

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА»
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ И КРИСТАЛЛОВ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Ионные равновесия в заряженных микроделях: теория и компьютерное моделирование

Выполнила:
студентка группы 217м
Силкина Е.Ф.

Руководитель:
д.ф.-м.н., профессор
Виноградова О.И.

Допущена к защите
“ ____ ” мая 2018 г.
*Заведующий кафедрой
физики полимеров и
кристаллов*

академик А.Р. Хохлов

Москва
2018

Оглавление

Оглавление	1
Введение	4
1 Литературный обзор	5
1.1 Полимерные гели	6
1.1.1 Теоретический анализ	7
1.1.2 Влияние добавленной соли	9
1.2 Полимерные микрогели	13
1.2.1 Влияние добавленной соли	15
1.3 Другие заряженные коллоидные системы	17
1.3.1 Мягкие частицы	17
1.3.2 Проницаемые поверхности (мембраны)	17
1.4 Теоретическое описание заряженных систем: уравнение Пуассона-Больцмана	19
2 Методы исследования	21
2.1 Теория среднего поля	22
2.1.1 Модель	22
2.1.2 Безразмерные переменные	23
2.1.3 Граничные условия	24
2.1.4 Линеаризованная теория (приближение Дебая-Хюккеля)	24
2.1.5 Большие частицы	25
2.1.5.1 Равновесие Доннана	25
2.1.6 Распределение давления в системе	26
2.2 Численные методы	27
2.3 Компьютерное моделирование	29
2.3.1 Метод молекулярной динамики частиц	29
2.3.2 Модель	30
2.3.3 Метод огрубленного моделирования микрогеля как ансамбля сшитых звезд	32
2.3.4 Модель	32
3 Результаты и обсуждение	34
3.1 Набухание микрогеля в растворе электролита	34

3.2	Теоретическая модель: пористая заряженная частица	36
3.2.1	Распределение электростатического потенциала в системе	36
3.2.2	Распределение давления	39
3.3	Проверка теоретический результатов: компьютерный «эксперимент»	39
3.3.1	Распределение электростатического потенциала в системе	40
3.3.2	Повехностный электростатический потенциал	40
3.4	Сопоставление и обсуждение результатов	42
3.4.1	Набухание	43
4	Выводы	45
	Благодарности	46
A	Решение линеаризованного уравнения	54
A.1	Линеаризованная теория	54
B	Численное решение уравнения Пуассона-Больцмана	55

Введение

Важным направлением современной науки является создание так называемых «умных материалов», отличительной особенностью которых является высокая чувствительность к условиям среды, таким как концентрация соли, рН раствора, присутствие других частиц. Примерами подобных материалов являются заряженные микро- и наногели. Эти мягкие полимерные частицы способны достаточно резко откликаться на внешние воздействия, увеличиваясь в своих размерах в десятки раз. Что важно, эти изменения являются полностью обратимыми, что позволяет использовать такие объекты в самых разных актуальных приложениях: в качестве контейнеров для адресной доставки лекарств, нанореакторов, химических и биологических сенсоров. Поэтому стоит задача исследования набухания микрогелей, чтобы было возможным контролировать размеры частиц и количество введенного вещества. Как выяснилось, заряженные микрогели – достаточно сложные объекты для теоретического исследования. Существует достаточно много теорий, учитывающих различные факторы, влияющие на поведение таких систем. Однако на данный момент не совсем понятны закономерности набухания заряженных гелей в растворе соли: как именно распределяются ионы в этой системе, какой заряд у поверхности, как зависит размер от концентрации добавленной соли и т.д.

В данной работе рассматриваются заряженные гели, находящиеся в растворах электролитов. В основном фокусе исследования гели, размеры которых сравнимы с длиной Дебая раствора электролита, что в условиях реальных систем варьируется в масштабах 10 нм - 10 мкм.

Идея работы состоит в том, чтобы предложить достаточно простую теорию, с помощью которой можно будет описывать свойства заряженных полимерных микрогелей. Система, состоящая из полиэлектролитного микро- и наногеля в растворе электролита, является довольно сложной, поскольку в ней существуют как электростатические, так и неэлектростатические: специфические

полимерные, энтропийные взаимодействия. В данной работе предлагается теория, рассматривающая модельную систему заряженной частицы, проницаемой для ионов электролита. Эта теория включает в себя только учет электростатической составляющей энергии, а также энтропию ионов. Показано, что такая упрощенная модель может быть эффективно использована для описания поведения реальных систем.

Теоретическое исследование производится в рамках самосогласованной теории среднего поля, используя решения нелинейного уравнения Пуассона-Больцмана. Компьютерное моделирование таких заряженных коллоидных систем выполняется методом молекулярной динамики частиц, тем самым осуществляется идея компьютерного «эксперимента», на котором верифицируются теоретические предсказания поведения профилей потенциалов в системе.

1 Литературный обзор

В этой главе будут описаны заряженные полимерные системы. Особое внимание будет уделено полимерным гелям и микрогелям: будут представлены определения, характеристики и важные отличия и особенности, влияющие на свойства систем. Существует классическая теория набухания-коллапса полиэлектролитных гелей, которая будет рассмотрена ниже. Эта теория довольно проста, позволяет получить аналитические результаты, но имеет ряд существенных ограничений, так как не учитывает некоторые эффекты. В частности, эксперименты показали, что характер набухания гелей субмикронных размеров несколько иной. Для микро- и особенно наноразмерных объектов велика роль поверхности. Мы рассмотрим, какие именно поверхностные эффекты существенны в случае микрогелей. Отдельный акцент будет сделан на рассмотрение влияния добавленной соли на поведение как макрогелей, так и микро- и наногелей.

Заряженные полимерные системы

1.1 Полимерные гели

Полимерные молекулы - это длинные цепочки, состоящие из повторяющихся химических единиц (мономерных звеньев), соединенных ковалентными связями. Если в ходе синтеза используются только мономеры с валентностью, равной двум, то такие цепи будут линейными. Однако, если в цепь могут встраиваться мономеры с валентностью, равной трем и более, то в результате может образоваться единый пространственный каркас, который и называется полимерной сеткой. Если такую сетку поместить в хороший растворитель, она значительно увеличится в размерах - набухнет [1], [2]. Согласно номенклатуре ИЮПАК от 2008 года определение звучит так: «полимерный гель - это полимерная сетка, во всем объеме которой находится растворитель» [3].

Характерной особенностью полимерных молекул в целом является фазовый переход «клубок - глобула», то есть изменение размера макромолекулы в зависимости от температуры (качества растворителя). В полимерном геле каждая субцепь набухает независимо от других, тем самым коэффициент набухания каждой цепи равен коэффициенту набухания геля как целого. Первая классическая работа по теории набухания-коллапса нейтральных полимерных гелей была сделана Душеком и Паттерсоном в 1968 году [4]. В ней гель рассматривался как совокупность независимо набухающих полимерных цепей, претерпевающих переход «клубок-глобула». В дальнейшем были также другие классические работы, рассматривающие поведение полимерных сеток в зависимости от температуры в рамках подхода Флори [5]. В литературе гели с температурно-зависимым режимом поведения называют термочувствительными, и они часто используются в различных практических применениях [6]. К примеру, значительное изменение объема открывает большие возможности использования полимерных гелей в качестве различных контейнеров для адресной доставки лекарств [7],[8]. Одним из наиболее широко используемых в различных экспериментах материалов является гель на основе поли-(N-изопропиламида) (PNIPAM), благодаря возможности легкого его синтеза методом свободной радикальной полимеризации. Такие гели используют в различных биологических и медицинских приложениях (для адресной доставки лекарств, как биосенсоры, а также в качестве шаблонов для тонких пленок

и трехмерных структур) [9]. Другое возможное приложение – стабилизация эмульсий, где термочувствительные гели (в частности, на основе PNIPAM) широко применяют ввиду большей эффективности за счет большего растекания по сравнению с другими методами, например, стабилизацией Пикеринга [10], [11].

Группа ученых под руководством профессора Танаки теоретически предсказала, что набухание полиэлектролитных гелей будет еще более сильным, а переход резким. [12] В 1978 году Танака провел эксперименты, где подтвердил, что полиэлектролитные гели действительно имеют скачкообразный характер изменения объема по сравнению с нейтральными образцами [13]. Другое важное отличие: гели с заряженными группами набухают гораздо сильнее, чем нейтральные гели. Поэтому полиэлектролитные гели называют часто молекулярными губками, ввиду их уникальных абсорбционных свойств: такие гели способны удерживать до 2 кг растворителя на 1 г сухого полимера [14]. Поведение полиэлектролитного геля определяется конкуренцией электростатических и неэлектростатических факторов. Заряженные гели в свою очередь могут быть как и просто термочувствительными, так и откликаться на другие внешние воздействия, ввиду наличия заряженных групп (изменение pH, присутствие других заряженных молекул, воздействие электрического поля). В частности, ученые рассматривали влияние добавленной соли на поведение полиэлектролитных гелей [15], [16].

1.1.1 Теоретический анализ

Теоретическое исследование поведения полиэлектролитных гелей в рамках теории среднего поля было проведено несколькими группами независимо друг от друга [17], [18]. Рассмотрим подробнее, какие факторы влияют на систему, состоящую из полиэлектролитного геля, находящегося в растворителе в отсутствие добавленной соли.

В рамках сренеполевого подхода свободная энергия полиэлектролитного геля состоит из трех вкладов [19], [20]:

1. упругая энергия субцепей, F_{el}
2. объемная энергия взаимодействия, F_{int}

3. энтропийный вклад идеального газа противоионов, F_{ion}

$$F = F_{el} + F_{int} + F_{ion} \quad (1.1)$$

Первый вклад представляет собой энтропийную упругость полимерных субцепей [21]:

$$F_{el} = \frac{3k_B T \nu R^2}{2R_0^2} = \frac{3k_B T \nu \alpha^2}{2} \quad (1.2)$$

Здесь R_0 – среднеквадратичное расстояние между концами цепи в начальном состоянии (принимается, что в начальном состоянии конформации цепей близки к гауссовым, то есть, $R_0^2 = Na^2$), R – размер субцепи в набухшем состоянии, $\alpha = \frac{R}{R_0}$ – коэффициент набухания субцепи.

Объемный вклад энергии взаимодействия – это энергия вандерваальсовых взаимодействий между сегментами геля. В большинстве случаев объемная доля полимера в геле n достаточно мала, поэтому данный вклад можно разложить по степеням n (так называемое вириальное разложение) :

$$F_{int} = k_B T (BN\nu n + CN\nu n^2) \quad (1.3)$$

Здесь N – длина субцепей, ν – полное число субцепей, B, C – второй и третий вириальные коэффициенты соответственно.

Первые два слагаемых в формуле (1.1) полностью описывают поведение незаряженной полимерной сетки, помещенной в растворитель [5]. В результате минимизации свободной энергии получаем следующую зависимость коэффициента набухания от степени полимеризации:

$$\alpha \approx N^{1/10}. \quad (1.4)$$

Если же в геле присутствуют ионогенные группы, то дополнительным параметром является степень ионизации субцепи f ($0 \leq f \leq 1$).

Таким образом, существенное различие в поведении незаряженных и заряженных гелей объясняется наличием вклада, связанного с трансляционной энтропией идеального газа противоионов:

$$F_{ion} = k_B T N f \nu \ln \frac{n_0 f}{\alpha^3} \quad (1.5)$$

Здесь $Nf\nu$ – полное число противоионов, n_0 – начальная доля полимера. В данном случае мы воспользовались приближением электронейтральности, то

есть пренебрегли тем, что ионы могут покидать объем геля. В таком случае гель является электронейтральным, поэтому не учитываются вклады от собственно электростатических взаимодействий зарядов. Заметим также, что противоионы считаются малыми (не учитываются стерические ограничения и эффекты с ними связанные), а также не рассматриваются эффекты конденсации Маннинга. Результаты компьютерного моделирования заряженных полимерных гелей [22] показали, что влияние конденсации Маннинга значительно, однако его учесть можно, не вводя дополнительных вкладов в свободную энергию, а лишь перенормировав один из параметров (эффективную долю заряженных групп f): $f^* = \frac{a}{l_B}$.

В конечном счете коэффициент набухания для полиэлектролитного геля зависит от длины цепи и степени заряженности пропорционально квадратному корню из числа заряженных групп:

$$\alpha = (Nf)^{1/2} \quad (1.6)$$

Отметим, что коэффициент набухания в случае заряженного геля значительно больше нейтрального, так как в полимерных системах длина субцепи N обычно очень большая. Таким образом, данный подход объясняет как значительное набухание полиэлектролитных гелей по сравнению с незаряженными, так и резкий переход из сколлапсированного состояния в набухшее. Второй факт объясняется тем, что при зарядении геля свободная энергия приобретает второй минимум. Можно сказать, что переход полиэлектролитного геля из набухшего состояния в сколлапсированное происходит по типу фазового перехода первого рода.

1.1.2 Влияние добавленной соли

В самых первых работах, посвященных полиэлектролитным гелям [23], [24], рассматривается поведение полиэлектролитного геля в присутствии добавленной соли. Авторам было важно понять, как зависит степень набухания и количество абсорбированной соли от собственного заряда геля, связанного со степенью ионизации. В этих экспериментах в качестве геля был выбран образец, мономером которого выступала метилметакриловая кислота. В ходе

синтеза получали два образца: более плотно сшитый и менее плотно сшитый (длина субцепи 200 и 308 соответственно), затем их помещали в водный раствор. Степень ионизации гелей варьируют, изменяя pH раствора. Первым важным выводом, полученным в ходе экспериментов, стал тот факт, что поведение полиэлектролитных гелей не зависит от вида добавленного электролита, а зависит только от валентности ионов. Так, результаты по набуханию гелей для разных концентраций (вплоть до 0.5М) добавленной соли (NaCl, LiCl, KCl) оказались одинаковыми. Во-вторых, было показано, что, как и ожидалось, степень набухания увеличивается с ростом степени ионизации, но уменьшается с ростом концентрации добавленной соли. В-третьих, авторы отметили, что количество абсорбированной соли (частиц соли внутри геля) растет линейно с ростом степени набухания геля. Отметим, что несмотря на то, что добавление соли подавляет набухание, в данных экспериментах даже для концентрации соли 0.5М степень набухания достигала $2 \cdot 10^2$, $0.8 \cdot 10^2$ для слабосшитого и плотносшитого образцов соответственно.

Объяснения экспериментальным наблюдениям предлагается при помощи теории, которая основана на теории полиэлектролитов Лифсона-Качальского [25]. В данном случае предполагается, что гель находится в состоянии термодинамического равновесия, электронейтрален, из чего следует равенство химических потенциалов ионов внутри геля и снаружи. Как следствие, существует разность в концентрациях подвижных ионов внутри и снаружи (так называемое равновесие Доннана), что учитывается при помощи фактора активности. Электростатические взаимодействия заряженных ионов вычисляются в соответствии с теорией Дебая-Хюккеля. Таким образом находится разность осмотических давлений внутри и снаружи геля. Это осмотическое давление и вызывает набухание. Данная теория находится в хорошем соответствии с результатами, полученными в ходе эксперимента, однако не дает аналитических зависимостей и дает большую погрешность в области больших зарядов. В более поздних работах по теории полиэлектролитных гелей также рассматривается влияние добавленного электролита. В частности, в работе [18] предлагается теория набухания-коллапса полиэлектролитных гелей, помещенных в раствор низкомолекулярного электролита. Авторы демонстрируют, что ионы соли проникают внутрь полимерного образца, тем самым высвобождая собственные противоions геля. Набухание вызывает осмотическое давление,

являющееся следствием разности концентраций ионов внутри и снаружи геля:

$$\frac{P}{kT} = n_+ + n_- - 2n_s = \sqrt{(fn)^2 + (2n_s)^2} - 2n_s \quad (1.7)$$

Здесь fn – концентрация собственных противоионов, n_+, n_- – концентрации анионов и катионов внутри геля, n_s – концентрация соли. Данные концентрации связаны условием электронейтральности геля и условием химического равновесия (равенство химических потенциалов внутри и снаружи полимерного геля). Это так называемое равновесие Доннана:

$$n_- = n_+ + fn \quad (1.8)$$

$$n_- n_+ = n_s^2. \quad (1.9)$$

Отметим, что эта теория основана на приближении, что основной вклад в набухание геля дает энтропия подвижных ионов. Электростатические взаимодействия между зарядами геля и ионов, а также ионов между собой в работе не рассматриваются, как и дополнительные эффекты, вызванные конечным размером ионов. Ионы электролита и собственные противоионы одновалентные и не отличимы друг от друга.

Авторы выделяют два характерных режима: когда концентрация добавленной соли меньше концентрации противоионов и, соответственно, противоположный случай: концентрация добавленной соли больше концентрации собственных противоионов геля:

1. $n_s \ll fn$

В этом случае почти все собственные противоионы находятся внутри геля, а создаваемое за счет разности их концентраций осмотическое давление соответствует случаю полиэлектролитного геля в отсутствие добавленной соли.

2. $n_s \gg fn$

В этом случае разность концентраций как положительных, так отрицательных ионов внутри и снаружи чрезвычайно мала, то есть осмотическое давление можно считать бесконечно малым. Этот случай соответствует набуханию незаряженного полимерного геля. Авторы поясняют, что соль в данном случае полностью экранирует электростатические взаимодействия в системе.

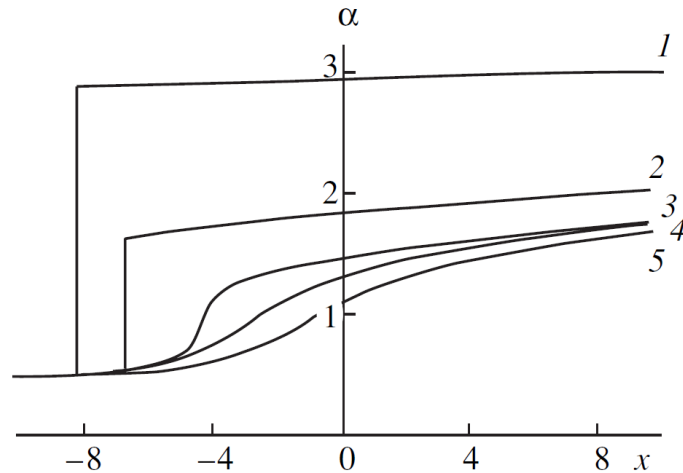


Рис. 1.1: Зависимость степени набухания $\alpha = \frac{R}{R_0}$ от коэффициента $x = Bn_0N$, характеризующего термодинамическое качество раствора при разных концентрациях соли $n_s a^3$ в растворе: 0 (1), 0.001 (2), 0.004 (3), 0.01 (4).

Кривая для нейтрального геля (5).

Рисунок адаптирован из [14]

Из Рис. (1.1) видно, что уже при достаточно малых концентрациях соли набухание сильно подавляется. При больших концентрациях соли полиэлектролитный гель ведет себя аналогично незаряженному.

Аналогичная теория, рассматривающая систему полиэлектролитный гель – раствор электролита в рамках теории равновесия Доннана, была предложена в работе [26]; в ней было проведено сопоставление теории и результатов, полученных в ходе эксперимента с гелями на основе сополимера акриламида и акриловой кислоты. В качестве добавленной соли там использовались растворы как соли одновалентных ионов металлов (Na, K, Li), так и двухвалентных (Mg, Ca, Ba). В работе продемонстрировано, что теория равновесия Доннана хорошо работает в случае слабозаряженных гелей, а в случае сильнозаряженных результаты теоретических предсказаний и экспериментальные результаты расходятся значительно. Сильнозаряженные гели набухают сильнее за счет дополнительного электростатического отталкивания одноименно заряженных ионов геля.

При увеличении валентности добавленных ионов электролита набухание подавляется, и уже при достаточно маленькой концентрации добавленной соли полиэлектролитный гель ведет себя как нейтральный. Интересно, что кривая набухания-коллапса не зависит от выбора катиона добавленного электролита, но зависит от аниона [27]. Это объясняется сильной зависимостью константы

ассоциации анионов с катионами раствора в зависимости от размера аниона. Небольшие различия в набухании для разных катионов объясняются различием в конденсации ионов разного размера [28] (чем меньше размер катионов, тем больше их способно сконденсироваться на зарядах геля). В работе [29] показано, что мультивалентные ионы также могут выступать как дополнительные сшиватели субцепей в геле, еще больше подавляя набухание.

Другим фактором, подавляющим набухание полиэлектролитных гелей, является влияние внутренней структуры синтезированного геля на активность противоионов. В работе [16] в экспериментах по набуханию полиметилакрилатных гелей в водной среде в присутствии различных видов электролита набухание подавлено за счет «запираания» ионов в неоднородностях геля (такие ионы называют пассивными). В этом случае концентрация соли, которая способна полностью подавить набухание за счет эффективного экранирования электростатических взаимодействий, гораздо меньше по сравнению с идеализированным случаем (когда все ионы считаются активными). Теория с учетом этого явления была предложена в работе [30]. Данный эффект наряду с явлением конденсации Маннинга способен довольно сильно ограничивать набухание полиэлектролитных гелей.

1.2 Полимерные микрогели

Впервые термин «микрогель» ввел Бейкер в 1949 году, назвав так синтезированные им латексные частицы [31]. Полвека спустя это понятие снова вернулось в науку благодаря новым возможностям химического синтеза. Современное определение микрогеля звучит как «макромолекулярные сетки размеры которых составляют приблизительно 0.1-100 мкм, набухшие в растворителе, в котором они растворимы» [32] или же «поперечно сшитые полимерные микрочастицы с сетчатой структурой, которые способны набухать в совместимом растворителе» [33]. Приставка «микро-», обозначающая характерный размер таких полимерных частиц, в наши дни все чаще заменяется на «нано-».

Основными методами, позволяющими получать такие маленькие частицы, являются методы эмульсионной (микроэмульсионной) полимеризации [33],[34],[35]. Если в ходе синтеза не используется ПАВ-стабилизатор, то такой метод называется преципитационным. С его помощью тоже успешно получают микрогели

[36]. Также довольно часто в ходе синтеза применяют методы микро- и нано-флюидики [37],[38]. В частности, в работе [38] описывается микро-устройство, состоящее из двух коаксиальных капилляров, позволяющее создавать капли эмульсии строго заданного размера благодаря контролю распада струи одной фазы в среде другой. Варьируя скорость потока дисперсионной фазы, можно контролировать размер получаемых микрогелей. Получаемые таким образом полимерные микрогели обладают равномерной внутренней структурой. Этот способ также позволяет создавать микрогели более сложной архитектуры, например, структуры "ядро-оболочка"[39].

Поведение заряженных микрогелей отличается от поведения макрогелей того же материала. Классические теории не смогли объяснить некоторые эффекты, обнаруженные в экспериментах и полученные методами компьютерного моделирования. В работе [19] предлагается теоретическая модель заряженного микрогеля путем модернизации классической модели для полимерных гелей, описанных в разделе 1.1.2. Авторы отмечают существенное отличие: в случае микро- и нано-объектов доля противоионов, которые могут покинуть объем наногеля, значительна, и ей нельзя пренебречь. Это происходит по двум основным причинам. Во-первых, благодаря энтропийному фактору, так как из-за малого доступного объема проигрыш в энтропии больше выигрыша за счет электростатического притяжения. Во-вторых, структура микрогеля такова, что на его оболочке присутствуют «висячие цепи», из-за которых образуются пустоты, в которых не удерживаются противоионы, и поскольку объем геля мал, объем пустот оказывается сравним с объемом всего геля. Все это приводит к выходу значительной доли противоионов наружу и, тем самым, гель перестает быть электронейтральным.

Обозначим долю оставшихся внутри противоионов как β , введем $l_B = \frac{e^2}{\epsilon k_B T}$ – длину Бьеррума. Тогда вклад от трансляционной энтропии идеального газа противоионов разобьется на вклад от $\beta f N$ оставшихся противоионов и $(1 - \beta) f N$ вышедших во внешний раствор. Электростатический вклад будет представлять из себя энергию сферического конденсатора, где внутренний радиус – размер геля, а внешний радиус – некий подгоночный параметр. Свободную энергию в этом случае необходимо варьировать по двум параметрам: доле оставшихся внутри противоионов β и степени набухания α . В итоге получаем:

$$\alpha = N^{1/2} l_B^{1/3} a^{-1/3} f^{2/3} \nu^{2/3} \quad (1.10)$$

Сделаем вывод, что в данной модели микрогеля набухание еще больше зависит от степени заряженности f , чем в случае макрогеля. В этом случае набухание определяется конкуренцией упругой энергией и энергией электростатической энергией отталкивания одноименных зарядов на цепи.

Авторы работы [19] отдельно отмечают, что в случае добавленной соли произойдет экранировка электростатических взаимодействий, и ожидается, что существенного набухания микрогелей в таком случае не произойдет.

Известно также, что в отсутствие соли микрогель набухает неоднородно. Теоретически и методами компьютерного моделирования было показано, что имеет место перестройка структуры микрогеля: заряженные группы стремятся от центра к периферии, таким образом, возникает полость внутри набухшего полиэлектролитного микрогеля. [40].

1.2.1 Влияние добавленной соли

Классический подход к рассмотрению полимерных шелей предполагает электронейтральность всего геля, в этом случае полностью игнорируются эффекты, связанные с наличием электростатического двойного слоя вокруг такой частицы. Корректный учет электростатических явлений в таких системах должен позволить получить правильные ионные профили в системе, распределение зарядов в самом микрогеле, особенно на его поверхности. Все эти данные особенно необходимы в практических приложениях, поскольку именно заряженные объекты играют важную роль в биологических системах, поскольку многие важные молекулы являются заряженными (ДНК, РНК, некоторые белки), а также присутствует значительная концентрация ионов K, Na, Cl. Зная распределение потенциала в системе, мы сможем управлять заряженными объектами, а также организовывать их для дальнейших применений [41].

Во многих теоретических работах, рассматривающих влияние добавленной соли на набухание и коллапс полимерных микрогелей, учитывают процессы ассоциации-диссоциации ионных групп в зависимости от степени набухания геля. Оказалось, что степень ионизации зависит не только от pH, но и от других факторов. Благодаря такому подходу был интересный результат, в частности, показан переход из набухшего состояния в сколлапсированное и обратно, в набухшее, при увеличении концентрации добавленной соли [42].

Аналогичные результаты были получены при помощи учета корреляционных вкладов в энергию и учета различий в диэлектрической проницаемости внутри и снаружи геля [43],

Другой теоретический подход позволяет комбинировать теорию Флори с уравнением Пуассона-Больцмана [44]. Данная теория не дает аналитических результатов, но авторы получают профили ионов в системе численными методами. Далее они используют теорию интегральных уравнений Орнштейна-Цернике, чтобы проверить, насколько влияют взаимодействия исключенного объема на электростатические свойства системы. Результаты показывают, что в случае набухшего геля стерические ограничения никак не отражаются на распределениях ионов, то есть, основную роль в этом случае играет электростатика. Напротив, в сколлапсированном состоянии, когда ионам доступен чрезвычайно малый объем внутри геля, учет взаимодействий исключенного объема необходим для корректного описания свойств. При помощи такого же подхода были получены профили для микрогеля типа «ядро-оболочка» [45]. Авторы отмечают, что заряд на поверхности микрогеля – одна из важных характеристик, и предлагают полуэмпирическую теорию нахождения этого параметра.

Другим доступным методом исследования поведения заряженных полимерных микро- и наногелей является компьютерное моделирование. Однако оно осложняется тем, что система заряженного геля, помещенного в раствор электролита, является достаточно сложной для моделирования, поскольку в такой системе большое количество частиц, а также имеется дальное действие ввиду электростатических взаимодействий. В одной из первых работ, касающейся электростатических свойств полимерного наногеля в присутствии ионов электролита, в качестве метода моделирования был выбран метод Монте-Карло [46]. Авторы показали, что добавление соли сглаживает переход «набухание-коллапс». Данный эффект зависит от валентности соли: добавление трехвалентного электролита значительно подавило набухание наногеля. Отдельно авторы отмечают, что из-за набухания поверхностный заряд частицы наногеля сильно меняется, что необходимо учитывать в электрокинетических приложениях. В работе заряженные гели в растворе электролита моделировались методом молекулярной динамики. Результаты сравнивались с теорией Качальского [24], выводом является тот факт, что приближение электронейтральности действительно плохо работает в таком случае.

1.3 Другие заряженные коллоидные системы

1.3.1 Мягкие частицы

«Мягкими частицами» или «мягкими коллоидами» принято называть упругие частицы, которые могут легко менять свою форму под влиянием внешних воздействий [47]. Данный термин включает в себя целый класс объектов, большинство из которых созданы на основе полимеров: полимерные мультислои и капсулы, мицеллы, звездообразные полимеры, дендримеры и т.д. Важно отметить, что электростатические свойства таких систем довольно универсальны и мало зависят от особенностей внутренней структуры. Именно поэтому есть необходимость в общей теории, которая могла бы описывать ряд подобных объектов как целый класс.

Основополагающими можно назвать работы профессора Ошимы и его соавторов по теории мягких частиц [48],[49]. Модель мягкой частицы Ошимы – коллоидная частица с твердым ядром и мягким, проницаемым для ионов заряженным внешним слоем. Например, это может быть сферическая коллоидная частица, на поверхность которой химически пришиты полиэлектролитные макромолекулы. Теоретически такую модель автор описывает в рамках теории самосогласованного поля – уравнение Пуассона-Больцмана. Необходимо отметить, что в работе приводится решение линеаризованного уравнения (приближение малых зарядов Дебая-Хюккеля) в плоском случае. Из этого следует и ограниченность теоретических предсказаний: для корректности применения теории частица должна быть достаточно большой (чтобы выполнялось приближение плоского слоя), а также слабозаряженной (характерные потенциалы в такой системе должны быть меньше 25 мВ). В дальнейшем теория была развита на случай заряженного ядра, а также с учетом различных диэлектрических проницаемостей внутри и снаружи [50].

1.3.2 Проницаемые поверхности (мембраны)

Большой исследовательский интерес представляют проницаемые поверхности, поскольку существует масса примеров подобных структур в биологических

системах. В таких системах возможна избирательная проницаемость. Поэтому в этом случае особенно важно знать, как распределены ионы в системе, поскольку неоднородность в их распределении приводит к некоторому осмотическому равновесию, существенно влияющему на свойства поверхности.

Для больших поверхностей распределения в системе определяются не микроскопическими свойствами поверхности, а лишь их зарядом и концентрацией, поскольку здесь справедливо условие электронейтральности по обе стороны от поверхности, то есть, описание производится в рамках теории Доннана [51].

Если же размер объектов сопоставим с шириной двойного электростатического слоя, возникающего по обе стороны от поверхности, для корректного описания необходимо учитывать дополнительные вклады в энергию.

В работах [52], [53] была предложена модель полупроницаемой сферической частицы, помещенной в раствор мультивалентных ионов. В качестве мультивалентных ионов могут выступать различные молекулы: полиэлектролитные молекулы, заряженные коллоидные частицы и т.д. В рамках линеаризованной теории Дебая-Хюккеля были найдены профили распределения ионов в системе, а также рассчитано осмотическое давление. Данная модель была проверена с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики частиц [53]. В дальнейшем была предложена теория взаимодействия двух мембран в рамках концепции электростатического расклинивающего давления [54]. В рамках нелинейной теории Пуассона-Больцмана и теории интегральных уравнений показано, что в присутствии ионов электролита потенциал взаимодействия двух мембран будет отталкивающим, кроме случая большой концентрации мультивалентного электролита, благодаря возникновению короткодействующего притяжения в связи с корреляционными эффектами [55]. В работе [56] демонстрируется, что полупроницаемые мембраны могут быть описаны как непроницаемые поверхности, если ввести понятие эффективного заряда.

1.4 Теоретическое описание заряженных систем: уравнение Пуассона-Больцмана

Наиболее распространенной теорией для описания электростатических явлений является теория Пуассона-Больцмана. В данной теории заряд взаимодействует с полем, созданным другими зарядами, то есть, здесь используется метод самосогласованного поля. Эта теория не учитывает корреляционные эффекты.

В электростатике связь между потенциалом и распределением заряда дается при помощи уравнения Пуассона (в системе СГС):

$$\Delta\psi(r) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho(\vec{r}) \quad (1.11)$$

Здесь $\psi(\vec{r})$ – электростатический потенциал, $\rho(\vec{r})$ – плотность заряда, ε – диэлектрическая проницаемость: характеристика раствора как модели сплошной среды с постоянной диэлектрической проницаемостью.

В свою очередь плотность заряда связана с распределением ионов в системе:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i z_i e c_i(\vec{r}) \quad (1.12)$$

, где z_i – валентность иона i -го сорта, e – элементарный заряд, $c_i(\vec{r})$ – концентрация ионов i -го сорта в точке r .

В состоянии термодинамического равновесия концентрация каждого типа ионов подчиняется распределению Больцмана:

$$c_i(r) = c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi(\vec{r})}{k_B T}\right) \quad (1.13)$$

В итоге получаем уравнение Пуассона-Больцмана:

$$\Delta\psi(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_i z_i e c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right) \quad (1.14)$$

Отметим следующие ограничения, накладываемые на данную теоретическую модель [57]:

1. Взаимодействия между ионами только кулоновские
2. Ионы рассматриваются как точечные объекты

3. Раствор считается непрерывной средой с постоянной диэлектрической проницаемостью
4. Система находится в термодинамическом равновесии, никакие корреляции между зарядами не рассматриваются
5. Функции электростатического потенциала и плотности заряда непрерывные

Условие 2 можно исключить, если модифицировать уравнение [58]. В таком случае, стерические эффекты будут учтены.

Нелинейное уравнение Пуассона-Больцмана является дифференциальным уравнением второго рода. Для постановки задачи достаточно записать граничные условия. Для дифференциальных уравнений 2 рода можно записать 3 вида граничных условий, однако для задач электростатики используются обычно только два: условие постоянства потенциала (условие Неймана) и условие постоянства заряда (условие Дирихле). Если задача рассматривается в нескольких областях, то данные граничные условия будут означать возможность адсорбции ионов на границе.

В большинстве случаев нелинейное уравнение не имеет аналитического решения. Однако это уравнение можно линеаризовать. Это называется приближением Дебая-Хюккеля:

$$\frac{ez_i\psi}{k_B T} \ll 1, \quad \Delta\psi = \kappa^2\psi \quad (1.15)$$

Здесь $\kappa = (4\pi \sum_i z_i^2 l_B c_i^0)^{1/2}$ – обратная длина Дебая, $l_B = \frac{e^2}{\epsilon k_B T}$ – длина Бьеррума, характеристика раствора электролита.

2 Методы исследования

В данной главе будут рассмотрены основные методы, которые были использованы для получения основных результатов этой работы. В целом, методы можно разделить на две основные группы: теоретические и методы компьютерного моделирования. Теоретические результаты получены методами теории среднего поля (теории Пуассона-Больцмана, теории Дебая-Хюккеля). Для решения нелинейных дифференциальных уравнений применялись численные методы. Теоретические результаты сопоставлялись с данными, полученными методами компьютерного моделирования.

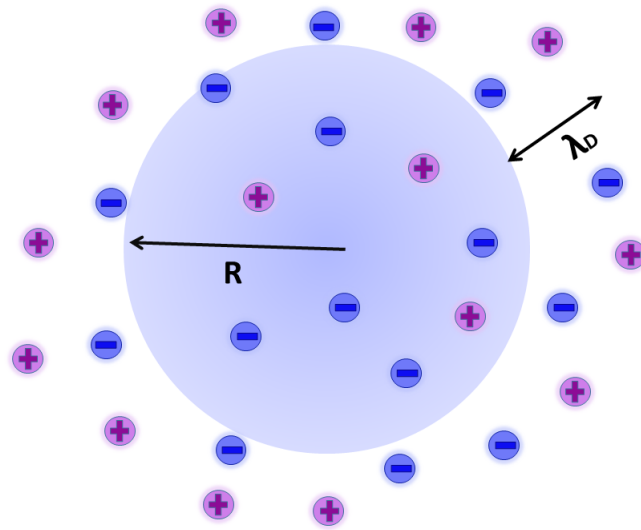


Рис. 2.1: Схематическое изображение заряженной частицы в растворе электролита

2.1 Теория среднего поля

2.1.1 Модель

В этом разделе представлена модель заряженной сферической частицы, с помощью которой впоследствии будут описаны электростатические свойства заряженных микрогелей.

Рассмотрим сферическую частицу радиуса R , однородно заряженную, с объемной плотностью заряда ρ . Она помещена в раствор одновалентного электролита объемной концентрации c_0 . Сферическая частица является проницаемой для ионов электролита.

В такой постановке задачи у нас есть две области: внутри и снаружи сферы. Плотность заряда в них отличается: внутри частицы помимо заряженных ионов имеется также собственная плотность заряда:

$$\rho_i = \rho + ec_0 \left(e^{-\frac{e\psi_i}{k_B T}} - e^{\frac{e\psi_i}{k_B T}} \right) = \rho - 2ec_0 \sinh \frac{e\psi_i}{k_B T} \quad - \text{внутри} \quad (2.1)$$

$$\rho_o = -2ec_0 \sinh \frac{e\psi_o}{k_B T} \quad - \text{снаружи} \quad (2.2)$$

Здесь индексы $\{i, o\}$ соответствуют внутренней и внешней областям.

2.1.2 Безразмерные переменные

Для анализа решений нелинейного уравнения Пуассона-Больцмана удобно ввести безразмерные переменные. Тогда уравнение:

$$\nabla^2 \psi_{i,o} = -4\pi \rho_{i,o}, \quad (2.3)$$

можно записать в форме:

$$\tilde{\nabla}^2 \psi = \sinh \tilde{\psi} - \tilde{\rho} \Theta(R - r), \quad (2.4)$$

where $\Theta(r)$ функция Хевисайда (ступенчатая функция). Оператор Лапласа в сферической геометрии

$$\nabla^2 f = f''_{rr} + \frac{2f'}{r}.$$

Его можно безразмерить на характерный масштаб длины – обратная длина Дебая ($\kappa^{-1} = \sqrt{8\pi l_B c_0}$):

$$\tilde{\nabla} = \nabla / \kappa.$$

Радиальная координата тогда будет измеряться в длинах Дебая: $\tilde{r} = \kappa r$. Радиус сферической частицы в таком случае: $\tilde{R} = \kappa R$. Этот параметр называется также приведенным радиусом и характеризует размер частицы, то есть, число Дебая – сколько длин Дебая укладывается на расстоянии одного радиуса частицы. Таким образом, чем больше κR , тем меньше двойной слой по сравнению с размером самой частицы.

Введем безразмерный электростатический потенциал: $\tilde{\psi} = \frac{e\psi}{k_B T}$ и безразмерную плотность заряда: $\tilde{\rho} = \frac{\rho}{2\epsilon c_0}$ (коэффициент 2 в знаменателе выбран для дальнейшего удобства).

2.1.3 Граничные условия

Для корректной постановки задачи необходимо к уравнению (2.4) поставить в соответствие граничные условия:

$$\nabla\psi_i = 0, \quad r = 0 \quad (2.5)$$

$$\nabla\psi_i = \nabla\psi_o, \quad \psi_i = \psi_o, \quad r = R \quad (2.6)$$

$$\psi_o \rightarrow 0, \quad r \rightarrow \infty \quad (2.7)$$

$$(2.8)$$

Здесь ψ_0 – потенциал в центре микрогеля. Напряженность электростатического поля непрерывна на границе, так как мы исключаем возможность адсорбции ионов на оболочке частицы.

2.1.4 Линеаризованная теория (приближение Дебая-Хюккеля)

Нелинейное уравнение Пуассона-Больцмана, записанное в форме (2.4), не имеет аналитических решений. Однако можно произвести линеаризацию этого уравнения, если потенциал мал $\frac{e\psi}{k_B T} \ll 1$ или $\tilde{\psi} \ll 1$.

Линеаризация уравнения (2.4) приводит к:

$$\tilde{\nabla}^2 \tilde{\psi}_i = -\tilde{\rho} + \tilde{\phi}_i \quad (2.9)$$

$$\tilde{\nabla}^2 \tilde{\psi}_o = \tilde{\phi}_o \quad (2.10)$$

Решение такого уравнения в терминах поверхностного $\tilde{\psi}_s$ и нулевого $\tilde{\psi}_0$ потенциалов :

$$\tilde{\psi}_o = \tilde{\psi}_s \frac{\tilde{R}}{\tilde{r}} \exp(\tilde{R} - \tilde{r}), \quad (2.11)$$

$$\tilde{\psi}_i = \frac{\sinh \tilde{r}}{\tilde{r}} (\tilde{\psi}_o - \tilde{\rho}) + \rho. \quad (2.12)$$

Константы $\tilde{\psi}_0$ и $\tilde{\psi}_s$ могут быть найдены из граничных условий:

$$\tilde{\psi}_0 = -\tilde{\rho}(1 + \tilde{R})e^{-\tilde{R}} + \tilde{\rho} \quad (2.13)$$

$$\tilde{\psi}_s = -\tilde{\rho} \frac{\sinh \tilde{R} - \tilde{R} \cosh \tilde{R}}{\tilde{R}} e^{-\tilde{R}} \quad (2.14)$$

В пределе больших частиц $\tilde{R} \gg 1$ получим

$$\tilde{\psi}_s = \frac{\tilde{\psi}_0}{2}. \quad (2.15)$$

Данный результат ранее был получен в работе [48].

2.1.5 Большие частицы

В случае больших частицы ($\tilde{R} \gg 1$) можно использовать приближение плоского случая $\nabla^2 f \approx f''_{rr}$. Перепишем уравнение Пуассона-Больцмана:

$$\tilde{\psi}''_{rr} = \sinh \tilde{\psi} - \tilde{\rho}_0 \Theta(\tilde{R} - \tilde{r}). \quad (2.16)$$

Домножим его на ψ' :

$$\frac{(\tilde{\psi}'^2)'}{2} = \left[\cosh \tilde{\psi} - \tilde{\rho}_0 \Theta(\tilde{R} - \tilde{r})(\tilde{\psi} - \tilde{\psi}_s) \right]', \quad (2.17)$$

и проинтегрируем от 0 to r : $\tilde{r} < \tilde{R}$. Получаем:

$$\tilde{\psi}'^2_i = 2 \cosh \tilde{\psi} - 2 \cosh \tilde{\psi}_0 - 2\tilde{\rho}_0(\tilde{\psi} - \tilde{\psi}_0). \quad (2.18)$$

Здесь было использовано граничное условие $\tilde{\psi}'(0) = 0$. Аналогично для внешней области $\tilde{r} > \tilde{R}$:

$$\tilde{\psi}'^2_o = 2 \cosh \tilde{\psi} - 2, \quad (2.19)$$

здесь было использовано следующее граничное условие: $\tilde{\psi}'(\infty) = 0$. Сошьем решения во внутренней области Eq. (2.18) и во внешней Eq. 2.19 на границе $\tilde{r} = \tilde{R}$ и получим выражение для поверхностного потенциала $\tilde{\psi}_s$ как функцию потенциала в нуле $\tilde{\psi}_0$:

$$\tilde{\psi}_s^\infty = \tilde{\psi}_0 - \frac{\cosh \tilde{\psi}_0 - 1}{\tilde{\rho}_0}. \quad (2.20)$$

2.1.5.1 Равновесие Доннана

В предельном случае, когда радиус частицы намного больше толщины двойного слоя $R \gg \lambda_D$, внутренняя область рассматривается как электронейтральная.

В этом случае термодинамическое равновесие приводит к разности потенциалов $\Delta\psi$ между внутренней частью и внешней – так называемому Доннановскому потенциалу [51].

В термодинамическом равновесии химические потенциалы ионов внутри и снаружи равны:

$$\mu_+^i = \mu_-^i = \mu_o, \quad (2.21)$$

Ионы имеют заряд, поэтому химический потенциал в данном случае называется электрохимическим.

$$\ln(c_i^+) + \phi_0 = \ln(c_o^0) \quad (2.22)$$

$$\ln(c_i^-) - \phi_0 = \ln(c_o^0) \quad (2.23)$$

Условие электронейтральности:

$$ec_i^+ - ec_i^- = 2ec_o\tilde{\rho} \quad (2.24)$$

Комбинируя уравнения (2.22), (2.23), (2.24), получим желаемое уравнение для потенциала внутри большой частицы и предельный случай больших зарядов:

$$\psi_0^\infty = \frac{1}{2} \ln(c_i^-/c_i^+) \approx \frac{1}{2} \ln \frac{\tilde{\rho} + \sqrt{1 + \tilde{\rho}^2}}{-\tilde{\rho}\sqrt{1 + \tilde{\rho}^2}} \sim_{\tilde{\rho} \gg 1} \ln(2\tilde{\rho}) \quad (2.25)$$

2.1.6 Распределение давления в системе

Считая, что система находится в состоянии механического равновесия, мы можем записать условие баланса сил (первый закон Ньютона) для электростатической и энтропийной компоненты объемной силы:

$$-\nabla p + \rho_c \vec{E} = 0, \quad (2.26)$$

где ρ_c – общая плотность заряда: как собственно частицы, так и плотность заряда, образованная заряженными ионами электролита.

Подставляя вместо ρ_c выражение для плотности заряда, стоящее в правой части уравнения Пуассона-Больцмана (2.4), получаем:

$$\nabla \tilde{p} = \nabla \left(\cosh \tilde{\psi} - \tilde{\rho} \tilde{\psi} \right) \quad (2.27)$$

Гидростатическое давление также обезразмерено: $\tilde{p} = \frac{p}{k_B T c_0}$. Или в форме дифференциалов:

$$\partial_r \tilde{p} = 2\partial_r (\cosh \tilde{\psi} - \tilde{\rho} \tilde{\psi}) \quad (2.28)$$

Данное тождество можно проинтегрировать, чтобы получить связь между давлением в системе и электростатическим потенциалом:

$$p = p_\infty + 2(\cosh \psi - 1) - 2\rho(\psi - \psi_s) \quad (2.29)$$

Давление на бесконечности будет равно давлению, создаваемому идеальным газом ионов электролита ($2k_B T c_0$) и собственному давлению чистого растворителя p_L :

$$\tilde{p}_\infty = 2 + \tilde{p}_L \quad (2.30)$$

В сферической системе координат можно записать тензор давлений Максвелла, связывающий механические напряжения и электромагнитное поле. Выражение тензора через нормальную \tilde{P}_N и тангенциальную P_T его компоненты:

$$\tilde{P}_N = \tilde{p} - (\partial_r \psi)^2 \quad (2.31)$$

$$\tilde{P}_T = \tilde{p} + (\partial_r \psi)^2 \quad (2.32)$$

Здесь компоненты тензора также обезразмерены: $\tilde{P} = \frac{P}{k_B T c_0}$. Условие механического баланса $\vec{\nabla} \cdot P = 0$ запишется в форме:

$$\partial_r \tilde{P}_N = \frac{2}{r} (\tilde{P}_T - \tilde{P}_N) \quad (2.33)$$

Таким образом, существует электро-осмотический вклад в разность давлений между внутренней частью заряженной частицы и внешним раствором, который вызывает набухание.

2.2 Численные методы

Уравнение Пуассона-Больцмана (2.4) является нелинейным дифференциальным уравнением второго порядка. Его решение можно получить при помощи численных методов. В данной работе был использован метод коллокаций для

решений дифференциальных уравнений. Алгоритм решения уравнений были написаны на языке программирования Python с помощью библиотеки SciPy [59].

Идея метода коллокаций состоит в том, чтобы выбрать конечномерное линейное пространство функций, на котором будет найдено решение. В данном случае это пространство полиномов не выше заданной степени. Также задается конечное число так называемых точек коллокации, в которых приближенное решение должно удовлетворять уравнениям исходной задачи. – уравнения коллокаций. Неизвестные коэффициенты разложения по базису выбранного пространства определяются из уравнений коллокаций и граничных условий [60].

В нашей задаче требуется определить функцию $\phi = y(x)$, удовлетворяющую линейному дифференциальному уравнению

$$L[\psi] \equiv \nabla^2 \tilde{\psi} - \sinh(\tilde{\psi}) + \tilde{\rho}\Theta(\tilde{r} - \tilde{R}) = 0 \quad (2.34)$$

и граничным условиям

$$\partial_r \tilde{\psi}(0) = a_1, \quad (2.35)$$

$$\partial_r \tilde{\psi}(L) = +a_2 \quad (2.36)$$

Решение задачи ищется в виде разложения по линейно независимым функциям (полиномы степеней не выше n):

$$y = u_0(x) + \sum_{i=1}^n C_i u_i(x) \quad (2.37)$$

Коэффициенты C_i находятся из условия коллокации в точке x_j :

$$R(x_j, C_1, C_2, \dots, C_n) \equiv L[y] = L[u_0] - \sum_{i=1}^n C_i L[u_i] \equiv 0 \quad (2.38)$$

В качестве «затравочной» функции было выбрано решение уравнения в приближении Дебая-Хюккеля.

2.3 Компьютерное моделирование

Для верификации теории были использованы результаты компьютерного моделирования: был проведен «компьютерный эксперимент», в котором рассматривалось поведение максимально похожих систем.

Компьютерное моделирование производилось в пакете ESPResSo (Extensible Software Package for Research on Soft Matter) – программный пакет, созданный для огрубленного компьютерного моделирования «мягких» сред методами молекулярной динамики. Он позволяет моделировать поведение таких систем, как полимеры, жидкие кристаллы, коллоидные частицы, полиэлектролиты, ферромагнитные жидкости и различные биологические системы, например, ДНК и липидные мембраны [61].

2.3.1 Метод молекулярной динамики частиц

Метод молекулярной динамики частиц (МД) является одним из самых популярных для исследования различных систем. В этом методе определяются координаты и скорости частиц, находящихся в некотором замкнутом объеме, называемым ячейкой моделирования, путем численного решения классических уравнений механики.

В методе МД временная эволюция системы частиц описывается уравнениями движения Ньютона:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i, \quad (2.39)$$

Все частицы в системе взаимодействуют друг с другом посредством заданного потенциала взаимодействия. В нашем случае частицы заряжены, поэтому они взаимодействуют по закону Кулона:

$$U_C(r_{ij}) = k_B T \ell_B \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (2.40)$$

Электростатические взаимодействия вычисляются методом разделения кулоновского потенциала на ближнюю и дальнюю части с последующим прямым суммированием короткодействующих взаимодействий в реальном пространстве и расчётом дальних кулоновских взаимодействий в пространстве Фурье при помощи алгоритма РЗМ [62], [63], [64].

Для предотвращения слипания частиц между любыми двумя частицами также вводится отталкивающий потенциал: часть потенциала Леннарда-Джонса, отвечающая за отталкивание [65].

$$U_{WCA} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + \frac{1}{4} \right]. \quad (2.41)$$

Здесь $\epsilon = 4.0kT$ – энергия взаимодействия, $\sigma = 2l_B$ радиус обрезки, обеспечивающий отсутствие образования ионных пар.

В МД используются периодические граничные условия. В этом случае надо внимательно следить, чтобы они не исказили результаты. Для этого нужно ставить условия на размер ячейки моделирования.

2.3.2 Модель

В качестве модели заряженной частицы выбрана модель случайной пористой частицы. Это частица, состоящая из случайно и равномерно распределенных по объему сферы и зафиксированных заряженных МД-частиц, находится в ячейке моделирования в присутствии других заряженных МД-частиц, моделирующих ионы электролита.

Первым шагом невзаимодействующие МД-частицы были случайно распределены по шару заданного радиуса R , но так, чтобы их плотность была постоянной. Количество частиц выбиралось в зависимости от необходимой плотности заряда. Далее уравнивание происходило с включенным отталкивающим потенциалом (2.41), поскольку из-за алгоритма случайного распределения координат могли возникнуть перекрытия. Чтобы частицы не вышли за пределы шара, их заключили в сферическую оболочку радиуса $R + \epsilon$. Как только энергия U_{WCA} выходила на постоянное значение, частицы фиксировались, и далее в ходе моделирования их координаты оставались неизменными. Сферическая оболочка также была удалена. Для проверки условия постоянной плотности частиц была построена радиальная функция распределения частиц (см. Рис. 2.2). Необходимо отметить, что в ходе моделирования плотность частиц составляла менее 10% от объема шара радиуса R :

$$\frac{N\sigma^3}{R^3} < 0.01, \quad (2.42)$$

где N – количество МД-частиц. Следующим шагом в ячейку моделирования

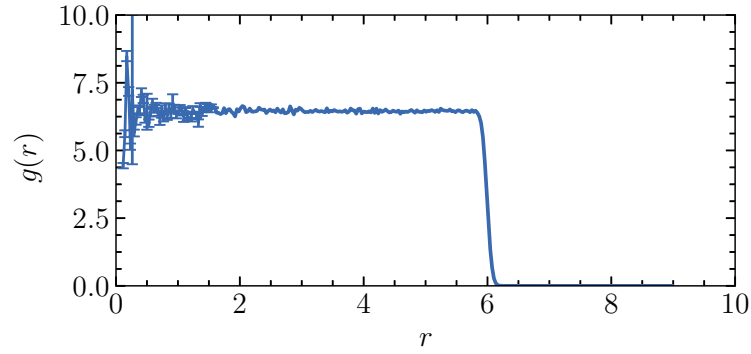


Рис. 2.2: Радиальная функция распределения частиц

добавлялись заряженные частицы, представляющие собой ионы соли, их количество определялось необходимой концентрацией соли c_0 и объемом ячейки. Для обеспечения условия электронейтральности были также добавлены противоионы. Далее каждой паре частиц был поставлен в соответствие электростатический потенциал согласно закону Кулона (2.40). Отметим, что в таком случае растворитель задан неявно и все свойства раствора выражаются при помощи длины Бьеррума $l_B = \frac{\epsilon^2}{\epsilon k_B T}$. Варьируя длину Бьеррума, мы можем достигать нужное значение диэлектрической проницаемости.

В ходе моделирования мы варьировали плотность заряда ρ и размер $\kappa R = \frac{R}{\lambda_D}$. Мы варьировали λ_D , изменяя длину Бьеррума, поскольку $\lambda_D \equiv (8\pi l_B c_0)^{-1/2}$. В моделировании были использованы периодические граничные условия. Чтобы обеспечить корректность использования подобных граничных условий в случае дальнедействующего электростатического взаимодействия, размер ячейки моделирования L выбирался согласно условию:

$$L > 2R + 6\lambda_D.$$

Это объясняется тем, что на масштабах, больших, чем трех дебаевских длин, экспоненциально спадающий потенциал практически равен нулю.

Итогом компьютерного моделирования является получение профилей распределения ионов в системе. Зная распределение ионов, мы можем рассчитать электростатический потенциал в системе, используя уравнение Больцмана:

$$c^+ = c_0 e^{-\tilde{\psi}} \quad (2.43)$$

$$c^- = c_0 e^{\tilde{\psi}} \quad (2.44)$$

Разделим одно уравнение на другое и получим следующее соотношение:

$$\tilde{\psi} = \frac{1}{2} \ln \frac{c^-}{c^+} \quad (2.45)$$

2.3.3 Метод огрубленного моделирования микрогеля как ансамбля сшитых звезд

Моделирование микрогелей требует больших вычислительных затрат, поскольку эта система является сложной и включает в себя много взаимодействующих частиц. Ситуация еще больше осложняется, если система существенно заряженная. В работе [66] авторы предлагают новую концепцию огрубленного моделирования микрогелей. Они рассматривают микрогель как ансамбль взаимодействующих полимерных звезд.

2.3.4 Модель

Данный метод позволяет моделировать поведение алмазоподобной идеальной полимерной сетки в хорошем растворителе. Каждая точка сшивки данной сетки сопоставляется с центром звездообразного полимера, у которого $f = 4$ рук по $N = 60$ мономеров, а все звезды связаны. Огрубление состоит в том, что все взаимодействия между мономерами микрогеля сводятся к взаимодействиям между полимерными звездами.

Рассмотрим потенциалы взаимодействия между двумя звездами. Первый – потенциал отталкивания двух звезд через взаимодействие их мягких корон. Это так называемый потенциал «мягких сфер»:

$$U_{ss} = F_0 \exp\left(-\frac{3d_{ij}^2}{4R_g^2}\right), \quad (2.46)$$

Другой потенциал – отталкивание плотных ядер звезд: потенциал «твердых сфер»:

$$U_{hs} = k_B T \frac{4\sqrt{3}}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{3d_{ij}^2}{4\Delta^2}\right) \left(\frac{\sigma_c}{\Delta}\right)^3, \quad (2.47)$$

Здесь $U_0 = 0.48f^{3/2}$ – характерная энергия взаимодействия, зависящая от параметров звезды, d_{ij} расстояние между звездами, $R_g = 0.081N^{3/5}f^{1/5}$ – радиус

инерции полимерной звезды, $\Delta = 1.07f^{-7/10}R_g$ – среднеквадратичное отклонение центра масс от центра звезды, $\sigma_c = 0.16\Delta \times f$ – радиус ядра звезды. Заметим, что все численные константы были получены при помощи моделирования методом Монте-Карло [66].

Чтобы единую пространственную сетку из звезд, зададим потенциал взаимодействия между соседями:

$$U_b = \frac{kd_{ij}^2}{2}, \quad (2.48)$$

где жесткость энтропийной «пружины» зависит от параметров звезды: $k = 3k_B T/R_F^2$, $R_F \simeq (2N)^{3/5}\sigma$ [21].

Электростатические взаимодействия описываются законом Кулона:

$$U_C(r_{ij}) = kTl_B \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (2.49)$$

Отметим, что заряженными являются только центральные частицы каждой звезды. Эту модель соответствует случаю слабозаряженного геля. В данном случае потенциалы (2.46) и (2.47) корректно использовать для моделирования поведения такой системы, поскольку наличие заряда в точке сшивки не влияет на параметры взаимодействия.

Первым шагом в моделировании мы вырезаем шар заданного радиуса R из идеальной алмазоподобной решетки. Далее сопоставляем каждой точке сшивки центр звезды и накладываем на эти частицы потенциалы (2.46), (2.47) и связь (2.48) между соседними. Этим действием мы уравниваем микроргель в хорошем растворителе на протяжении 50000 шагов. После установления равновесного радиуса в ячейку моделирования добавляются ионы соли и противоионы. Частицы, находящиеся в точках сшивок, и добавленные ионы приобретают заряд. Взаимодействие между заряженными частицами происходит по закону Кулона (2.49).

В ходе моделирования варьировался заряд частиц, из которых состоит микроргель: $q_i = 0 - 1$; $q_i = \pm 1$ – заряд противоионов и ионов электролита. Длина Дебая варьировалась через длину Бьеррума: $\lambda_D \equiv (8\pi l_B c_0)^{-1/2}$ мы изменяли l_B в пределах от $0.25a$ до $0.50a$, где a – характерный размер моделирования. Размер ячейки L был выбран таким образом, чтобы экспоненциально убывающий электростатический потенциал был ничтожно малым на границе ячейки: $L > 2R + 7\kappa^{-1}$. В таком случае периодические граничные условия не вносили некорректные вклады в энергию.

3 Результаты и обсуждение

В этой главе будут описаны результаты компьютерного моделирования заряженных микрогелей в растворе электролита: возможность набухания, его особенности, распределение ионов в системе. Далее будет предложена теоретическая модель пористой заряженной частицы и ее верификация при помощи компьютерного «эксперимента». После чего продемонстрируется возможность применения данной теоретической модели для объяснения электростатических свойств реальных микрогелей.

3.1 Набухание микрогеля в растворе электролита

Модель полимерного микрогеля, описанная в части 2.3.3, использовалась для моделирования поведения реальных объектов, поскольку наиболее полно отражает как сугубо полимерные, так и электростатические свойства. В ходе моделирования сферическая частица, состоящая из связанных полимерных звезд, была помещена в ящик моделирования, затем релаксировала до своих равновесных значений степени набухания без зарядов, после чего добавлялись заряды на микрогель и ионы электролита с противоионами. Далее производилось интегрирование с потенциалами, описанными в 2.3.3, до достижения равновесных значений размера геля и достижения необходимой статистики. В ходе моделирования варьировались следующие параметры: длина Бьеррума l_B и, как следствие, длина экранирования κ^{-1} , безразмерный заряд $\tilde{Z} = \frac{Ql_B}{eR}$, число мономеров N , концентрация добавленной соли c_0 . Интересным наблюдением стал тот факт, что заряженные микрогели набухают даже в присутствии существенного количества соли. Даже для достаточно

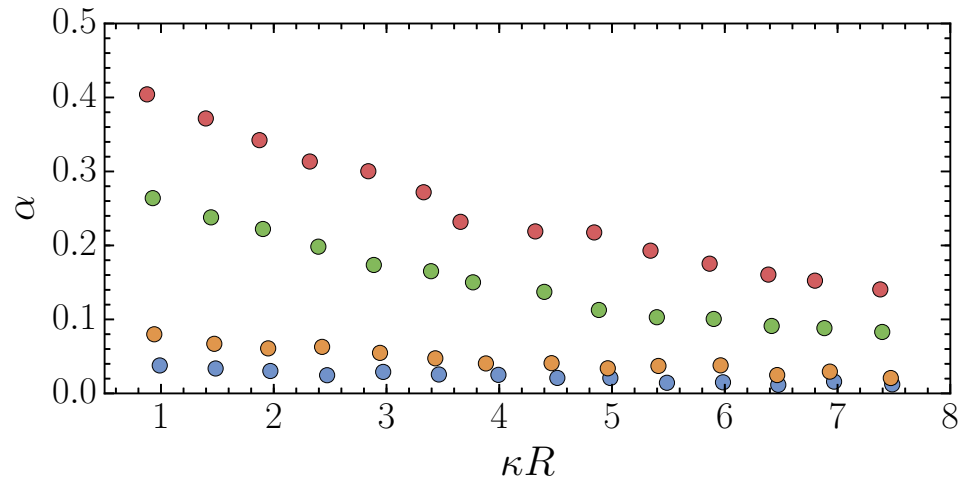


Рис. 3.1: Зависимость коэффициента набухания α от размера частиц κR для разных значений безразмерного параметра $\tilde{Z} = 5, 10, 15, 20$.

больших частиц ($\kappa R \approx 8$) увеличение в размере составляет до 25%, что можно увидеть на Рис. 3.1. Отметим, что в данном случае коэффициент объемного набухания выбран как отношение объема заряженного геля V к объему нейтрального геля V_0 , набухшего в том же растворителе, который в данном случае является хорошим: $\alpha = V/V_0$.

Результаты свидетельствуют о том, что в случае микрогеля не происходит полной экранировки электростатических взаимодействий за счет добавления ионов электролита. Для малых объектов поведение определяют также поверхностные эффекты, поскольку относительная доля поверхности для таких объектов весьма существенна. Формирование двойных слоев вокруг оболочки микрогеля играет существенную роль в поведении микро- и особенно наногелей. В следующей главе будет предложена теория заряженных частиц, с помощью которой мы попытаемся объяснить полученные результаты.

3.2 Теоретическая модель: пористая заряженная частица

В данной части работы мы рассмотрим теоретическую модель заряженной частицы, проницаемой для ионов. С помощью этой теории можно будет описывать электростатические свойства таких объектов: распределение потенциалов и профили концентрации, поверхностный потенциал, давление в системе. Отметим, что эта модель является довольно общей и может быть применена для описания не только полимерных микрогелей, но и других подобных систем: например, полиэлектролитных дендримеров, полиэлектролитных капсул, пористых заряженных коллоидных частиц.

Для верификации теоретических результатов было проведено сравнение с результатами компьютерного моделирования методов молекулярной динамики. Процедура компьютерного моделирования описана в части .

3.2.1 Распределение электростатического потенциала в системе

Решения для потенциалов получены при помощи решения нелинейного уравнения Пуассона-Больцмана:

$$\tilde{\nabla}^2 \psi = \sinh \tilde{\psi} - \tilde{\rho} \Theta(R - r) \quad (3.1)$$

численными методами, описанными в части 2.2. Также было произведено сравнение с решениями линеаризованного уравнения (приближение Дебая-Хюккеля). Решение данного уравнения даны в Приложении А.

Здесь существенны два случая, которые можно условно назвать «большой» микрогель и «маленький» микрогель. В первом случае профили концентраций выходят на постоянное значение внутри геля. Это значит, что внутри такой частицы нет перекрытия двойных слоев. Для большого микрогеля ширина двойного слоя намного меньше его размера и не оказывает сильного влияния на его поведения. Другая же ситуация наблюдается в случае «маленького» микрогеля. Видно, что в этом случае изменение профиля концентрации происходит во всем объеме геля. В этом режиме двойные слои внутри

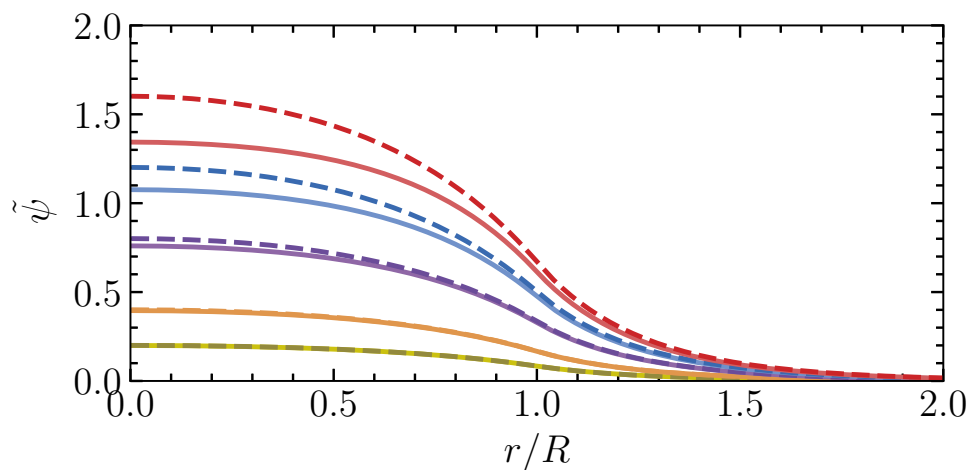


Рис. 3.2: Профили распределения электростатического потенциала в системе для «маленького» геля: $\kappa R = 3$, для разных значений зарядов $\tilde{\rho} = 0.25 - 2.0$. Здесь точки соответствуют численному решению НУПБ, а сплошные линии – аналитическому решению в приближении ДХ.

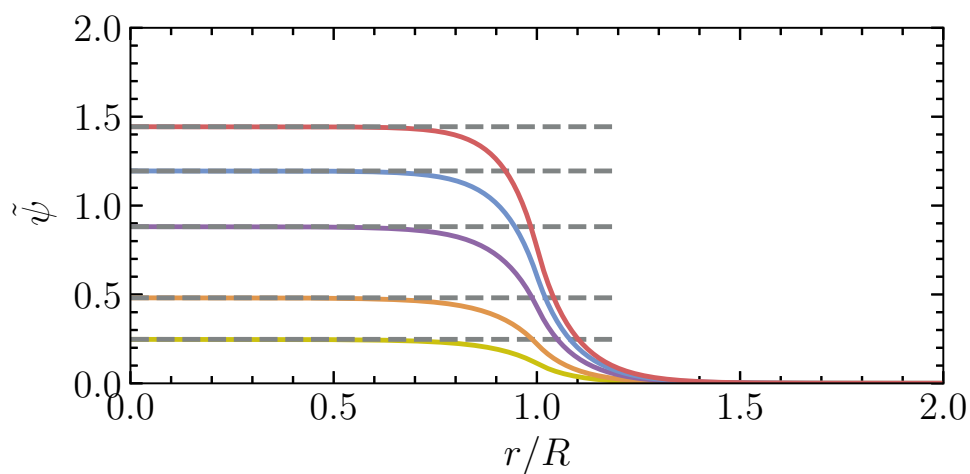


Рис. 3.3: Профили распределения электростатического потенциала в системе для «большого» геля: $\kappa R = 10$, для разных значений зарядов $\tilde{\rho} = 0.25 - 2.05$. Здесь точки соответствуют численному решению НУПБ, а пунктирные линии – значение потенциала, полученного из предела равновесия Доннана.

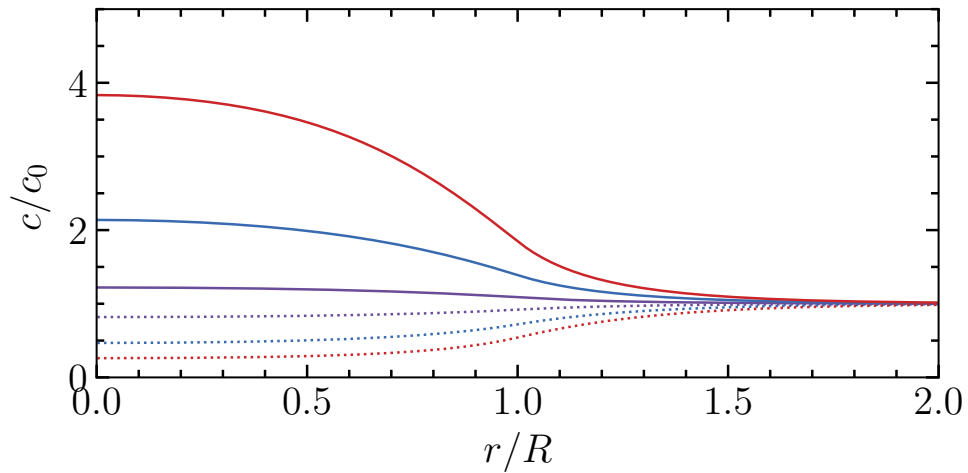


Рис. 3.4: Профили распределения ионов в системе для «маленького» геля: $\kappa R = 3$, для разных значений зарядов $\tilde{\rho} = 0.25, 1.0, 2.0$. Сплошные линии соответствуют профилям анионов, а пунктирные – профилям катионов. Частица заряжена положительно.

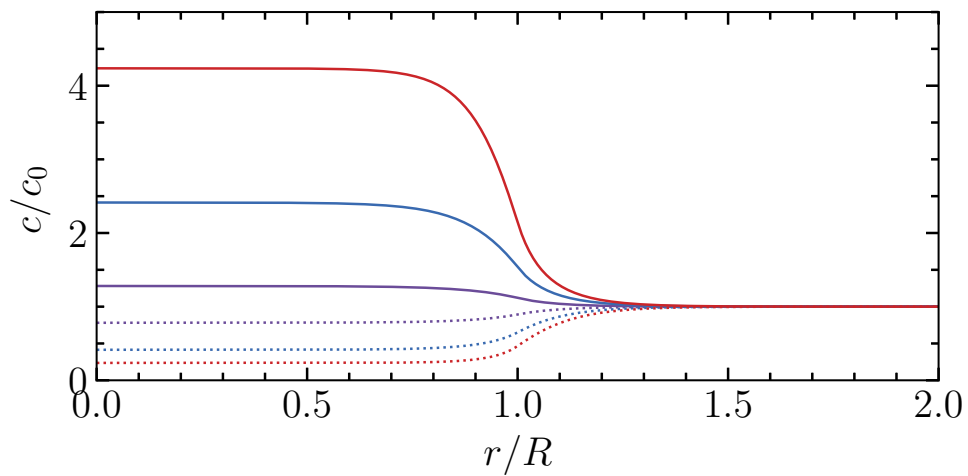


Рис. 3.5: Профили распределения ионов в системе для «маленького» геля: $\kappa R = 3$, для разных значений зарядов $\tilde{\rho} = 0.25, 1.0, 2.0$. Сплошные линии соответствуют профилям анионов, а пунктирные – профилям катионов. Частица заряжена положительно.

перекрываются, нигде не достигается условие локальной электронейтральности.

Зная распределения потенциалов, мы можем построить профили распределения концентраций в системе.

На рисунках 3.4, 3.5 представлены графики зависимостей концентрации одноименно заряженных микроделю и противоположно заряженных ионов от

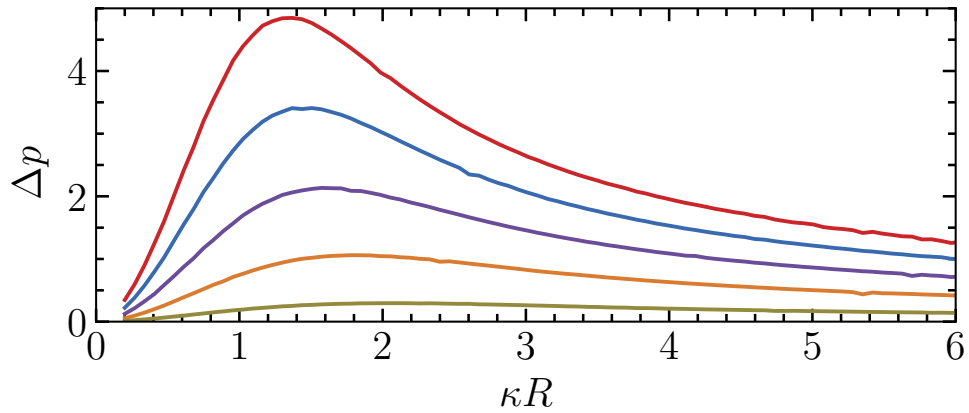


Рис. 3.6: Разность давлений в системе в зависимости от κR для разных зарядов $\tilde{\rho} = 1 - 5$.

радиальной координаты, нормированной на радиус микрогеля. Концентрация противоположно заряженных ионов внутри гелей выше, чем концентрация снаружи. Чем больше собственный заряд, тем больше противоположно заряженных частиц заходит в гель.

3.2.2 Распределение давления

Существует ненулевая разность давлений $\Delta\tilde{p} \equiv \tilde{p}_\infty - \tilde{p}_0$, которая определяет набухание частицы.

Таким образом, сделаем вывод, что электростатические взаимодействия играют значительную роль в определении механического поведения системы. Вблизи оболочки частицы электростатический двойной слой вызывает существенное изменение давления. Данная разность давлений способствует набуханию.

3.3 Проверка теоретических результатов: компьютерный «эксперимент»

Для валидации предсказаний теории, описанной в разделах выше, мы провели компьютерное моделирование. В данном случае нас интересуют только

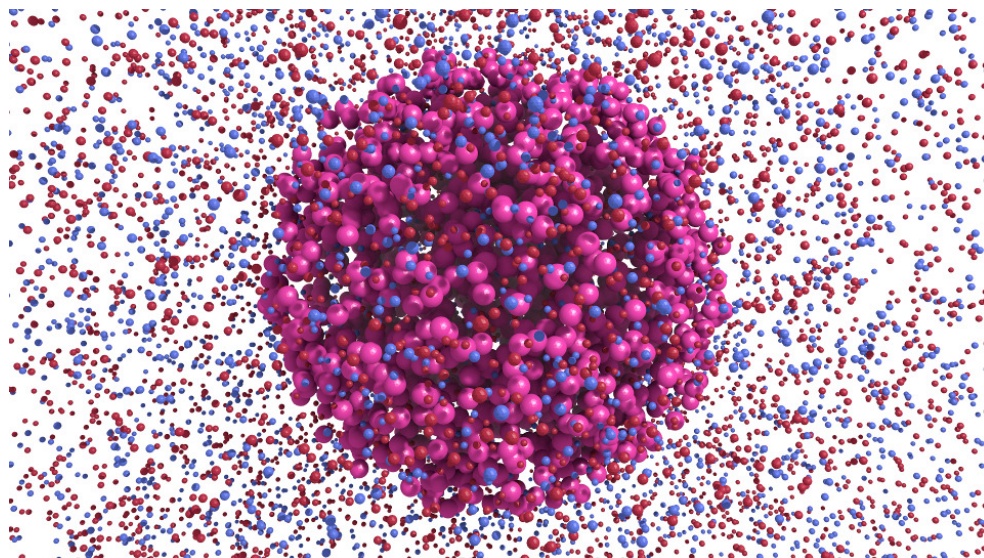


Рис. 3.7: Модель пористой заряженной частицы в растворе электролита. Частица состоит из розовых шариков, а синие и красные шарики соответствуют анионам и катионам. Кадр из компьютерного моделирования.

электростатические свойства, поэтому наша модель не должна включать в себя неэлектростатические факторы, которые могут повлиять на корректность применения теории. Данная модель описана в разделе [3.2](#).

3.3.1 Распределение электростатического потенциала в системе

Исходя из сопоставления теории и результатов компьютерного моделирования, можно сделать вывод, что данные находятся в хорошем согласии. Таким образом, теория корректно описывает электростатические свойства систем, состоящих из проницаемых заряженных частиц в растворе электролита.

3.3.2 Поверхностный электростатический потенциал

Поверхностный потенциал – важная характеристика заряженного объекта. Для проницаемой частицы потенциал внутри и на поверхности будет разным. Это необходимо учитывать, если значение поверхностного потенциала необходимо для расчета других характеристик при использовании частиц в различных электрокинетических приложениях. Например, скорость частицы в

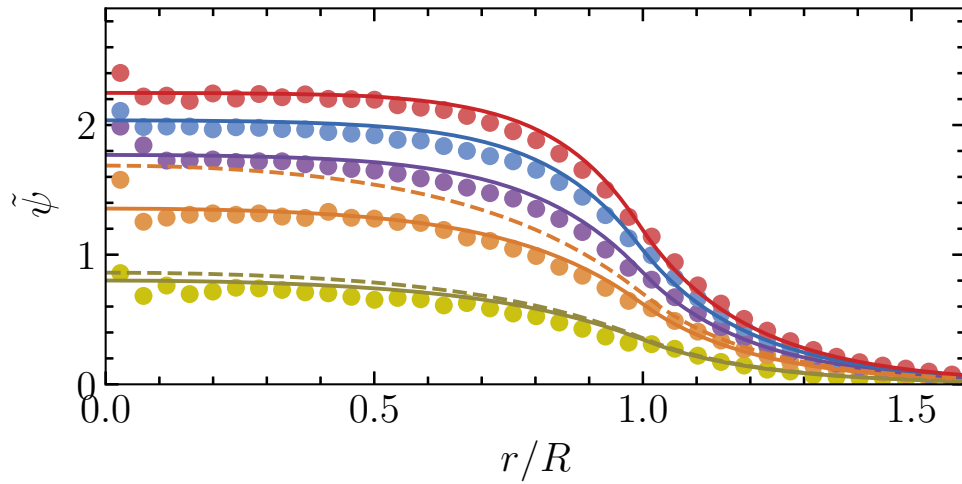


Рис. 3.8: Профили распределения электростатического потенциала в системе для «маленького» геля: $\kappa R = 4$, для разных значений зарядов $\tilde{\rho} = 1 - 5$. Здесь точки соответствуют данным компьютерного моделирования, а сплошные линии – численному решению НУПБ, пунктирные линии – аналитическому решению в приближении ДХ.

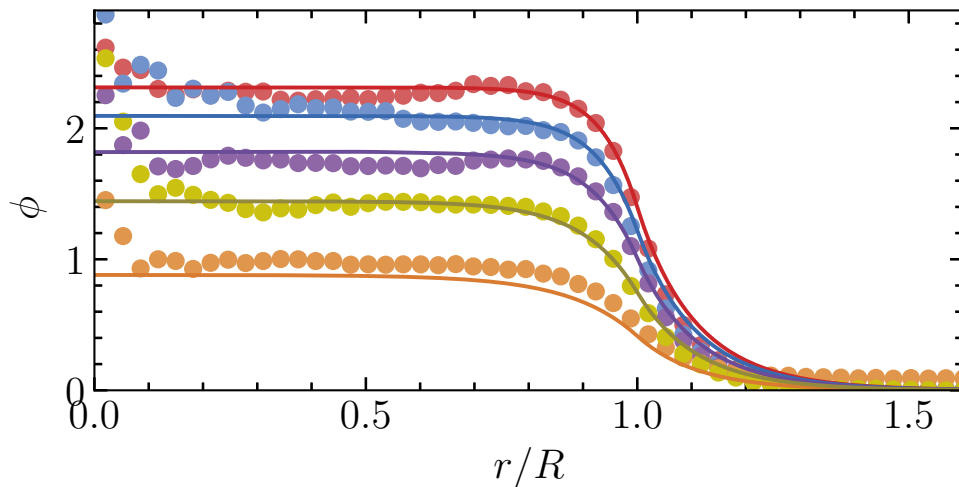


Рис. 3.9: Профили распределения электростатического потенциала в системе для «большого» геля: $\kappa R = 10$, для разных значений зарядов $\tilde{\rho} = 1 - 5$. Здесь точки соответствуют численному решению НУПБ, а пунктирные линии – значение потенциала, полученного из предела равновесия Доннана.

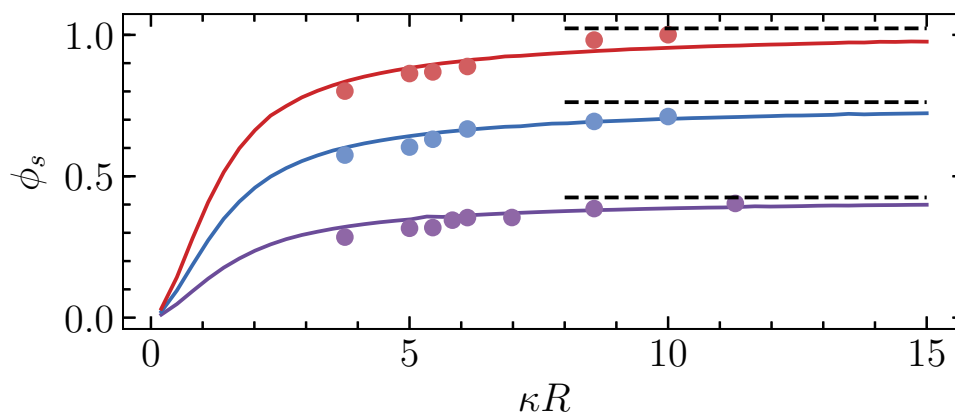


Рис. 3.10: Зависимость значения поверхностного потенциала $\tilde{\psi}_S$ от размера частицы κR . Сплошные линии соответствуют результатам численного решения НУПБ, пунктиром – предел большого геля $\tilde{\psi}_S$ по формуле (3.2), точками – данные компьютерного моделирования.

электрофорезе зависит от величины электростатического потенциала на поверхности. Также взаимодействия нескольких заряженных частиц зависят от их поверхностных характеристик.

Важный результат теории – достаточно простая формулы для значения поверхностного потенциала в случае большой частицы:

$$\tilde{\phi}_s^\infty = \tilde{\phi}_0 - \frac{\cosh \tilde{\phi}_0 - 1}{\tilde{\rho}_0}. \quad (3.2)$$

Стоит отметить, что формула получена при решении нелинеаризованного уравнения и может быть использована для любых потенциалов, а не только малых, как в случае линеаризованного уравнения.

3.4 Сопоставление и обсуждение результатов

Данная часть работы посвящена описанию результатов компьютерного моделирования полиэлектролитных микрогелей в растворе соли при помощи метода огрубленного моделирования, описанного в части 2.3.3. Данная модель отражает структуру и свойства реальных микрогелей. Наша задача – показать, что достаточно простая теория для заряженной проницаемой частицы в

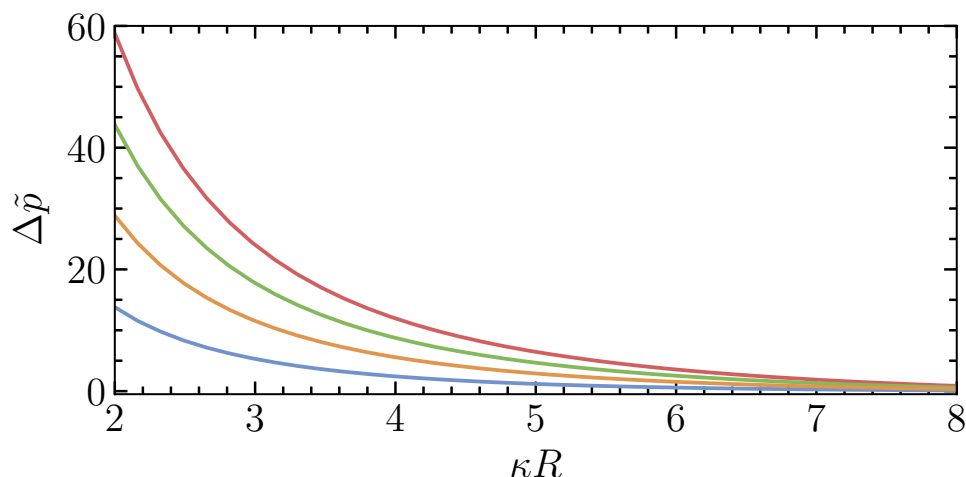


Рис. 3.11: Теоретическая зависимость разности давлений $\Delta \tilde{p}$ от параметра κR для разных значений зарядов $\tilde{Z} = 5, 10, 15, 20$.

целом может быть использована для объяснения ряда эффектов более сложных систем. Несмотря на то что данная модель включает в себя специфические полимерные взаимодействия, ее электростатические свойства могут быть описаны представленной теорией. Профили концентраций ионов и профили электростатического потенциала совпадают с теоретическими, полученными из уравнения 3.1. Таким образом, можно ожидать, что установившееся в системе осмотическое равновесие соответствует предсказанному в разделе 2.1.

3.4.1 Набухание

Теперь мы снова вернемся к наблюдаемому эффекту набухания микрогелей в растворах соли. Данное явление в концепции представленной теории объясняется существованием разности давлений, вызывающая механическое напряжение, действующее на оболочку. Разность давлений обусловлена наличием электростатического двойного слоя вокруг заряженного объекта. Из теоретических представлений следует, что данная разность давлений тем больше, чем больше заряд частицы и чем меньше параметр κR .

Из данных на рисунках 3.1 и 3.11 можно сделать вывод, что разность давлений действительно коррелирует с набуханием заряженного микрогеля. Стоит

отметить, что в случае достаточно большого геля $\kappa R \approx 8$ набухание существенно, однако разность давлений почти нулевая. Это можно объяснить тем фактом, что хоть разность давлений $\Delta p = p_0 - p_\infty$ мала, скачок давления на границе довольно существенный.

Отметим, что в теории не учитываются такие факторы, как наличие исключенного объема у ионов и мономеров геля, корреляционные эффекты, разность в значениях диэлектрической проницаемости снаружи и внутри геля, эффекты ионной ассоциации-диссоциации. Каждый из этих факторов может повлиять на характер набухания полиэлектролитных микрогелей. Однако наша задача состояла в выявлении общих особенностей поведения гелей и их электростатических свойств.

4 Выводы

1. Предложена простая теоретическая модель проницаемой для ионов заряженной частицы в растворе электролита.
2. Методами компьютерного моделирования продемонстрировано, что заряженные микро- и наногели набухают в растворе электролита. Степень набухания уменьшается с увеличением размера геля и концентрации добавленного электролита, но даже для достаточно больших частиц набухание значительное.
3. Получены профили распределения электростатического потенциала и концентрации ионов в системе, а также аналитические решения для предельных случаев и линеаризованной теории. Если размер микрогеля сопоставим с длиной экранирования, имеет место перекрытие двойных электростатических слоев, что оказывает существенное влияние на поведение системы.
4. Теоретические результаты верифицированы при помощи компьютерного моделирования как для модели пористой заряженной частицы, так и на огрубленной модели полимерного микрогеля.

Благодарности

В первую очередь хотелось бы выразить благодарность своему научному руководителю Ольге Игоревне Виноградовой за постановку интересной задачи для магистерской диссертации, руководство работой и помощь в ее выполнении. Я крайне признательна за знания, опыт и мотивацию, которые я получила, работая в лаборатории физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина.

Я благодарю всех сотрудников лаборатории за возможность обсуждения результатов, ценные советы и предложения. Отдельно хотелось бы сказать спасибо к.ф.-м.н. Салиму Рушдиевичу Мадуару за неоценимую помощь на всех этапах изучения мною новых методов исследования, которые я использовала в ходе выполнения этой работы. Я также благодарю Тараса Юрьевича Молотилина, к которому я часто обращалась за советами по поводу моей научной работы. Я глубоко признательна ему за помощь в редакции текста магистерской диссертации.

Отдельную благодарность выражаю д.ф.-м.н. Андрею Валентиновичу Субботину за то, что он любезно согласился рецензировать мою работу.

В завершение хочу поблагодарить сотрудников кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за интересные спецкурсы и доброе отношение к студентам.

Литература

1. Karel Dusek. *Responsive Gels: Volume Transitions I*, volume 109. Springer, 1993.
2. Yoshihito Osada and Alexei Khokhlov. *Polymer gels and networks*. CRC Press, 2001.
3. Richard G Jones and Union internationale de chimie pure et appliquée. Polymer Division. *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature: IUPAC Recommendations, 2008*. Royal Society of Chemistry Cambridge, 2009.
4. K Duvsek and Donald Patterson. Transition in swollen polymer networks induced by intramolecular condensation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 6(7):1209–1216, 1968.
5. AR Khokhlov. Swelling and collapse of polymer networks. *Polymer*, 21(4):376–380, 1980.
6. Robert Pelton. Temperature-sensitive aqueous microgels. *Advances in colloid and interface science*, 85(1):1–33, 2000.
7. You Han Bae, Teruo Okano, Richard Hsu, and Sung Wan Kim. Thermo-sensitive polymers as on-off switches for drug release. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 8(10):481–485, 1987.
8. Todd R Hoare and Daniel S Kohane. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. *Polymer*, 49(8):1993–2007, 2008.
9. Ying Guan and Yongjun Zhang. Pnipam microgels for biomedical applications: from dispersed particles to 3d assemblies. *Soft Matter*, 7(14):6375–6384, 2011.
10. To Ngai, Sven Holger Behrens, and Helmut Auweter. Novel emulsions stabilized by ph and temperature sensitive microgels. *Chemical communications*, (3):331–333, 2005.

11. Walter Richtering. Responsive emulsions stabilized by stimuli-sensitive microgels: emulsions with special non-pickering properties. *Langmuir*, 28(50):17218–17229, 2012.
12. Toyochi Tanaka. Collapse of gels and the critical endpoint. *Physical Review Letters*, 40(12):820, 1978.
13. Toyochi Tanaka, David Fillmore, Shao-Tang Sun, Izumi Nishio, Gerald Swislow, and Arati Shah. Phase transitions in ionic gels. *Physical Review Letters*, 45(20):1636, 1980.
14. OE Philippova. Responsive polymer gels. *POLYMER SCIENCE SERIES CC/C OF VYSOKOMOLEKULIARNYE SOEDINENIYA*, 42(2):208–228, 2000.
15. Iwao Ohmine and Toyochi Tanaka. Salt effects on the phase transition of ionic gels. *The Journal of Chemical Physics*, 77(11):5725–5729, 1982.
16. CH Jeon, EE Makhaeva, and AR Khokhlov. Swelling behavior of polyelectrolyte gels in the presence of salts. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 199(12):2665–2670, 1998.
17. Michal Ilavsky. Effect of electrostatic interactions on phase transition in the swollen polymeric network. *Polymer*, 22(12):1687–1691, 1981.
18. Alexei R Khokhlov, Sergei G Starodubtzev, and Valentina V Vasilevskaya. Conformational transitions in polymer gels: theory and experiment. In *Responsive gels: volume transitions I*, pages 123–171. Springer, 1993.
19. E Yu Kramarenko, OE Philippova, and AR Khokhlov. Polyelectrolyte networks as highly sensitive polymers. *Polymer Science Series C*, 48(1):1, 2006.
20. Manuel Quesada-Perez, Jose Alberto Maroto-Centeno, Jacqueline Forcada, and Roque Hidalgo-Alvarez. Gel swelling theories: the classical formalism and recent approaches. *Soft Matter*, 7(22):10536–10547, 2011.
21. Paul J Flory. *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, 1953.
22. Bernward A Mann, Christian Holm, and Kurt Kremer. Swelling of polyelectrolyte networks. *The Journal of chemical physics*, 122(15):154903, 2005.

23. A Katchalsky, S Lifson, and H Exsenberg. Equation of swelling for polyelectrolyte gels. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 7(5):571–574, 1951.
24. A Katchalsky and I Michaeli. Polyelectrolyte gels in salt solutions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 15(79):69–86, 1955.
25. Raymond M Fuoss, Aharon Katchalsky, and Schneor Lifson. The potential of an infinite rod-like molecule and the distribution of the counter ions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 37(9):579–589, 1951.
26. Jarodlav Ricka and Toyochi Tanaka. Swelling of ionic gels: quantitative performance of the donnan theory. *Macromolecules*, 17(12):2916–2921, 1984.
27. Shinichi Kudo, Mikio Konno, and Shozaburo Saito. Swelling equilibria of cationic polyelectrolyte gels in aqueous solutions of various electrolytes. *Polymer*, 34(11):2370–2373, 1993.
28. Xinxing Liu, Zhen Tong, and Ou Hu. Swelling equilibria of hydrogels with sulfonate groups in water and in aqueous salt solutions. *Macromolecules*, 28(11):3813–3817, 1995.
29. Valery A Smirnov, Olga E Philippova, George A Sukhadolski, and Alexei R Khokhlov. Multiplets in polymer gels. rare earth metal ions luminescence study. *Macromolecules*, 31(4):1162–1167, 1998.
30. KB Zeldovich and AR Khokhlov. Osmotically active and passive counterions in inhomogeneous polymer gels. *Macromolecules*, 32(10):3488–3494, 1999.
31. WO Baker. Microgel, a new macromolecule. relation to sol and gel as structural elements of synthetic rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 22(4):935–955, 1949.
32. Felix A Plamper and Walter Richtering. Functional microgels and microgel systems. *Accounts of chemical research*, 50(2):131–140, 2017.
33. Brian R Saunders and Brian Vincent. Microgel particles as model colloids: theory, properties and applications. *Advances in colloid and interface science*, 80(1):1–25, 1999.

34. H Senff and W Richtering. Temperature sensitive microgel suspensions: Colloidal phase behavior and rheology of soft spheres. *The Journal of chemical physics*, 111(4):1705–1711, 1999.
35. Robert Pelton and Todd Hoare. Microgels and their synthesis: An introduction. *Microgel Suspensions: Fundamentals and Applications*, 1:1–32, 2011.
36. L Andrew Lyon, Zhiyong Meng, Neetu Singh, Courtney D Sorrell, and Ashlee St John. Thermoresponsive microgel-based materials. *Chemical Society Reviews*, 38(4):865–874, 2009.
37. Zhihong Nie, Shengqing Xu, Minseok Seo, Patrick C Lewis, and Eugenia Kumacheva. Polymer particles with various shapes and morphologies produced in continuous microfluidic reactors. *Journal of the American chemical society*, 127(22):8058–8063, 2005.
38. Jin-Woong Kim, Andrew S Utada, Alberto Fernandez-Nieves, Zhibing Hu, and David A Weitz. Fabrication of monodisperse gel shells and functional microgels in microfluidic devices. *Angewandte Chemie*, 119(11):1851–1854, 2007.
39. Sebastian Seiffert, Julian Thiele, Adam R Abate, and David A Weitz. Smart microgel capsules from macromolecular precursors. *Journal of the American Chemical Society*, 132(18):6606–6609, 2010.
40. Artem M Rumyantsev, Andrey A Rudov, and Igor I Potemkin. Communication: Intraparticle segregation of structurally homogeneous polyelectrolyte microgels caused by long-range coulomb repulsion. *The Journal of chemical physics*, 142(17):171105, 2015.
41. M Olvera de la Cruz. Electrostatic control of self-organization: the role of charge gradients in heterogeneous media. *Soft Matter*, 4(9):1735–1739, 2008.
42. Alexey A Polotsky, Felix A Plamper, and Oleg V Borisov. Collapse-to-swelling transitions in pH- and thermoresponsive microgels in aqueous dispersions: The thermodynamic theory. *Macromolecules*, 46(21):8702–8709, 2013.
43. Prateek K Jha, Jos W Zwanikken, and Monica Olvera de la Cruz. Understanding swollen–collapsed and re-entrant transitions in polyelectrolyte nanogels by a modified donnan theory. *Soft Matter*, 8(37):9519–9522, 2012.

44. Thiago Colla, Christos N Likos, and Yan Levin. Equilibrium properties of charged microgels: A poisson-boltzmann-flory approach. *The Journal of chemical physics*, 141(23):234902, 2014.
45. A Moncho-Jorda, JA Anta, and J Callejas-Fernandez. Effective electrostatic interactions arising in core-shell charged microgel suspensions with added salt. *The Journal of chemical physics*, 138(13):134902, 2013.
46. Manuel Quesada-Perez, Silvia Ahualli, and Alberto Martin-Molina. Temperature-sensitive nanogels in the presence of salt: Explicit coarse-grained simulations. *The Journal of chemical physics*, 141(12):124903, 2014.
47. Christos N Likos. Soft matter with soft particles. *Soft matter*, 2(6):478–498, 2006.
48. Hiroyuki Ohshima. Electrophoresis of soft particles. *Advances in colloid and interface science*, 62(2-3):189–235, 1995.
49. Hiroyuki Ohshima. Electrophoretic mobility of spherical colloidal particles in concentrated suspensions. *Journal of colloid and interface science*, 188(2):481–485, 1997.
50. Anh D Phan, Dustin A Tracy, TL Hoai Nguyen, NA Viet, The-Long Phan, and Thanh H Nguyen. Electric potential profile of a spherical soft particle with a charged core. *The Journal of chemical physics*, 139(24):244908, 2013.
51. Frederick George Donnan. The theory of membrane equilibria. *Chemical Reviews*, 1(1):73–90, 1924.
52. Roumen Tsekov and Olga I Vinogradova. Electro-osmotic equilibria for a semipermeable shell filled with a solution of polyions. *The Journal of chemical physics*, 126(9):03B602, 2007.
53. Roumen Tsekov, Mikhail R Stukan, and Olga I Vinogradova. Osmotic pressure acting on a semipermeable shell immersed in a solution of polyions. *The Journal of chemical physics*, 129(24):244707, 2008.
54. Olga I Vinogradova, Lyderic Bocquet, Artem N Bogdanov, Roumen Tsekov, and Vladimir Lobaskin. Electrostatic interaction of neutral semi-permeable membranes. *The Journal of Chemical Physics*, 136(3):034902, 2012.

55. Vladimir Lobaskin, Artem N Bogdanov, and Olga I Vinogradova. Interactions of neutral semipermeable shells in asymmetric electrolyte solutions. *Soft Matter*, 8(36):9428–9435, 2012.
56. Salim R Maduar and Olga I Vinogradova. Electrostatic interactions and electro-osmotic properties of semipermeable surfaces. *The Journal of chemical physics*, 145(16):164703, 2016.
57. David Andelman. Electrostatic properties of membranes: the poisson-boltzmann theory. In *Handbook of biological physics*, volume 1, pages 603–642. Elsevier, 1995.
58. Itamar Borukhov, David Andelman, and Henri Orland. Steric effects in electrolytes: A modified poisson-boltzmann equation. *Physical review letters*, 79(3):435, 1997.
59. Eric Jones, Travis Oliphant, Pearu Peterson, et al. SciPy: Open source scientific tools for Python, 2001–. [Online; accessed <today>].
60. Georg Bader and Uri Ascher. A new basis implementation for a mixed order boundary value ode solver. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 8(4):483–500, 1987.
61. H. J. Limbach, A. Arnold, B. A. Mann, and C. Holm. ESPResSo – an extensible simulation package for research on soft matter systems, 2006.
62. Roger W Hockney and James W Eastwood. *Computer simulation using particles*. crc Press, 1988.
63. Markus Deserno and Christian Holm. How to mesh up ewald sums. i. a theoretical and numerical comparison of various particle mesh routines. *The Journal of chemical physics*, 109(18):7678–7693, 1998.
64. Markus Deserno and Christian Holm. How to mesh up ewald sums. ii. an accurate error estimate for the particle–particle–particle-mesh algorithm. *The Journal of chemical physics*, 109(18):7694–7701, 1998.
65. John D Weeks, David Chandler, and Hans C Andersen. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *The Journal of chemical physics*, 54(12):5237–5247, 1971.

-
66. Taras Y Molotilin, Salim R Maduar, and Olga I Vinogradova. Star polymers as unit cells for coarse-graining cross-linked networks. *Physical Review E*, 97(3):032504, 2018.

А Решение линеаризованного уравнения

А.1 Линеаризованная теория

Аналитические результаты можно получить путем линеаризации нелинейного уравнения Пуассона-Больцмана Eq. (2.4). Таким образом, решения для внешней и внутренней областей будут выглядеть как:

$$\tilde{\nabla}^2 \tilde{\psi}_i = -\tilde{\rho} + \tilde{\psi}_i \quad (\text{A.1})$$

$$\tilde{\nabla}^2 \tilde{\psi}_o = \tilde{\phi}_o \quad (\text{A.2})$$

Домножая каждое уравнение на $\tilde{\psi}'$ и интегрируя полученные уравнения, можно получить решения для внутренней и внешней областей.

Решение во внешней области:

$$\tilde{\psi}_o = \tilde{\psi}_s \frac{\tilde{R}}{\tilde{r}} \exp(\tilde{R} - \tilde{r}), \quad (\text{A.3})$$

где $\tilde{\psi}_0$ – потенциал в нуле.

Решение для внутренней области:

$$\tilde{\psi}_i = \frac{\sinh \tilde{r}}{\tilde{r}} (\tilde{\psi}_0 - \tilde{\rho}) + \rho, \quad (\text{A.4})$$

где $\tilde{\psi}_s$ – поверхностный потенциал в точке $\tilde{r} = \tilde{R}$. $\tilde{\psi}_0$ и $\tilde{\psi}_s$ могут быть найдены из граничных условий:

$$\tilde{\psi}_0 = -\tilde{\rho}(1 + \tilde{R})e^{-\tilde{R}} + \tilde{\rho} \quad (\text{A.5})$$

$$\tilde{\psi}_s = -\tilde{\rho} \frac{\sinh \tilde{R} - \tilde{R} \cosh \tilde{R}}{\tilde{R}} e^{-\tilde{R}} \quad (\text{A.6})$$

В Численное решение уравнения Пуассона-Больцмана

Расчет производился при помощи методов пакета *bvp.colnew.solve* языка программирования Python [59]. Используемый численный метод коллокаций описан в разделе 2.2. С помощью пакета производится аппроксимация решения нелинейного уравнения кусочными полиномами.

```
d = 0.005
dr = 0.001 # обход нуля
R1 = 3.0
R2 = 3.0
nx = 32000 # число точек разбиения
```

Параметры:

```
# плотность заряда
rho1 = -0.35
rho2 = -0.35
cp = 0.05
# ступенька Хэви-Сайда
def delta(r,d,x0):
return 0.5 * (np.sign(r-x0) + 1) - 0.5* (np.sign(-d+r-x0) + 1.0)
```

аналитическое решение Дебая-Хюккеля:


```

def phis_DH(rho,R):
return -rho/R*np.exp(-R)*(np.sinh(R)-R*np.cosh(R))

def phi0_DH(rho,R):
return -rho*(1+R)*np.exp(-R)+rho

def pot_DH(r,rho,R):
return np.piecewise(r,[np.abs(r)<R,np.abs(r)>=R],[lambda r: np.sinh(r)/r*(phi0_DH(rho,R)-rho),lambda r: -rho*(1+R)*np.exp(-R)+rho])

def dpot_DH(r,rho,R):
return np.piecewise(r,[np.abs(r)<R,np.abs(r)>=R],[lambda r: -rho*(1+R)*np.exp(-R)+rho),lambda r: np.sinh(r)/r*(phi0_DH(rho,R)-rho)])

решение для больших частиц в приближении равновесия Доннана:

def Don_pot(rho=rho2):
    """Calculates the Donnan potential as a function of rho."""
    """It is estimated within PB theory for large microgels."""
    return 0.5*np.log( (rho+np.sqrt(rho**2+1))/(-rho+np.sqrt(rho**2+1)) )

def Charge_density(r,y):
global d, rho1, rho2, R1, R2
return - (np.sinh(y)-rho1* delta(r,R1,d)-rho2* delta(r,R2-R1,R1))

def Pressure(r,y,dy):
global nx, dr, R1, R2,rho1, rho2
hyd_p = np.zeros(nx) # гидростатическое давление
P_T = np.zeros(nx) # тангенциальная компонента тензора
P_N = np.zeros(nx) # нормальная компонента тензора
rho = Charge_density(r,y)
for i in range(1,nx):
hyd_p[i] = hyd_p[i-1] - 2*dy[i]*rho[i]*dr

P_N = hyd_p - dy*dy
P_T = hyd_p + dy*dy
return hyd_p, P_N, P_T

```

```
def Gamma_plate(r,y,dy):
global nx, dr, R1, R2,rho1, rho2
gamma_pl = np.zeros(nx)
dy2      = dy*dy
dy2.sum()
return dy2.sum()*dr*2

def Gamma_plate_in(r,y,dy):
global nx, dr, R1, R2,rho1, rho2
gamma_pl = np.zeros(nx)
dy2      = dy*dy*delta(r,R2,dr)
dy2.sum()
return dy2.sum()*dr*2

def Gamma_plate_out(r,y,dy):
global nx, dr, R1, R2,rho1, rho2
gamma_pl = np.zeros(nx)
dy2      = dy*dy*delta(r,10,R2)
dy2.sum()
return dy2.sum()*dr*2

def potential(R1 = 3.0,R2=3.0,spherical=1.,val=0.):
global dr
global d,rho1, rho2
global nx
global cp
def fsub(r,Y):
    """Уравнение в форме: Y' = f(x, Y)."""
    y, dy = Y
    d_y=dy;
    #~ d_v=dv
    d_dy= -2*dy/(r+d)*spherical - Charge_density(r,y) + val*cp*(np.exp(val*y)-np.exp(-val*y))
    #d_dy= -2*dy/(r+d)*spherical - Charge_density(r,y) - val*cp*(np.exp(-val*y)-np.exp(val*y))
    return np.array([ d_y, d_dy ])
```

```
def gsub(Y):
    """Граничные условия"""
    y, dy = Y
    return np.array([dy[0], dy[1] ])
def guess(r):
    y = pot_DH(r,rho2,R2)
    dy = dpot_DH(r,rho2,R2)
    #~ v = phi1*np.exp(-x)
    #~ dv = phi1*np.exp(-x+H)

Y = np.array([y, dy ] )
dm = fsub(r, Y)
return Y, dm

L = R2+10.0 # граница ячейки
dr =L/nx

Граничные условия:
boundary_points = [d, L]
tol = list(1e-7 * np.ones_like(boundary_points))
degrees = [1,1]
solution = bvp.colnew.solve(boundary_points,degrees, fsub, gsub,initial_guess=g

r = np.linspace(d, L, nx)
y, dy = solution(r).transpose()

return r,y, y[0], y[(np.abs(R2 - r)).argmin()],dy
```