На правах рукописи

Рыжков Александр Владимирович

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТОДЕФОРМАЦИОННОГО ОТКЛИКА ФЕРРОГЕЛЕЙ МЕТОДОМ КРУПНОЗЕРНИСТОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Специальность 05.13.18 — математическое моделирование, численные методы и комплексы программ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Пермь — 2019

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Научный руководитель:	Райхер Юрий Львович
	доктор физико-математических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Зубарев Андрей Юрьевич
	доктор физико-математических наук, главный науч-
	ный сотрудник Лаборатории математического моде-
	лирования физико-химических процессов в много-
	фазных средах Института естественных наук и ма-
	тематики федерального государственного автоном-
	ного образовательного учреждения высшего образо-
	вания «Уральский федеральный университет имени
	первого Президента России Б. Н. Ельцина»
	Смородин Борис Леонидович
	доктор физико-математических наук, профессор ка-
	федры физики фазовых переходов Федерального го-
	сударственного бюджетного образовательного учре-
	ждения высшего образования «Пермский государ-
	ственный национальный исследовательский универ-
	ситет»
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образова-
	тельное учреждение высшего образования «Москов-

Защита состоится 25 июня 2019 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.188.08 на базе ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд. 4236.

моносова»

ский государственный университет имени М. В. Ло-

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (http://pstu.ru).

Автореферат разослан «_____» апреля 2019 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.188.08,

кандидат физико-математических наук, доцент

Общая характеристика работы

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Биологически совместимые полимеры, обеспечивающие возможность дистанционной настройки свойств и получения контролируемого отклика на внешние воздействия различной природы, являются перспективными материалами для биомедицинского применения. Мягкие гидрогелевые матрицы с встроенными магнитоактивными наночастицами — феррогели (рисунок 1 (а)) — ввиду уникального сочетания физико-механических свойств компонентов демонстрируют многообещающие возможности управления внешним магнитным полем¹. Подобные системы, синтезированные в виде отдельных субмикронных образцов — магнитных микрогелей (микроферрогелей, МФГ) и феррополимеросом (ФПС, рисунок 1 (б)²) — изучаются с точки зрения их потенциального приложения при создании чувствительных к внешнему полю контейнеров для биологически активных веществ, доставки и высвобождения последних в тканях живого организма, а также в микрохирургии клеток.



Рис. 1 — Схематическое изображение сетки гидрогеля с наночастицами, несущими магнитные моменты (а); схематическое изображение феррополимеросомы (б): магнитные наночастицы (USPIO) заключены внутрь амфифильной мембраны (PTMC-b-PGA), капсула и мембрана нагружены лекарственным веществом (Doxorubicin)

Механизмы отклика микроферрогелей зависят от строения полимерных сеток, магнитных свойств нанодисперсного наполнителя и способа взаимодействия двух подсистем обозначенных композитов. Это подтверждается активными экспериментальными исследованиями, которые начались сравнительно недавно и сразу вызвали большой интерес. Значительные результаты экспериментального изучения феррогелей связаны с работами М. Zrinyi, L. Yong,

¹Magnetic Hydrogels and Their Potential Biomedical Applications / Yuhui Li, Guoyou Huang, Xiaohui Zhang et al. // *Advanced Functional Materials*. — 2013. — Vol. 23, no. 6. — pp. 660 – 672.

²Magnetic field triggered drug release from polymersomes for cancer therapeutics / Hugo Oliveira, Encarnación Pérez-Andrés, Julie Thevenot et al. // *Journal of Controlled Release*. — 2013. — Vol. 169, no. 3. — pp. 165 – 170.

T. Mitsumata, G. Torok, B. T. Лебедева, M. Balasoiu, A. P. Хохлова, A. Teixeira, Т. J. Lu, А. П. Сафронова и других. Успехи в исследовании феррополимеросом достигнуты группой S. Lecommandoux. Прогресс в эксперименте, особенно связанный с синтезом мягких магнитополимеров с различными сетками и наночастицами, привел к тому, что накопленный в наблюдениях объем информации пока слабо систематизирован. Поэтому актуальной проблемой в механике и физике феррогелей и других подобных систем, например, магнитореологических эластомеров, является разработка теоретических и модельных представлений, способных адекватно описывать результаты экспериментальных исследований. Такие математические модели должны явно учитывать специфику магнитополимерных систем: взаимное влияние полимерной сетки и наночастиц друг на друга при взаимодействии с приложенным магнитным полем. Среди теоретических работ, посвященных магнитополимерным системам, стоит отметить исследования P. Voltairas, H. Pleiner, R. Richter, A. Menzel, C. Gollwitzer, A. Tschöpe, P. Martinoty, M. Grenzer (Saphiannikova), P. Camp, O. B. Столбова, Ю. Л. Райхера, А. Ю. Зубарева, Е. Ю. Крамаренко.

Выбор адекватного способа модельного описания МФГ вытекает из особенностей их строения: малый размер образца (0,1-10 мкм) означает, что в его состав входит значительное, но приемлемое для дискретного рассмотрения число элементов — полимерных звеньев и наночастиц. Отсюда следует, что наибольшего успеха в решении задач данного класса можно добиться с помощью современных методов многочастичного компьютерного моделирования, то есть при рассмотрении изучаемого объекта как совокупности взаимодействующих частиц с заданным уровнем детализации. Указанный метод в его модификации, называемой крупнозернистой молекулярной динамикой, был успешно использован для исследования отклика модельных полимерных композитов на магнитное поле³ (С. Holm, С. С. Канторович) и доказал свои преимущества по сравнению с более грубыми континуальными подходами, где нет возможности учесть архитектуру сетки геля и отследить структурные перестройки МФГ. Модель, предложенная и исследованная в настоящей работе, представляет феррогель как совокупность двух связанных подсистем: сетки полимерных цепей и ансамбля встроенных в нее магнитных наночастиц. В отличие от всех предшествующих, модель учитывает имеющуюся в реальности

³Weeber Rudolf, Kreissl Patrick, Holm Christian. Studying the field-controlled change of shape and elasticity of magnetic gels using particle-based simulations // Archive of Applied Mechanics. — 2019. — Vol. 89, no. 1. — Pp. 3–16.

сложную организацию взаимодействия механических и магнитных степеней свободы элементов МФГ. Ключевым звеном здесь является внутренняя магнитная анизотропия наночастиц. Этот фактор (он может изменяться в широких пределах) определяет влияние моментов магнитных сил, создаваемых приложенным полем, на механические повороты частиц, которые, в свою очередь, воздействуя на прикрепленные полимерные цепи, вызывают деформацию образца МФГ. Ситуации, отвечающие конечным значениям параметра магнитной анизотропии частиц, прежде не рассматривались; все имеющиеся в литературе модели ограничивались двумя простыми предельными случаями: нулевой и бесконечной магнитной анизотропии. Модификация модели для случая феррополимеросомы является первой в своем роде, в которой деформационный отклик исследован в связке со структурными изменениями в мембране, вызванными внешним полем.

Целью работы является разработка математической модели для описания структуры основного состояния и магнитомеханического отклика микроферрогеля на внешнее магнитное поле.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- Сформулировать математическую модель микроферрогеля (МΦΓ), где в роли узлов сетки выступают магнитные наночастицы с произвольным значением магнитной анизотропии.
- Реализовать модель методом крупнозернистой молекулярной динамики в программном пакете ESPResSo и разработать алгоритмы анализа структуры, объема и намагничивания модельных образцов МФГ.
- Применить модель для описания агрегирования частиц в МФГ, изменения объема и намагниченности образцов с разной магнитной анизотропией частиц под действием внешнего поля.
- Проследить формирование структур в МФГ в зависимости от объемной доли и магнитных свойств наполнителя, проанализировать механизмы этого эффекта.
- Модифицировать модель для описания феррополимеросомы (полой микрокапсулы из феррогеля), для исследования магнитодеформационного поведения такой капсулы, обусловленного структурированием наночастиц в ее оболочке.

Научная новизна:

- 1. Построена модель МФГ, впервые учитывающая случай произвольной магнитной анизотропии наночастиц.
- Модель реализована в виде алгоритмов для постановки и анализа результатов численного эксперимента по получению магнитодеформационного отклика.
- В численном эксперименте проанализированы и объяснены особенности структурирования и магнитомеханического отклика МФГ с различными значениями энергии магнитной анизотропии частиц.
- Установлены механизмы, определяющие структурные изменения в МФГ при различных сочетаниях концентрации наночастиц и интенсивности их магнитного взаимодействия.
- Исследованы особенности структурирования наночастиц, происходящего в оболочке феррополимеросомы под влиянием приложенного магнитного поля, и обусловленное этим эффектом формоизменение объекта.

<u>Теоретическая и практическая значимость</u> заключается в том, что в комплексе программ реализован гибкий алгоритм для подготовки и проведения расчетов, обработки и анализа результатов численного эксперимента по модели МФГ, узлами сетки которого являются магнитные наночастицы. Работа вносит вклад в развитие численных методов многочастичной динамики для сложных систем с ограничениями на внутренние степени свободы наполнителя. Реализация модели позволяет рассматривать МФГ, наночастицы которых имеют одноосную магнитную анизотропию произвольной величины. Выявленные при моделировании зависимости позволяют прогнозировать свойства и отклик микроферрогелей с заданным строением сетки.

Методология и методы исследования. Использован детализированный подход к описанию полимерной сетки как совокупности сферических молекулярных клубков (блобов)⁴, соединенных упругими связями по типу «bead-spring». Равновесные свойства системы определяются путем численного интегрирования скоростным методом Верле уравнений движения для поступательных и вращательных степеней свободы канонического ансамбля взаимо-

⁴ де Жен П.-Ж. Идеи скейлинга в физике полимеров. — Москва: Мир, 1982.

действующих частиц. Для изучения структурирования используются кластерный анализ и функции, определяющие пространственные корреляции частиц.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Формулировка математической модели крупнозернистой молекулярной динамики МФГ и феррополимеросомы с заданным набором взаимодействий между структурными элементами, то есть магнитными наночастицами и полимерными блобами.
- Алгоритмы реализации модели МФГ с помощью численных методов, а также методы и алгоритмы обработки полученных данных, позволяющие описать пространственную организацию цепей.
- 3. Комплекс программ для проведения вычислительных экспериментов в программном обеспечении ESPResSo и последующей обработки результатов расчетов.
- 4. Установленные зависимости структурного и магнитодеформационного отклика модельных МФГ (средняя длина и линейность цепей наночастиц, изменение объема) и феррополимеросом (удлинение капсулы) от главных управляющих параметров: величины приложенного магнитного поля, концентрации наночастиц, энергии их магнитной анизотропии, интенсивности межчастичного магнитодипольного взаимодействия.

<u>Достоверность</u> полученных результатов для отклика феррогелей обеспечивается удовлетворительным качественным соответствием с экспериментальными данными и результатами моделирования, представленными ранее в литературе другими исследователями.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлялись и обсуждались на: международной конференции «Моscow International Symposium on Magnetism» (г. Москва, Россия, 2014 г., 2017 г.), международной школе и мастер-классе «Complex and Magnetic Soft Matter Systems: Physico-Mechanical Properties and Structure» (г. Дубна, Россия, 2014 г., 2017 г.), международной летней школе-конференции SimTech-SFB716-CECAM «Particle-based Simulations for Hard and Soft Matter» (г. Штутгарт, Германия, 2014 г.), международной летней школе-конференции SimTech-SFB716-CECAM «Simulating Soft and Active Matter with ESPResSo, ESPResSo++ and VOTCA» (г. Штутгарт, Германия, 2015 г.), всероссийской школе-конференции

молодых ученых и студентов «Математическое моделирование в естественных науках» (г. Пермь, Россия, 2014–2017 гг.), всероссийской конференции «Зимняя школа по механике сплошных сред» (г. Пермь, Россия, 2015 г., 2017 г., 2019 г.), всероссийской конференции «Неделя науки СПбПУ» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2015 г.), конференции «Инновационные процессы в исследовательской и образовательной деятельности» (г. Пермь, Россия, 2015–2016 гг.), международной конференции «14th International Conference on Magnetic Fluids» (г. Екатеринбург, Россия, 2016 г.), Российской конференции по магнитной гидродинамике (г. Пермь, Россия, 2018 г.), а также на семинарах лаборатории «Физика и механика мягкого вещества» ИМСС УрО РАН (руководитель Ю. Л. Райхер), кафедры «Прикладная физика» ПНИПУ (руководитель Д.А. Брацун), кафедры «Математическое моделирование систем и процессов» ПНИПУ (руководитель П. В. Трусов), Института механики сплошных сред УрО РАН (руководитель академик РАН В. П. Матвеенко), кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций» ПНИПУ (руководитель А. Н. Аношкин).

Публикации. Основные результаты диссертации изложены в 21 публикации, 5 из которых — в журналах, рекомендованных ВАК [1–5], из них 4 — в изданиях, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science, 16 публикаций — в тезисах докладов и материалах конференций.

Личный вклад. Автор принимал непосредственное участие в разработке и реализации модели, им разработаны и модифицированы необходимые для выполнения расчетов комплексы программ. Автором лично проведены все численные эксперименты, предложена методология и выполнен анализ полученных массивов данных. Выявленные зависимости представлены и объяснены; результаты исследования лично и в соавторстве апробированы на профильных конференциях и семинарах, опубликованы в рецензируемых изданиях.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и приложения. Полный объем диссертации составляет 168 страниц текста с 39 рисунками. Список литературы содержит 166 наименований.

Содержание работы

Во <u>Введении</u> обоснована актуальность исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены основные задачи; освещены научная новизна и практическая значимость представля-

емой работы, описаны использованные методы и оценена степень достоверности результатов, приведены данные об апробации, сжато изложено содержание работы и перечислены основные полученные результаты.

<u>Первая глава</u> посвящена обзору современного состояния исследований в области синтеза, экспериментального изучения, приложений и теоретического описания поведения магнитополимерных систем. Представлены актуальные сведения о потенциальных биомедицинских применениях феррогелей, способах синтеза магнитных частиц, гидрогелей и их композиции — феррогелей. Отмечено, что экспериментально регистрируемые свойства зависят от архитектуры полимерной матрицы и механизмов взаимодействия магнитного наполнителя и матрицы (гидрогеля). Перечислены современные подходы к моделированию магнитных наночастиц и полимерных матриц. Кратко описан избранный метод решения поставленных задач — крупнозернистая молекулярная динамика. Предложена модификация существующего подхода многочастичной динамики для магнитополимерных систем, рассматривающие внутренние магнитные свойства наночастиц. Подобные методы могут быть использованы при исследовании систем, в которых необходимо учитывать анизотропию электрической или магнитной поляризуемости.

<u>Вторая глава</u> посвящена формулировке выносимой на защиту математической модели МФГ. Описаны содержательная и концептуальная модели отклика образца с заданным сочетанием межэлементных взаимодействий на приложенное магнитное поле. В соответствии с выбранным подходом, МФГ представляется как набор элементов двух типов (наночастицы и блобы), связанных в подвижную сетку, в узлах которой расположены наночастицы, см. рисунок 2. Уравнения движения дополнены слагаемыми, учитывающими наличие у частиц одноосной магнитной анизотропии конечной величины. В этом расширенном описании каждая наночастица характеризуется двумя угловыми переменными (единичными векторами): осью анизотропии, «вмороженной» в частицу, и магнитным моментом, вращение которого внутри частицы возможно, но затруднено в меру имеющейся магнитной анизотропии. В предельном случае нулевой анизотропии магнитный момент вращается свободно, при бесконечной анизотропии вектор магнитного момента всегда направлен вдоль соответствующей оси, ее принято называть также осью легкого намагничивания (ОЛН).

9



Рис. 2 — Визуализация образца моделируемого МФГ, черным показаны магнитные наночастицы, красным — полимерные сегменты (цепочки блобов)

Уравнения движения для поступательных степеней свободы (радиусвекторов центров r_i) формулируются в виде законов Ньютона, где силами выступают градиенты потенциалов взаимодействия между элементами МФГ: наночастицами и блобами. Эти потенциалы суть

$$U_{i}^{\text{blob}} = \sum_{j, j \neq i}^{\mathbb{Z}(N)} U^{\text{WCA}}\left(\boldsymbol{r}_{i}, \boldsymbol{r}_{j}\right) + \sum_{k, k \neq i}^{\mathbb{Z}(\nu_{i})} U^{\text{el}}\left(\boldsymbol{r}_{i}, \boldsymbol{r}_{k}\right),$$
(1)

$$U_{i}^{\text{MNP}} = -\mu \boldsymbol{e}_{i} \cdot \boldsymbol{H}_{0} + \mu^{2} \sum_{\substack{j, j \neq i \\ \mathbb{Z}(N)}}^{\mathbb{Z}(N_{\text{MNP}})} U^{\text{DD}}(\boldsymbol{r}_{i}, \boldsymbol{r}_{j}, \boldsymbol{e}_{i}, \boldsymbol{e}_{j}) - E_{\text{A}} \left(\boldsymbol{e}_{i} \cdot \boldsymbol{n}_{i}\right)^{2} + \sum_{k, k \neq i}^{\mathbb{Z}(N)} U^{\text{WCA}}(\boldsymbol{r}_{i}, \boldsymbol{r}_{k}) .$$

$$(2)$$

Индикаторы \mathbb{Z} в выражениях (1) и (2) указывают тип элемента, к которому относится потенциал: множество $\mathbb{Z}(N_{\text{MNP}})$ составляют номера наночастиц, $\mathbb{Z}(N_{\text{blob}})$ — номера блобов, находящихся внутри полимерных сегментов, $\mathbb{Z}(\nu_i)$ — номера соседних блобов по полимерной цепочке для *i*-го блоба. Согласно (1) энергия блоба U_i^{blob} складывается из суммарного потенциала мягкого отталкивания Уикса-Чендлера-Андерсена $U^{\text{WCA}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ со всеми частицами и суммы упругих гармонических взаимодействий $U^{\text{el}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k)$ с соседями по полимерному сегменту. В энергию наночастицы U_i^{MNP} (2) входят: энергия взаимодействия ее магнитного момента $\mu \mathbf{e}_i$ с полем напряженности \mathbf{H}_0 , сумма магнитных взаимодействий с другими наночастицами через парный дипольный потенциал $U^{\text{DD}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j)$, энергия магнитной анизотропии (слагаемое $\propto E_A$, где \mathbf{n}_i — направление ОЛН), а также мягкое отталкивание со всеми элементами системы.

Таким образом, уравнение движения центров масс *i*-го блоба (3), *j*-го блоба, прикрепленного к *i*-й наночастице (4) и *k*-й наночастицы, к которой присоединены блобы из множества $\mathbb{Z}(\nu_i)$ (5) имеют вид:

$$m_{i}\ddot{\boldsymbol{r}}_{i} = -\nabla U_{i}^{\text{blob}} - \eta \dot{\boldsymbol{r}}_{i} + \boldsymbol{f}_{i}\left(t\right), i \in \mathbb{Z}\left(N_{\text{blob}}\right), \qquad (3)$$

$$\boldsymbol{r}_{j} = \boldsymbol{r}_{i} + \boldsymbol{l}_{j}, j \in \mathbb{Z}\left(\nu_{i}\right), i \in \mathbb{Z}\left(N_{\text{MNP}}\right),$$

$$(4)$$

$$m_{k}\ddot{\boldsymbol{r}}_{k} = -\nabla U_{k}^{\mathrm{MNP}} - \sum_{j, j \neq i}^{\mathbb{Z}(\nu_{k})} \nabla U_{j}^{\mathrm{blob}} - \eta \dot{\boldsymbol{r}}_{k} + \boldsymbol{f}_{k}\left(t\right), k \in \mathbb{Z}\left(N_{\mathrm{MNP}}\right).$$
(5)

В уравнениях (3) и (5), наряду с потенциальными силами, присутствует сила трения (коэффициент η), а тепловое движение имитируют случайные силы $f_k(t)$, интенсивность которых задает термостат Ланжевена. В уравнении (4) координаты радиус-вектора прикрепленного блоба зависят от положения наночастицы и межцентрового вектора l_i .

Вращательное движение единичных векторов, характеризующих ориентационное состояние *i*-ой наночастицы, ее магнитного момента μe_i и ОЛН n_i , описываются уравнениями для соответствующих угловых скоростей:

$$J_{e,i}\dot{\boldsymbol{\omega}}_{i}^{e} = \mu\left(\boldsymbol{e}_{i}\times\boldsymbol{H}_{0}\right) + 2E_{A}\left(\boldsymbol{n}_{i}\cdot\boldsymbol{e}_{i}\right)\left(\boldsymbol{e}_{i}\times\boldsymbol{n}_{i}\right) - \zeta_{e}\boldsymbol{\omega}_{i}^{e} + \boldsymbol{Q}_{e,i}^{T}, i \in \mathbb{Z}\left(N_{\text{MNP}}\right), (6)$$

$$J_{n,i}\dot{\boldsymbol{\omega}}_{i}^{n} = \boldsymbol{Q}_{n,i}^{\text{blob}} + 2E_{\text{A}}\left(\boldsymbol{n}_{i}\cdot\boldsymbol{e}_{i}\right)\left(\boldsymbol{n}_{i}\times\boldsymbol{e}_{i}\right) - \zeta_{n}\boldsymbol{\omega}_{i}^{n} + \boldsymbol{Q}_{n,i}^{\text{T}}, i \in \mathbb{Z}\left(N_{\text{MNP}}\right), \quad (7)$$

где вместе с моментами регулярных сил, определяемыми потенциалами (1) и (2), также присутствуют соответствующие моменты сил трения $-\zeta_e \omega_i^e$, $-\zeta_n \omega_i^n$, и случайные моменты сил $Q_{e,i}^{\rm T}$ и $Q_{n,i}^{\rm T}$, создаваемые термостатом.

Управляющими параметрами представленной модели являются величины характерных энергий взаимодействия, отнесенные к энергии теплового движения: $\xi = \mu H_0/k_{\rm B}T$ (влияние внешнего магнитного поля), $\sigma = E_{\rm A}/k_{\rm B}T$ (вклад магнитной анизотропии наночастицы) и $\lambda = \mu^2/d_{\rm MNP}^3 k_{\rm B}T$, то есть величина диполь-дипольного взаимодействия пары наночастиц с диаметрами $d_{\rm MNP}$, находящихся в контакте. Алгоритмы задания начальных положений частиц, назначение параметров взаимодействий между ними, включая одноосную магнитную анизотропию, запуск интегрирования уравнений движения по представленной модели и последующий анализ результатов реализованы в комплексе программ для специализированного пакета ESPResSo⁵.

В <u>третьей главе</u> представлены результаты решения задачи о структурном, механическом и магнитном отклике МФГ с высокой долей (80%) узлов полимерной сетки, заполненных магнитными наночастицами. Показано, что в системах с невысоким магнитным межчастичным взаимодействием (параметр $\lambda \sim 1$) агрегирования частиц нет ни в основном состоянии, ни при воздействии внешнего поля. В случае сильного магнитного взаимодействия между частицами (параметр $\lambda \geq 10$) уже в отсутствие поля возникают агрегаты, образующие изотропную «клубковую» структуру (рисунок 3 (а)), которая во внешнем поле перестраивается в цепочечную текстуру вдоль направления поля, см. рисунок 3 (б).



Рис. 3 — Типичные конфигурации (снэпшоты) модельного МФГ с заполнением узлов сетки магнитными частицами на 80% и сильным магнитодипольным взаимодействием (λ = 16) в отсутствии поля (ξ = 0) (a); в однородном магнитном поле (ξ = 10), направленном вертикально вверх (б)

В этой главе приведено описание методов анализа структурных изменений в феррогеле. Удобным индикатором здесь оказалась модифицированная радиальная функция распределения (РФР) — осевая РФР (индикатриса), которая характеризует корреляции межчастичных расстояний при различных «уг-

⁵ESPResSo 3.1: Molecular Dynamics Software for Coarse-Grained Models / Axel Arnold, Olaf Lenz, Stefan Kesselheim et al. // Lecture Notes in Computational Science and Engineering / Ed. by Michael Griebel, Marc Alexander Schweitzer. — Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. — Vol. 89 of *Lecture Notes in Computational Science and Engineering*. — pp. 1–23

лах зрения» на образец МФГ. По форме РФР и ее значению на расстоянии, равном диаметру наночастицы, можно судить о направлении выстраивания агрегатов (цепочек) наночастиц и о степени их прямолинейности. Как оказалось, хотя основными факторами, препятствующими строгому выстраиванию цепочек вдоль поля, являются тепловое движение и упругое сопротивление полимерной сетки, магнитная анизотропия частиц также оказывает заметное влияние на структуру многочастичных агрегатов, образующихся в МФГ. На это указывает существенная зависимость высоты первого пика РФР от параметра магнитной анизотропии частиц, см. рисунок 4 (а). Чем выше анизотропия частиц, тем более искривлены цепочки частиц в равновесной текстуре данного МФГ. Действительно, в рассматриваемой системе ось анизотропии частицы фактически встроена в полимерную сетку, при этом магнитные взаимодействия стремятся сблизить частицы и выстроить их в цепи с магнитными моментами, ориентированными по типу «голова-хвост». Взаимный поворот магнитных моментов соседних частиц создает в каждой из них момент сил, заставляющий поворачиваться также и ОЛН. При слабой анизотропии этот момент мал и ОЛН фактически остается на месте. При сильной анизотропии поворот магнитного момента возможен только с заметной переориентацией ОЛН, а это означает «наматывание» на частицу прикрепленных к ней полимерных сегментов, то есть затраты энергии на деформацию сетки. В результате при одних и тех же внешних условиях равновесные цепочечные текстуры в МФГ с высокой анизотропией и в основном состоянии, и в присутствие поля оказываются менее упорядоченными, чем в МФГ со слабой анизотропией частиц. Эти отличия демонстрирует рисунок 4(a).

Исходя из полученных расчетных данных, с помощью кластерного анализа была изучена степень агрегирования наночастиц в МФГ, то есть среднее число частиц в цепи ν_{chain} . Как показано, ν_{chain} существенно (на десятки процентов) уменьшается с ростом энергии магнитной анизотропии, см. рисунок 4 (б).

Особый интерес для приложений представляет вызываемое внешним магнитным полем изменение объема МФГ. Величина магнитной анизотропии и интенсивность межчастичных взаимодействий заметно влияют на этот эффект. Как выяснилось, в образце с высокой долей заполненных узлов и сильным диполь-дипольным взаимодействием структурная перестройка вызывает увеличение объема. Источник эффекта здесь — магнитостатическое отталки-



Рис. 4 — МФГ с долей заполненных узлов 80% и параметром магнитного взаимодействия частиц λ = 16. Зависимость от параметра магнитной анизотропии σ высоты первого пика осевой РФР (а); среднего числа частиц в цепочке (б)

вание намагниченных цепей. Поскольку их строение тем совершеннее, чем слабее магнитная анизотропия наночастиц, то эффект «разбухания» МФГ растет с уменьшением параметра анизотропии σ , см. рисунок 5.



Рис. 5 — Зависимость относительного изменения объема, занимаемого МФГ (доля заполненных узлов 80%, параметр диполь-дипольного взаимодействия $\lambda = 16$) от безразмерного магнитного поля ξ для различных значений параметра магнитной анизотропии σ

В четвертой главе приведены результаты расчетов по представленной модели для образцов в зависимости от степени заполнения узлов (концентрация магнитной фазы) и от величины магнитного момента частиц; для этих расчетов были взяты только предельные случаях магнитной анизотропии. В за-

висимости от указанных характеристик проанализированы структура (рисунки 6 (а) и 6 (б)) и изменение объема МФГ (рисунки 6 (в) и 6 (г)) в основном состоянии, то есть в отсутствие поля. Для характеристики агрегирования использован параметр $q(1, d'_{MNP})$ — доля частиц в образце МФГ, находящихся в контакте, по крайней мере, с одним соседом.

На графиках рисунка 6 ясно виден переход из состояния, где частицы преимущественно изолированы, к агрегированному. Очевидно, что диаграммы, отвечающие ситуациям с конечными значениями анизотропии частиц, занимают промежуточное положение между показанными на рисунке 6 случаями $\sigma = 0$ и $\sigma = \infty$. Отметим обнаруженный нетривиальный эффект: немонотонность концентрационных зависимостей $q(1, d'_{MNP})$ в определенном интервале значений параметра межчастичного взаимодействия λ .



Рис. 6 — Зависимости степени агрегирования q (1, d'_{MNP}) от доли заполненных узлов c и параметра магнитодипольного взаимодействия λ для магнитоизотропных (а) и высокоанизотропных (б) частиц и соответствующие им графики относительного изменения объема (в) и (г).

Интересными оказались полученные результаты для индуцированного полем изменения объема МФГ при умеренных концентрациях (c = 0.35, c = 0.5) и средних значениях параметра дипольного взаимодействия высокоанизотропных частиц. Как видно из рисунка 6 (б), в таких системах заметное агрегирование начинается при наименьших значениях магнитодипольного параметра: $\lambda \sim 5.5$. Проведенные численные эксперименты обнаружили, что в этом диапазоне параметров намагничивание МФГ приводит не к увеличению, а к заметному ($\sim 10\%$) уменьшению его объема, что ранее было также обнаружено другими исследователями. Таким образом, показано, что в зависимости от состава МФГ намагничивание поле может вызывать как «разбухание», так и сжатие образца.

В <u>пятой главе</u> представлена модель феррополимеросомы (ФПС) — полой капсулы, в мембрану которой заключены магнитные частицы, см. схему на рисунке 7 (а). Мембранный слой ФПС ограничен с обеих сторон упругими оболочками, собранными из блобов. Эти оболочки непроницаемы для наночастиц, так что перемещения последних ограничены внутренним объемом мембраны. Образование цепочечных агрегатов, вызванное намагничиванием ФПС, приводит к ее деформированию — удлинению в направлении поля и сжатию в перпендикулярных направлениях, см. рисунок 7 (в).



а) б) в) Рис. 7 — Крупнозернистое модельное представление феррополимеросомы, синим и красным цветом обозначены полимерные блобы наружной и внутренней оболочек мембраны, внутрь которой заключен монослой магнитных наночастиц (изображены черным цветом) (а); основное состояние полимеросомы при $\xi = 0$ (б); намагниченное состояние при $\xi = 10$ (в); параметр магнитодипольного взаимодействия $\lambda = 5$, объемная доля наночастиц в мембране составляет $\varphi_{vol} = 11\%$ Результаты расчетов отношения полуосей ФПС (точнее, аппроксимирующего ее сфероида) в направлениях вдоль и поперек приложенного поля показаны на рисунке 8. Как видно, удлинение растет с увеличением концентрации наночастиц и с усилением магнитодипольного взаимодействия. С ростом поля аспектное отношение ФПС ожидаемым образом выходит на насыщение: в мембране сформировалось равновесное число цепей, и они в максимально возможной степени выстроены вдоль поля. Насколько известно автору, материал главы — первая работа по систематическому моделированию магнитодеформационного эффекта в ФПС.



Рис. 8 — Зависимость отношения осей эквивалентного сфероида, представляющего ΦПС, от безразмерного магнитного поля *ξ* при объемной концентрации частиц в мембране: $\varphi_{\rm vol} = 5,5\%$ (a); $\varphi_{\rm vol} = 11\%$ (б)

В заключении приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

- 1. Разработана математическая модель МФГ, впервые учитывающая произвольные значения энергии магнитной анизотропии наночастиц.
- 2. Реализованы алгоритмы построения геометрии МФГ, задания взаимодействий между элементами и запуска интегрирования уравнений их движения в виде комплекса программ для ESPResSo.
- Разработаны новые алгоритмы численного анализа массивов расчетных данных, позволяющие выявить межчастичные корреляции и тем самым охарактеризовать агрегирование наночастиц в основном состоянии и при намагничивании МФГ.
- 4. Показано, что с ростом приложенного магнитного поля хаотическая ориентация цепей в МФГ преобразуется в одноосную текстуру, при

этом прямолинейность агрегатов и их средняя длина уменьшается с увеличением магнитной анизотропии наночастиц.

- 5. Установлено, что структурирование высоконаполненного МФГ при намагничивании вызывает увеличение объема, занимаемого образцом, что эквивалентно поглощению растворителя из внешней среды; напротив, намагничивание МФГ с умеренной концентрацией и интенсивностью взаимодействия частиц вызывает его сжатие, то есть вытеснение растворителя из образца.
- Разработанная модель феррополимеросомы позволила описать деформирование объекта, вызываемое структурированием магнитных частиц в оболочке мембраны.

Публикации автора по теме диссертации

- Structure organization and magnetic properties of microscale ferrogels: The effect of particle magnetic anisotropy / Aleksandr V. Ryzhkov, Petr V. Melenev, Maria Balasoiu, Yuriy L. Raikher // *The Journal of Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 145, no. 7. — Pp. 074905 (перечень ВАК, Scopus, Web of Science).
- Ryzhkov A.V., Raikher Yu. L. Structural changes in microferrogels cross-linked by magnetically anisotropic particles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2017. — Vol. 431. — Pp. 192–195 (перечень ВАК, Scopus, Web of Science).
- The effect of magnetic nanoparticle concentration on the structure organisation of a microferrogel / A. V. Ryzhkov, P. V. Melenev, M. Balasoiu, Yu. L. Raikher // *Journal of Physics: Conference Series.* — 2018. — Vol. 994. — Pp. 012004 (перечень ВАК, Scopus, Web of Science).
- 4. *Рыжков А.В., Райхер Ю.Л.* Моделирование отклика микроферрогеля на внешнее магнитное поле // *Вычислительная механика сплошных сред.* 2018. Т. 11, № 1. С. 111–119 (перечень ВАК).
- 5. *Ryzhkov Aleksandr, Raikher Yuriy.* Coarse-Grained Molecular Dynamics Modelling of a Magnetic Polymersome // *Nanomaterials.* 2018. Vol. 8, no. 10. Pp. 763 (перечень ВАК, Scopus, Web of Science).