать коэффициент вязкого трения для ионов и для коллоида. По этой причине в исходные коды пакета Espresso в рамках данной работы были внесены изменения, позволяющие задавать различные значения параметра  $\Gamma$  для частиц разных типов. Таким образом, в данной работе использовалась модифицированная версия программного пакета. Управляющий tcl-скрипт приведен в приложении к дипломной работе.

## 3.5 Выводы по модели

- Для моделирования коллоидного ЭФ мы использовали модель "малины", описанной в работе [39].
- Необходимые методы и алгоритмы были скомпилированы из свободно распространяемого пакета Espresso [71].
- Использованная в данной работе модель отличается от описанной в [39] возможностью присвоения разных значений коэффициента трения для ионов и коллоидной частицы.
- Для возможности реализации модифицированной модели "малины" в рамках данной работы исходные коды пакета Espresso были изменены.

# 4 Результаты и обсуждение

Непосредственно проделанную работу можно разделить на три логических этапа: подтверждение применимости данной модели к объекту исследования и настройка модели (4.1), изучение ориентации частиц Януса (4.3) и сравнение электрофоретической подвижности частиц Януса с подвижностью равномерно заряженной коллоидной частицы (4.4).

#### 4.1 Настройка модели

Для того, чтобы подтвердить применимость модели к данной задаче, мы проводили ряд простейших компьютерных экспериментов, в которых на примере хорошо изученных и описанных физических процессов измеряли ключевые макро- и микропараметры системы и определяли оптимальные настройки.

#### 4.1.1 Подсистема "жидкость"

#### Вязкость

Основной динамический параметр, характеризующий жидкость в данной модели – это вязкость  $\eta$ . Ее величина задается непосредственно в управляющем скрипте Espresso. Чтобы продемонстрировать, что в моделировании действительно воссоздаются гидродинамические процессы, описывающиеся уравнениями Навье-Стокса, мы провели простой компьютерный эксперимент по течению жидкости в плоском канале под действием градиента давления.



Рис. 6: Моделирование течения Пуазейля в плоском канале для определения вязкости.

Была задана ячейка с периодическими граничными условиями вдоль осей x, y. На расстоянии  $d/2 = 10.0[\sigma]$  в обоих направлениях оси z задали плоскости, перпендикулярные к ней, с условиями прилипания для жидкости. Вдоль оси x на жидкость действует объемная сила  $f = 1[\sigma/\epsilon]$ . В стационарном течении профиль скорости жидкости в направлении оси x описывается параболой:

$$V_{xf}(z) = \frac{f}{2\eta} \left(\frac{d^2}{4} - z^2\right) \tag{36}$$

Это так называемое *течение Пуазейля в плоском канале*. На рисунке 6 показаны данные, полученные в компьютерном эксперименте, а также теоретическое решение. Величина вязкости, измеренная таким образом составила  $\eta = 3.03 \pm 0.04 [\sqrt{\epsilon m}/\sigma^2]$ , что согласуется с заданной в управляющем скрипте вязкостью  $\eta = 3.0 [\sqrt{\epsilon m}/\sigma^2]$ .

#### Параметр сцепки

Параметр  $\Gamma_{bare}$ , отвечающий за взаимодействие подсистем МД и РУБ, задается в управляющем скрипте Espresso. Как было указано выше, этот параметр определяет гидродинамический радиус МД-частиц. Благодаря нашей модификации исходного кода Espresso, стало возможно использование двух различных значений –  $\Gamma_{ion}$  и  $\Gamma_{colloid}$  – для микроионов и поверхностных частиц коллоида соответственно. Простейший метод, с помощью которого можно оценить степень влияния  $\Gamma_{bare}$  на поведение модели – измерение константы диффузии МДчастиц в зависимости от интенсивности "сцепки" подсистем.

Для индивидуальных МД-частиц компьютерный эксперимент проводили следующим образом: задавали РУБ-термостат, использовали набор параметров  $\rho = 1.0[m/\sigma^3], \eta = 3.0[\sqrt{\epsilon m}/\sigma^2], a = 1.0[\sigma], k_BT = 1.0[\epsilon]$ , варьировали значение  $\Gamma_{ion}$  при каждом новом запуске. В отсутствии внешних сил фиксировали положение частицы в каждый момент времени. Из этих данных рассчитывали *средний квадрат расстояния*, пройденного частицей за время t. Согласно теории Эйнштейна [7] справедлива формула

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt$$
  
 $\Leftrightarrow$ 
 $(37)$ 
 $\ln \langle r^2 \rangle = \ln(t) + \ln(6D)$


Рис. 7: Вид зависимости среднего квадрата смещения МД-частицы от времени, одно измерение (двойные логарифмические координаты).

На рисунке 7 представлен результат измерения среднеквадратичного смещения для одной частицы. Мы проводили минимум 8 подобных измерений для нескольких частиц для получения среднего значения коэффициента диффузии, рассчитанного по формуле (37). На рисунке 8 представлены результаты моделирования, для сравнения сплошной линией показана зависимость, полученная в работе [50].



Рис. 8: Приведенный коэффициент диффузии МД-частиц в зависимости от параметра сцепки.

По результатам такого компьютерного эксперимента можно сделать вывод, что гидродинамическое поведение МД-частиц полностью контролируется вязкостью  $\eta$  и параметром сцепки Г: варьируя эти параметры, можно изменять значение коэффициента диффузии ионов. Чтобы снизить влияние подвижности ионной атмосферы на электрофоретическую подвижность коллоидной частицы, значение параметра сцепки было выбрано  $\Gamma_{ion} = 2$ , что соответствует  $\widetilde{D}_{ion} \simeq 14$ . Согласно [72] в окрестности этого значения  $\widetilde{D}_{ion}$  электрофоретическая подвижность коллоида практически не зависит от подвижности ионов. При более высоких значениях  $\Gamma_{ion}$  подвижность ионной атмосферы уменьшается, что оказывает дополнительный эффект на электрофоретическую подвижность коллоида. В работах [38–41] использовалось значение  $\Gamma_{ion} = 20.0$ , что при длине Бьеррума  $l_B = 0.48$  соответствует  $\widetilde{D} \simeq 1.5$ . При этом значении, согласно [72], подвижность ионной атмосферы оказывает влияние на подвижность коллоида. В нашей работе при моделировании частиц Януса мы стремимся к тому, чтобы характерное время смещения двойного слоя было ниже, чем характерное время поворота частицы. Это позволит изолировать эффект от неравномерности распределения заряда без учета конечной подвижности ионов.



Рис. 9: Гидродинамический (стоксовский) радиус "малины" в зависимости от параметра сцепки  $\Gamma_{colloid}$ .

Для определения гидродинамического поведения "малины" использовали метод Стокса: измеряли скорость v равномерного движения сферы в вязкой жидкости в поле постоянной силы F, и вычисляли радиус сферы R по формуле

$$R_{St} = \frac{F_{\Sigma}}{6\pi\eta v},\tag{38}$$

для этого на каждую поверхностную частицу "малины" действовали постоянной внешней силой  $f_{ext} = 0.01[\epsilon/\sigma]$  в положительном направлении оси x, таким образом  $F_{\Sigma} = f_{ext}N_{beads}$ , где  $N_{beads}$  – число частиц на поверхности. Для того, чтобы суммарная внешняя сила, действующая на систему, равнялась нулю, в ячейку также помещали  $N = N_{beads}$  индивидуальных МД-частиц, на которые действовала сила  $f_{ext}$  в отрицательном направлении оси x. Термостат РУБ был задан с теми же параметрами, что и в предыдущем компьютерном эксперименте,  $\Gamma_{ion} = 2.0$ , варьировали  $\Gamma_{colloid}$ . Результаты представлены на рисунке 9. По полученным данным можно определить гидродинамический радиус коллоидной частицы в моделировании, который в дальнейшем также будет использован в качестве исходного параметра для теоретического расчета. Мы выбрали значение  $\Gamma_{colloid} = 100.0$ , так как при этих значениях радиус коллоида выходит на плато, то есть выполняется граничное условие прилипания. Полученный гидродинамический радиус  $R_{Stokes} = 5.76\sigma$ .

### 4.1.2 Подсистема "частицы"

В предыдущем разделе были приведены данные о диссипативных процессах в системе. В этом разделе речь пойдет о парных консервативных взаимодействиях между МД-частицами.

#### Потенциал Леннарда-Джонса (6-12)

Основная функция потенциала 6-12 в данной модели – препятствие слипанию МД-частиц. Это взаимодействие является очень короткодействующим, а также чисто отталкивающим. Если эффективный радиус частиц из-за потенциала 6-12 будет слишком велик, при большой концентрации частиц их длина свободного пробега существенно снижается. Это может привести к изменению режима поведения системы. Во всех компьютерных экспериментах параметр  $\sigma_{ion-ion}$  был выбран равным 0.54, что, во-первых, примерно соответствует расчетному гидродинамическому радиусу ионов при заданном  $\Gamma_{ion} = 2.0$ , вовторых обеспечивает долю объема занимаемую всем МД-частицами < 1% от общего объема ячейки при всех использованных концентрациях соли, сохраняя таким образом достаточную длину свободного пробега. Параметр  $\epsilon = 1.0$ .

#### Электростатические взаимодействия

Из-за наличия в системе большого количества зарядов вычисление всех электростатических взаимодействий является самой ресурсоемкой процедурой, поэтому корректность работы этой составляющей модели имеет критическое значение. В качестве модельного компьютерного эксперимента было выбрано прямое измерение дзета-потенциала "малины" исходя из радиальной функции распределения ионов. Это комплексный параметр, включающий в себя все электростатические взаимодействия и играющий ключевую роль в процессе электрофореза. Соответствие измеренного дзета-потенциала расчетному можно считать достаточным подтверждением корректности расчета электростатики.



Рис. 10: Зависимость приведенного электростатического потенициала от радиальной координаты для равномерно заряженного коллоида  $Z = 25, R_{colloid} = 6.0[\sigma].$ 

Как уже было сказано, распределение ионов вокруг коллоидной частицы подчиняется закону Больцмана:  $n_{\pm} = n_{0\pm} \exp(\mp \frac{e_0 \psi}{k_B T})$ . Тогда, взяв логарифм от функции распределения (рисунок 10), мы получим радиальную зависимость падения электростатического потенциала. Экстраполировав ее в точку на поверхности коллоида, мы получим значение приведенного дзета-потенциала  $\tilde{\zeta}$ , которое можно сравнить с расчитанным по формуле (22). В компьютерном эксперименте использовали коллоидную частицу с радиусом  $R_{colloid} = 6.0[\sigma]$  и зарядовым числом Z = 25.0, длиной Бьеррума  $l_B = 0.48$ , что в совокупности дает  $\widehat{Z} = 2.0$ . Число Дебая  $\kappa R$  варьировали от 1.0 до 4.0 с шагом 0.5. Линейный размер кубической ячейки  $L = 60[\sigma]$ . Результаты приведены на рисунке 11. Было получено хорошее совпадение, что позволяет сделать вывод, что расчет электростатических взаимодействий производится верно.



Рис. 11: Зависимость приведенного дзета-потенциала от числа Дебая,  $Z=25, R_{colloid}=6.0[\sigma]$ 

#### 4.1.3 Электрофорез

Для окончательного подтверждения корректности используемой модели проводили компьютерный эксперимент по измерению электрофоретической подвижности равномерно заряженной коллоидной частицы. Использовали те же параметры, что и в разделе "электростатические взаимодействия". Электрическое поле  $E_{ext} = 0.1[\epsilon/(\sigma e_0)]$  имитировалось в моделировании постоянной внешней силой  $\mathbf{F}_{ext} = \mathbf{E}_{ext}q_i$ , действующей на каждую *i*-ую МД-частицу. В силу того, что система в целом электронейтральна, суммарная сила также в общем равна нулю. В каждый момент времени фиксировалось положение центральной МДчастицы в структуре "малины", а также мгновенная скорость ее центра масс. Для определения скорости использовали два различных метода, описанных ниже.

#### Простая линейная регрессия

После достижения системой стационарного режима (определялось по прекращению изменения текущего среднего суммарной кулоновской энергии системы), строили линейную регрессию к зависимости  $x_{col}(t)$  (рисунок 12a) и по углу наклона определяли скорость. Гипотеза о существовании линейной зависимости выполняется с достаточной вероятностью лишь при наличии выборки достаточного размера, что проверяется по закону распределения ошибок (проверяется визуально по гистограмме ошибок – рисунок 12b, а также с помощью нормальной вероятностной бумаги). Если ошибки распределены нормально, то статистики достаточно для оценки наклона зависимости, и, соответственно, расчета скорости.



Рис. 12: а) Линейная регрессия к зависимости x(t) из моделирования; b) гистограмма распределения ошибок.

#### Функция распределения мгновенной скорости

Этот подход подразумевает использование непосредственных значений мгновенной скорости коллоида, которые рассчитываются в ходе моделирования на каждом шаге интегрирования, в противоположность предыдущиму методу, где используется зависимость координаты центра масс от времени. Модель "малины" подразумевает наличие большого числа степеней свободы у коллоидной частицы за счет того, что все ее составляющие не закреплены жестко на поверхности и способны флуктуировать. При расчете скорости центра масс учитываются вклады от всех частиц, к тому же весь коллоид в целом участвует в тепловом движении. Это приводит к тому, что мгновенные скорости центра масс могут существенно разниться от шага к шагу, однако в целом движение центра масс более устойчиво, чем движение каждой из частиц поверхности. Построив функцию Гаусса по форме гистограммы рспределения мгновенных скоростей из моделирования (13), можно получить среднее значение скорости с доверительной вероятностью 99%, а также сделать выводы о дисперсии ее распределения.

В стационарном режиме во всех случаях распределение Гаусса практически идеально описывало данные из моделирования, поэтому данному методу было отдано предпочтение для определения скорости электрофоретического движение. Результаты, полученные методом мгновенных скоростей и с помощью метода линейной регрессии, отличаются в среднем не более, чем на 5%, однако первый подход представляется более достоверным.



Рис. 13: Гистограмма распределения мгновенной скорости центра масс коллоида по результатам моделирования и ее аппроксимация функцией Гаусса.

Из полученных значений скорости расчитывали величину приведенной электрофоретической подвижности  $\tilde{\mu}$  по формулам (3),(7). Теоретическое значение подвижности вычисляли по формулам Ошимы (15,22), использовав значения приведенного заряда  $\hat{Z} = 2.0$ ; 8.0 и гидродинамического радиуса  $R = 5.76[\sigma]$ . Коэффициент подвижности ионов принимали  $\tilde{D}_{ion} = 14.0$ . Число Дебая  $\kappa R$ расчитывали по определению:  $1/\lambda_D^2 = 4\pi l_B C_{\Sigma}, C_{\Sigma} = 2C_{salt} + C_{c-i}$ , учитывая также ненулевую концентрацию противоионов  $C_{c-i}$ . В работе [38] показано, что даже при отсутствии растворенной соли противоионы играют ту же роль при образовании ДЭС, а параметр экранирования, расчитанный в такой системе, имеет тот же смысл, что и длина Дебая. Помимо приближенных формул Ошимы, для теоретического расчета использовали численный метод решения уравнений СЭМ, описанный в работе [72]. Отличия этой работы от [9] заключаются в использовании ионов в явном виде, хотя и без учета корреляций и их конечного размера. Также есть ряд отличий в алгоритме решения уравнений Навье-Стокса (24-25). Все это приводит к небольшому количественному различию в результатах, полученных по приближенным формулам и при помощи численного расчета. Более подробное сравнение алгоритмов и реализации СЭМ приведено непосредственно в работе [72].



Рис. 14: Зависимость приведенной подвижности равномерно заряженной коллоидной частицы от числа Дебая. Приведенный заряд  $\hat{Z} = 2.0$ .

Как уже было сказано в обзоре литературы, предположения и строение системы в случае теоретического решения и в компьютерном моделировании отличаются в некоторых ключевых аспектах. Во-первых, в теории рассматривается индивидуальный коллоид в бесконечной ячейке с раствором электролита, что исключает гидродинамическое взаимодействие с соседними коллоидными частицами. В компьютерном моделировании создание аналогичной системы не представляется возможным, так как размер ячейки всегда ограничен. Увеличение размера системы приводит к пропорциональному увеличению времени расчетов. Для получения достоверной информации о системе необходимо провести некое минимальное число шагов интегрирования системы для получения достаточной статистики. Таким образом, размер ячейки можно увеличивать лишь до определенного предела. За счет использования периодические граничные условия, возникает эффект взаимодействия коллоидной частицы с ее же

образами в соседних ячейках, что приводит к изменению ее подвижности. В работе [39] исследовано поведение модели "малины" в этом случае и показано, что изменение гидродинамического радиуса по сравнению с теоретическим оказывается порядка O(R/L). В нашем случае мы использовали максимально возможную ячейку с  $L = 60.0\sigma$ , то есть отношение R/L = 0.1 отличается от теоретического нулевого предела. Второе отличие - разница электростатического и гидродинамического радиусов коллоида в модели "малины", вызванное особенностью взаимодействия методов РУБ и МД. Мы измеряли гидродинамический радиус "малины" в моделировании (рисунок 9), и оказалось, что он меньше электростатического, то есть подвижность частицы должна оказаться выше, чем в теории, где эти радиусы совпадают. Третье отличие заключается в эффекте конечного размера ионов. Теоретические расчеты выполняются в пределе  $R_{colloid} >> r_{ion}$ , и в настоящий момент в литературе не хватает подтверждений того, что в случае наночастиц, когда это предположение не обязательно выполняется, теория также удовлетворительно работает. Однако есть теоретические работы, в которых расчитаны поправки к подвижности частиц в случае конечного размера ионов [73]. Авторы показывают, что учет конечного объема ионов всегда приводит к увеличению электрофоретической подвижности, однако точная количественная характеристика зависит от конкретных параметров системы.



Рис. 15: Зависимость приведенной подвижности равномерно заряженной коллоидной частицы от числа Дебая. Приведенный заряд  $\hat{Z} = 8.0$ .

Таким образом, проводя сравнение данных из моделирования с теорией, мы ожидаем получить качественное согласие и возможное количественное расхождение, причем ожидается, что подвижность в моделировании окажется выше. Как видно из полученных результатов (рисунки 14,15), оба предположения выполняются, таким образом, можно утверждать, что модель "малины" может быть использована для моделирования подвижности коллоидных частиц, в том числе, и частиц Януса, в нужном нам диапазоне параметров.

### 4.1.4 Выводы по настройке модели

- Продемонстрирована корректность работы подсистем используемой модели на примерах хорошо изученных явлений.
- В рамках модели, описанной в главе 3, создана система из одной гидрофильной сферической равномерно заряженной коллоидной частицы, противоионов и ионов соли.
- Для полученной системы измерены дзета-потенциал и электрофоретическая подвижность коллоида в зависимости от числа Дебая, проведено сравнение этих величин с теоретическими расчетами.
- Выбран набор параметров (таблица 1), который в дальнейшем использовался для исследования частиц Януса.

Параметр	Обозначение	Значение	Размерность
Размер ячейки	$L_{box}$	60.0	$[\sigma]$
Параметр решетки РУБ	a	1.0	$[\sigma]$
Вязкость РУБ	$\eta$	3.0	$[\sqrt{\epsilon m}/\sigma^2]$
Плотность РУБ	ρ	1.0	$[1/\sigma^{3}]$
Временной шаг РУБ	$ au_{LB}$	0.01	$[\sigma/\sqrt{\epsilon/m}]$
Температура термостата РУБ	$k_B T$	1.0	$[\epsilon]$
Параметр сцепки, коллоид	$\Gamma_{colloid}$	100.0	$\left[\sqrt{\epsilon m}/\sigma\right]$
Параметр сцепки, ионы	$\Gamma_{ion}$	20.0	$\left[\sqrt{\epsilon m}/\sigma\right]$
Радиус потенциала 6-12	σ	0.48	$[\sigma]$
Глубина ямы потенциала 6-12	$\epsilon$	1.0	$[\epsilon]$
Отсечка потенциала 6-12	$LJ_{cut}$	0.60	$[\sigma]$
Длина Бьеррума	$l_B$	0.48	$[\sigma]$
Временной шаг МД	$ au_{MD}$	0.004	$[\sigma/\sqrt{\epsilon/m}]$
Реальный радиус "малины"	$R_{colloid}$	5.0	$[\sigma]$
Плотность поверхностных частиц	$ ho_{rasp}$	1.37	$[1/\sigma^2]$
Заряд "малины"	Z	25.0; 100.0	[.]
Заряд иона	$z_i$	1.0	[.]

Таблица 1: Список параметров системы, используемых в ходе расчетов, их значения и размерность.

## 4.2 Модель частиц Януса

В данной работе мы фокусировались на простейшем случае частиц Януса. По сравнению с системой, о которой речь шла в предыдущей главе, мы ограничили область равномерного распределения заряда по поверхности коллоида. При этом не изменяли ни радиус, ни общий заряд. Поступая таким образом, мы изолируем эффект изменения электрофоретической подвижности от неравномерного распределения заряда.

С точки зрения моделирования, перераспределение зарядов по поверхности "малины" достигается очень просто: в системе координат, связанной с центром коллоида, задается положение виртуальной плоскости  $x_0$ , затем всем частицам i на поверхности "малины" таким, что  $x_i < x_0$ , присваивается заряд 0, а всем  $j, x_j >= x_0 -$ заряд  $q_j$ , так, чтобы  $q_j N(j) = Z$ , где N(j) – количество таких частиц, а Z – как обычно, требуемый суммарный заряд коллоида.

Можно ввести параметр  $\chi$ , определяющий неравномерность распределения заряда, следующим образом: пусть  $x_{min}$  – полюс сферы коллоида с минимальным значением координаты по оси x,  $x_{max}$  – по аналогии, полюс с максимальным значением, тогда диаметр коллоида  $D = x_{max} - x_{min}$ . Пусть плоскость, отделяющая заряженную полусферу от незаряженной, перпендикулярна оси x и пересекает ее в точке  $x_0$ . Тогда справедливо определение

$$\chi \equiv \frac{x_{max} - x_0}{x_{max} - x_{min}},\tag{39}$$



Рис. 16: Иллюстрация к определению параметра **х**. Красным цветом обозначена заряженная поверхность, серым – нейтральная.

Легко видеть, что  $\chi \in [0:1]$ . Здесь и далее мы имеем ввиду, что заряд распределен в области  $x > x_0$ . Тогда  $\chi \to 0$  соответствует случаю, когда весь заряд сконцентрирован в одной точке на полюсе коллоида (этот случай физически невозможен), а  $\chi = 1$  соответствует равномерно заряженной частице. Таким образом,  $\chi$  – это параметр равномерности, чем он меньше, тем более поляризована частица. Несколько частиц Януса с различным значением  $\chi$  изображены на рисунке 16, на рисунке 17 показан фрагмент полной системы.

Если обозначить высоту шарового сегмента, соответствующего заряженной полусфере, как  $D_{charged} = x_{max} - x_0$ , а площадь, по которой распределен заряд, как  $S_{charged}$ , то также справделивы равенства

$$\chi = \frac{D_{charged}}{D} = \frac{S_{charged}}{S_{total}} \tag{40}$$



Рис. 17: Иллюстрация частицы Януса в окружении микроионов.  $\chi = 0.5$ .

Переход от равномерно заряженного коллоида к частицам Януса, описанным выше, означает изменение двух ключевых свойств системы: 1) появление анизотропии заряда поверхности, 2) усложнение структуры ДЭС. Первое ведет к появлению у коллоида ненулевого дипольного момента, что кардинально изменяет характер взаимодействия частицы с внешним электрическим полем. Второе существенно влияет на электрокинетические процессы, протекающие вблизи коллоида, что сказывается на таких характеристиках, как дзетапотенциал и электрофоретическая подвижность. Таким образом, удобно разделить все исследование на 2 подраздела, каждый из которых концентрируется на одном из вышеприведенных факторов. Для этого следует охарактеризовать дипольный момент с точки зрения базовых характеристик модели.

#### Дипольный момент

В разложении в ряд потенциала системы электрических зарядов первый член называется дипольным моментом. По определению, для дискретных зарядов дипольный момент **d** вычисляется по формуле

$$\mathbf{d} = \sum_{i} q_i \mathbf{r}_i \tag{41}$$

где  $q_i$  – заряд *i*-ой частицы,  $\mathbf{r}_i$  – ее радиус-вектор, суммирование ведется по всем частицам. Из свойств разложения известно, что *n*-й момент является независимым от выбора начала координат тогда и только тогда, когда 1, 2, ..., *n* – 1 моменты равны 0, то есть дипольный момент независим от выбора координат тольков в том случае, когда нулевой момент – заряд – равен нулю, что соответствует электронейтральным системам. В случае частиц Януса, о которых здесь идет речь, суммарный заряд не равен нулю, поэтому необходимо обговорить выбор точки, относительно которой расчитывается дипольный момент. За начало отсчета мы выбирали геометрический центр коллоида. В пользу этого решения говорит то, что в таком случае центр вращения коллоидной частицы и вектора дипольного момента совпадают. Здесь и далее мы полагаем, что дипольный момент расчитывается по формуле (42), где  $\mathbf{r}_0$  – радиус-вектор центра масс коллоида:

$$\mathbf{d} = \sum_{i} q_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0) \tag{42}$$

Удобной единицей измерения дипольного момента является произведение суммарного заряда коллоида на его радиус:  $RZe_0$ . Легко видеть, что в случае, если весь заряд частицы Януса сконцентрирован в одной точке – полюсе, то выполняется  $|d| = RZe_0$ , это максимально возможный дипольный момент для такой системы. Определим безразмерый дипольный момент частицы Януса как  $\tilde{d} = |\mathbf{d}|/RZe_0$ , эта величина меняется в пределах [0 : 1], так же, как и параметр  $\chi$ , что позволяет предположить наличие простой связи между ними. Действительно, воспользовавшись определением дипольного момента для непрерывно распределенного заряда и выразив пределы интегрирования через **X**, получим выражение

$$d = 1 - \chi \tag{43}$$

Эта связь строго выполняется для непрерывного заряда, но в случае дискретной модели необходимо дополнительное подтверждение, что плотность дискретизации зарядов на поверхности коллоида достаточна для достоверного воспроизведения величины дипольного момента. Параметр  $\chi$  задается в симуляции напрямую, как положение секущей плоскости, разделяющей заряженные и незаряженные частицы на поверхности. Дипольный момент можно расчитать по определению (42) из координат поверхностных частиц. На рисунке 18 приведены полученные данные сопоставления. Можно утверждать, что указанная поверхностная плотность  $\rho_{rasp} = 1.37[1/\sigma^2]$  позволяет достоверно задавать желаемую величину дипольного момента с шагом 0.05 (в безразмерных единицах).



Рис. 18: Зависимость фактической величиы дипольного момента частицы Януса от положения секущей плоскости.

Небольшие отклонения наблюдаются только в случае малых дипольных моментов, так как в этом случае число заряженных частиц мало, мал и сам заряд. В данной работе минимальный использованный дипольный момент был  $\tilde{d} = 0.1$ , здесь максимальное отклонение от формулы (43) составило 12.5%.

## 4.3 Ориентация частиц Януса



Внешнее поле Е

Рис. 19: Иллюстрация к повороту частицы Януса по направлению внешнего электрического поля.

Первый качественный результат, который стоит ожидать при исследовании коллоидных частиц с ненулевым дипольным моментом во внешнем поле – ориентация коллоида по направлению поля. В самом деле, для всех параметров, использованных в моделировании (даже для небольших значений дипольного момента), все частицы, изначально ориентированные против внешнего поля, меняли свою ориентацию на первых же шагах моделирования, подобно тому, как это изображено на рисунке 19. Характерная зависимость угла  $\alpha$  между вектором дипольного момента коллоида и направлением внешнего поля приведена на рисунке 20.



Рис. 20: Зависимость от времени угла ориентации дипольного момента частицы Януса по отношению к внешнему полю на начальном этапе компьютерного эксперимента.

Большой интерес представляют флуктуации в зависимости  $\alpha(t)$ , так как они содержат важную информацию о дипольном моменте и общей ориентационной способности исследуемых частиц.

Рассмотрим одномерную задачу об ориентации коллоидной частицы с ненулевым дипольным моментом под действием внешнего поля. Такой подход может быть рассмотрен в качестве скейлингового решения, так как система имеет осевую симметрию, ориентирующий момент внешнего поля зависит лишь от угла  $\alpha$  между вектором дипольного момента **d** и направлением внешнего поля **E**, а энергия теплового движения равнораспределена по степеням свободы. Уравнение движения в данном случае запишется следующим образом:

$$I\frac{d^2\alpha}{dt^2} = -Ed\sin(\alpha) - \zeta_{visc}\frac{d\alpha}{dt} + M_R(t), \qquad (44)$$

где I - момент инерции частицы,  $\zeta_{visc}$  - стоксов коэффициент вязкого трения для вращения сферы,  $M_R$  - проекция момента случайной силы. Так как угол  $\alpha$  по смыслу не может быть отрицателен, необходимо отметить, что при прохождении точки  $\alpha = 0$  фактически происходит замена переменной  $-\alpha \to \alpha$ . Так как в конечном итоге интересующие нас параметры – это квадраты величин и косинусы угла, такая замена не приведет к ошибкам в вычислениях. Рассмотрим лишь малые углы  $\alpha$ , тогда  $\sin(\alpha) \to \alpha$  и

$$I\frac{d^2\alpha}{dt^2} = -Ed\alpha - \zeta_{visc}\frac{d\alpha}{dt} + M_R(t).$$
(45)

Домножим обе части уравнения на  $\alpha$  и воспользуемся тождеством

$$\frac{d}{dt}\left(\alpha\frac{d\alpha}{dt}\right) \equiv \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 + \alpha\frac{d^2\alpha}{dt^2},\tag{46}$$

с помощью которого уравнение (45) преобразуется к виду

$$I\frac{d}{dt}\left(\alpha\frac{d\alpha}{dt}\right) - I\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 = -Ed\alpha^2 - \zeta_{visc}\frac{d\alpha}{dt}\alpha + M_R(t)\alpha.$$
(47)

Возьмем среднее по времени от обоих частей уравнения, тогда, по определению,  $\langle M_R(t)\alpha\rangle = 0$  и, с учетом  $\langle I(d\alpha/dt)^2 = k_BT\rangle$ , получим

$$I\frac{d}{dt}\left\langle\alpha\frac{d\alpha}{dt}\right\rangle - k_B T = -Ed\left\langle\alpha^2\right\rangle - \zeta_{visc}\left\langle\alpha\frac{d\alpha}{dt}\right\rangle.$$
(48)

С помощью еще одного тождественного преобразования

$$\left\langle \alpha \frac{d\alpha}{dt} \right\rangle \equiv \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left\langle \alpha^2 \right\rangle \tag{49}$$

и замены переменной  $\xi = \left< \alpha^2 \right> - k_B T / E d$ , окончательно получим уравнение

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} + \frac{\zeta_{visc}}{I}\frac{d\xi}{dt} + \frac{2Ed}{I}\xi = 0.$$
(50)

Уравнение (50) описывает колебательный контур с затуханием. Его решение хорошо известно [74]. В нашем случае можно показать, что параметр затухания

$$c = \frac{\zeta_{visc}}{I} \sqrt{\frac{I}{8Ed}} > 1, \tag{51}$$

тогда решение уравнения (50) для  $\xi$  имеет вид

$$\xi(t) = Ae^{-\lambda t} + o(t), \tag{52}$$

где A определяется из начальных условий, а  $\lambda$  – это корень характеристического уравнения, в данном случае  $\lambda = \omega_0(-c + \sqrt{c^2 - 1})$ , где  $\omega_0^2 = 2Ed/I$ . Окончательно, вернувшись к исходным переменным и определив константу A из условия  $\langle \alpha^2 \rangle_{t=0} = 0$ , получим

$$\left\langle \alpha^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{Ed} \left( 1 - e^{-\lambda t} \right).$$
 (53)

Среднеквадратичное смещение  $\langle \alpha^2 \rangle$  рассчитывается из зависимости  $\alpha(t)$ . На рисунке 21 показана зависимость  $\langle \alpha^2 \rangle(t)$ , полученная из моделирования, а также нанесены теоретические формулы  $A(1 - e^{-Bt})$ , позволяющие расчитать значения  $k_BT/Ed$  и  $\lambda$  из компьютерного эксперимента и сравнить их с теоретическими. В таблице 2 приведены полученные данные.



Рис. 21: Зависимость среднеквадратичного углового смещения от времени для частиц Януса с разными дипольными моментами.

Параметры затухания  $\lambda$  хорошо согласуются с теоретическими расчетами, что является дополнительным подтверждением того, что динамика коллоидной частицы в жидкости корректно воспроизводится в моделировании. Отличия значений дипольного момента от теоретически ожидаемых может свидетельствовать о том, что часть ионов, экранирующих заряд, двигаются кореллированно вместе с коллоидной частицей, таким образом уменьшая ее эффективный дипольный момент.

χ	$\lambda_{theory}, 10^{-3}$	$\lambda_{model}, 10^{-3}$	$d_{theory}$	$d_{model}$
0.25	3.98	$3.54\pm0.01$	94	$102 \pm 1$
0.50	2.66	$1.91\pm0.01$	62	$50 \pm 1$
0.75	1.33	$1.01\pm0.01$	31	$25\pm2$

Таблица 2: Сравнение параметров ориентации, полученных в моделировании и расчитанных теоретически.

Для равномерно заряженных частиц очевидно, что функция распределения ориентации  $P(\alpha) = Const$ . Из наших результатов следует, что для частиц Януса это не так. Получить реальное распределение вероятности по углам можно при помощи гистограмм углового распределения частиц в ходе моделирования электрофореза. Они приведены на рисунке 22. Хорошо видно, что с уменьшением дипольного момента частиц соответствующая гистограмма уширяется, таким образом, телесный угол наиболее выгодных ориентаций увеличивается, так как ориентирующий момент внешнего поля уменьшается по сравнению с амплитудой случайных сил.



Рис. 22: Гистограммы углового распределения частиц Януса в зависимости от их дипольного момента.

Мы показали, что динамика ориентации частиц Януса в процессе ЭФ удовлетворительно описывается одномерным уравнение Ланжевена. Мы продемонстрировали пошаговый метод измерения дипольного момента коллоидной частицы исходя из измерения ее ориентации под действием внешнего поля, что может быть использовано на практике для изучения характеристик наночастиц и белков. Современные экспериментальные возможности позволяют следить за ориентацией индивидуальных частиц при помощи поляризационной флюоресцентной микроскопии с применением полного внутреннего отражения. В недавней работе [75] авторы использовали этот метод для исследования ориентации и динамики адсорбции миозина-V, меченного молекулой флуорофора. Аналогичный подход может быть применен и для коллоидных частиц в растворе.

## 4.4 Подвижность частиц Януса

В данной главе приведены данные компьютерного эксперимента по определению подвижности частиц Януса с различным распределением заряда по поверхности (при условии, что суммарный заряд остается постоянным). Распределение заряда задается параметром  $\chi$  (39). Все остальные параметры фиксированы и приведены в таблице 1.

Отдельно стоит обосновать выбор диапазона значений  $\kappa R$ . Для этого рассмотрим подвижность коллоидной частицы в пределах  $\kappa R = 0$ ,  $\kappa R \to \infty$  и при промежуточных значениях. В первом случае (предел Хюккеля), как уже было показано выше (10), подвижность определяется лишь суммарным зарядом. Значение дзета-потенциала  $\zeta$  следует в данном случае заменить на  $\zeta_{avrg}$ , то есть среднее значение по всей площади коллоида. Это означает, что при варьировании параметра  $\chi$  во всем диапазоне значений подвижность коллоида при  $\kappa R = 0$  не изменится, то есть все кривые  $\widetilde{\mu}(\kappa R, \chi)$  должны сходится к  $\widetilde{\mu}_H = \widetilde{\zeta}$ .

В пределе Смолуховского ( $\kappa R \to \infty$ ) достигается максимальное экранирование заряда ионами электролита. ДЭС настолько тонкий, что его деформацией и поляризацией вследствие неравномерно распределнного заряда можно пренебречь. Точное численное решение этой системы получено в работе [69]. Автор показал, что в этом пределе подвижность частиц Януса, подобных рассматриваемым в настоящей работе, также не зависит от дипольного момента и определяется лишь средним значением дзета-потенциала. Таким образом, для больших значений  $\kappa R$  кривые для разных  $\chi$  также должны сойтись в одну.



Рис. 23: Двумерные цилиндрические гистограммы распределения ионов электролита вокруг частиц Януса с различным параметром  $\chi$ : (a,b)  $\chi = 1.00$ , (c,d)  $\chi = 0.5$ , (e,f)  $\chi = 0.25$ ; Z = 400.

Наибольший интерес представляет режим, в котором толщина ДЭС сопоставима с размером коллоидной частицы, то есть  $\kappa R \simeq 1$ . Именно в таком состоянии двойной слой обладает максимальной поляризуемостью, что может привести к изменению электрокинетических характеристик системы. В работе [35] приведено численное решение уравнений стандартной электрокинетической модели для неравномерно заряженного коллоида в поре. Авторы показали, что именно в диапазоне  $\kappa R \simeq 1$  наблюдается изменение подвижности с ростом неравномерности распределения заряда, причем максимум отклонения от равномерно заряженной частицы приходится на  $\kappa R \simeq 3$ . Эти выводы позволяют предположить, что и в нашей системе будут наблюдаться похожие процессы. Этим обосновывается интервал параметров  $\kappa R \in [1.0; 4.0]$ .

При исследовании частиц Януса крайне затруднено непосредственное измерение дзета-потенциала из радиального распределения ионов вокруг частицы, как это было проделано в разделе 4.1, так как отсутствует сферическая симметрия, а частица все время испытывает тепловые колебания. Тем не менее, для визуализации поведения ионов для нескольких разных  $\chi$  мы строили двумерные гистограммы распределения ионов вокруг коллоида, используя осевую симметрию системы. Таким образом были получены рисунки 23а – 23f.

На гистограммах хорошо видно, особенно на примере катионов, что структура ДЭС существенно меняется с изменением характера распределения заряда на поверхности коллоидной частицы. Катионы скапливаются вблизи незаряженной части коллоида (рисунки 23d,23f), двигаясь под действием внешнего поля и не испытывая электростатического отталкивания со стороны частицы. Распределение анионов (рисунки 23a,23c,23e) свидетельствует о том, что толщина двойного слоя не изменяется, так как она зависит лишь от длины Бьеррума и концентрации электролита, но изменяется количество ионов, адсорбированных на поверхности коллоида, так как плотность заряда у частиц Януса выше, чем у равномерно заряженной частицы. При построении гистограмм использовалось завышенное зарядовое число коллоида, чтобы нагляднее показать распределение ионов вокруг.

Мы проводили измерения подвижности частиц Януса для двух значений приведенного заряда:  $\hat{Z} = 2.0$  и  $\hat{Z} = 8.0$ . Это связано с тем, что изменение подвижности в зависимости от  $\chi$  более заметно для сильно заряженых коллоидов, поэтому для изучения этого эффекта удобно использовать коллоиды с большим Z.

На рисунке 24 изображена зависимость  $\widetilde{\mu}(\kappa R)$  для однородно заряженной

частицы и для нескольких частиц Януса с параметрами  $\chi = 0.25; 0.50; 0.75$ . Линии нанесены по полученным точкам чтобы подчеркнуть, что все они сходятся к одному значению в пределе  $\kappa R = 0$ .



Рис. 24: Зависимость приведенной подвижности равномерно заряженного коллоида и нескольких частиц Януса от числа Дебая.

Из графика 25 видно, что подвижность коллоида зависит от распределения заряда: чем больше неоднородность (чем меньше  $\chi$ ), тем меньше подвижность. Статистическая значимость была проверена по критерию Фишера: доверительная вероятности составила 95%. Таким образом, можно уверенно утверждать, что изменение характера распределения одного и того же по величине электрического заряда Q по поверхности коллоидной частицы приводит к существенному изменению в ее поведении в электрокинетических процессах.

Большая погрешность не позволяет определить зависимость  $\tilde{\mu}(\chi)$  для различных  $\kappa R$ , как это было проделано в работе [35] для системы коллоид-пора. Мы приводим зависимость  $\tilde{\mu}(\chi)$  для различных  $\kappa R$  на рисунке 25а, подвижность частиц Януса указана по отношению к подвижности равномерно заряженной частицы с таким же суммарным зарядом. Можно сделать вывод, что в диапазоне  $\kappa R \in [1.0:4.0]$  относительная подвижность уменьшается с падением  $\chi$  и, соответственно, ростом дипольного момента.



Рис. 25: Относительная подвижность частиц Януса в зависимости от параметра неравномерности  $\chi$  и числа Дебая  $\kappa R$  (разные символы); а)  $\hat{Z} = 8.0$ ; b) $\hat{Z} = 2.0$ .

Аналогичные измерения проводили для частицы с приведенным зарядом  $\hat{Z} = 2.0$ , что соответствует зарядовому числу Z = 25.0. Как и предполагалось, с уменьшением заряда эффект снижения подвижности ослабевает и становится сопоставим по величине с погрешностью компьютерного эксперимента, поэтому представлять полученные данные так, как это сделано на рисунке 24, то есть в форме  $\tilde{\mu}(\kappa R)$ , не имеет смысла.

Из полученных данных можно сделать вывод, что электрофоретическая подвижность  $\tilde{\mu}_{janus}$  частиц Януса может быть выражена через параметр  $\chi$  и подвижность равномерно заряженной частицы с тем же суммарным зарядом

 $\widetilde{\mu}_{uniform}$  с помощью эмпирического соотношения

$$\frac{\widetilde{\mu}_{janus}}{\widetilde{\mu}_{uniform}} = f(\hat{Z})\chi,\tag{54}$$

где  $f(\hat{Z})$  - функция приведенного заряда. В ходе данной работы мы получили оценки  $f(2.0) \simeq 0.15$  и  $f(8.0) \simeq 0.35$ . Данное соотношение применимо лишь для оценки снижения подвижности, но не для расчета ее точного значения.

## 4.5 Выводы по результатам

- Коллоиды с ненулевым дипольным моментом в ходе электрофореза стремятся сориентироваться по направлению внешнего поля, причем угол предпочтительной ориентации зависит от величины их дипольного момента.
- При одинаковом общем заряде подвижность частиц Януса вида (заряженный нейтральный) уменьшается для частиц с более концентрированным распределением заряда.
- Причина падения подвижности при одинаковом заряде, по-видимому, заключается в том, что области с более высокой плотностью заряда оказываются сильнее экранированы, что приводит у уменьшенному значению среднего дзета-потенциала по сравнению с однородно заряженной частицей.
- Изученный эффект необходимо принимать во внимание при обработке экспериментальных данных по измерению дзета-потенциала электрофоретическими методами, так как одно и то же значение подвижности может соответствовать частицам с разным распределением и локальным значением дзета-потенциала.

# 5 Заключение

В данной работе мы добавили еще одну степень свободы к стандартной модели электрофореза коллоидных частиц: возможность неравномерного распределения заряда по поверхности. Мы показали, что для случая простейших частиц Януса такая неравномерность описывается параметром  $\chi$ . Наши результаты показывают, что даже такое незначительное усложнение системы приводит к существенным изменениям поведения коллоидной частицы под действием внешнего электрического поля.

Так как описанные нами частицы Януса обладают ненулевым дипольным моментом, на них действует ориентирующий момент силы со стороны внешнего поля. Это приводит к появлению предпочтительной ориентации частиц в процессе электрофореза. Амплитуду характерных флуктуаций вектора дипольного момента частиц можно определить при помощи скейлингового одномерного уравнения Ланжевена. Теоретический расчет показывает, что флуктуации уменьшаются с увеличением дипольного момента частицы, этот вывод подтверждается результатами моделирования. Результаты данного исследования могут послужить основой для развития методов измерения дипольного момента синтетических наночастиц и биологических объектов, например, белков.

Мы показали, что в случае неравномерно распределенного заряда поверхности для описания электрокинетических свойств частиц оказывается недостаточно тех предположений, которые лежат в основе стандартной электрокинетической модели. Наши результаты свидетельствуют о том, что не только средние или суммарные свойства определяют электрофоретическую подвижность частицы, но также и характер распределения этих свойств по поверхности играет важную роль. На основании полученных результатов можно утверждать, что измерения дзета-потенциала коллоидных частиц при помощи электрофоретических методов позволяет определить лишь эффективный средний потенциал частицы, который может резко отличаться от локальных значений. Для того, чтобы получить полное описание дзета-потенциала коллоидных частиц, необходимо проводить дополнительные исследования, в частности - измерение дипольного момента.

Таким образом, данная работа имеет в большей степени фундаментальный характер. Полученные результаты могут послужить основой для исследования более сложных явлений, таких как диэлектрофорез и диффузиофорез частиц Януса.

62

# Благодарности

Хочется выразить огромную благодарность:

– Профессору, д.ф.-м.н., Ольге Игоревне Виноградовой за предоставленную возможность работы в лаборатории физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН им. А.Н.Фрумкина, интереснейшую тему исследования, организацию стажировки в научной группе Профессора F.Schmid (Университет Майнца, Германия), а также ценный жизненный и научный опыт.

– д.ф.-м.н., Владимиру Анатольевичу Лобаскину (Университетский Колледж Дублина, Ирландия) за предоставление исходных скриптов для пакета Espresso, помощь и руководство в освоении методов компьютерного моделирования, за помощь в описании и трактовке полученных результатов, а также при подготовке окончательного текста дипломной работы.

– Сотрудникам НИВЦ МГУ им. М.В.Ломоносова за предоставление ресурсов на суперкомпьютерах "Ломоносов" и "Чебышев".

– Dr. R.Shmitz за предоставленные программные коды для теоретического расчета электрофоретической подвижности коллоидных частиц.

– Доценту, к.ф.-м.н., Иванову Виктору Александровичу за согласие выступить рецензентом, а также ценные комментарии.

– Dr. J.Zhou, Prof. Dr. B.Dünweg, а также всему коллективу лаборатории физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН им. А.Н.Фрумкина за помощь в освоении различных методов, конструктивную критику, обсуждение полученных результатов и помощь в редактировании текста дипломной работы.

# Список литературы

- 1. von Smoluchowski M. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen // Annalen der Physik. 1906. Vol. 326, no. 14. P. 756–780.
- 2. Debye P., Huckel E. Zur Theorie der Elektrolyte. // Physikalische Zeitschrift. 1923. Vol. 24. P. 185–206.
- Wiersema P.H, Loeb A.L, Overbeek J.Th.G. Calculation of the electrophoretic mobility of a spherical colloid particle // Journal of Colloid and Interface Science. — 1966. — Vol. 22, no. 1. — P. 78–99.
- Рейсс Φ. Ф. Заметка о новом действии гальванического электричества, 1808 // В книге 'Избранные труды по электричеству'. — 1957. — С. 159– 168.
- 5. Reuss F. F. // Memoires de la Societe Imperiale des Naturalistes de Moskou2.-1809.-Vol.2.-P. 327.
- 6. von Smoluchowski M. Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phenomènes corrélatifs // Bulletin International de l'Academie des Sciences de Cracovie. 1903. Vol. 184.
- 7. Einstein A. Uber die von der molekularkinetischen Theorie der Warme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. // Annalen der Physik. 1905. Vol. 322, no. 8. P. 549–560.
- 8. Hückel E. // Physikalische Zeitschrift. 1924. Vol. 25. P. 204.
- 9. O'Brien R. W., White L. R. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1978. Vol. 74. P. 1607–1626.
- 10. Ohshima H., Healy T. W., White L. R. Approximate analytic expressions for the electrophoretic mobility of spherical colloidal particles and the conductivity of their dilute suspensions // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1983. -Vol. 79. P. 1613–1628.
- 11. Righetti P. G. Electrophoresis: The march of pennies, the march of dimes // Journal of Chromatography A. 2005. Vol. 1079, no. 12. P. 24-40.
- 12. Perrett D. 200 years of Electrophoresis // Chromatography today. -2010.
- Tiselius A. The moving-boundary method of studying the electrophoresis of proteins // Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis. Ser. IV. – 1930. – Vol. 7(4).

- von Klobusitzky D., Konig P. Biochemische studien über die gifte der schlangengattung Bothrops. // Arch. Exptl. Pathol. Pharmakol. o Naunyn-Schmiedeberg. — 1939. — Vol. 192. — P. 271.
- Gordon A.H., Keil B., Sebasta K. et al. Electrophoresis of proteins in agar jelly. // Coll. Czech. Chem. Com. — 1950. — Vol. 15. — P. 1.
- 16. Svensson H. Isoelectric Fractionation, Analysis and Characterization of Ampholytes in Natural pH Gradients. I. The Differential Equation of Solute Concentrations at a Steady State and its Solution for Simple Cases. // Acta Chem. Scand. 1961. Vol. 15. P. 325–341.
- 17. Raymond S. Acrylamide gel electrophoresis. // Ann. N.Y. Acad. Sci.<br/>— 1964. Vol. 121. P. 350.
- 18. Ornstein L. Disc Electrophoresis. I. Background and Theory. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1964. Vol. 121. P. 321.
- 19. Davis B. J. Disc Electrophoresis. II. Method and Application to Human Serum Proteins // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1964. Vol. 121. P. 404.
- Shapiro A.L., Viuela E., Maizel J.V. Molecular weight estimation of polypeptide chains by electrophoresis in SDS-polyacrylamide gels // Biochem. Biophys. Res. Commun. — 1967. — Vol. 28. — P. 815.
- 21. O'Farrell P. H. High Resolution Two-dimensional Electrophoresis of Proteins // J. Biol. Chem. 1975. Vol. 250. P. 4007.
- 22. Virtanen R. Zone electrophoresis in a narrow-bore tube employing potentiometric detection // Acta Polyt. Scand., Chemistry Including Metallurgy Series No. - 1974. - Vol. 123. - P. 1.
- 23. Derjaguin B., Landau L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes // Acta Physico Chemica URSS. — 1941. — Vol. 14. — P. 633.
- 24. Verwey E. J. W., Overbeek Th. G. Theory of the stability of lyophobic colloids. — Elseveir, 1948.
- 25. Ghosh B. N., Ray K. C. Electrophoretic Measurement of the True Zeta-Potential of Arsenious Sulphide Sol in the Region of Slow Coagulation // Nature. — 1955. — Dec. — Vol. 176, no. 4492. — P. 1080–1081.
- 26. Dukhin A.S., Goetz P.J. Ultrasound for characterizing colloids.— Elsevier, 2002.
- 27. Israelachvili J.N. Intermolecular and Surface Forces. Academic Press, 2011. P. 291–340.

- 28. Ohshima H. Theory of Colloid and Interfacial Electric Phenomena. Academic Press, 2006. P. Part II.
- 29. Vinogradova O.I., Yakubov G.E. Dynamic Effects on Force Measurements.
  2. Lubrication and the Atomic Force Microscope // Langmuir. 2003. Vol. 19, no. 4. P. 1227–1234.
- Overbeek J. Th. G. Theorie der Elektrophorese // Kolloid-Beihefte. 1943. Vol. 54. — P. 287.
- 31. Booth F. The Cataphoresis of Spherical, Solid Non-Conducting Particles in a Symmetrical Electrolyte // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematicaland Physical Sciences. — 1950. — Vol. 203, no. 1075. — P. 514–533.
- 32. Dukhin S. S., Semenikhin N. M. Theory of double layer polarization and its effect on the electrokinetic and electrooptical phenomena and the dielectric constant of dispersed systems // Kolloid. Zh. 1970. Vol. 32. P. 360.
- Makino K., Ohshima H. Electrophoretic mobility of a colloidal particle with constant surface charge density. // Langmuir. — 2010. — Vol. 26(23). — P. 18016–9.
- 34. Б. Дерягин Л. Ландау. Теория стабильности сильно заряженных лиофобных золей и адгезии сильно заряженных частиц в растворах электролитов // Журнал Экспериментальной и Теоретической физики. — 1945. — Т. 15, № 11. — С. 663–682.
- 35. Hsu J., Huang H., Yeh L., Tseng S. Electrophoresis of a Particle at an Arbitrary Surface Potential and Double Layer Thickness: Importance of Nonuniformly Charged Conditions // Langmuir. — 2012. — Vol. 28, no. 5. — P. 2997– 3004.
- 36. Frenkel D., Smit B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. Academic Press, 1996. P. 63–107.
- 37. Reshetnikov Roman, Golovin Andrey, Spiridonova Vera et al. Structural Dynamics of Thrombin-Binding DNA Aptamer d(GGTTGGTGGTGGGTGGG) Quadruplex DNA Studied by Large-Scale Explicit Solvent Simulations // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2010. — Vol. 6, no. 10. — P. 3003–3014.
- Lobaskin V., Dünweg B., Holm C. Electrophoretic mobility of a charged colloidal particle: a computersimulation study // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2004. — Vol. 16, no. 38. — P. S4063.
- 39. Lobaskin V., Dünweg B. A new model for simulating colloidal dynamics // New Journal of Physics. 2004. Vol. 6, no. 1. P. 54.

- 40. Lobaskin V., Dunweg B., Medebach M. et al. Electrophoresis of Colloidal Dispersions in the Low-Salt Regime // Phys. Rev. Lett. - 2007. - Apr. --Vol. 98. - P. 176105.
- 41. Dünweg B., Lobaskin V., Seethalakshmy-Hariharan K., Holm C. Colloidal electrophoresis: scaling analysis, Green–Kubo relation, and numerical results // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2008. — Vol. 20, no. 40. — P. 404214.
- 42. Ladd A. J. C. Short-time motion of colloidal particles: Numerical simulation via a fluctuating lattice-Boltzmann equation // Phys. Rev. Lett. – 1993. – Mar. – Vol. 70. – P. 1339–1342.
- 43. Horbach J., Frenkel D. Lattice-Boltzmann method for the simulation of transport phenomena in charged colloids // Phys. Rev. E. - 2001. - Nov. -Vol. 64. - P. 061507.
- 44. Zhou J., Schmid F. Dielectric response of nanoscopic spherical colloids in alternating electric fields: a dissipative particle dynamics simulation // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2012. — Vol. 24, no. 46. — P. 464112.
- 45. Hoogerbrugge P. J., Koelman J. M. V. A. Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics // EPL (Europhysics Letters). - 1992. - Vol. 19, no. 3. - P. 155.
- 46. Espanol P., Warren P. Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics // EPL (Europhysics Letters). — 1995. — Vol. 30, no. 4. — P. 191.
- 47. Ewald P. P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale // Annalen der Physik. — 1921. — Vol. 369, no. 3. — P. 253–287.
- 48. Ladd A. J. C. Numerical simulations of particulate suspensions via a discretized Boltzmann equation. Part 1. Theoretical foundation // Journal of Fluid Mechanics. — 1994. — 6. — Vol. 271. — P. 285–309.
- Ladd A. J. C. Numerical simulations of particulate suspensions via a discretized Boltzmann equation. Part 2. Numerical results // Journal of Fluid Mechanics. 1994. 6. Vol. 271. P. 311–339.
- 50. Ahlrichs P., Dunweg B. Simulation of a single polymer chain in solution by combining lattice Boltzmann and molecular dynamics // The Journal of Chemical Physics. — 1999. — Vol. 111, no. 17. — P. 8225–8239.
- 51. Walther A., Muller A. H. E. Janus particles // Soft Matter.<br/>— 2008.— Vol. 4.— P. 663–668.
- Walther A., Müller A. H. E. Janus Particles: Synthesis, Self-Assembly, Physical Properties, and Applications // Chemical Reviews. — 2013.

- 53. Nisisako T., Torii T., Takahashi T., Takizawa Y. Synthesis of Monodisperse Bicolored Janus Particles with ElectricalAnisotropy Using a Microfluidic Co-Flow System // Advanced Materials. — 2006. — Vol. 18, no. 9. — P. 1152–1156.
- 54. Cederquist K.B., Dean S.L., Keating C.D. Encoded anisotropic particles for multiplexed bioanalysis // Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology. 2010. Vol. 2, no. 6. P. 578–600.
- Hong L., Jiang S., Granick S. Simple Method to Produce Janus Colloidal Particles in Large Quantity // Langmuir. — 2006. — Vol. 22, no. 23. — P. 9495– 9499.
- 56. Bhaskar S., Hitt J., Chang S.L., Lahann J. Multicompartmental Microcylinders // Angewandte Chemie International Edition. — 2009. — Vol. 48, no. 25. — P. 4452–4452.
- 57. Ling X. Y., Phang I. Y., Acikgoz C. et al. Janus Particles with Controllable Patchiness and Their Chemical Functionalization and Supramolecular Assembly // Angewandte Chemie International Edition. — 2009. — Vol. 48, no. 41. — P. 7677–7682.
- Linder M. B. Hydrophobins: Proteins that self assemble at interfaces // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2009. Vol. 14, no. 5. P. 356-363.
- Bury I., Donnio B., Gallani J., Guillon D. Interfacial Behavior of a Series of Amphiphilic Block Co-dendrimers // Langmuir. — 2007. — Vol. 23, no. 2. — P. 619–625.
- Miyake G. M., Weitekamp R. A., Piunova V. A., Grubbs R. H. Synthesis of Isocyanate-Based Brush Block Copolymers and Their Rapid Self-Assembly to Infrared-Reflecting Photonic Crystals // Journal of the American Chemical Society. — 2012. — Vol. 134, no. 34. — P. 14249–14254.
- 61. Chen Q., Whitmer J. K., Jiang S. et al. Supracolloidal reaction kinetics of Janus spheres // Science. 2011. Jan. Vol. 331, no. 6014. P. 199–202.
- Berger S., Synytska A., Ionov L. et al. Stimuli-Responsive Bicomponent Polymer Janus Particles by "Grafting from"-"Grafting to" Approaches // Macro-molecules. 2008. Vol. 41, no. 24. P. 9669–9676.
- Gangwal S., Cayre O. J., Velev O. D. Dielectrophoretic Assembly of Metallodielectric Janus Particles in AC Electric Fields // Langmuir. — 2008. — Vol. 24, no. 23. — P. 13312–13320.
- 64. Binks B.P., Fletcher P.D.I. Particles Adsorbed at the Oil-Water Interface: A Theoretical Comparison between Spheres of Uniform Wettability and "Janus" Particles // Langmuir. 2001. Vol. 17, no. 16. P. 4708–4710.

- 65. Kim S. H., Lee S. Y., Yang S. M. Janus microspheres for a highly flexible and impregnable water-repelling interface // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2010. Mar. Vol. 49, no. 14. P. 2535–2538.
- 66. Baraban L., Tasinkevych M., Popescu M. N. et al. Transport of cargo by catalytic Janus micro-motors // Soft Matter. 2012. Vol. 8. P. 48-52.
- 67. Popescu M. N., Dietrich S., Tasinkevych M., Ralston J. Phoretic motion of spheroidal particles due to self-generated solutegradients // The European Physical Journal E. 2010. Vol. 31, no. 4. P. 351-367.
- Popescu M. N., Tasinkevych M., Dietrich S. Pulling and pushing a cargo with a catalytically active carrier // EPL (Europhysics Letters). — 2011. — Vol. 95, no. 2. — P. 28004.
- Anderson J. L. Effect of nonuniform zeta potential on particle movement in electric fields // Journal of Colloid and Interface Science. — 1985. — Vol. 105, no. 1. — P. 45–54.
- 70. Ballenegger V., Cerda J. J., Lenz O., Holm Ch. The optimal P3M algorithm for computing electrostatic energies in periodic systems // The Journal of Chemical Physics. - 2008. - Vol. 128, no. 3. - P. 034109.
- 71. URL: http://espressomd.org.
- 72. Schmitz R. Numerical Studies of Colloidal Systems : Ph.D. thesis / R. Schmitz ; Max Planck-Institut für Polymerforschung. 2011.
- Lopez-Garcia J. J., Aranda-Rascon M. J., Horno J. Excluded volume effect on the electrophoretic mobility of colloidal particles // Journal of Colloid and Interface Science. — 2008. — Vol. 323, no. 1. — P. 146–152.
- 74. Савельев И. Курс общей физики: Механика. Наука, 1989. С. 248–253.
- Beausang J.F., Shroder D.Y., Nelson P.C., Goldman Y.E. Tilting and Wobble of Myosin V by High-Speed Single-Molecule Polarized Fluorescence Microscopy // Biophysical Journal. — 2013. — Vol. 104, no. 6. — P. 1263 – 1273.

# Приложения

## Текст программ

```
Скрипт №1: создание системы
/ размер ячейки
set box_1 60.0
set box_x box_l
set box_y box_l
set box_z box_l
setmd box_l box_x box_y box_z
/ объем ячейки
set volume [expr box_x*box_y*box_z]
/ периодические граничные условия
setmd periodic 1 1 1
/ разбиение на подсистемы для параллелизации
cellsystem domain_decomposition -no_verlet_list
/ тип частиц
// заряженные частицы на поверхности коллоида
set ball1_id 1
// нейтральные частицы на поверхности коллоида
set ball2_id 2
// катионы
set cation_id 3
// анионы
set anion_id 4
// центральная МД-частица в структуре "малины"
set bubble_id 5
/ параметры взаимодействий
// потенциал Леннарда-Джонса
set lj_eps 1.0
set lj_sig 0.54
set lj_cut 0.60
set lj_shift 0.0
set ballr 5.0
set lj_off [expr ballr - lj_sig]
// потенциал FENE
inter 0 FENE 50 1.5
```

/ объем коллоида set colloid\_v [expr (4/3)\*3.14159265359\*(ballr+1)\*(ballr+1)\*(ballr+1)] / реальный объем системы set real\_volume [expr volume - colloid\_v] / параметры термостата setmd temperature set lb\_zeta1 100.0 set lb\_zeta2 2.0 set lb\_rho 1.0 set lb\_a 1.0 set lb\_eta 3.0 set lb\_tau 0.01 / параметры интегрирования setmd time\_step 0.004 100 set int\_steps set tcl\_precision 6 / генератор случайных чисел set t\_random\_seed [expr int(rand()\*99999)^[pid]] / чтение исходной структуры "малины" set bf [open "ball\_r5.cnf" "r"] blockfile bf read auto blockfile bf read auto blockfile bf read auto close bf / параметры системы // заряд коллоида set Z 100.0 // число Дебая set kR 1.0 // длина Бьеррума set bjerrum 0.48 // концентрация соли set salt\_c [expr (kR\*kR)/(4\*3.14159265359\*(ballr+1)\*(ballr+1)\*bjerrum)] // заряд частиц на поверхности коллоида set ball1\_q [expr Z/428.0] // нулевой заряд частиц на нейтральной половине коллоида set ball2\_q 0.0 // число катионов set n\_cations [expr int((salt\_c\*real\_volume-Z)/2)] // заряд катионов set q\_cation 1.0

```
// число анионов
set n_anions [expr n_cations + Z]
// заряд анионов
set q_anion -1.0
/ инициализация подсистемы РУБ
thermostat set lb 1.0
lbfluid density lb_rho viscosity lb_eta agrid lb_a tau \
lb_tau friction lb_zeta1 friction2 lb_zeta2
part 0 friction 2
/ создание частицы Януса
set n_ball [setmd n_part]
set counter1 0
set counter2 0
// положение секущей плоскости
set janus_plane 2.5
set x0 [expr [lindex [part 0 print pos] 0] + janus_plane]
for {set i 1} { i < n_ball} { incr i } {</pre>
    set x [lindex [part i print pos] 0]
    if \{x \ge x0\}
    incr counter1
    part i q ball1_q type ball1_id friction 1
    }
    if { x < x0 } {
    incr counter2
    part i q ball2_q type ball2_id friction 1
    }
}
// пересчет заряда частиц поверхности коллоида
set ball1_q [expr Z/counter1]
for {set i 1} { i < n_ball} { incr i } {</pre>
    set x [lindex [part i print pos] 0]
    if { x >= x0 } {
    incr counter1
    part i q ball1_q type ball1_id friction 1
    }
    if { x < x0 } {
    incr counter2
    part i q ball2_q type ball2_id friction 1
    }
}
// перемещене коллоида в центр ячейки
for {set i 0} { i < n_ball } { incr i } {</pre>
    set posx [expr [lindex [part i print pos] 0] + box_1/2]
```
```
set posy [expr [lindex [part i print pos] 1] + box_1/2]
    set posz [expr [lindex [part i print pos] 2] + box_1/2]
   part i pos posx posy posz
}
/ размещение катионов
for {set i n_ball} { i < [expr n_ball + n_cations]} { incr i } {</pre>
    set posx [expr box_1*[t_random]]
    set posy [expr box_l*[t_random]]
    set posz [expr box_l*[t_random]]
    if { [expr abs(posx - box_1/2)] < ballr} {set posx <math>[expr posx + box_1/2]}
    if { [expr abs(posy - box_1/2) ] < ballr} {set posy [expr posy + box_1/2 ]}</pre>
    if { [expr abs(posz - box_1/2) ] < ballr} {set posz [expr posz + box_1/2 ]}
   part i pos posx posy posz type cation_id friction 2 q q_cation
}
/ размещение анионов
for {set i [expr n_ball+n_cations]} { i < [expr n_ball + n_cations + n_anions]} \</pre>
{ incr i } {
    set posx [expr box_1*[t_random]]
    set posy [expr box_l*[t_random]]
    set posz [expr box_l*[t_random]]
    if { [expr abs(posx - box_1/2)] < ballr} {set posx [expr posx + box_1/2]}
    if { [expr abs(posy - box_1/2) ] < ballr} {set posy [expr posy+ box_1/2 ]}</pre>
    if { [expr abs(posz - box_1/2)] < ballr} {set posz [expr posz + box_1/2]}
   part i pos posx posy posz type anion_id friction 2 q q_anion
}
/ запуск взаимодействий между МД-частицами
inter bubble_id cation_id lennard-jones lj_eps 1.0 lj_cut lj_shift lj_off
inter bubble_id anion_id lennard-jones lj_eps 1.0 lj_cut lj_shift lj_off
inter cation_id anion_id lennard-jones lj_eps lj_sig lj_cut lj_shift 0.0
inter ball1_id cation_id lennard-jones lj_eps 1.0 lj_cut lj_shift 0.0
inter ball1_id anion_id lennard-jones lj_eps 1.0 lj_cut lj_shift 0.0
inter ball2_id cation_id lennard-jones lj_eps 1.0 lj_cut lj_shift 0.0
inter ball2_id anion_id lennard-jones lj_eps 1.0 lj_cut lj_shift 0.0
/ запуск потенциала Кулона
inter coulomb bjerrum p3m tune accuracy 1.e-5
/ интегрирование системы
setmd time_step 0.0005
inter ljforcecap 80.0
integrate 1000
/ запись конфигурации системы
set bf [open "ball_r5_1.cnf" "w"]
blockfile bf write variable all
blockfile bf write interactions
blockfile bf write particles "id pos q type friction v"
blockfile bf write bonds all
```

```
close bf
```

```
/ окончание программы exit
```

## Скрипт №2: приведение системы к равновесию

```
/ параметры интегрирования
set int_steps 100
set int_loops 200
set tcl_precision 6
/ генератор случайных чисел
set t_random_seed [expr int(rand()*99999)^[pid]]
/ чтение исходной конфигурации
set bf [open "ball_r5_1.cnf" "r"]
blockfile bf read auto
blockfile bf read auto
blockfile bf read auto
blockfile bf read auto
close bf
/ запуск термостата
thermostat set lb 1.0
/ интегрирование
for {set step 0} {$step < int_loops} {incr step} {</pre>
    integrate int_steps
    if { vmd_output=="yes" && step == 1} {
    prepare_vmd_connection "slab" vmd_wait 2
    }
    if { vmd_output=="yes" } { imd positions }
    puts "Run step at time= [setmd time] E = [analyze energy coulomb] \
    [analyze mindist 2 5]"
// запись конфигурации
    set bf [open "ball_r5_2.cnf" "w"]
    blockfile bf write variable all
    blockfile bf write interactions
    blockfile bf write particles "id pos q type friction v"
    blockfile bf write bonds all
    close $bf
}
/ окончание программы
exit
```

## Скрипт №3: основное моделирование

/ напряженность внешнего поля set E 0.05

```
set f_x E
set f_y 0.0
set f_z 0.0
/ задание силы, действующей на коллоид
set n_ball 429
for {set i 1} { i < n_ball } { incr i } {</pre>
    if {[part i print type] == 1} {
    part i ext_force [expr ball1_q*f_x] f_y f_z
    }
    if {[part i print type] == 2} {
    part i ext_force [expr ball2_q*f_x] f_y f_z
    }
}
/ сила, действующая на катионы
for {set i [expr n_cations + n_ball]} { i < [expr n_cations + n_anions + n_ball] \
    } { incr i } {
    part i ext_force [expr q_anion*f_x] f_y f_z
}
/ сила, действующая на анионы
for {set i n_ball} { i < [expr n_cations + n_ball] } { incr i } {
    part i ext_force [expr q_cation*f_x] f_y f_z
}
/ интегрирование
set cf [open "ball_Z100_pos.dat" "w"]
set cf_cat [open "rdf_cations.dat" "w"]
set cf_ani [open "rdf_anions.dat" "w"]
for {set step 0} {step < int_loops} {incr step} {</pre>
    integrate int_steps
    if { vmd_output=="yes" && step == 1} {
    prepare_vmd_connection "slab" vmd_wait 2
    }
    if { vmd_output=="yes" } { imd positions }
    set vx_center 0
    set vy_center 0
    set vz_center 0
    for {set i 0} {i < n_ball} { incr i } {</pre>
        set vx_center [expr vx_center + [lindex [part i print v] 0]]
        set vy_center [expr vy_center + [lindex [part i print v] 1]]
        set vz_center [expr vz_center + [lindex [part i print v] 2]]
    }
    set vx_center [expr vx_center/n_ball]
    set vy_center [expr vy_center/n_ball]
    set vz_center [expr vz_center/n_ball]
```

```
set x_center [lindex [part 0 print pos] 0]
    set y_center [lindex [part 0 print pos] 1]
    set z_center [lindex [part 0 print pos] 2]
    set dipole_x 0
    set dipole_y 0
    set dipole_z 0
    for {set i 1} {i < n_ball} { incr i } {
        set xi [expr [lindex [part i print pos] 0] - x_center]
        set yi [expr [lindex [part i print pos] 1] - y_center]
        set zi [expr [lindex [part i print pos] 2] - z_center]
        set dipole_x [expr dipole_x + [part i print q]*xi]
        set dipole_y [expr dipole_y + [part i print q]*yi]
        set dipole_z [expr dipole_z + [part i print q]*zi]
    }
/ запись измеряемых величин
    puts cf "[setmd time] [part 0 print pos] vx_center vy_center vz_center \
    dipole_x dipole_y dipole_z"
    puts cf_cat "[setmd time] [analyze rdf 5 3 5 30 500] "
   puts cf_ani "[setmd time] [analyze rdf 5 4 5 30 500] "
    puts "Run step at time= [setmd time] [part 0 print pos] [analyze energy coulomb]"
/ запись конфигурации системы
    set bf [open "ball_r5_3.cnf" "w"]
    blockfile bf write variable all
    blockfile bf write interactions
    blockfile bf write particles "id pos q type friction v"
    blockfile bf write bonds all
    close bf
}
close cf
close cf_cat
close cf_ani
/ окончание программы
exit
```