

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΒΟΥΡΤΣΩΝ
ΚΑΙ ΜΙΚΚΥΛΙΩΝ

ΜΗΛΙΟΥ ΚΑΛΛΙΟΠΗ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2021

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

Βλάχος Κωνσταντίνος, Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Επιβλέπων)

Μελισσάς Βασίλειος, Αν. Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Γεργίδης Λεωνίδας, Αν. Καθηγητής Τμ. Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Βλάχος Κωνσταντίνος, Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (επιβλέπων)

Μελισσάς Βασίλειος, Αν. Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (μέλος)

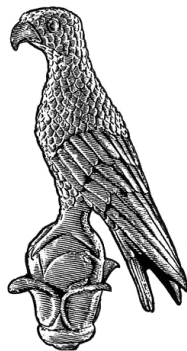
Γεργίδης Λεωνίδας, Αν. Καθηγητής Τμ. Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (μέλος)

Αυγερόπουλος Απόστολος, Καθηγητής Τμ. Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Θεοδωράκης Παναγιώτης, Αν. Καθηγητής, Institute of Physics –Polish Academy of Sciences, Poland.

Μούλτος Όθωνας, Αν. Καθηγητής Mechanical, Maritime and Materials Engineering, Delft University of Technology, Netherlands

Παπαγεωργίου Γεώργιος, Αν. Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΒΟΥΡΤΣΩΝ
ΚΑΙ ΜΙΚΚΥΛΙΩΝ

ΜΗΛΙΟΥ ΚΑΛΛΙΟΠΗ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2021

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών,
του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα Ν.
5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2»

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Συνέλευση: 948^A/12-5-2017

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Βλάχος Κωνσταντίνος, Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη:

Μελισσάς Βασίλειος, Αν. Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Γεργίδης Λεωνίδας, Αν. Καθηγητής Τμ. Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 21-11-2019

Θέμα: «Μελέτη Πολυηλεκτρολυτικών Βουρτσών και Μικκυλίων»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Συνέλευση: 1028^A/18-12-2020

1. Βλάχος Κωνσταντίνος, Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (επιβλέπων)
2. Μελισσάς Βασίλειος, Αν. Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (μέλος)
3. Γεργίδης Λεωνίδας, Αν. Καθηγητής Τμ. Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (μέλος)
4. Απόστολος Αυγερόπουλος, Καθηγητής Τμ. Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
5. Παναγιώτης Θεοδωράκης, Αν. Καθηγητής, Institute of Physics –Polish Academy of Sciences, Poland.
6. Όθωνας Μούλτος, Αν. Καθηγητής Mechanical, Maritime and Materials Engineering, Delft University of Technology, Netherlands
7. Γεώργιος Παπαγεωργίου, Αν. Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 11-1-2021

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας

Λουλούδη Μαρία, Καθηγήτρια

Η Γραμματέας του Τμήματος

Ξανθή Τουτουνζόγλου

Περιεχόμενα

Κατάλογος Εικόνων

Κατάλογος Πινάκων

Περίληψη

Abstract

Θεωρητικό Μέρος.....	1
1. Εισαγωγικές Έννοιες.....	2
1.1. Η χημική δομή του πολυμερούς.....	2
1.2. Αρχιτεκτονική πολυμερικής αλυσίδας.....	4
1.3. Συμπολυμερή.....	6
1.4. Μοντελοποίηση ηλεκτρικά ουδέτερης πολυμερικής αλυσίδας.....	7
1.4.1. Βασικές έννοιες της θεωρίας πολυμερών.....	8
1.4.2. Διαστάσεις της πολυμερικής αλυσίδας.....	10
1.4.3. Η ιδανική αλυσίδα.....	11
1.4.4. Μήκος στατιστικού τμήματος Kuhn.....	13
1.4.5. Χαρακτηριστικός λόγος C_{∞}	14
1.4.6. Η πραγματική αλυσίδα.....	16
1.4.6.1. Το φαινόμενο του εξαιρούμενου όγκου.....	16
1.4.6.2. Διαστάσεις πραγματικής αλυσίδας.....	17
1.4.6.3. Η επίδραση του διαλύτη.....	19
Βιβλιογραφία.....	20
2. Πολυηλεκτρολύτες.....	21
2.1. Εισαγωγή.....	21
2.2. Μοντέλο Flory.....	24

2.3. Συμπύκνωση αντισταθμιστικών ιόντων.....	27
2.4. Προσέγγιση Poisson-Boltzmann.....	30
2.4.1. Μοντέλο δύο ζωνών.....	31
2.5. Ηλεκτρική διπλή στοιβάδα.....	33
2.6. Δυναμικό ζήτα.....	35
2.7. Προσέγγιση Debye-Hückel.....	38
2.8. Σύμπλεξη πολυηλεκτρολυτών.....	40
Βιβλιογραφία.....	43
3. Μοριακή Δυναμική, Δυναμική Brown.....	47
3.1. Εισαγωγή.....	47
3.2. Τελεστές προβολής και η γενικευμένη εξίσωση Langevin.....	47
3.3. Προσομοιώσεις Δυναμικής Brown.....	49
3.4. Διάχυση.....	51
3.5. Δυναμικά Lennard Jones και FENE.....	53
3.5.1. Δυναμικό Lennard-Jones.....	53
3.5.2. Δυναμικό FENE.....	55
3.6. Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.....	55
3.6.1. Μέθοδος χειρισμού ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων PPPM (Particle-Particle Particle-Mesh).....	56
3.6.2. Γεωμετρία πλάκας.....	59
3.7. Προσομοιωτής Μοριακής Δυναμικής LAMMPS.....	60
Βιβλιογραφία.....	62
4. Πολυμερικές βούρτσες.....	64
4.1. Δεμένες αλυσίδες.....	64
4.2. Αφόρτιστες πολυμερικές βούρτσες.....	66
4.2.1. Βούρτσες που σχηματίζονται από γραμμικές αλυσίδες.....	67

4.2.2. Βούρτσες που σχηματίζονται από δενδριτικές αλυσίδες.....	68
4.3. Πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες.....	70
4.3.1. Πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες που σχηματίζονται από γραμμικές αλυσίδες.....	71
4.3.2. Πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες που σχηματίζονται από δενδριτικές αλυσίδες.....	74
4.4. Μικτές βούρτσες.....	75
Βιβλιογραφία.....	78
5. Μικκύλια.....	82
5.1. Μικκύλια επιφανειοδραστικών ενώσεων.....	82
5.2. Μικκύλια Συμπολυμερών.....	83
5.2.1. Μορφολογία μικκυλίων.....	86
5.2.2. Μικκύλια από αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή με μία ιοντική συστάδα.....	87
5.3. Εφαρμογές.....	89
Βιβλιογραφία.....	93
Πειραματικό Μέρος: Αποτελέσματα Διδακτορικής Διατριβής.....	96
6. Πολυηλεκτρολυτικά μικκύλια σε διαλύματα χωρίς άλας: Μέγεθος μικκυλίου και ηλεκτροστατικό δυναμικό.....	97
6.1. Περίληψη.....	97
6.2. Εισαγωγή.....	97
6.3. Μοντέλο.....	99
6.4. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	103
6.4.1. Μικκύλια που σχηματίζονται από A_5B_{30} δισυσταδικά συμπολυμερή	103
6.4.2. Μικκύλια που σχηματίζονται από $A_{10}B_{30}$ δισυσταδικά συμπολυμερή	115
6.4.3. Μικκύλια που σχηματίζονται από $A_{20}B_{30}$ δισυσταδικά συμπολυμερή.....	116
6.5. Συμπεράσματα.....	119
Βιβλιογραφία	125

7. Κατευθυνόμενη κίνηση πολυηλεκτρολυτικού μικκυλίου κατά μήκος εμβολιασμένων αλυσίδων πολυηλεκτρολυτικής βούρτσας με αντίθετη φόρτιση.....	127
7.1. Περίληψη.....	127
7.2. Εισαγωγή.....	127
7.3. Μοντέλο.....	129
7.3.1. Μοντελοποίηση της βούρτσας.....	129
7.3.2. Μοντελοποίηση του μικκυλίου.....	133
7.4. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	134
7.4.1. Η απομονωμένη βούρτσα PE.....	134
7.4.2. Το απομονωμένο μικκύλιο PE.....	136
7.4.3. Σύμπλεξη μικκυλίου με αντίθετα φορτισμένη βούρτσα.....	138
7.5. Συμπεράσματα	150
Βιβλιογραφία	156
8. Μικτές βούρτσες που αποτελούνται από αντίθετα φορτισμένα πολυμερή σχήματος Y σε διαλύματα δίχως άλας και σε διαλύματα με μονοσθενή και δισθενή άλατα.....	157
8.1. Περίληψη.....	157
8.2. Εισαγωγή.....	158
8.3. Μοντέλο.....	160
8.4. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	164
8.4.1. Συμμετρικές μικτές βούρτσες.....	164
8.4.1.1. Ύψος βούρτσας.....	164
8.4.1.2. Εσωτερική διαστρωμάτωση.....	166
8.4.1.3. Η επίδραση του αλατιού.....	170

8.4.2. Ασύμμετρες μικτές βούρτσες.....	178
8.4.2.1. Ασυμμετρία του λόγου των φορτισμένων μονάδων α_+	178
8.4.2.2. Ασυμμετρία των αριθμών των αλυσίδων n	180
8.4.2.3. Ασυμμετρία του μήκους του κλάδου S_+	182
8.4.2.4. Η επίδραση του δισθενούς άλατος.....	183
8.5. Συμπεράσματα.....	186
Βιβλιογραφία	201
Γενικά Συμπεράσματα.....	204
Ευχαριστίες.....	207

Κατάλογος Εικόνων

1.1. Πολυμερική αλυσίδα. Με X αναπαρίστανται τα μονομερή.....	2
1.2. Δομική μονάδα αιθυλενίου και σχηματισμός πολυαιθυλενίου.....	3
1.3. Αντίδραση σχηματισμού (a) πολυπροπυλενίου, (b) πολυαιθυλεστέρα.....	3
1.4. Σχηματικές αναπαραστάσεις πολυμερών: (a) γραμμικό, (b) δικτυωμένο, (c) κτενωτό, (d) διακλαδισμένο, (e) αστεροειδές, (f) διασταυρωμένο.....	5
1.5. Σχηματική αναπαράσταση δενδριμερούς δεύτερης γενιάς.....	5
1.6. Κατηγορίες συμπολυμερών: (a) εναλλασσόμενα, (b) κατά συστάδες, (c) τυχαία, (d) ενοφθαλμισμένα ή εμβολιασμού.....	6
1.7. Σχηματική αναπαράσταση (a) diblock copolymer, (b) triblock copolymer, (c) terpolymer...7	
1.8. Μοντέλο πολυμερικής αλυσίδας που αποτελείται από N σκελετικά τμήματα.....	8
1.9. Τα δύο είδη ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων: τοπικές και μη τοπικές.....	9
1.10. Σχηματική απεικόνιση της ακτίνας περιστροφής.....	10
1.11. Σχηματική απεικόνιση διαμόρφωσης ιδανικής αλυσίδας με σταθερό μήκος σκελετικών δεσμών l . Διακρίνεται το άκρο εις άκρο διάνυσμα $\vec{r}$	11
1.12. Σχηματική αναπαράσταση μηχανικού μοντέλου ελατηρίων.....	12
1.13. Κομμάτι πολυμερικής αλυσίδας όπου διακρίνονται τα στατιστικά μήκη Kuhn (b_K) και οι πραγματικοί σκελετικοί δεσμοί μήκους l	14
1.14. Σχηματική αναπαράσταση αλυσίδας με N σκελετικούς δεσμούς μήκους l , θ η γωνία μεταξύ των δεσμών και φ η γωνία περιστροφής τους.....	15
1.15. Το κέντρο της σφαίρας B δεν μπορεί να περάσει μέσα στη σφαιρική περιοχή με ακτίνα d_{HS} (διακεκομμένη γραμμή), εξαιτίας της σφαίρας A.....	16
2.1. Σχηματική αναπαράσταση πολυηλεκτρολύτη σε διάλυμα.....	21
2.2. Σχηματική αναπαράσταση πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας με αρχιτεκτονική σφαιρικού θύλακα.....	26
2.3. Σχηματική αναπαράσταση πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας και των δύο καταστάσεων αντισταθμιστικών ιόντων.....	28

2.4. Σχηματική αναπαράσταση ραβδοειδούς πολυηλεκτρολύτη για το μοντέλο δύο ζωνών.....	32
2.5. Το μοντέλο (a) Helmholtz, (b) Gouy–Chapman, (c) Stern, (d) Grahame.....	34
2.6. Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρικής διπλής στιβάδας που δημιουργείται γύρω από ένα αρνητικά φορτισμένο σωματίδιο. Διακρίνονται τα επιμέρους επίπεδα που την αποτελούν (επίπεδο Stern και διάχυσης) καθώς και το δυναμικό σε σχέση με την απόσταση από την επιφάνεια του σωματιδίου.....	36
2.7. Στοιχειομετρικά συμπλέγματα, (a) μοντέλο τύπου σκάλας, (b) μοντέλο τύπου «ομελέτα»..	41
3.1. Μέση τετραγωνική μετατόπιση (MSD) για διαφορετικούς τύπους ανώμαλης διάχυσης. Υπερ-διάχυση, κανονική διάχυση και υπο-διάχυση.....	52
3.2. Δυναμικό αλληλεπίδρασης Lennard-Jones.....	54
3.3. Δισδιάστατη σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής particle-mesh. (a) ένα σύστημα με φορτισμένα σωματίδια, (b) τα φορτία παρεμβάλλονται σε ένα δισδιάστατο πλέγμα, (c) χρήση των FFT, το δυναμικό και οι δυνάμεις υπολογίζονται σε σημεία του πλέγματος, (d) παρεμβολή των δυνάμεων πίσω σε σωματίδια και ανανέωση των συντεταγμένων.....	59
3.4. Σχηματισμός δύο αντίθετα φορτισμένων “φύλλων” εξαιτίας των περιοδικών συνθηκών στις κατευθύνσεις x και y . Εδώ, δεν υπάρχει περιοδικότητα στην κατεύθυνση z	59
3.5. Το σύστημα της εικόνας 3.4 το οποίο με την βοήθεια εισαγωγής πλάκας κενού αντιμετωπίζεται με περιοδικές συνθήκες στον άξονα z	60
4.1. Δεμένες αλυσίδες (a) πολυ-διακλαδισμένο πολυμερές (αστέρι), (b) πολυμερικό μικκύλιο, (c) αλυσίδες εμβολιασμένες σε επιφάνεια.....	64
4.2. Σχηματική αναπαράσταση εμβολιασμένων αλυσίδων (a) mushrooms, (b) brush.....	65
4.3. Σχηματική αναπαράσταση βούρτσας που αποτελείται από δενδριτικά πολυμερή.....	69
4.4. Σχηματική αναπαράσταση πολυηλεκτρολυτικής βούρτσας: (a) τα αντισταθμιστικά ιόντα μπορούν να βρίσκονται σε ύψος μεγαλύτερο από το ύψος της βούρτσας ($h \gg H$), (b) τα αντισταθμιστικά ιόντα εντοπίζονται μέσα στον όγκο της βούρτσας ($h \approx H$).....	71
5.1. Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίου που σχηματίζεται από επιφανειοδραστικές ουσίες.....	82
5.2. Μικκύλιο που σχηματίζεται από γραμμικές αλυσίδες με μία υδρόφοβη (μαύρο χρώμα) και μια υδρόφιλη συστάδα (γκρι χρώμα).....	83

5.3. Διαμόρφωση μικκυλίων δισυσταδικού συμπολυμερούς σε σχέση με τη σύσταση του συμπολυμερούς. (a) “star-like” micelles, (b) “crew-cut” micelles.....	86
5.4. Μικκύλια με (a) σφαιρική, (b) κυλινδρική και (c) κυστιδιακή μορφολογία.....	87
5.5. Μικκύλιο που σχηματίζεται από γραμμικές αλυσίδες με μία υδρόφοβη (μαύρο χρώμα) και μια υδρόφιλη αρνητικά φορτισμένη συστάδα (γκρι χρώμα).....	88
5.6. Η πλειοψηφία των αντισταθμιστικών ιόντων βρίσκεται (a) μέσα στην κορώνα, (b) έξω από την κορώνα.....	89
5.7. Σχηματική απεικόνιση ενός μικκυλίου που “φυλακίζει” ένα ξένο μόριο.....	90
6.1. Σχηματική αναπαράσταση γραμμικής αλυσίδας με μια πλήρως φορτισμένη υδρόφιλη συστάδα A, η οποία αποτελείται από 5 δομικές μονάδες, και μια υδρόφοβη συστάδα B με 30 δομικές μονάδες. Παρουσιάζονται και τα αντίστοιχα αντισταθμιστικά ιόντα C.....	101
6.2. (a) Κατανομή μάζας των δομών που σχηματίζονται από συμπολυμερή A_5B_{30} με διαφορετικές τιμές ποσοστού φόρτισης α και διαφορετικά μήκη Bjerrum ($l_B=1\sigma$ και 0.1σ). Εμφανίζονται επίσης οι γραμμές σφάλματος. (b) Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης $C(t)$ για τα ίδια συμπολυμερή.....	105
6.3. Κατανομές πυκνότητας των φορτισμένων δομικών μονάδων A, όλων των δομικών μονάδων A, των συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων C, και όλων των ιόντων C από το κέντρο μάζας του μικκυλίου που σχηματίζεται από συμπολυμερή A_5B_{30} με (a) $\alpha=1$ και (b) $\alpha=0.4$. Οι εσωτερικοί φλοιοί Helmholtz (IHS) επισημαίνονται με κάθετες γραμμές.....	107
6.4. Κατανομή φορτίου από το κέντρο μάζας του μικκυλίου. Μικκύλια που σχηματίζονται από συμπολυμερή (a) A_5B_{30} , (b) $A_{10}B_{30}$, και (c) $A_{20}B_{30}$ σε διαφορετικά ποσοστά φόρτισης α , και διαφορετικά μήκη Bjerrum l_B . Ο εξωτερικός φλοιός Helmholtz (OHS) υποδεικνύεται από μια κάθετη ευθεία γραμμή.....	110
6.5. Το ηλεκτροστατικό δυναμικό από το κέντρο μάζας του μικκυλίου για τα συμπολυμερή (a) A_5B_{30} , (b) $A_{10}B_{30}$ και (c) $A_{20}B_{30}$ σε διαφορετικά μήκη Bjerrum. Το δυναμικό ζήτα υποδεικνύεται από το χρωματιστό κύκλο.....	112
6.6. Στιγμιότυπο προσομοίωσης. Διακρίνεται το $A_{10}B_{30}$ μικκύλιο (ο υδρόφοβος πυρήνας με κόκκινο και η υδρόφιλη φορτισμένη κορώνα με γαλάζιο χρώμα) και τα αντισταθμιστικά ιόντα (κίτρινο). Τα μαύρα βέλη υποδεικνύουν το IHS και τα γκρι το OHS στην κατανομή φορτίου και	

στην κατανομή του δυναμικού αντίστοιχα.....	113
6.7. (a) Κατανομή μάζας των δομών που σχηματίζονται από συμπολυμερή $A_{10}B_{30}$ σε διαφορετικές τιμές α και διαφορετικά μήκη Bjerrum (b) συνάρτηση ακτινικής κατανομής $g_{AC}(r)$ της απόστασης μεταξύ των δομικών μονάδων A και των αντισταθμιστικών ιόντων C για τα ίδια συμπολυμερη.....	114
6.8. Κατανομή μάζας των δομών που σχηματίζονται από συμπολυμερή $A_{20}B_{30}$ σε διαφορετικές τιμές α και μήκη Bjerrum.....	116
6.9. $\ln H$ σαν συνάρτηση του (a) $\ln N_A$ και (b) $\ln \alpha$	119
7.1. Στιγμιότυπα προσομοίωσης: (a,d) Αρχική τοποθέτηση μικκυλίου $A_{10}B_{30}$ στη βούρτσα. (b,e) Το μικκύλιο $A_{10}B_{30}$ μέσα στη βούρτσα (c) Το μικκύλιο $A_{10}B_{30}$ παγιδευμένο στην επιφάνεια (f-h) Το μικκύλιο $A_{20}B_{30}$ στην κατάσταση πρόσληψης, διάχυσης και παγίδευσης. Για λόγους σαφήνειας, εμφανίζονται μόνο μερικές από τις αλυσίδες των βουρτσών που δημιουργούν συμπλέγματα Τα αντισταθμιστικά ιόντα παραλείπονται στα στιγμιότυπα. Η βούρτσα είναι η $\alpha 0.2d0.003$	137
7.2. Η μεταβολή της ακτίνας περιστροφής των μικκυλίων A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$ με το χρόνο κατά τη διάρκεια της σύμπλεξης με την βούρτσα $\alpha 0.2d0.014$	139
7.3. Κίνηση του κέντρου μάζας (CM) των μικκυλίων (a) A_5B_{30} , (b) $A_{10}B_{30}$ και (c) $A_{20}B_{30}$ κατά μήκος των τριών κατευθύνσεων x,y,z ως συνάρτηση του χρόνου.....	141
7.4. Η προβολή της κίνησης του κέντρου μάζας (CM) των μικκυλίων στο επίπεδο xy παράλληλα με την επιφάνεια εμβολιασμού ως συνάρτηση του χρόνου για διαφορετικές βούρτσες με $\alpha 0.2$. (a) A_5B_{30} , (b) $A_{10}B_{30}$ και (c) $A_{20}B_{30}$ μικκύλια.....	143
7.5. Λογάριθμος του MSD στον άξονα z των μικκυλίων (a) A_5B_{30} , (b) $A_{10}B_{30}$ και (c) $A_{20}B_{30}$ μέσα σε διάφορες βούρτσες κατά μήκος του άξονα z ως συνάρτηση του λογάριθμου του χρόνου. Με διακεκομμένες γραμμές φαίνονται οι βελτιστοποιημένες ευθείες. (d) Οι προκύπτουσες κλίσεις και μεταβολές.....	145
7.6. Κίνηση του κέντρου μάζας (CM) του μικκυλίου $A_{10}B_{30}$ κατά μήκος των τριών κατευθύνσεων x,y,z ως συνάρτηση του χρόνου για τις βούρτσες (a) $\alpha 0.2(20_80)d0.005$ και (b) $\alpha 0.2(80_20)d0.005$	147
7.7. Κίνηση κέντρου μάζας (CM) του μικκυλίου $A_{10}B_{30}$ κατά μήκος των τριών κατευθύνσεων	

x, y, z ως συνάρτηση του χρόνου για βούρτσες **(a)** $0.75d0.002$ **(b)** $0.5d0.002$ **(c)** $0.05d0.002$149

7.8. Λογάριθμος της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης των μικκυλίων $A_{10}B_{30}$ μέσα σε διάφορες βούρτσες κατά μήκος του άξονα z ως συνάρτηση του λογάριθμου του χρόνου. Σχεδιάζονται οι διακεκομμένες γραμμές βελτιστοποίησης και εμφανίζονται οι κλίσεις που προκύπτουν.....150

8.1. Σχηματική αναπαράσταση μικτής βούρτσας που σχηματίζεται από 2 $Y(+)$ ($n_+=2$) και 2 $Y(-)$ ($n_-=2$) πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες σχήματος Y με μήκος κλάδου $S_+=S_-=3$ και ποσοστό φόρτισης $\alpha_+=\alpha_-=0.33$. Η μέγιστη διαδρομή (longest path, N) είναι ίση με 6, το συνολικό μοριακό βάρος (M_w) είναι ίσο με 9 και το εμβαδόν της επιφάνειας ανά αλυσίδα Y είναι $s=d^2$. Φαίνονται επίσης τα αντισταθμιστικά ιόντα (μπλε και κόκκινο χρώμα) και τα μονοσθενή ιόντα άλατος (πράσινο χρώμα).....161

8.2. $\ln H$ σαν συνάρτηση του $\ln s$ για συμμετρικές μικτές βούρτσες που αποτελούνται από αλυσίδες $Y(+)$ και $Y(-)$ με $n_+=n_-=32$, $S_+=S_-=80$ και $\alpha_+=\alpha_-=0.2$166

8.3. Κατανομές πυκνότητας πιθανότητας **(a)** του z των δομικών μονάδων, των ελεύθερων άκρων, των αντισταθμιστικών ιόντων και του κέντρου μάζας των αλυσίδων Y σε πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0494\sigma^{-2}$ **(b)** οι ίδιες ποσότητες μόνο για τις θετικά φορτισμένες αλυσίδες $Y(+)$ **(c)** οι ίδιες ποσότητες για τις συνολικές αλυσίδες Y σε πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0062\sigma^{-2}$.168

8.4. Γραφική αναπαράσταση μικτών βουρτσών που αποτελούνται από πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες σχήματος $Y(+)$ και $Y(-)$ με $n_+=n_-=32$, $S_+=S_-=80$ και $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ για διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού $d=$ **(a)** $0.0123\sigma^{-2}$, **(b)** $0.0062\sigma^{-2}$, **(c)** $0.0031\sigma^{-2}$, **(d)** $0.0015\sigma^{-2}$170

8.5. (a) $\ln H$ ως συνάρτηση του $\ln c_s$ της συγκέντρωσης μονοσθενών αλάτων για συμμετρικές μικτές βούρτσες αποτελούμενες από αλυσίδες PE σε σχήμα $Y(+)$ και $Y(-)$ με $n_+=n_-=32$, $S_+=S_-=80$, $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ σε $d=0.0494\sigma^{-2}$, **(b)** ίδιο με το (a) για συγκέντρωση c_s δισθενών αλάτων σε πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0247\sigma^{-2}$. Οι κλίσεις υπολογίστηκαν από τις διακεκομμένες γραμμές.....172

8.6. Οι ακτίνες περιστροφής $\langle Rg_z^2 \rangle$ των αλυσίδων PE σε σχήμα $Y(+)$ και $Y(-)$ ως συνάρτηση της συγκέντρωσης δισθενούς άλατος $c_s=0, 0.9, 1.8, 3.6M$ σε πυκνότητα εμβολιασμού $d = 0.0247\sigma^{-2}$174

8.7. Κατανομές πυκνότητας πιθανότητας **(a)** του z των δομικών μονάδων, των ελεύθερων

άκρων, των αντισταθμιστικών ιόντων και του κέντρου μάζας των αρνητικά φορτισμένων αλυσίδων Y(-), (b) οι ίδιες ποσότητες για τις θετικά φορτισμένες αλυσίδες Y(+) (c) οι ίδιες ποσότητες για τις συνολικές αλυσίδες Y σε πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0247\sigma^{-2}$	176
8.8. Κατανομές πυκνότητας πιθανότητας της συντεταγμένης z για τις δομικές μονάδες των αλυσίδων Y(-) και Y(+) σε διάλυμα χωρίς αλάτι και σε διάφορες συγκεντρώσεις δισθενούς άλατος.....	177
8.9. Γραφική αναπαράσταση της επιφάνειας των μικτών βουρτσών που αποτελούνται από πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες σχήματος Y(+) και Y(-) με $n_+=n_-=32$, $S_+=S_-=80$ και $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ σε πυκνότητα εμβολιασμού $0.0247\sigma^{-2}$, (a) καλυμμένη τυχαία από δομικές μονάδες αλυσίδας Y(+) και Y(-) σε $c_s=0M$ (b) κατά προτίμηση καλυμμένη από δομικές μονάδες αλυσίδας Y(+) σε συγκέντρωση δισθενούς άλατος $c_s=1.8M$ (c) διαχωρισμένη με μικρο-φάσεις Y(+) και Y(-) σε συγκέντρωση δισθενούς άλατος $c_s=3.6M$	177
8.10. (a) Οι ακτίνες περιστροφής $\langle Rg_z^2 \rangle$ των πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων Y(+) και Y(-) σε συνάρτηση με το ποσοστό φόρτισης α_+ των αλυσίδων Y(+), (b) $\ln H$ ως συνάρτηση του $\ln \gamma$ για τις βούρτσες με $n_+=n_-=32$, $S_+=S_-=80$ και $\alpha_-=0.2$ με κυμαινόμενο $\alpha_+=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ και 1 . Σε όλες τις περιπτώσεις $c_s=0M$ και $d=0.0494\sigma^{-2}$	179
8.11. $\ln H$ ως συνάρτηση του $\ln \gamma$ για βούρτσες με συνολικό αριθμό 64 αλυσίδες Y με διαφορετικό αριθμό θετικά φορτισμένων αλυσίδων $n_+=7, 13, 19, 26$ και 32 Y(+) σε διάλυμα χωρίς αλάτι.....	181
8.12. Κατανομές πυκνότητας πιθανότητας της συντεταγμένης z για τις δομικές μονάδες των αλυσίδων σχήματος Y(-) και Y(+) για μικτές βούρτσες με διάφορες τιμές γ . Η πυκνότητα εμβολιασμού είναι $d=0.0494\sigma^{-2}$	181
8.13. Κατανομές πυκνότητας πιθανότητας της συντεταγμένης z για τις δομικές μονάδες των αλυσίδων σχήματος Y(-) και Y(+) για μικτές βούρτσες με διάφορες τιμές γ . Η πυκνότητα εμβολιασμού είναι $d=0.0494\sigma^{-2}$	182
8.14. Κατανομές πυκνότητας πιθανότητας της συντεταγμένης z για τις δομικές μονάδες των αλυσίδων σχήματος Y(-) και Y(+) για διάλυμα δίχως άλας και για διάφορες συγκεντρώσεις δισθενούς άλατος. Το σύστημα αποτελείται από $n_-=57$ και $n_+=7$ αλυσίδες. Η πυκνότητα εμβολιασμού είναι $d=0.0494\sigma^{-2}$	184

8.15. Γραφική αναπαράσταση της επιφάνειας των μικτών βουρτσών αποτελούμενη από αλυσίδες σχήματος $Y(+)$ και $Y(-)$ με $n_+=7$, $n_-=57$, $S_+=S_-=80$, $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ για συγκέντρωση δισθενούς άλατος $c_s=3.6M$ σε πυκνότητα εμβολιασμού $0.0494\sigma^{-2}$. Οι μονάδες αλυσίδας $Y(+)$ σχηματίζουν κυλινδρικές περιοχές.....**184**

8.16. $\ln H$ ως συνάρτηση των $\ln c_s$ της συγκέντρωσης δισθενούς άλατος για μικτές βούρτσες που αποτελούνται από αλυσίδες PE σχήματος $Y(+)$ και $Y(-)$ με $n_-=57$, $n_+=7$, $S_+=S_-=80$, $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ σε πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0494\sigma^{-2}$. Οι κλίσεις υπολογίστηκαν από τις διακεκομμένες γραμμές.....**185**

Κατάλογος Πινάκων

- 6.1.** Δομικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά μικκυλίων που σχηματίζονται από συμπολυμερή A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$ σε διαλύματα με μήκος Bjerrum $l_B = 1\sigma$**121**
- 6.2.** Δομικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά μικκυλίων που σχηματίζονται από συμπολυμερή A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$ σε διαλύματα με μήκος Bjerrum $l_B = 0.1\sigma$**123**
- 7.1.** Οι ακτίνες περιστροφής $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$, $\langle Rg_z^2 \rangle$, η επέκταση $\langle R \rangle$, το ύψος H και το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων για βούρτσες με διάφορα ποσοστά φόρτισης α και σε διάφορες πυκνότητες εμβολιασμού d . Όλες οι εμβολιασμένες αλυσίδες περιέχουν 160 δομικές μονάδες.....**152**
- 7.2.** Ο αριθμός συσσωμάτωσης N_p , οι ακτίνες περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle_{micelle}$, $\langle Rg^2 \rangle_{core}$, η παράμετρος ανισοτροπίας σχήματος κ^2 , και το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στο στρώμα Stern μικκυλίων σε διαφορετικές ανοιγμένες θερμοκρασίες T^* . Όλες οι υδρόφιλες μονάδες A είναι φορτισμένες, $\alpha=1$**153**
- 7.3.** Το μέγεθος και η παράμετρος ανισοτροπίας του σχήματος του πυρήνα και ολόκληρου του μικκυλίου για τα A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$, ο αριθμός των απορροφημένων αλυσίδων της βούρτσας στο μικκύλιο και ο αριθμός των μονάδων του μικκυλίου που σχηματίζουν συμπλέγματα μέσα σε βούρτσες με διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού d και με διαφορετικό ποσοστό φόρτισης α**153**
- 8.1.** Η μέση απόσταση των δομικών μονάδων από την επιφάνεια $\langle z \rangle$, η μακρύτερη διαδρομή της εμβολιασμένης αλυσίδας $\langle R \rangle$, το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στο ύψος της βούρτσας, η ακτίνα περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle$ των αλυσίδων Y και οι συνιστώσες της στον άξονα z , $\langle Rg_z^2 \rangle$, και στο επίπεδο xy , $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$, για μικτές βούρτσες με $n_-=n_+=32$, $S_+=S_-=80$, $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ σε διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού d . Αριθμός των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ αλυσίδων $Y(+)-Y(-)$, των αντισταθμιστικών ιόντων που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες αλυσίδας Y και τα εγκλωβισμένα ανιόντα και κατιόντα μέσα στο ύψος της βούρτσας. Οι αποκλίσεις των μέσων τιμών βρίσκονται εντός των παρενθέσεων.....**188**
- 8.2.** Πιθανότητες αναδίπλωσης για μικτές βούρτσες με $n_-=n_+=32$, $S_+=S_-=80$, $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ σε διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού d . NN (κανένας από τους δύο κλάδους δεν

αναδιπλώνεται), NB ή BN (ο ένας από τους δύο κλάδους αναδιπλώνεται), BB (και οι δύο κλάδοι αναδιπλώνονται).....**190**

8.3. Η μέση απόσταση των δομικών μονάδων από την επιφάνεια $\langle z \rangle$, η μακρύτερη διαδρομή της εμβολιασμένης αλυσίδας $\langle R \rangle$, η ακτίνα περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle$ των αλυσίδων Y και οι συνιστώσες της στον άξονα z, $\langle Rg_z^2 \rangle$, και στο επίπεδο xy, $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$, για μικτές βούρτσες με $n_+ = n_- = 32$, $S_+ = S_- = 80$, $\alpha_+ = \alpha_- = 0.2$ σε πυκνότητα εμβολιασμού $d = 0.0494\sigma^{-2}$ και σε διάφορες συγκεντρώσεις μονοσθενούς άλατος c_s . Αριθμός των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ αλυσίδων Y(+)-Y(-), των αντισταθμιστικών ιόντων που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες αλυσίδας Y, των ιόντων αλατιού που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες της αλυσίδας Y και τα εγκλωβισμένα αντισταθμιστικά ιόντα και ιόντα άλατος μέσα στο ύψος της βούρτσας. Οι αποκλίσεις των μέσων τιμών βρίσκονται εντός των παρενθέσεων. Μέγεθος κουτιού κατά μήκος του άξονα z $L_z = 170\sigma$**191**

8.4. Η μέση απόσταση των δομικών μονάδων από την επιφάνεια $\langle z \rangle$, η μακρύτερη διαδρομή της εμβολιασμένης αλυσίδας $\langle R \rangle$, η ακτίνα περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle$ των αλυσίδων Y και οι συνιστώσες της στον άξονα z, $\langle Rg_z^2 \rangle$, και στο επίπεδο xy, $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$, για μικτές βούρτσες με $n_+ = n_- = 32$, $S_+ = S_- = 80$, $\alpha_+ = \alpha_- = 0.2$ σε πυκνότητα εμβολιασμού $d = 0.0247\sigma^{-2}$ και σε διάφορες συγκεντρώσεις δισθενούς άλατος (1:2) c_s . Αριθμός των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ αλυσίδων Y(+)-Y(-), των αντισταθμιστικών ιόντων που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες της αλυσίδας Y, των ιόντων αλατιού που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες αλυσίδας Y και τα εγκλωβισμένα αντισταθμιστικά ιόντα και ιόντα άλατος μέσα στο ύψος της βούρτσας. Οι αποκλίσεις των μέσων τιμών βρίσκονται εντός των παρενθέσεων. Μέγεθος κουτιού κατά μήκος του άξονα z $L_z = 170\sigma$**193**

8.5. Η μέση απόσταση των δομικών μονάδων από την επιφάνεια $\langle z \rangle$, η μακρύτερη διαδρομή της εμβολιασμένης αλυσίδας $\langle R \rangle$, το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στο ύψος της βούρτσας, η ακτίνα περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle$ των αλυσίδων Y και οι συνιστώσες της στον άξονα z, $\langle Rg_z^2 \rangle$, και στο επίπεδο xy, $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$, για μικτές βούρτσες με $n_+ = n_- = 32$, $S_+ = S_- = 80$, $\alpha_+ = 0.2$ σε διαφορετικά κλάσματα φορτίου α_+ . Αριθμός των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ αλυσίδων Y(+)-Y(-), των αντισταθμιστικών ιόντων που

σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες αλυσίδας Y και τα εγκλωβισμένα ανιόντα και κατιόντα μέσα στο ύψος της βούρτσας. $d = 0.0494 \sigma^{-2}$194

8.6. Η μέση απόσταση των δομικών μονάδων από την επιφάνεια $\langle z \rangle$, η μακρύτερη διαδρομή της εμβολιασμένης αλυσίδας $\langle R \rangle$, το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στο ύψος της βούρτσας, η ακτίνα περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle$ των αλυσίδων Y και οι συνιστώσες της στον άξονα z, $\langle Rg_z^2 \rangle$, και στο επίπεδο xy, $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$, για μικτές βούρτσες με $S_+ = S_- = 80$, $\alpha_+ = \alpha_- = 0.2$ σε διαφορετικούς αριθμούς n_- , n_+ των αλυσίδων Y(-), Y(+) $\gamma = (n_+/n_-)$. Αριθμός των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ αλυσίδων Y(+)-Y(-), των αντισταθμιστικών ιόντων που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες αλυσίδας Y και τα εγκλωβισμένα ανιόντα και κατιόντα μέσα στο ύψος της βούρτσας. $d = 0.0494 \sigma^{-2}$196

8.7. Η μέση απόσταση των δομικών μονάδων από την επιφάνεια $\langle z \rangle$, η μακρύτερη διαδρομή της εμβολιασμένης αλυσίδας $\langle R \rangle$, το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στο ύψος της βούρτσας, η ακτίνα περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle$ των αλυσίδων Y και οι συνιστώσες της στον άξονα z, $\langle Rg_z^2 \rangle$, και στο επίπεδο xy, $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$, για μικτές βούρτσες με $S_- = 80$, $\alpha_+ = \alpha_- = 0.2$ σε διαφορετικά μήκη κλάδου S_+ των αλυσίδων Y(+) $\gamma = (S_+/S_-)$. Αριθμός των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ αλυσίδων Y(+)-Y(-), των αντισταθμιστικών ιόντων που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες αλυσίδας Y και τα εγκλωβισμένα ανιόντα και κατιόντα μέσα στο ύψος της βούρτσας. $d = 0.0494 \sigma^{-2}$198

8.8. Η μέση απόσταση των δομικών μονάδων από την επιφάνεια $\langle z \rangle$, η μακρύτερη διαδρομή της εμβολιασμένης αλυσίδας $\langle R \rangle$, η ακτίνα περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle$ των αλυσίδων Y και οι συνιστώσες της στον άξονα z, $\langle Rg_z^2 \rangle$, και στο επίπεδο xy, $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$, για μικτές βούρτσες με $n_- = 57$, $n_+ = 7$, $S_+ = S_- = 80$, $\alpha_+ = \alpha_- = 0.2$ σε πυκνότητα εμβολιασμού $d = 0.0494 \sigma^{-2}$ και διάφορες συγκεντρώσεις δισθενούς άλατος (1:2) c_s . Αριθμός των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ αλυσίδων Y(+)-Y(-), των αντισταθμιστικών ιόντων που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες της αλυσίδας Y, των ιόντων αλατιού που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες αλυσίδας Y και τα εγκλωβισμένα αντισταθμιστικά ιόντα και ιόντα άλατος μέσα στο ύψος της βούρτσας. Οι αποκλίσεις των μέσων τιμών βρίσκονται εντός των παρενθέσεων. Μέγεθος κουτιού κατά μήκος του άξονα z $L_z = 170\sigma$ 199

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία έγινε προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής με σκοπό την μελέτη πολυηλεκτρολυτικών μικκυλίων και πολυηλεκτρολυτικών βουρτσών. Αυτές οι δομές αποτελούν αντικείμενο έρευνας για αρκετά χρόνια λόγω της σπουδαιότητάς τους. Το φαινόμενο της μικκυλίωσης μελετάται τόσο από θεωρητική όσο και πειραματική σκοπιά, λόγω των πιθανών εφαρμογών των μικκυλίων σε διάφορους τομείς όπως τα απορρυπαντικά, τα λιπαντικά, η ελεγχόμενη μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών, η διάλυση μη διαλυτών ουσιών κ.α. Από την άλλη μεριά, βασική εφαρμογή των πολυηλεκτρολυτικών βουρτσών είναι η διαχείριση διεπιφανειών. Ο έλεγχος αυτών των διεπιφανειών είναι ένα σημαντικό εργαλείο για πολλές εφαρμογές όπως ο καθαρισμός του νερού, η αναγέννηση ιστών, η αντιρρυπαντική προστασία κ.α. Αρχικά μελετήθηκαν πολυηλεκτρολυτικά μικκύλια, σε διαλύματα χωρίς άλας, τα οποία σχηματίζονται από δισυσταδικά συμπολυμερή με μία υδρόφιλη και μια υδρόφοβη συστάδα. Η έρευνα εστιάζει στην επίδραση του μήκους Bjerrun, του μοριακού βάρους και του βαθμού φόρτισης της υδρόφιλης συστάδας σε διάφορα μεγέθη. Αυτά είναι ο αριθμός συσσωμάτωσης και το μέγεθος των σχηματιζόμενων μικκυλίων, το ποσοστό των αντισταθμιστικών ιόντων που περιέχονται στην κορώνα τους και το δυναμικό ζήτα. Στη συνέχεια μελετήσαμε την κίνηση των μικκυλίων που προαναφέρθηκαν μέσα σε πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες. Οι βούρτσες σχηματίζονται από γραμμικές αλυσίδες με αντίθετη φόρτιση από τα μικκύλια, με μεταβαλλόμενη πυκνότητα εμβολιασμού και μεταβαλλόμενο ποσοστό φόρτισης. Τα μικκύλια εκτελούν μια κατευθυνόμενη κίνηση κατακόρυφα στην επιφάνεια εμβολιασμού των αλυσίδων. Από τον υπολογισμό της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης έγινε ο χαρακτηρισμός της κίνησης ως Fickian, υπερδιάχυση ή υποδιάχυση. Τέλος μελετήσαμε μикτές βούρτσες που σχηματίζονται από αντίθετα φορτισμένα πολυμερή σχήματος Υ σε διαλύματα χωρίς άλας και σε διαλύματα με μονοσθενή και δισθενή άλατα. Μελετήθηκαν διαφορετικές περιπτώσεις όσον αφορά τον σχηματισμό των βουρτσών. Αυτές αναφέρονται σε μεταβολές α) στη πυκνότητα εμβολιασμού, β) στη συγκέντρωση άλατος, γ) στο ποσοστό φόρτισης των θετικά φορτισμένων αλυσίδων, δ) στο μήκος του κλάδου των θετικά φορτισμένων αλυσίδων, ε) στον αριθμό των αλυσίδων. Βρέθηκαν οι σχέσεις κλιμάκωσης του ύψους της βούρτσας σε σχέση με την επιφάνεια εμβολιασμού ανά αλυσίδα, με το λόγο του συνολικού θετικού προς το συνολικό αρνητικό φορτίο των αλυσίδων και με τις συγκεντρώσεις του άλατος. Παρατηρήσαμε ότι η μείωση της πυκνότητας εμβολιασμού οδηγεί στο σχηματισμό μικροφάσεων. Επίσης η προσθήκη δισθενούς

άλατος οδηγεί στο διαχωρισμό φυλλοειδών μικροφάσεων και στο σχηματισμό κυλινδρικών περιοχών.

Η οργάνωση της εργασίας είναι ως εξής: στο κεφάλαιο 1 δίνονται γενικές πληροφορίες για τα πολυμερή, όπως η χημική δομή και η αρχιτεκτονική τους. Ακόμα, παρουσιάζονται και τρόποι μοντελοποίησης πολυμερών. Στο κεφάλαιο 2 εισάγεται η έννοια των πολυηλεκτρολυτών. Αναλύεται το μοντέλο Flory, η συμπύκνωση αντισταθμιστικών ιόντων, οι προσέγγιση Poisson-Boltzmann και Debye-Huckel. Στο κεφάλαιο 3 αναλύεται η προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής, περιγράφεται η δυναμική Brown και η έννοια του θερμοστάτη Langevin και αναλύεται η μέθοδος χειρισμού ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων PPPM. Στη συνέχεια, στο κεφάλαιο 4, περιγράφονται αφόρτιστες πολυμερικές βούρτσες που σχηματίζονται από α) γραμμικές και β) δενδριτικές αλυσίδες. Παρόμοια περιγραφή γίνεται για πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες και για μικτές βούρτσες. Το κεφάλαιο 5 εστιάζει στο σχηματισμό, τη μορφολογία και τις εφαρμογές μικκυλίων. Στα κεφάλαια 6,7 και 8 παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα της μελέτης μας.

Abstract

In this present work we studied polyelectrolyte micelles and polyelectrolyte brushes by means of molecular dynamics simulations. These structures have been the subject of research for several years because of their importance. Micelles are studied from both theoretical and experimental point of view, due to the possible applications in various fields such as detergents, lubricants, controlled drug transport, dissolution of insoluble substances, etc. On the other hand, a basic application of polyelectrolyte brushes is the management of interfaces. The control of these interfaces is an important tool for many applications such as water purification, tissue regeneration, anti-pollution protection etc. First of all, we studied polyelectrolyte micelles in salt-free solutions, which are formed from diblock copolymers with one charged and one solvophobic block. The research focuses on the effect of Bjerrun length, molecular weight and the degree of charge of the charged block in different properties. These properties are the aggregation number and the size of the formed micelles, the percentage of confined counterions contained in their corona and the zeta potential. Then we studied the movement of the micelles mentioned above in polyelectrolyte brushes. The brushes are formed by linear chains with opposite charge from the micelles, with varying grafting densities and charge content. The micelles perform a directed motion along the vertical z axis on the grafted surface where they trapped. From the calculation of the mean square displacement, the motion was characterized as Fickian, superdiffusion or subdiffusion. Finally, we studied mixed brushes formed from oppositely charged Y-shaped polymers in salt-free solutions and in solutions with monovalent and divalent salts. Different cases regarding the formation of brushes were studied. These refer to changes a) in the grafting density, b) in the salt concentration, c) in the charge rate of the positively charged chains, d) in the branch length of the positively charged chains, e) in the number of chains. The scaling relationships of the height of the brush in relation to the grafting surface per chain were found, with the ratio of the total positive to the total negative charge of the chains and the salt concentrations. We observed that the decrease of grafting density leads in the formation of microphases. The addition of divalent salt also leads in microphase separation (lamellae) and in the formation of cylindrical regions.

The organization of the work is as follows: Chapter 1 gives general information about polymers, such as their chemical structure and architecture. Ways of modeling polymers are also

presented. Chapter 2 introduces the concept of polyelectrolytes. The Flory model, the counterion concentration, the Poisson-Boltzmann and Debye-Huckel approaches are analyzed. Chapter 3 analyzes the Molecular Dynamics simulation, describes Brown dynamics and the Langevin thermostat concept, and analyzes the method for manipulating PPPM electrostatic interactions. Next, in Chapter 4, uncharged polymer brushes formed by a) linear and b) dendritic chains are described. A similar description is given for polyelectrolyte brushes and for mixed brushes. Chapter 5 focuses on the formation, morphology and applications of micelles. Chapters 6, 7 and 8 present and analyze the results of our study.

Θεωρητικό Μέρος

1. Εισαγωγικές Έννοιες

Η μελέτη των πολυμερών έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια λόγω του τεράστιου ενδιαφέροντός τους και των ποικίλων ιδιοτήτων τους. Είναι ανθεκτικά, ελαστικά, μονωτικά υλικά, ελαφριά και φθηνά. Με βάση την προέλευσή τους διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα φυσικά πολυμερή και τα συνθετικά πολυμερή. Τα φυσικά πολυμερή, όπως το DNA, η κυτταρίνη, οι πρωτεΐνες και το άμυλο, είναι βασικά υλικά της δομής των ζωντανών οργανισμών καθώς και κύρια στοιχεία της λειτουργίας τους. Τα συνθετικά πολυμερή (πλαστικά, σαπούνια) από την άλλη μεριά, έχουν μια πληθώρα εφαρμογών στους τομείς της βιομηχανίας, της βιοϊατρικής, της νανοτεχνολογίας καθώς και στην καθημερινή ζωή. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε απορρυπαντικά, λιπαντικά, σωλήνες, ελαστικά, βαλβίδες καρδιάς, μεταμοσχεύσεις, τσιπς, κόλλες, τεχνητά αγγεία, οστά, φακοί επαφής κ.α.

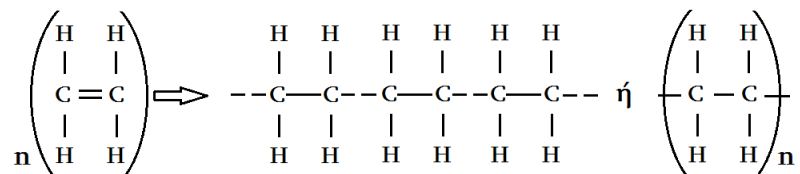
1.1. Η χημική δομή του πολυμερούς

Πολυμερές ή μακρομόριο ονομάζεται ένα μεγάλο μόριο που σχηματίζεται από την επανάληψη πολλών όμοιων μικρών χημικών ενώσεων, τις δομικές μονάδες (repeating units), οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους συνήθως με ομοιοπολικούς δεσμούς (εικόνα 1.1). Τα πολυμερή δημιουργούνται από μια χημική αντίδραση που ονομάζεται πολυμερισμός^{1,2,3}.



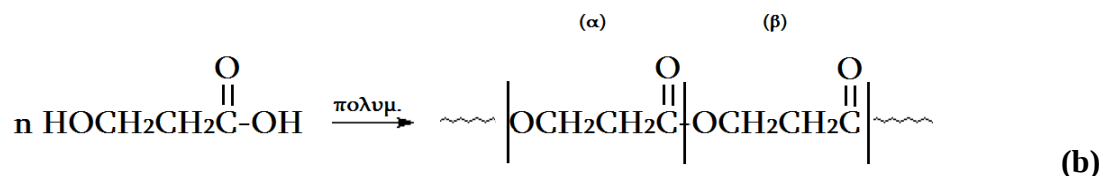
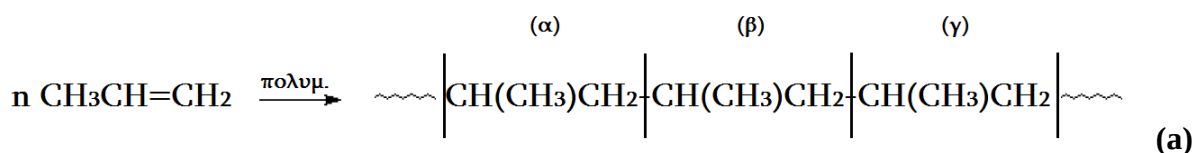
Εικόνα 1.1. Πολυμερική αλυσίδα. Με X αναπαρίστανται τα μονομερή.

Μια απλή πολυμερική δομή είναι αυτή του πολυαιθυλενίου (PE). Ο σκελετός του πολυαιθυλενίου αποτελείται από μία σειρά ατόμων άνθρακα συνδεδεμένων μεταξύ τους (εικόνα 1.2).



Εικόνα 1.2. Δομική μονάδα αιθυλενίου και σχηματισμός πολυαιθυλενίου.

Με τον όρο πολυμερές ή μακρομόριο συνήθως εννοούμε μόρια τα οποία αποτελούνται από δέκα ή περισσότερες δομικές μονάδες. Μόρια που αποτελούνται από λιγότερες δομικές μονάδες ονομάζονται ολιγομερή. Μονομερή (monomers) ονομάζονται οι ενώσεις από τις οποίες δημιουργούνται τα πολυμερή και μπορεί να διαφέρουν από τις δομικές μονάδες είτε στον αριθμό των ατόμων τους είτε στον τρόπο με τον οποίο αυτά συνδέονται. Με τα παραδείγματα που παρουσιάζονται παρακάτω αυτό μπορεί να γίνει πιο σαφές (εικόνα 1.3). Στο σχηματισμό του πολυπροπυλενίου αρχικά το μονομερές περιέχει έναν διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα ο οποίος σπάει με αποτέλεσμα το πολυμερές που προκύπτει να αποτελείται από μονομερή τα οποία συνδέονται από απλούς (μονούς) δεσμούς. Αντίθετα στο σχηματισμό του πολυαιθυλεστέρα υπάρχει διαφορά μεταξύ του αριθμού των ατόμων του μονομερούς ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) και της δομικής μονάδας ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$) η οποία περιέχει δύο υδρογόνα (H) και ένα οξυγόνο (O) λιγότερα.

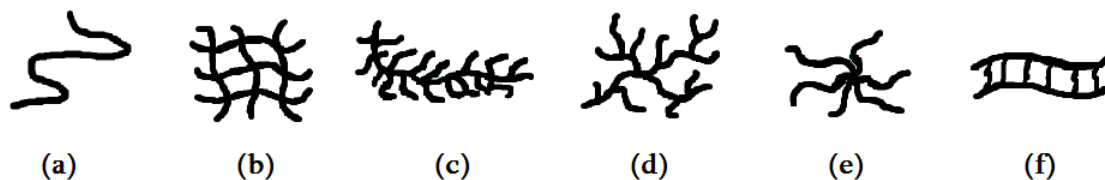


Εικόνα 1.3. Αντίδραση σχηματισμού **(a)** πολυπροπυλενίου, **(b)** πολυαιθυλεστέρα.

Ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων μονάδων στην πολυμερική αλυσίδα ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού (degree of polymerization) και ισούται με το λόγο του μοριακού βάρους του πολυμερούς προς το μοριακό βάρος του μονομερούς. Ο βαθμός πολυμερισμού παίρνει τιμές της τάξεως των 10^4 με 10^5 μονομερών. Επειδή ο βαθμός πολυμερισμού είναι μεγάλος σε όλα τα πολυμερή, πολλές από τις ιδιότητές τους είναι κοινές αλλά διαφορετικές από αυτές των μικρών μορίων. Η διαφοροποίηση στη χημική δομή των μονομερών παίζει δευτερεύοντα ρόλο και συνήθως εκφράζεται με διάφορες παραμέτρους της εκάστοτε φυσικής ιδιότητας.

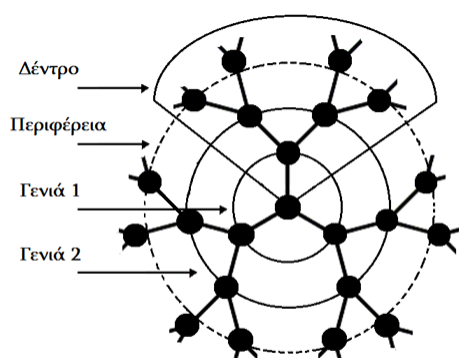
1.2. Αρχιτεκτονική πολυμερικής αλυσίδας

Τα πολυμερή μπορούν να βρεθούν σε διάφορες μορφές βάσει της αρχιτεκτονικής που τα διέπει^{2,3}. Οι τρεις μεγαλύτερες κατηγορίες είναι τα γραμμικά (linear), τα δικτυωμένα (cross-linked) και τα διακλαδισμένα (branched) πολυμερή. Αυτές οι κατηγορίες περιέχουν κάποιες υποκατηγορίες οι οποίες παρουσιάζουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον η κάθε μία (εικόνα 1.4). Τα γραμμικά πολυμερή αποτελούνται από μονομερή που διατάσσονται το ένα μετά το άλλο, σχηματίζοντας έτσι μια συνεχή, μακριά και εύκαμπτη αλυσίδα χωρίς διασταυρώσεις (εικόνα 1.4a). Τα διακλαδισμένα ή διακλαδωμένα πολυμερή περιέχουν μονομερή που ενώνονται χημικά και πλευρικά στα μονομερή της κύριας πολυμερικής αλυσίδας (σημεία διακλάδωσης) σχηματίζοντας διακλαδώσεις (εικόνα 1.4d). Τα δικτυωμένα πολυμερή εμφανίζουν μεγάλα μοριακά βάρη και παρατηρούνται σε αυτά διασταυρώσεις (σταυροδεσμοί) αλυσίδων σχηματίζοντας έτσι κλειστούς βρόχους (εικόνα 1.4b). Τα σημεία ένωσης των αλυσίδων ονομάζονται σημεία διασταύρωσης. Μια υποκατηγορία διακλαδισμένων πολυμερών είναι η αστεροειδής δομή (εικόνα 1.4e). Αυτή αποτελείται από γραμμικές αλυσίδες (κλάδοι αστεριού) οι οποίες έχουν κοινό σημείο αφετηρίας το οποίο ονομάζεται κέντρο του αστεριού⁴⁻⁷. Στη περίπτωση των κτενωτών πολυμερών μια γραμμική αλυσίδα είναι σαν σκελετός και ενώνονται πλευρικά σε αυτή άλλες αλυσίδες (εικόνα 1.4c)⁸.



Εικόνα 1.4. Σχηματικές αναπαραστάσεις πολυμερών: **(a)** γραμμικό, **(b)** δικτυωμένο, **(c)** κτενωτό, **(d)** διακλαδισμένο, **(e)** αστεροειδές, **(f)** διασταυρωμένο.

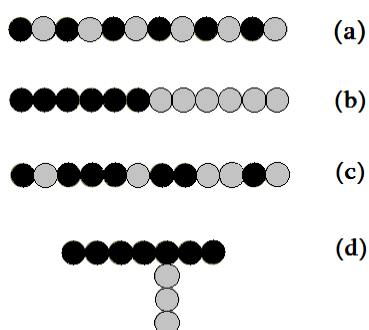
Η πρόοδος των πολυμερών έχει επιτρέψει την κατασκευή πολλών σύνθετων δομών, όπως αυτή των δενδριμερών (dendrimers)^{9,10}, που ανήκουν στην κατηγορία των διακλαδισμένων πολυμερών. Τα δενδριμερή είναι μόρια που σχηματίζονται με μια διαδικασία πολλών συνθετικών βημάτων (εικόνα 1.5). Κάθε συνθετικό βήμα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας νέας γενιάς (generation). Κάθε μια νέα γενιά έχει μοριακό βάρος πολλαπλάσιο της προηγούμενης ανάλογα με τον αριθμό διακλάδωσης (functionality) του δενδριμερούς. Όσο οι γενεές αυξάνονται, αυξάνεται κατά πολύ η πολυπλοκότητα του μορίου, και τόσο πιο απαιτητική γίνεται η διαδικασία σύνθεσης. Ένα δενδριμερές πρώτης γενεάς είναι το πιο απλό στη σύνθεση ενώ ένα δέκατης είναι πιο σύνθετο και μπορεί να χρειαστεί μήνες για να παρασκευαστεί.



Εικόνα 1.5. Σχηματική αναπαράσταση δενδριμερούς δεύτερης γενιάς.

1.3. Συμπολυμερή

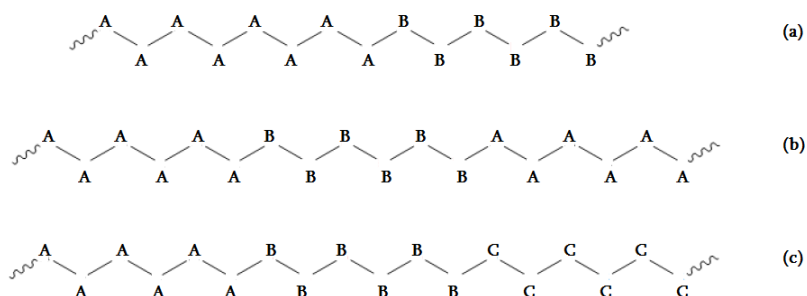
Όταν ένα πολυμερές αποτελείται μόνο από ένα είδος μονομερών ονομάζεται ομοπολυμερές, ενώ όταν συνυπάρχουν δύο είδη μονομερών ή περισσότερα στην αλυσίδα ονομάζεται συμπολυμερές¹¹⁻¹⁴. Ανάλογα με τη διαδικασία πολυμερισμού και τα σχετικά κλάσματα του είδους των ομάδων μονομερών είναι δυνατό να σχηματιστούν ποικίλες διευθετήσεις στην αλληλουχία κατά μήκος των αλυσίδων των πολυμερών (εικόνα 1.6).



Εικόνα 1.6. Κατηγορίες συμπολυμερών: **(a)** εναλλασσόμενα, **(b)** κατά συστάδες, **(c)** τυχαία, **(d)** ενοφθαλμισμένα ή εμβολιασμού.

Συμπολυμερές τυχαίας δομής ή στατιστικό συμπολυμερές ονομάζεται εκείνο που προκύπτει όταν δύο διαφορετικά μονομερή κατανέμονται τυχαία κατά μήκος της αλυσίδας (εικόνα 1.6c). Σε ένα εναλλασσόμενο συμπολυμερές υπάρχει απόλυτη εναλλαγή των μονομερών κατά μήκος της αλυσίδας (εικόνα 1.6a). Το κατά συστάδες συμπολυμερές (block copolymer) είναι αυτό στο οποίο οι ομοειδείς ομάδες μονομερών συντάσσονται μαζί σε μεγάλα ομοιογενή τμήματα κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας (εικόνα 1.6b). Τέλος, το εμβολιασμένο ή ενοφθαλμισμένο συμπολυμερές είναι εκείνο στο οποίο εμβολιάζονται πλευρικές αλυσίδες ενός είδους σε μια κύρια αλυσίδα που αποτελείται από διαφορετικό είδος μονομερών (εικόνα 1.6d).

Από τα κατά συστάδες συμπολυμερή ξεχωρίζουμε κυρίως τα δισυσταδικά συμπολυμερή (diblock copolymers). Μια αλυσίδα τέτοιου είδους (A-B diblock copolymer) αποτελείται από δύο διακριτά μέρη, το κάθε ένα με διαφορετικά μονομερή A και B (εικόνα 1.7a). Παρομοίως, οι αλυσίδες ενός τρισυσταδικού συμπολυμερούς (triblock copolymer) A-B-A αποτελούνται από τρεις διακριτές συστάδες στη σειρά με A, B και A μονομερή αντίστοιχα (εικόνα 1.7b). Τέλος υπάρχουν οι δομές των τριπολυμερών (terpolymers), οι οποίες είναι πολυμερικές δομές αποτελούμενες από τρία διαφορετικά είδη μονομερών (π.χ A-B-C, εικόνα 1.7c). Οι παραπάνω αρχιτεκτονικές έχουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον όταν βρεθούν σε συνθήκες εκλεκτικού διαλύτη, ο οποίος μπορεί να είναι καλός για τη συστάδα A και κακός για τη συστάδα B. Έτσι, παρουσιάζουν ομοιότητες με επιφανειοδραστικές ουσίες (surfactants) και αυτοοργανώνονται σχηματίζοντας μεσοσκοπικά αντικείμενα που ονομάζονται μικκύλια, τα οποία θα αναλύσουμε στη συνέχεια με περισσότερη λεπτομέρεια.



Εικόνα 1.7. Σχηματική αναπαράσταση **(a)** diblock copolymer, **(b)** triblock copolymer, **(c)** terpolymer.

1.4. Μοντελοποίηση ηλεκτρικά ουδέτερης πολυμερικής αλυσίδας

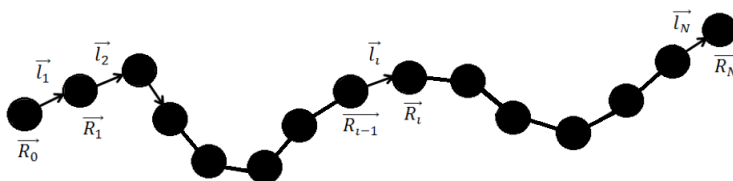
Έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα προκειμένου να περιγράψουν εύκαμπτα πολυμερή. Τα μοντέλα αυτά, αν και δεν βασίζονται σε λεπτομέρειες της χημικής τους δομής, περιγράφουν αρκετά καλά τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών. Μέσα σε αυτές τις ιδιότητες περιλαμβάνονται οι θερμοδυναμικές, οι ρεολογικές, οι ελαστικές, οι δομικές κ.α.^{2,15,16,17}. Η χημική δομή για κάθε πολυμερές είναι ιδιαίτερη και σημαντική στα φυσικοχημικά φαινόμενα. Παρόλα αυτά, μια πιο γενική φυσική προσέγγιση θεωρεί ότι ένα μεγάλο μέρος των βασικών

ιδιοτήτων μπορεί να γίνει κατανοητό μέσα από μια γενική προσέγγιση στην οποία έχουν παραληφθεί οι λεπτομέρειες της αλυσίδας. Έτσι, υπάρχουν απλές και γενικές σχέσεις οι οποίες είναι κατάλληλες για να περιγράψουν ένα μεγάλο αριθμό μακρομορίων. Με αυτό τον τρόπο έχουν προκύψει διάφορα αδροποιημένα μοντέλα αλυσίδας (coarse grained polymer chain models) που περιγράφουν με επιτυχία τις μακροσκοπικές ιδιότητες των πολυμερικών αλυσίδων.

1.4.1. Βασικές έννοιες της θεωρίας πολυμερών

Μια πολυμερική αλυσίδα παρουσιάζει ένα πολύ μεγάλο αριθμό πιθανών διαμορφώσεων λόγω του υψηλού μοριακού βάρους της και κατά συνέπεια του υψηλού αριθμού των βαθμών ελευθερίας της. Επομένως είναι απαραίτητη η ανάπτυξη μιας στατιστικής περιγραφής. Ένα μοντέλο αλυσίδας που αποτελείται από N σκελετικά τμήματα απεικονίζεται στην εικόνα 1.8. Τα $\vec{R}_0, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$ είναι τα διανύσματα θέσης των σκελετικών τμημάτων και $\vec{l}_1, \vec{l}_2, \dots, \vec{l}_N$ τα διανύσματα δεσμών που τα ενώνουν. Οι δεσμοί αυτοί είναι «ισοδύναμοι δεσμοί» που χρησιμοποιούνται προκειμένου να περιγράψουν προσεγγιστικά τη μακρομοριακή αλυσίδα. Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για τις διαμορφώσεις της αλυσίδας είναι η εξής:

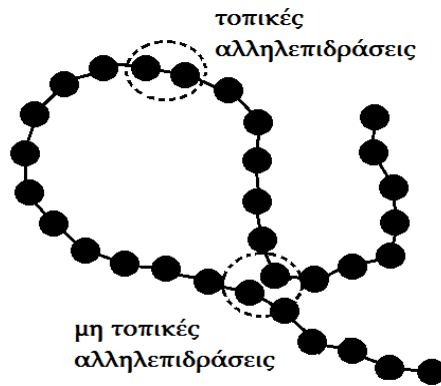
$$\Psi(\vec{l}_1, \vec{l}_2, \dots, \vec{l}_N) = \Psi(\{\vec{l}_i\}) \quad (1.1)$$



Εικόνα 1.8. Μοντέλο πολυμερικής αλυσίδας που αποτελείται από N σκελετικά τμήματα.

Υπάρχουν δύο κατηγορίες αλληλεπιδράσεων που διέπουν την αλυσίδα. Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (intermolecular) είναι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της αλυσίδας με το περιβάλλον της (π.χ. διαλύτης) καθώς και με τις άλλες πολυμερικές αλυσίδες. Οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις (intramolecular) είναι οι αλληλεπιδράσεις της πολυμερικής αλυσίδας με τον εαυτό της, δηλαδή μεταξύ των δομικών μονάδων – μονομερών που ανήκουν στην ίδια

πολυμερική αλυσίδα. Οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις διακρίνονται στις μικρής εμβέλειας ή τοπικές (short range ή local) και στις μακράς εμβέλειας ή μη τοπικές (long range ή nonlocal). Ως μικρής εμβέλειας θεωρούνται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τοπολογικά γειτονικών σκελετικών τμημάτων (με ≤ 4 δεσμών). Από την άλλη μεριά, ως μακράς εμβέλειας θεωρούνται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τοπολογικά απομακρυσμένων σκελετικών τμημάτων τα οποία πλησιάζουν στον χώρο (εικόνα 1.9). Η επίδραση του περιβάλλοντος συνήθως χρησιμοποιείται προκειμένου να δημιουργηθεί ένα δυναμικό «ισοδύναμων ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων» το οποίο διέπει την αλυσίδα.



Εικόνα 1.9. Τα δύο είδη ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων: τοπικές και μη τοπικές.

Υπάρχουν κάποιες ορισμένες συνθήκες περιβάλλοντος στις οποίες μια αλυσίδα μπορεί να συμπεριφέρεται σαν να μην «αισθάνεται» καθόλου τις μη τοπικές αλληλεπιδράσεις. Η αλυσίδα αυτή ονομάζεται αδιατάρακτη (unperturbed). Η διαμόρφωση αυτής της αλυσίδας εξαρτάται μόνο από τις τοπικές αλληλεπιδράσεις. Η μαθηματική περιγραφή της αλυσίδας είναι αρκετά απλή και η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας είναι της μορφής:

$$\Psi(\{\vec{l}_i\}) = \prod_{n=1}^N \Psi(\vec{l}_i, \vec{l}_{i+1}, \dots, \vec{l}_{i+n}) \quad (1.2)$$

1.4.2. Διαστάσεις της πολυμερικής αλυσίδας

Ένα μέγεθος που χρησιμοποιείται αρκετά για την περιγραφή των διαστάσεων της αλυσίδας στο χώρο είναι η απ' άκρο εις άκρο απόσταση ή διάνυσμα (end-to-end distance ή vector) $\vec{r}$, και βάσει της αλυσίδας της εικόνας 1.8 ορίζεται ως:

$$\vec{r} = \vec{R}_N - \vec{R}_0 \quad (1.3)$$

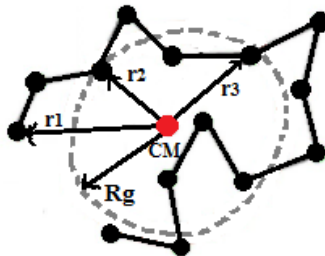
Η απόσταση $\vec{r}$ είναι διαφορετική για κάθε διαμόρφωση της αλυσίδας. Το μέσο μήκος της είναι ένα καλό μέτρο για το συνολικό μέγεθος της αλυσίδας, αν και δεν αντιπροσωπεύει πάντα το μέγιστο μήκος της. Το μέσο τετράγωνο της απ' άκρο εις άκρο απόστασης ορίζεται ως:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = \langle (\vec{R}_N - \vec{R}_0)^2 \rangle \quad (1.4)$$

Ένα άλλο μέτρο της διάστασης της αλυσίδας που χρησιμοποιείται αρκετά είναι η μέση τετραγωνική ακτίνα περιστροφής ή γυροσκοπική ακτίνα $\langle Rg^2 \rangle$ και ορίζεται ως η μέση τετραγωνική απόσταση μεταξύ κάθε μονομερούς από το κέντρο μάζας, $\vec{R}_{cm}$ του μορίου (εικόνα 1.10). Το κέντρο μάζας της αλυσίδας καθώς και η γυροσκοπική ακτίνα δίνονται από τις σχέσεις που ακολουθούν ¹⁶:

$$\vec{R}_{cm} = \frac{1}{1+N} \sum_{i=0}^N \vec{R}_i \quad (1.5)$$

$$\langle Rg^2 \rangle = \frac{1}{1+N} \sum_{i=0}^N \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_{cm})^2 \rangle \quad (1.6)$$



Εικόνα 1.10. Σχηματική απεικόνιση της ακτίνας περιστροφής.

1.4.3. Η ιδανική αλυσίδα

Η αλυσίδα στην οποία απουσιάζουν οι μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις είναι η ιδανική αλυσίδα^{2,15,16}. Η αλυσίδα αυτή ονομάζεται και αλυσίδα ελευθέρων συνδέσμων (freely jointed chain) και η μοντελοποίησή της είναι η πιο απλή. Μια ιδανική αλυσίδα αποτελείται από δεσμούς ίδιου μήκους, $|\vec{l}_n| = l$ με τυχαίες διευθύνσεις στο χώρο (εικόνα 1.11). Έτσι, η διαμόρφωση της ιδανικής αλυσίδας είναι ένας τυχαίος περίπατος (random walk) με μήκος βήματος l και η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας δίνεται από τη σχέση:

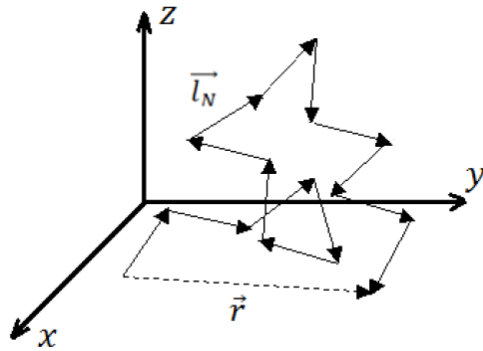
$$\Psi(\{\vec{l}_n\}) = \prod_{n=1}^N \Psi(\vec{l}_n) \quad (1.7)$$

Η μέση τετραγωνική απ' άκρο εις άκρο απόσταση δίνεται από τη σχέση¹⁶:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = Nl^2 \quad (1.8)$$

Λόγω της απουσίας των μη τοπικών αλληλεπιδράσεων η σχέση κλιμάκωσης $\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^1$ (scaling) είναι χαρακτηριστική για όλες τις αδιατάρακτες αλυσίδες με μεγάλο αριθμό μονομερών ($N \gg 1$). Επίσης, οποιαδήποτε αδιατάρακτη αλυσίδα με κατανομή διαμορφώσεων όπως της εξ. 1.1 χαρακτηρίζεται από μια ασυμπτωτική κατανομή του απ' άκρου εις άκρο διανύσματος που είναι γκαουσιανής μορφής (Gaussian) για αλυσίδες άπειρου μοριακού βάρους, δηλαδή:

$$\Phi(\vec{r}, N) = \left(\frac{3}{2\pi\langle \vec{r}^2 \rangle} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2\langle \vec{r}^2 \rangle}\right) \quad (1.9)$$



Εικόνα 1.11. Σχηματική απεικόνιση διαμόρφωσης ιδανικής αλυσίδας με σταθερό μήκος σκελετικών δεσμών l . Διακρίνεται το άκρο εις άκρο διάνυσμα $\vec{r}$.

Η πολυμερική αλυσίδα μπορεί να αποτελείται από δεσμούς που δεν έχουν σταθερό μήκος και ακολουθούν μία γκαουσιανή κατανομή της μορφής:

$$\Psi(\vec{l}_n) = \left(\frac{3}{2\pi l^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\vec{l}_n^2}{2l^2}\right) \quad (1.10)$$

Με $\langle \vec{l}_n \rangle = 0$ και $\langle \vec{l}_n^2 \rangle = l^2$ και επομένως

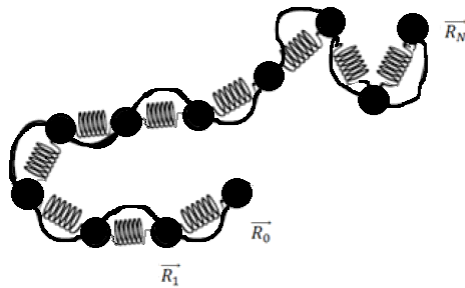
$$\Psi(\{\vec{l}_n\}) \prod_{n=1}^N \Psi(\vec{l}_n) = \left(\frac{3}{2\pi l^2}\right)^{3N/2} \exp\left(-\sum_{n=1}^N \frac{3(\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1})^2}{2l^2}\right) \quad (1.11)$$

Αρκετές φορές, στην κατανομή $\Psi\{\vec{l}_n\}$ μιας γκαουσιανής αλυσίδας, το n λαμβάνεται ως συνεχής μεταβλητή κι έτσι το περίγραμμα (contour) της αλυσίδας γίνεται μια συνεχής καμπύλη $\vec{R}(n)$ και η ποσότητα $\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1}$ αντικαθιστάται από τη μερική παράγωγο $\partial \vec{R} / \partial n$. Η κατανομή πυκνότητας πιθανότητας της διαμόρφωσης γίνεται

$$\Psi(\vec{R}(n)) = A \exp\left[-\frac{3}{2l^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial n}\right)^2\right] \quad (1.12)$$

η οποία είναι η κατανομή Wiener στην οποία το A είναι μια σταθερά.

Μια καλή ισοδύναμη φυσική αναπαράσταση (μηχανικό ανάλογο) της γκαουσιανής αλυσίδας είναι το μηχανικό μοντέλο ελατηρίων (bead-spring model). Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται συχνά στις προσομοιώσεις των πολυμερικών αλυσίδων σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η αλυσίδα αυτή (εικόνα 1.12) αποτελείται από N σκελετικά τμήματα που ενώνονται μεταξύ τους μέσω $N_s = N - 1$ αρμονικών, εντροπικών ελατηρίων, που έχουν σταθερά ελατηρίου $k_{sp} = \frac{3K_B T}{l^2}$ (entropic springs).



Εικόνα 1.12. Σχηματική αναπαράσταση μηχανικού μοντέλου ελατηρίων.

Η ολική δυναμική ενέργεια της αλυσίδας, που προέρχεται από την ελαστική ενέργεια των διαδοχικών ελατηρίων, δίνεται από την σχέση:

$$U(\{\vec{l}_n\}) = \frac{3k_B T}{2l^2} \sum_{n=1}^N (\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1})^2 \quad (1.13)$$

Σημαντική ιδιότητα του μοντέλου είναι ότι η κατανομή του διανύσματος $\vec{R}_n - \vec{R}_m$ μεταξύ δύο οποιονδήποτε μονομερικών τμημάτων (π.χ n και m) είναι γκαουσιανής μορφής, δηλαδή

$$\Phi(\vec{R}_n - \vec{R}_m, n - m) = \left(\frac{3}{2\pi l^2 |n-m|} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3(\vec{R}_n - \vec{R}_m)^2}{2l^2 |n-m|} \right) \quad (1.14)$$

και συνεπώς

$$\langle (\vec{r}_n - \vec{r}_m)^2 \rangle = |n - m| l^2 \quad (1.15)$$

1.4.4. Μήκος στατιστικού τμήματος Kuhn

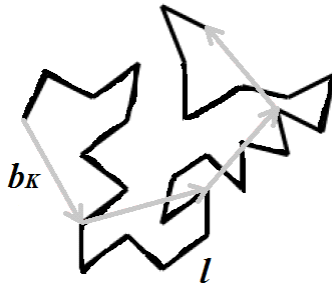
Το στατιστικό μήκος Kuhn (Kuhn length) είναι μια αρκετά χρήσιμη θεωρητική έννοια στη προσπάθεια μοντελοποίησης των πολυμερών ^{2,15,17}. Οι τοπικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες επηρεάζονται από τις χημικές λεπτομέρειες μιας αλυσίδας, δημιουργούν συσχετίσεις μεταξύ των διευθύνσεων των γειτονικών δεσμών. Αυτές οι συσχετίσεις φθίνουν γρήγορα με την αύξηση της απόστασης μεταξύ των δεσμών κατά μήκος του περιγράμματος. Έτσι, για αρκετά μακριές αλυσίδες έχουμε $\langle r^2 \rangle \propto N^1$. Ορίζοντας, λοιπόν, έναν ισοδύναμο τυχαίο περίπατο (ισοδύναμη αλυσίδα ελευθέρων τμημάτων) που ομαδοποιεί τα πραγματικά σκελετικά τμήματα της αλυσίδας σε ισοδύναμα στατιστικά τμήματα, τα Kuhn segments, επιτυγχάνεται η πλήρης απουσία συσχέτισης μεταξύ αυτών των στατιστικών τμημάτων. Κάθε τμήμα Kuhn μπορεί να ακολουθήσει οποιαδήποτε κατεύθυνση στο χώρο, χωρίς την επίδραση οποιασδήποτε δύναμης και χωρίς να εξαρτάται από την κατεύθυνση την οποία ακολουθούν τα υπόλοιπα τμήματα Kuhn. Μια πραγματική πολυμερική αλυσίδα που αποτελείται από N σκελετικούς δεσμούς με μήκος l , μπορεί να περιγραφεί από N_K στατιστικά τμήματα (Kuhn segments), με μήκος b_K (εικόνα 1.13). Επομένως, μπορούμε να υπολογίσουμε το μήκος L μιας πλήρως εκτεταμένης αλυσίδας που θα είναι

$$L = N_K b_K \quad (1.16)$$

Για μια αλυσίδα που ικανοποιεί το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου το μέσο τετράγωνο της απ' άκρο εις άκρο απόστασης, μπορεί να γραφεί και ως εξής:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = N_K b_K^2 \quad (1.17)$$

Η δημιουργία λοιπόν μιας αλυσίδας που αποτελείται από στατιστικά τμήματα Kuhn δίνει τη δυνατότητα περιγραφής σύνθετων πολυμερικών αλυσίδων με απλά μαθηματικά μοντέλα όπως αυτό του τυχαίου περιπάτου.



Εικόνα 1.13. Κομμάτι πολυμερικής αλυσίδας όπου διακρίνονται τα στατιστικά μήκη Kuhn (b_K) και οι πραγματικοί σκελετικοί δεσμοί μήκους l .

1.4.5. Χαρακτηριστικός λόγος C_∞

Μπορούμε να υπολογίσουμε το μέσο τετράγωνο της απ' άκρο εις άκρο απόστασης μιας αλυσίδας με ανεξάρτητες περιστροφές, N σκελετικών δεσμών μήκους l και γωνία θ μεταξύ τους (εικόνα 1.14) από τη σχέση ¹⁵:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = Nl^2 \left(\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \right) \left(\frac{1+\langle \cos\hat{\varphi} \rangle}{1-\langle \cos\hat{\varphi} \rangle} \right) \quad (1.18)$$

όπου $\langle \cos\hat{\varphi} \rangle$ είναι το μέσο συνημίτονο της γωνίας στροφής φ . Το μήκος μιας πλήρως εκτεταμένης αλυσίδας είναι

$$L = Nl \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.19)$$

Για μια αδιατάρακτη αλυσίδα ισχύει $\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N$ για $N \gg 1$. Θέτουμε ότι

$$C_{\infty} = \left(\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \right) \left(\frac{1+\langle\cos\varphi\rangle}{1-\langle\cos\varphi\rangle} \right) \quad (1.20)$$

Το C_{∞} ονομάζεται χαρακτηριστικός λόγος (characteristic ratio), επομένως η σχέση 1.18 γίνεται

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = C_{\infty} N l^2 \quad (1.21)$$

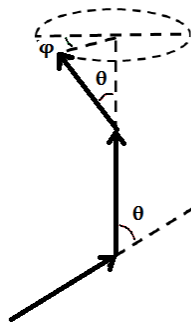
Ο χαρακτηριστικός λόγος C_{∞} είναι ένα σημαντικό μέτρο της δυσκαμψίας της αλυσίδας. Εξαρτάται από τη φύση των τοπικών αλληλεπιδράσεων, δηλαδή από τις μοριακές λεπτομέρειες της αλυσίδας όπως η χημική σύσταση, η τακτικότητα κλπ. Με τον συνδυασμό της μέσης απ' άκρο εις άκρο απόστασης και του μήκους της πλήρως εκτεταμένης αλυσίδας για την πραγματική και την ισοδύναμη αλυσίδα παίρνουμε τις παρακάτω σχέσεις:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = C_{\infty} N l^2 = N_K b_K^2 \quad (1.22)$$

και

$$L = N l \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = N_K b_K \quad (1.23)$$

Από τις παραπάνω σχέσεις αλλά και από τις τιμές του C_{∞} , οι οποίες έχουν υπολογισθεί πειραματικά σε αδιατάρακτες συνθήκες για διάφορα πολυμερή, υπολογίζουμε τον αριθμό και το μήκος των τμημάτων Kuhn, που αντιστοιχούν σε μια πραγματική πολυμερική αλυσίδα προκειμένου να προβούμε στην μοντελοποίησή της στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Εικόνα 1.14. Σχηματική αναπαράσταση αλυσίδας με N σκελετικούς δεσμούς μήκους l , θ η γωνία μεταξύ των δεσμών και φ η γωνία περιστροφής τους.

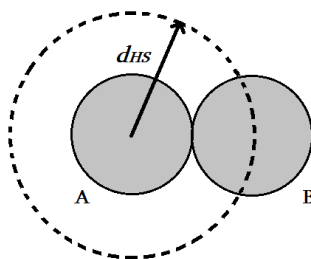
1.4.6. Η πραγματική αλυσίδα

Όπως αναγνώρισαν από πολύ νωρίς οι Kuhn και Flory, οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας αλλάζουν ποιοτικά τις στατιστικές ιδιότητες μιας πολυμερικής αλυσίδας. Όταν αυτές οι αλληλεπιδράσεις ληφθούν υπόψη ακολουθούμε την σχέση κλιμάκωσης $\langle r^2 \rangle \sim N^{2\nu}$ (όπου το ν είναι ο εκθέτης του Flory) και μιλάμε πλέον για πραγματικές αλυσίδες^{15,16,17}.

1.4.6.1. Το φαινόμενο του εξαιρούμενου όγκου

Όταν δύο μονομερικά τμήματα βρεθούν πολύ κοντά μεταξύ τους αναπτύσσεται στερεοχημική άπωση που είναι μέρος της μη τοπικής αλληλεπίδρασης. Η αλληλεπίδραση αυτού του είδους είναι γνωστή ως φαινόμενο του εξαιρούμενου όγκου (excluded volume effect). Το φαινόμενο αυτό υπαγορεύει ότι δύο μονομερικά τμήματα δεν μπορούν να καταλαμβάνουν την ίδια θέση στο χώρο. Λόγω των απωστικών μη τοπικών αλληλεπιδράσεων η αλυσίδα διογκώνεται (swelling) σε σχέση με τις αδιατάρακτες συνθήκες. Το φαινόμενο του εξαιρούμενου όγκου κάνει την αλυσίδα να συμπεριφέρεται ως πραγματική (ως μη ιδανική). Προκειμένου να κατανοήσουμε το φαινόμενο αυτό, θεωρούμε δύο ίδιες επαπτόμενες συμπαγείς σφαίρες A και B (εικόνα 1.15). Η απόσταση μεταξύ των κέντρων των δύο σφαιρών (A και B) δεν μπορεί να είναι μικρότερη από την απόσταση d_{HS} . Έτσι η σφαίρα B “αποκλείεται” από την σφαίρα A και υπάρχει ένας κενός χώρος μέχρι το κέντρο της πρώτης ο οποίος είναι μία άλλη σφαίρα με ακτίνα d_{HS} . Ο όγκος που εξαιρείται είναι οκτώ φορές μεγαλύτερος από τον όγκο της αρχικής σφαίρας, δηλαδή,

$$V_e = \frac{4\pi}{3} d_{HS}^3 \quad (1.24)$$



Εικόνα 1.15. Το κέντρο της σφαίρας B δεν μπορεί να περάσει μέσα στη σφαιρική περιοχή με ακτίνα d_{HS} (διακεκομμένη γραμμή), εξαιτίας της σφαίρας A .

1.4.6.2. Διαστάσεις πραγματικής αλυσίδας

Οι μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις δεν είναι αναγκαστικά απωστικές αλλά εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες όπως η φύση της αλυσίδας, η θερμοκρασία και ο διαλύτης. Θεωρούμε λοιπόν πως η αλληλεπίδραση μακράς εμβέλειας επενεργεί μεταξύ δύο μονομερικών τμημάτων m και n όταν αυτά συμπίπτουν στο χώρο^{15,18,19,20}. Η ενέργεια αυτής της αλληλεπίδρασης εκφράζεται ως¹⁸

$$uk_B T \delta(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \quad (1.25)$$

όπου u είναι η σταθερά του εξαιρούμενου όγκου, η οποία εξαρτάται από τις συνθήκες που αναφέρθηκαν παραπάνω και δ η συνάρτηση Dirac. Είναι χρήσιμο να θεωρήσουμε την ολική δυναμική ενέργεια των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας. Αν χρησιμοποιήσουμε μια συνεχή αναπαράσταση για το δείκτη n των μονομερικών τμημάτων έχουμε

$$U = \frac{1}{2} uk_B T \int_0^N dn \int_0^N dm \delta(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \quad (1.26)$$

Η τοπική συγκέντρωση των μονομερών είναι:

$$C(\vec{R}') = \langle \int_0^N dn \delta(\vec{R}' - \vec{R}_n) \rangle \quad (1.27)$$

όπου $\vec{R}'$ είναι η θεωρούμενη θέση των τμημάτων και επομένως η εξ. 1.27 οδηγεί σε μία συνεισφορά στην ελεύθερη ενέργεια

$$A = \int d^3 R \frac{1}{2} uk_B T \left[C(\vec{R}') \right]^2 \quad (1.28)$$

Τα διάφορα τμήματα της αλυσίδας μπορούν να παρομοιαστούν με ένα αραιό αέριο μέσα στο διαλύτη. Η εξ. 1.28 μοιάζει με την έκφραση η οποία δίνει την ενέργεια Helmholtz ενός αραιού αερίου σε σχέση προς την ενέργεια Helmholtz ενός ιδανικού αερίου με την ίδια πυκνότητα, που από την καταστατική εξίσωση virial, είναι

$$A = NB(T)k_B T \rho = \int R' B(T) k_B T \rho^2 \quad (1.29)$$

Υπάρχει μια αντιστοιχία ανάμεσα στο u και στο $2B(T)$, όπου $B(T)$ είναι ο δεύτερος συντελεστής virial, ο οποίος χαρακτηρίζει το αραιό "αέριο" μονομερικών τμημάτων μέσα στο διαλύτη. Περιμένουμε λοιπόν:

$$u = \int d^3 r \left[1 - \exp\left(-\frac{U(r)}{k_B T}\right) \right] \quad (1.30)$$

όπου το $U(r)$ είναι ένα ισοδύναμο δυναμικό αλληλεπίδρασης ζεύγους μονομερικών τμημάτων μέσα στο διαλύτη. Αν το δυναμικό αυτό συνίσταται απλώς σε μία άπωση τύπου σκληρών σφαιρών με διάμετρο d_{HS} , η εξ. 1.30 δίνει:

$$u = \int_0^{d_{HS}} r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{4\pi}{3} d_{HS}^3 = V_e \quad (1.31)$$

Καταλήγουμε λοιπόν στην εξ. 1.24 που είναι ο αποκλειόμενος όγκος από μία σκληρή σφαίρα (εικόνα 1.15). Περιμένουμε το δυναμικό $U(r)$ να έχει ένα ισχυρό απωστικό τμήμα $U_{HS}(r)$ και μια σχετικά ασθενή ελκτική "ουρά" $U_{attr}(r)$, και έτσι η εξ. 1.30 δίνει:

$$\begin{aligned} u &= \int d^3r \left[1 - \exp\left(-\frac{U_{HS}(r)}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{U_{attr}(r)}{k_B T}\right) \right] \cong \\ &\int d^3r \left[1 - \exp\left(-\frac{U_{HS}(r)}{k_B T}\right) \left(1 - \frac{U_{attr}(r)}{k_B T} \right) \right] = \\ &\int d^3r \left[1 - \exp\left(-\frac{U_{HS}(r)}{k_B T}\right) \right] - \int d^3r \frac{U_{attr}(r)}{k_B T} \exp\left(-\frac{U_{HS}(r)}{k_B T}\right) = \\ &\frac{4\pi}{3} d_{HS}^3 - \frac{1}{k_B T} \int d\vec{r} U_{attr}(r), \\ &|\vec{r}| > d_{HS} \end{aligned} \quad (1.32)$$

ή

$$u = A - \frac{B}{T} = u_{HS} \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \quad (1.33)$$

όπου u_{HS} και θ είναι παράμετροι που εξαρτώνται από το μονομερές και το διαλύτη αλλά όχι από τη θερμοκρασία.

1.4.6.3. Η επίδραση του διαλύτη

Όταν οι πολυμερικές αλυσίδες βρεθούν σε κάποιο διάλυμα, η κάθε μια από αυτές περιβάλλεται από τα μόρια του διαλύτη. Υπάρχουν διαλύτες που διαλύουν καλά, μέτρια ή καθόλου ένα πολυμερές. Οι πρώτοι ονομάζονται καλοί διαλύτες (good solvents), και οι τελευταίοι κακοί διαλύτες (bad solvents). Όταν οι πολυμερικές αλυσίδες βρίσκονται σε έναν καλό διαλύτη, είναι τεντωμένες έτσι ώστε να μεγιστοποιηθούν οι επαφές μεταξύ των μονομερών και των μορίων του διαλύτη. Αντίθετα στην περίπτωση του κακού διαλύτη, οι αλυσίδες έρχονται αρκετά κοντά προκειμένου να αποφύγουν τα μόρια του διαλύτη. Στα όρια του μη-διαλύτη η αλυσίδα συρρικνώνεται σχηματίζοντας έτσι μια σκληρή σφαίρα. Πιο αναλυτικά, όταν το πολυμερές βρίσκεται υπό συνθήκες καλού διαλύτη (good solvent conditions) η αλληλεπίδραση $U(r)$ είναι ισχυρά απωστική με αποτέλεσμα η αλυσίδα να φουσκώνει και να διογκώνεται. Ο αποκλειόμενος όγκος είναι θετικός και μεγάλος, κοντά στη τιμή u_{HS} . Για καλό διαλύτη η τιμή του ν (στην κλιμάκωση $\langle r^2 \rangle \sim N^{2\nu}$) μετά από θεωρητικούς υπολογισμούς είναι περίπου ίση με 0.59. Χρησιμοποιούμε προσεγγιστικά την τιμή 0.6 που είναι $3/5$. Στην περίπτωση αυτή ισχύει:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^{\frac{6}{5}} \quad (1.34)$$

Όταν το πολυμερές βρίσκεται σε έναν κακό διαλύτη (bad solvent conditions) τα μονομερικά τμήματα προσκολλώνται το ένα στο άλλο έτσι ώστε να αποφεύγουν τα μόρια του διαλύτη. Στην περίπτωση αυτή, η ελκτική αλληλεπίδραση είναι σημαντική, η τιμή του $U(r)$ μικρή και ισχύει ότι $\nu = 1/3$. Άρα:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^{\frac{2}{3}} \quad (1.35)$$

Υπάρχει μια ειδική περίπτωση κακού διαλύτη όπου οι ελκτικές και οι απωστικές συνεισφορές στο δυναμικό $U(r)$ αλληλοαναιρούνται και έχουμε $U(r) = 0$. Για να συμβαίνει αυτό η συνθήκη από την εξ. 1.33, είναι $T = \theta$. Στην περίπτωση αυτή οι αλυσίδες βρίσκονται σε συνθήκες θ και ο διαλύτης ονομάζεται θ -διαλύτης. Όταν μία πολυμερική αλυσίδα βρίσκεται υπό αυτές τις συνθήκες, οι διαστάσεις της περιγράφονται από το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου (αδιατάρακτες συνθήκες) και ισχύει ότι $\nu = 1/2$. Άρα:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^1 \quad (1.36)$$

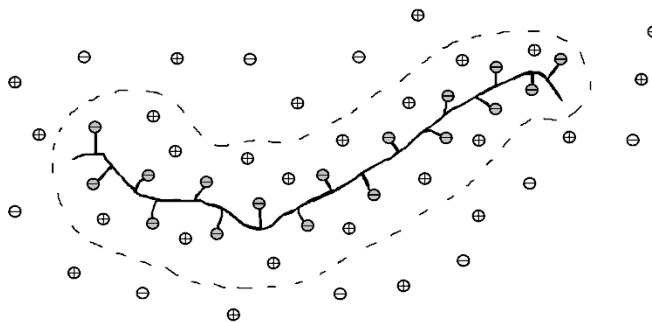
Βιβλιογραφία

1. J. D. Cloizeaux, G. Jannick, *Polymers in Solution: Their Modeling and Structure*, Clarendon Press, Oxford (1990)
2. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press (1953)
3. Ν. Χατζηχρηστίδης, *Σημειώσεις Χημείας Πολυμερών*, Αθήνα (2005)
4. C. Vlahos, M. Kosmas, *Polymer*, 25, 1607 (1984)
5. N. Hadjichristidis, J. F. L. Roovers, *Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, 12, 2521 (1974)
6. M. Daoud, J. P. Cotton, *J. Phys. (Paris)*, 43, 531 (1982)
7. A. Miyake, K. Freed, *Macromolecules*, 16, 1228 (1983)
8. C. Vlahos, M. Kosmas, *J. Phys. A: Math. Gen.*, 20, 1471 (1987)
9. J. Frechet, D. Tomalia, *Dendrimers and other Dendritic Polymers*, John Wiley and Sons Inc (2001)
10. P. Nguyen, P. Hammond, *Langmuir*, 22, 7825 (2006)
11. N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, *Block Copolymers, Synthetic Strategies. In Physical Properties and Applications*, Wiley-Interscience: Hoboken, NJ (2003)
12. C. Vlahos, A. Horta, J. Freire, *Macromolecules*, 25, 5974 (1992)
13. C. Vlahos, A. Horta, L. Molina, J. Freire, *Macromolecules*, 27, 2726 (1994)
14. C. Vlahos, A. Horta, N. Hadjichristidis, J. Freire, *Macromolecules*, 28, 1500 (1995)
15. Δ. Ν. Θεοδώρου, Ι. Οικονόμου, Κ. Βλάχος, *Φυσική Πολυμερών Ι: Μακρομοριακή Δομή - Θερμοδυναμική - Στατιστική Μηχανική Πολυμερών* (1998)
16. I. Teraoka, *Polymer Solutions: An introduction to physical properties*, John Wiley and Sons Inc (2002)
17. P. G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press (1979)
18. M. Kosmas, *J. Phys. A: Math. Gen.*, 14, 931 (1981)
19. M. Kosmas, *J. Phys. A: Math. Gen.*, 14, 2779 (1981)
20. M. Kosmas, *J. Phys. A: Math. Gen.*, 15, 1667 (1982)

2. Πολυηλεκτρολύτες

2.1. Εισαγωγή

Οι πολυηλεκτρολύτες¹⁻⁵ είναι μια ιδιαίτερη και ξεχωριστή κατηγορία μακρομορίων. Όταν βρεθούν σε κατάλληλο πολικό διαλύτη, όπως το νερό, αποκτούν ένα πλήθος στοιχειωδών φορτίων τα οποία κατανέμονται κατά μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας (εικόνα 2.1). Οι πολυηλεκτρολύτες μπορεί να φέρουν είτε αρνητικά είτε θετικά φορτισμένες ομάδες. Όταν ένας πολυηλεκτρολύτης περιέχει ταυτόχρονα αντίθετου φορτίου ομάδες τότε ονομάζεται πολυαμφολύτης. Επίσης, παρών στο σύστημα είναι και τα αντισταθμιστικά ιόντα (counterions). Αυτά τα μικρά, κινούμενα και αντίθετα φορτισμένα από την αλυσίδα ιόντα, υπάρχουν με σκοπό να επιτυγχάνεται η ηλεκτρική ουδετερότητα στο σύστημα.



Εικόνα 2.1. Σχηματική αναπαράσταση πολυηλεκτρολύτη σε διάλυμα.

Οι πολυηλεκτρολύτες χωρίζονται σε ασθενείς και ισχυρούς με βάση τον βαθμό διάστασής τους. Στους ασθενείς πολυηλεκτρολύτες έχουμε μερική διάσταση σε ενδιάμεσο pH. Οι ασθενείς πολυηλεκτρολύτες δεν είναι πλήρως φορτισμένοι και το φορτίο τους μπορεί και να αλλάζει ανάλογα με τις συνθήκες του διαλύματος όπως το pH, η ιοντική ισχύς ή η συγκέντρωση των αντισταθμιστικών ιόντων. Αντίθετα, στους ισχυρούς πολυηλεκτρολύτες προκύπτει πλήρης διάσταση για συνήθεις τιμές του pH. Συνήθως, ο βαθμός φόρτισης επηρεάζει τις φυσικές ιδιότητες των διαλυμάτων των πολυηλεκτρολυτών.

Ανάλογα με την προέλευσή τους οι πολυηλεκτρολύτες χωρίζονται σε φυσικούς και συνθετικούς (ή τεχνητούς). Φυσικοί πολυηλεκτρολύτες είναι το DNA, οι πολυσακχαρίτες, το υαλουρονικό οξύ, τα πολυπεπτίδια, όλες οι πρωτεΐνες κ.α. Από την άλλη μεριά οι τεχνητοί πολυηλεκτρολύτες περιλαμβάνουν συνθετικά πολυμερή που δημιουργούνται με διάφορες μεθόδους, κυρίως με αλυσωτές αντιδράσεις. Μερικά παραδείγματα είναι το πολυ(ακρυλικό οξύ), το πολυ(μεθακρυλικό οξύ)) κ.α⁶.

Οι πολυηλεκτρολύτες είναι αντικείμενο μεγάλης σημασίας, με έντονο ενδιαφέρον σε διάφορους τομείς όπως η βιολογία, η βιοχημεία και η βιομηχανία. Έχουν μεγάλο εύρος εφαρμογών στα υλικά, στην τεχνολογία τροφίμων, στις ηλεκτρονικές συσκευές κ.α. Η διαλυτότητά τους στο νερό είναι μια από τις πιο βασικές ιδιότητές τους. Επιπλέον, είναι βασικό να ληφθεί υπόψη ένα άλλο φαινόμενο που προέρχεται από την ευνοϊκή εντροπική συνεισφορά των αντισταθμιστικών ιόντων όσον αφορά την ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης του πολυμερούς με το διαλύτη². Η αυξημένη διαλυτότητα των πολυηλεκτρολυτών στο νερό μαζί με την τάση τους να συνδέονται με πολυηλεκτρολύτες αντίθετου φορτίου σχηματίζοντας σύμπλοκα έχει ανοίξει το δρόμο για πολλές εφαρμογές όπως υλικά που χρησιμοποιούνται για μεταφορές φαρμακευτικών ουσιών στον ανθρώπινο οργανισμό. Υπάρχει λοιπόν η δυνατότητα να επιλέξουμε την περιοχή όπου θα απελευθερωθεί μια φαρμακευτική ουσία. Ακόμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην εξόρυξη πετρελαίου, σε διαδικασίες επεξεργασίας νερού, για την παρασκευή εμφυτευμάτων με μεγάλη βιοσυμβατότητα, σε επιχρίσματα για φιλμ, για την δημιουργία μεμβρανών για διήθηση, για την τροποποίηση ρεολογίας διαλύματος, για τον έλεγχο της συσσωμάτωσης των κολλοειδών σωματιδίων ή για την αλλαγή της φύσης των επιφανειών με προσρόφηση κ.α⁶.

Οι ιδιότητες των πολυηλεκτρολυτών σε διαλύματα εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως είναι η ποιότητα και το είδος του διαλύτη, το pH, η θερμοκρασία, η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη, η συγκέντρωση του άλατος, η ιοντική ισχύς του διαλύματος κ.α. Η συμπεριφορά των πολυηλεκτρολυτών είναι διαφορετική από εκείνη των αφόρτιστων πολυμερών και αυτό οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη φορτίων κατά μήκος της αλυσίδας και στην παρουσία των αντίθετα φορτισμένων ιόντων στο διάλυμα. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών των φορτίων οδηγούν σε ένα πλήθος από χαρακτηριστικά για τους πολυηλεκτρολύτες διαφορετικά από εκείνα των αφόρτιστων μακρομορίων^{7,8,9}. Για παράδειγμα, η ωσμωτική πίεση

των πολυηλεκτρολυτών σε διάλυμα δίχως άλας είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των αφόρτιστων πολυμερών σε παρόμοιες συγκεντρώσεις. Το όριο μεταξύ διαλυτού και ημιδιαλυτού διαλύματος παρατηρείται σε πιο χαμηλές συγκεντρώσεις συγκριτικά με τα διαλύματα αφόρτιστων αλυσίδων. Επίσης, το ιξώδες των διαλυμάτων αυτών είναι ανάλογο της τετραγωνικής ρίζας της συγκέντρωσης του πολυμερούς ($\eta \sim c^{1/2}$, νόμος Fuoss¹⁰) σε αντίθεση με τα διαλύματα ηλεκτρικά ουδέτερων πολυμερών ίδιας συγκέντρωσης, όπου το ιξώδες είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση. Ακόμα, λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ των φορτίων, η πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα παρουσιάζει μια πιο εκτεταμένη διαμόρφωση σε σχέση με μια αφόρτιστη. Εάν ένα διάλυμα περιέχει πλεόνασμα άλατος τότε τα φορτία θωρακίζονται, εξασθενούν οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, και η αλυσίδα είναι λιγότερο άκαμπτη¹¹. Τα πολυηλεκτρολυτικά διαλύματα είναι πιο πολύπλοκα διότι είναι ταυτόχρονα παρούσες και οι μικρής εμβέλειας (εξαιρούμενος όγκος) και οι μεγάλης εμβέλειας (Coulomb) αλληλεπιδράσεις. Επιπλέον, οι λεπτομέρειες της τοπικής δομής της αλυσίδας είναι σημαντικές και ελέγχουν τη συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων. Η συμπύκνωση αυτή στη συνέχεια τροποποιεί τις μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις οι οποίες επηρεάζουν την ακαμψία της αλυσίδας. Στους πολυηλεκτρολύτες ακόμα και οι "μικροσκοπικοί" παράμετροι είναι σημαντικοί.

Σε αραιά διαλύματα οι αλληλεπιδράσεις εντός της αλυσίδας κυριαρχούν των αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαφορετικών αλυσίδων. Έτσι, μια πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα μαζί με τα αντισταθμιστικά ιόντα της μπορεί να θεωρηθεί ότι βρίσκεται μέσα σε ένα κελί με μέγεθος όσο η απόσταση μεταξύ των αλυσίδων. Έστω ότι μια αλυσίδα με βαθμό πολυμερισμού N και με κλάσμα φόρτισης α βρίσκεται σε ένα μέσο διηλεκτρικής σταθεράς ϵ . Η δυναμική της ενέργεια είναι ένα άθροισμα από τρεις όρους. Ο πρώτος όρος περιγράφει την εντροπική ελαστικότητα των αρμονικών δεσμών που ενώνει τα μονομερή σε μια πολυμερική αλυσίδα και ο δεύτερος όρος περιγράφει την αλληλεπίδραση Coulomb ανάμεσα στα φορτισμένα της μονομερή. Αν και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αντισταθμιστικών ιόντων και ιόντων άλατος δεν περιλαμβάνονται ρητά στη δυναμική ενέργεια της αλυσίδας παρόλα αυτά η επίδρασή τους λαμβάνεται υπόψη μέσω του μήκους Debye. Ο τρίτος όρος αναπαριστά τις μικρής εμβέλειας αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών οι οποίες περιγράφονται από το δυναμικό Lennard-Jones σε προσομοιώσεις υπολογιστή¹².

2.2. Μοντέλο Flory

Στο όριο πολύ μεγάλης αραιώσης και με μηδενική συγκέντρωση άλατος μια πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα μπορεί να μοντελοποιηθεί ως ενωμένη ακολουθία φορτισμένων και αφόρτιστων μονομερών σε ένα διηλεκτρικό κενό που αντιπροσωπεύει το διαλύτη. Το μοντέλο αυτό αν και δεν είναι πολύ ρεαλιστικό για να περιγράψει πραγματικά διαλύματα πολύηλεκτρολυτών, εισάγει ορισμένες σημαντικές έννοιες σχετικά με τις φορτισμένες πολυμερικές αλυσίδες¹³. Η ενέργεια για μια τέτοια απομονωμένη αλυσίδα με N μονομερή δίνεται ως:

$$H = H_0 + \frac{1}{2} k_B T \sum_{i=1, N} \sum_{j \neq i} \frac{l_B z_i z_j}{|r_i - r_j|} \quad (2.1)$$

όπου H_0 είναι η ενέργεια της αφόρτιστης πολυμερικής αλυσίδας η οποία λαμβάνεται εάν απενεργοποιηθούν οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Το διπλό άθροισμα περιλαμβάνει όλα τα ζεύγη μονομερών. Το z_i είναι το φορτίο του μονομερούς i , T η απόλυτη θερμοκρασία και $l_B = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T)$ είναι το μήκος Bjerrum. Το μήκος αυτό χαρακτηρίζει την απόσταση στην οποία η ενέργεια ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο στοιχειωδών φορτίων είναι ίση με τη θερμική ενέργεια $k_B T$ του μέσου, και χαρακτηρίζει την ισχύ των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων στο διαλύτη. Εδώ, k_B είναι η σταθερά Boltzmann, e το στοιχειώδες φορτίο, ϵ_0 η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού και ϵ_r η διηλεκτρική σταθερά του μέσου.

Η ενέργεια του αφόρτιστου πολυμερούς H_0 περιέχει όρους που περιγράφουν τη χημική ένωση των μονομερών καθώς και όρους μικρής εμβέλειας εξαιρούμενου όγκου. Στην πιο απλή περίπτωση το H_0 είναι η ελεύθερη ενέργεια μιας γκαουσσιανής ή bead-spring αλυσίδας (μηχανικό μοντέλο ελατηρίου)

$$H_0 = \frac{3k_B T}{2b^2} \sum_{i=1, N-1} (r_i - r_{i+1})^2 \quad (2.2)$$

Το μέγεθος του μονομερούς b είναι τέτοιο προκειμένου το μέσο τετράγωνο της άκρη εις άκρη απόστασης της αφόρτιστης αλυσίδας να είναι $R_0^2 = Nb^2$. Η φυσική κατάσταση που περιγράφεται από το μοντέλο αυτό είναι μιας πολύ ασθενώς φορτισμένης ευέλικτης αλυσίδας. Επιπλέον, η απουσία αλληλεπιδράσεων εξαιρούμενου όγκου υπονοεί συνθήκες θήτα για την ηλεκτρικά ουδέτερη αλυσίδα. Αυτές οι συνθήκες είναι δύσκολο να επιτευχθούν στα πειράματα αλλά το μοντέλο περιέχει δύο σημαντικά συστατικά που ελέγχουν την ασυμπτωτική συμπεριφορά των

πολυηλεκτρολυτών. Αυτές είναι οι μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις και η συνδεσιμότητα των μονομερών. Για μια αλυσίδα N μονομερών με φορτίο αNe (α είναι ο λόγος φόρτισης) και με μέγεθος R , η ενέργεια Flory¹⁴ είναι το άθροισμα της ελαστικής ενέργειας ($k_B T R^2 / N b^2$) και της ενέργειας Coulomb ($k_B T (N \alpha)^2 l_B / R$)

$$E_F = k_B T \left(\frac{R^2}{N b^2} + \frac{(N \alpha)^2 l_B}{R} \right) \quad (2.3)$$

Το διαμορφωτικό μέρος της ελεύθερης ενέργειας της αλυσίδας (πρώτος όρος της εξ. 2.3) αυξάνεται με την αύξηση του R . Η αύξηση αυτή στο διαμορφωτικό κομμάτι της ελεύθερης ενέργειας σχετίζεται με την εντροπική φύση της αλυσίδας. Ο αριθμός των διαθέσιμων διαμορφώσεων μειώνεται με την αύξηση της άκρη εις άκρη απόστασης που οδηγεί σε μείωση της διαμορφωτικής εντροπίας της αλυσίδας και έτσι αυξάνεται το διαμορφωτικό τμήμα της ελεύθερης ενέργειας. Από την άλλη μεριά, το ηλεκτροστατικό μέρος (δεύτερος όρος) μειώνεται καθώς αυξάνεται το R . Τα φορτισμένα μονομερή απομακρύνονται το ένα από το άλλο με την αύξηση του μεγέθους της αλυσίδας καταλήγοντας σε πιο ασθενή ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ τους¹². Η ελαχιστοποίηση της εξ. 2.3 σε σχέση με το R δίνει ένα μέγεθος ισορροπίας

$$R \sim N \alpha^{\frac{2}{3}} (l_B b^2)^{\frac{1}{3}} \quad (2.4)$$

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις έχουν την τάση να διογκώνουν την αλυσίδα. Επομένως, η ακτίνα ισορροπίας μιας ασθενώς φορτισμένης αλυσίδας πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την γκαουσιανή ακτίνα R_0 . Έτσι, ορίζεται ένα ελάχιστο κλάσμα φόρτισης α_g , πάνω από το οποίο οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι ουσιαστικές και η ακτίνα δίνεται από την 2.4. Αντίθετα, όταν το κλάσμα φόρτισης είναι μικρότερο από το α_g η πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα συμπεριφέρεται ως ηλεκτρικά ουδέτερη με γκαουσιανή ακτίνα R_0 .

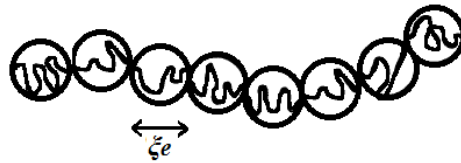
Σε αντίθεση με τους υπολογισμούς του Flory, η προσέγγιση του Katchalsky παρουσιάζει μια πιο ακριβή σχέση κλιμάκωσης. Ένας υπολογισμός της ηλεκτροστατικής ενέργειας που βασίζεται στο γεγονός ότι το σχήμα μιας αλυσίδας είναι πιο πολύ ραβδωτό παρά σφαιρικό, δίνει τη σχέση

$$R \sim N \alpha^{\frac{2}{3}} [l_B b^2 \ln(N)]^{\frac{1}{3}} \quad (2.5)$$

Εξαιτίας του ραβδόμορφου χαρακτήρα, μια πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα περιγράφεται συχνά ως ένα πλήρως εκτεταμένο αντικείμενο. Για να ληφθούν τέτοιες σχέσεις, η μοριακή ευκαμψία

μικρής εμβέλειας δεν χρειάζεται να είναι παγωμένη σε τοπικά εκτεταμένη διαμόρφωση. Εδώ είναι χρήσιμο να εισαχθεί η έννοια του ηλεκτροστατικού σφαιρικού θύλακα (blob)¹⁴. Ένας ηλεκτροστατικός θύλακας είναι μια σφαιρική περιοχή που περιέχει τμήμα της αλυσίδας (εικόνα 2.2). Αποτελεί μια υπομονάδα της αλυσίδας μέσα στην οποία οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να θεωρηθούν ως μια αδύναμη διαταραχή. Ο αριθμός των μονομερών μέσα στον θύλακα g και το μέγεθός του ξ_e συνδέονται με τη σχέση

$$\frac{(\alpha g)^2 l_B}{\xi_e} \approx 1 \quad (2.6)$$



Εικόνα 2.2. Σχηματική αναπαράσταση πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας με αρχιτεκτονική σφαιρικού θύλακα.

Εκτός από την παραπάνω υπόθεση σχετικά με την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ όλων των φορτισμένων μονομερών στον θύλακα, υπάρχει και η υπόθεση ότι η αλυσίδα μέσα σε αυτόν συμπεριφέρεται σαν γκαουσιανή. Αυτό οδηγεί σε μια άλλη σχέση που συνδέει τα δύο μεγέθη η οποία είναι $\xi_e^2 \approx b^2 g$ (διαλύτης Θ). Επομένως οι παράμετροι του ηλεκτροστατικού θύλακα είναι

$$g \sim \left(\frac{\alpha^2 l_B}{b} \right)^{-2/3} \quad (2.7)$$

$$\xi_e \sim b \left(\frac{\alpha^2 l_B}{b} \right)^{-1/3} \quad (2.8)$$

Το μέγεθος της αλυσίδας είναι $R \sim (N/g)\xi_e$, επομένως η αλυσίδα μπορεί να θεωρηθεί σαν μία γραμμική σειρά από ηλεκτροστατικούς σφαιρικούς θύλακες (εικόνα 2.2).

Η έννοια του σφαιρικού θύλακα είναι χρήσιμη ακόμα και για την περιγραφή της δομής μιας πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας σε καλό ή κακό διαλύτη. Σε ένα καλό διαλύτη μια τροποποίηση

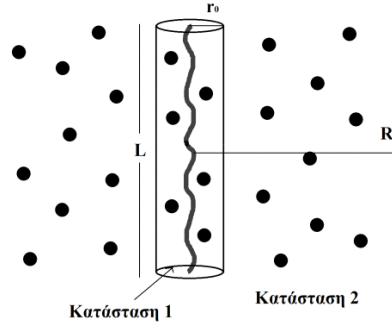
που πρέπει να γίνει σε σχέση με τον θήτα διαλύτη είναι ότι πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένας εκθέτης $\nu \neq 1/2$ στη σχέση που συνδέει το μέγεθος του θύλακα με τον αριθμό των μονομερών μέσα σε αυτόν, $\xi \sim g^\nu$. Το αποτέλεσμα είναι επίσης μια γραμμική σειρά από ηλεκτροστατικούς σφαιρικούς θύλακες με $R \sim N\alpha^\nu$ αλλά ο εκθέτης ν σε αυτήν την περίπτωση είναι $(2-2\nu)/(2-\nu)$. Για έναν κακό διαλύτη το πρόβλημα είναι δυσκολότερο και έχει αναλυθεί με περισσότερη λεπτομέρεια από τον Khokhlov¹⁵. Η απουσία ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων θα οδηγούσε στην πλήρη κατάρρευση της αλυσίδας σε μια σφαιρική κατάσταση. Το αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων είναι η διάσπαση της σφαιρικής δομής και ο σχηματισμός μιας σειράς από σφαιρικούς θύλακες.

2.3. Συμπύκνωση αντισταθμιστικών ιόντων

Το μοντέλο τύπου Flory λαμβάνει υπόψη τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορτισμένων μονομερών κατά μήκος της πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας αλλά αγνοεί τη σημασία των αντισταθμιστικών ιόντων που εξουδετερώνουν το φορτίο της. Εάν ο πολυηλεκτρολύτης είναι ισχυρά φορτισμένος, τότε το ηλεκτροστατικό δυναμικό στην αλυσίδα είναι μεγάλο και έτσι μερικά από τα αντισταθμιστικά ιόντα παραμένουν δεσμευμένα στην αλυσίδα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται συμπύκνωση Manning¹⁶ ή συμπύκνωση αντισταθμιστικών ιόντων. Με αυτόν τον τρόπο το αποτελεσματικό φορτίο είναι πιο μικρό από το ονομαστικό φορτίο των μονομερών. Η συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων μπορεί να είναι αποτελεσματική ακόμη και σε πολύ μεγάλη αραιώση και εξασθενεί τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών. Επίσης, η συμπύκνωση αντισταθμιστικών ιόντων σε μια πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα μπορεί να προκαλέσει ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων.

Η θεωρία Manning περιγράφει τη συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων ως μια μετάβαση μεταξύ δύο καταστάσεων, τη δεσμευμένη (1) και την ελεύθερη (2). Αντίστοιχα τα αντισταθμιστικά ιόντα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα συμπυκνωμένα και τα ελεύθερα^{4,17}. Τα συμπυκνωμένα (δεσμευμένα) ιόντα εντοπίζονται εντός ενός μικρού όγκου μέσα σε πιθανές κοιλάδες κατά μήκος της πολυμερικής ραχοκοκαλιάς (κατάσταση 1) και έχουν μόνο την ελευθερία να κινούνται κατά μήκος και κοντά της, ενώ τα ελεύθερα ιόντα μπορούν να

“εξερευνήσουν” τον όγκο του διαλύματος και κινούνται ελεύθερα έξω από την περιοχή που καταλαμβάνουν οι πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες (κατάσταση 2)(εικόνα 2.3).



Εικόνα 2.3. Σχηματική αναπαράσταση πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας και των δύο καταστάσεων αντισταθμιστικών ιόντων.

Για ευκολία, θεωρούμε μια αρνητικά φορτισμένη πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα σε διάλυμα δίχως άλας. Η αλυσίδα αυτή παρουσιάζει τοπικά μια ραβδοειδή μορφή και μπορεί έτσι να θεωρηθεί ως ράβδος μήκους L . Το μήκος L είναι αρκετά μεγαλύτερο από το μέγεθος του μονομερούς b . Η απόσταση μεταξύ των φορτίων κατά μήκος της αλυσίδας είναι A , και $\alpha=b/A$ είναι ο λόγος των φορτισμένων μονομερών. Εάν δεν ληφθεί υπόψη η συνεισφορά των αντισταθμιστικών ιόντων τότε το ηλεκτροστατικό δυναμικό σε απόσταση r από την αλυσίδα (με $r \ll L$) δίνεται από το θεώρημα Gauss ως $\phi(r)=2l_B/A \ln(r)$. Η κατανομή των αντισταθμιστικών ιόντων γύρω από την αλυσίδα δίνεται για μονοσθενή ιόντα από την στατιστική Boltzmann $n(r)=n_0 \exp(-\phi(r)) \approx r^{-(2l_B/A)}$, όπου n_0 είναι μια σταθερά. Ο συνολικός αριθμός των αντισταθμιστικών ιόντων ανά μονάδα μήκους σε απόσταση r από την αλυσίδα είναι

$$p(r) = \int_0^r 2\pi r' dr' n(r') = \int_0^r 2\pi n_0 r'^{(1-\frac{2l_B}{A})} dr' \quad (2.9)$$

Όταν η παράμετρος φόρτισης $u=l_B/A$ είναι μικρότερη της μονάδας, το ολοκλήρωμα κυριαρχείται από το άνω όριο του και το $p(r)$ μειώνεται στο μηδέν καθώς η απόσταση r γίνεται μικρή. Σε αυτήν την περίπτωση το κλάσμα φόρτισης είναι μικρό ($\alpha < b/l_B$) και δεν υπάρχει συμύκνωση αντισταθμιστικών ιόντων στην πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα. Αντίθετα, όταν το φορτίο είναι μεγάλο, η παράμετρος u είναι μεγαλύτερη της μονάδας και το ολοκλήρωμα αποκλίνει στο κάτω

όριό του, υποδεικνύοντας μια ισχυρή συμπύκνωση αντισταθμιστικών ιόντων στις πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες. Η συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων σταματά όταν $u=1$.

Στο αρχικό μοντέλο Oosawa-Manning οι πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες θεωρήθηκαν σαν ράβδοι με την απόσταση $2R$ μεταξύ τους μικρότερη από το μήκος τους L . Σε αυτήν την περίπτωση, οι μεταβολές του ηλεκτροστατικού δυναμικού μεταξύ δύο κυλινδρικών περιοχών που καταλαμβάνονται από ιόντα είναι περίπου ίση με

$$\Delta\varphi \approx 2(1 - \beta) \frac{l_B \alpha N}{L} \ln\left(\frac{r_0}{R}\right) \approx (1 - \beta) \gamma_0 \ln(\chi) \quad (2.10)$$

Όπου $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο καταστάσεων, $\beta = n_1/(n_1 + n_2)$ όπου n_1 είναι ο αριθμός των συμπυκνωμένων και n_2 ο αριθμός των ελεύθερων αντισταθμιστικών ιόντων, $\chi = N_p v / V$ είναι ο λόγος όγκου (με N_p ο συνολικός αριθμός αλυσίδων, V ο συνολικός όγκος του διαλύματος, v ο όγκος της περιοχής 1), r_0 είναι η ακτίνα της περιοχής 1 και $\gamma_0 = l_B \alpha N / L$ είναι η παράμετρος συμπύκνωσης.

Μία ποσότητα που επηρεάζεται αρκετά από τη συμπύκνωση των ιόντων είναι η ωσμωτική πίεση του διαλύματος. Σε πολλές περιπτώσεις η ωσμωτική πίεση κυριαρχείται από τα αντισταθμιστικά ιόντα ενώ η επίδραση των πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων είναι πολύ μικρή. Κάτω από το όριο της συμπύκνωσης Manning τα αντισταθμιστικά ιόντα δεν είναι συμπυκνωμένα και είναι ουσιαστικά ελεύθερα. Τότε, το διάλυμα μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ιδανικό αέριο αντισταθμιστικών ιόντων συγκέντρωσης ac όπου το c είναι η συνολική συγκέντρωση μονομερών. Η ωσμωτική πίεση είναι τότε $\pi = k_B T a c^{18}$.

Μια διόρθωση που χρειάζεται όσον αφορά τη συμπεριφορά ιδανικού αερίου προκύπτει από την πόλωση των αντισταθμιστικών ιόντων από τις πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες. Έτσι χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Debye-Hückel υπολογίζεται η ενέργεια πόλωσης για το νέφος των αντισταθμιστικών ιόντων¹⁹. Η ωσμωτική πίεση του διαλύματος υπολογίζεται από τη σχέση $\pi = k_B T a c (1 - u/2)$. Πάνω από το όριο συμπύκνωσης $u > 1$ τα δεσμευμένα αντισταθμιστικά ιόντα δεν συμβάλουν στην ωσμωτική πίεση. Τα εναπομείναντα ιόντα συμπεριφέρονται ως αέριο Debye-Hückel και η ωσμωτική πίεση τότε δίνεται από τη σχέση $\pi = k_B T a c / 2u$. Εκτός από την ωσμωτική πίεση υπάρχουν και άλλες φυσικές ποσότητες που εξαρτώνται από τα συμπυκνωμένα και τα ελεύθερα ιόντα όπως είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος κ.α.

2.4. Προσέγγιση Poisson-Boltzmann

Ο Fuoss και οι συνεργάτες του²⁰ μελέτησαν την αλληλεπίδραση ανάμεσα στις πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες και στα νέφη των αντισταθμιστικών ιόντων τους χρησιμοποιώντας την εξίσωση Poisson-Boltzmann. Θεώρησαν ένα διάλυμα από πολλά ραβδοειδή μόρια τα οποία είναι όλα παράλληλα. Ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα επιφάνειας είναι Γ . Γύρω από κάθε ένα από αυτά τα μόρια υπάρχει μια ισοδύναμη επιφάνεια όπου το ηλεκτρικό πεδίο εξαφανίζεται. Η επιφάνεια αυτή μπορεί να προσεγγιστεί από έναν κύλινδρο παράλληλο προς τις πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες με ακτίνα R καθορισμένη έτσι ώστε $\Gamma\pi R^2=1$. Η μέση πυκνότητα των αντισταθμιστικών ιόντων στον κύλινδρο είναι $c_i = ac = I / (\pi R^2 A)$, όπου το A είναι η απόσταση μεταξύ των φορτίων κατά μήκος της αλυσίδας. Από ηλεκτροστατικής άποψης, κάθε αλυσίδα με τα αντισταθμιστικά ιόντα της στον κύλινδρο της ακτίνας R είναι ανεξάρτητη από όλες τις άλλες αλυσίδες. Το ηλεκτροστατικό πρόβλημα που πρέπει να λυθεί είναι επομένως το πρόβλημα μιας απλής άπειρης αλυσίδας με τα αντισταθμιστικά της ιόντα ενσωματωμένα σε έναν κύλινδρο ακτίνας R με την οριακή συνθήκη ότι το ηλεκτρικό πεδίο εξαφανίζεται στην επιφάνεια του κυλίνδρου.

Το ηλεκτροστατικό δυναμικό σε αυτό το χώρο ικανοποιεί την εξίσωση Poisson $\Delta\phi = -4\pi l_B c_i(r)$, όπου το $c_i(r)$ είναι η τοπική συγκέντρωση αντισταθμιστικών ιόντων σε απόσταση r από την αλυσίδα. Η τοπική συγκέντρωση των αντισταθμιστικών ιόντων λαμβάνεται από τη στατιστική Boltzmann $c_i(r) = c_i \exp(-\phi(r))$. Αυτό οδηγεί στην εξίσωση Poisson-Boltzmann

$$\Delta\phi(r) = -\kappa^2 \exp(-\phi(r)) \quad (2.11)$$

Το μήκος Debye ορίζεται εδώ ως $\kappa^2 = 4\pi l_B c_i$ και είναι τέτοιο ώστε $\kappa^2 R^2 = 4u$. Η έκφραση του δυναμικού εξαρτάται από την τιμή της παραμέτρου φόρτισης u . Κάτω από το όριο συμπίκνωσης Manning όπου $u < 1$, το ηλεκτροστατικό δυναμικό δίνεται από

$$\phi = \ln \left[\frac{\kappa^2 r^2}{2\beta^2} \sinh^2 (-\operatorname{arctanh} \beta + \beta \ln(r/R)) \right] \quad (2.12)$$

Όπου β είναι μια σταθερά ολοκλήρωσης που σχετίζεται με την παράμετρο u με τη σχέση $u = (1 - \beta^2)(1 - \beta / \tanh[\beta \ln(b/R)])^{-1}$. Πάνω από το όριο της συμπίκνωσης το ηλεκτροστατικό δυναμικό είναι

$$\varphi = \ln\left[\frac{\kappa^2 r^2}{2\beta^2} \sin^2(-\arctan\beta + \beta \ln(r/R))\right] \quad (2.13)$$

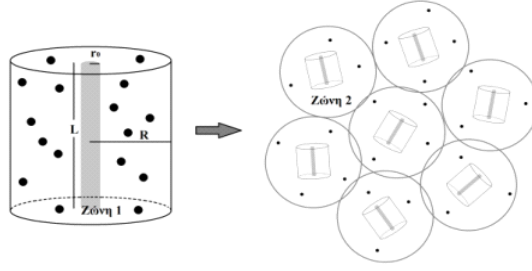
Και το β δίνεται από τη σχέση $u=(1-\beta^2)(1-\beta/\tan[\beta \ln(b/R)])^{-1}$. Η κατανομή των ιόντων γύρω από κάθε πολυϊόν μπορεί στη συνέχεια να προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας τη στατιστική Boltzmann.

Σε κάθε σημείο του διαλύματος, η πίεση έχει δύο συνεισφορές. Τη συνεισφορά ιδανικού αερίου και μια ηλεκτροστατική συνεισφορά. Στο όριο του κυλίνδρου ($r=R$), το ηλεκτρικό πεδίο εξαφανίζεται και υπάρχει μόνο η συνεισφορά ιδανικού αερίου. Η πίεση είναι ομοιόμορφη σε όλο το διάλυμα και μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση $\pi=k_B T c_i(r=R)=k_B T c_i \exp[-\varphi(r=R)]$.

Η θεωρία Manning περιγράφει τη συμπύκνωση των ιόντων ως μετάβαση μεταξύ δύο καταστάσεων, της δεσμευμένης και της ελεύθερης. Στην προσέγγιση Poisson-Boltzmann, η κατανομή των αντισταθμιστικών ιόντων είναι συνεχής και δεν υπάρχει δεσμευμένη κατάσταση. Ωστόσο, κοντά στην φορτισμένη αλυσίδα, η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ ενός ιόντος και της αλυσίδας γίνεται πολύ μεγαλύτερη από το $k_B T$ (περιοχή όπου $\varphi \gg 1$). Έτσι το διάστημα θα μπορούσε να χωριστεί σε δύο περιοχές. Μια περιοχή κοντά στην αλυσίδα όπου η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι μεγαλύτερη από $k_B T$, και όπου τα αντισταθμιστικά ιόντα μπορεί να θεωρηθούν ως δεσμευμένα, και μια περιοχή μακριά από την αλυσίδα όπου η αλληλεπίδραση μεταξύ ενός ιόντος και της αλυσίδας είναι μικρότερη από το $k_B T$ και όπου τα ιόντα μπορούν να θεωρηθούν ως μη δεσμευμένα.

2.4.1. Μοντέλο δύο ζωνών

Ένα αραιό διάλυμα μπορεί να μοντελοποιηθεί τοποθετώντας κάθε πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα στο κέντρο ενός κελιού του οποίου ο όγκος χωρίζεται σε δύο ζώνες²¹. Μια κυλινδρική ζώνη μήκους L και ακτίνας R και μια σφαιρική ζώνη ακτίνας R_{cell} έξω από την κυλινδρική περιοχή. Η πρώτη περιβάλλει τη ραβδοειδή αλυσίδα η οποία έχει ακτίνα r_0 , μήκος L και αριθμό φορτισμένων ομάδων αN (εικόνα 2.4)²¹. Αν και η κυλινδρική περιοχή είναι γενικά πιο ευνοϊκό μέρος για τα αντισταθμιστικά ιόντα, αυτά κατανέμονται και στις δύο περιοχές.



Εικόνα 2.4. Σχηματική αναπαράσταση ραβδοειδούς πολυηλεκτρολύτη για το μοντέλο δύο ζωνών.

Το ηλεκτροστατικό δυναμικό $\varphi(r)$ στην κυλινδρική ζώνη 1 ικανοποιεί την εξίσωση Poisson-Boltzmann

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}\right) \varphi(r) = 4\pi c(R) \exp(\varphi(r)) \quad (2.14)$$

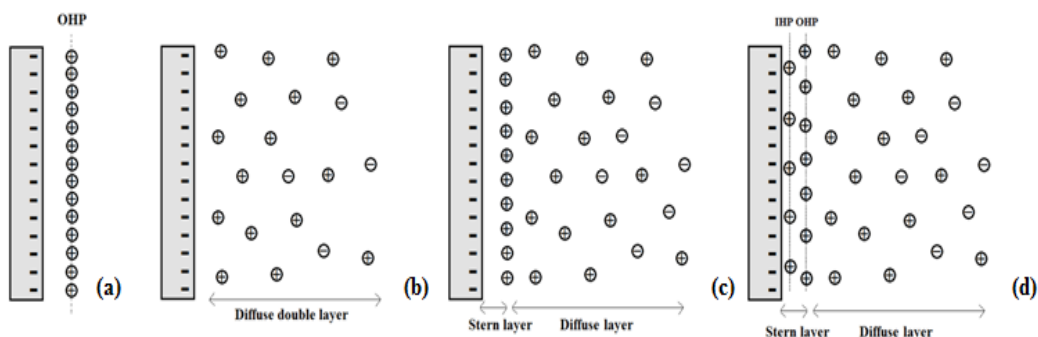
Όπου r είναι η απόσταση από τον άξονα του κυλινδρικού πολυηλεκτρολύτη και $c(R)$ είναι η συγκέντρωση των αντισταθμιστικών ιόντων στο όριο της κυλινδρικής περιοχής όπου το ηλεκτροστατικό δυναμικό $\varphi(R)$ είναι ίσο με μηδέν. Η εσωτερική συνοριακή συνθήκη για $r=r_0$ καθορίζεται από τη γραμμική πυκνότητα φορτίου $\gamma_0 = \alpha N l_B / L$ ενώ η εξωτερική συνοριακή συνθήκη για $r=R$ καθορίζεται από τη γραμμική πυκνότητα φορτίου της κυλινδρικής περιοχής $\gamma_R = \alpha_R N l_B / L$ ($\alpha_R N$ είναι το φορτίο εντός της κυλινδρικής περιοχής). Η λύση για το μοντέλο των δύο ζωνών προβλέπει τρεις διαφορετικές περιοχές. Η πρώτη περιοχή χαρακτηρίζεται από αδύναμα φορτισμένα πολυιόντα. Η ηλεκτροστατική έλξη δεν είναι αρκετά ισχυρή προκειμένου να κρατήσει τα αντισταθμιστικά ιόντα κοντά στο πολυιόν και τα περισσότερα από αυτά βρίσκονται έξω από την κυλινδρική περιοχή. Στη δεύτερη περιοχή το φορτίο στο πολυιόν αντισταθμίζεται σχεδόν πλήρως από τα ιόντα του προκειμένου να μειωθεί η ηλεκτροστατική ενέργεια (κορεσμένη συμπίκνωση). Τέλος, στη τρίτη περιοχή υπάρχουν πολύ λίγα ιόντα στην κυλινδρική περιοχή, η εντροπία είναι πιο σημαντική σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και τα αντισταθμιστικά ιόντα αφήνουν τα πολυιόντα (ακόρεστη συμπίκνωση)²¹.

2.5. Ηλεκτρική διπλή στοιβάδα

Η διπλή στοιβάδα είναι μια δομή που εμφανίζεται στην επιφάνεια ενός φορτισμένου αντικειμένου όταν αυτό εκτίθεται σε περιβάλλον πολικού διαλύτη. Τα επιφανειακά φορτία του αντικειμένου αλληλοεπιδρούν μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων με τα ιόντα του διαλύτη και επηρεάζουν την κατανομή τους γύρω από αυτό. Η διπλή στοιβάδα απαρτίζεται ως επί το πλείστον από ιόντα με αντίθετο φορτίο από το αυτό της επιφάνειας του αντικειμένου και η συγκέντρωσή τους μειώνεται με την απομάκρυνσή τους από την επιφάνεια. Έτσι, το δυναμικό της διπλής στοιβάδας μειώνεται εκθετικά σε σχέση με την απόσταση από την φορτισμένη επιφάνεια³⁰⁻³². Η διπλή στοιβάδα αποτελείται από δύο επιμέρους περιοχές που περιβάλλουν το αντικείμενο. Η πρώτη, εσωτερική περιοχή περιέχει ιόντα τα οποία είναι σχετικά ισχυρά δεσμευμένα με τη φορτισμένη επιφάνεια του αντικειμένου (στοιβάδα Stem). Η δεύτερη, εξωτερική (διάχυτη) περιοχή είναι χαλαρά συνδεδεμένη με το αντικείμενο. Περιέχει ελεύθερα ιόντα που κινούνται υπό την επίδραση της θερμικής κίνησης και της ηλεκτρικής έλξης (στοιβάδα Gouy-Chapman). Η διπλή στοιβάδα είναι σημαντική σε πολλές καθημερινές ουσίες όπως το γάλα, το αίμα, το μελάνι, οι βαφές κ.α. Η ανάπτυξη της θεωρίας της διπλής στοιβάδας έγινε με τη βοήθεια κλασικών μοντέλων. Μερικά από αυτά παρουσιάζονται παρακάτω.

Το πρώτο και απλούστερο μοντέλο διπλού στρώματος, δημιουργήθηκε από τον Helmholtz (1879), ο οποίος θεωρεί δύο επίπεδα φορτίου (διαχωρισμός φορτίου) σε μια διεπιφάνεια μεταλλικού ηλεκτροδίου/ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Το φορτισμένο ηλεκτρόδιο βυθισμένο σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα απωθεί τα ιόντα με όμοιο φορτίο και έλκει τα αντισταθμιστικά ιόντα στην επιφάνειά του. Σε αυτό το μοντέλο, σχηματίζονται δύο στρώματα αντίθετου φορτίου που χωρίζονται από μικρή απόσταση (μοριακής τάξης). Η διεπιφάνεια αποτελείται από ένα στρώμα φορτίου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και μια μονοστιβάδα ιόντων στον ηλεκτρολύτη (εικόνα 2.5a). Η γραμμή που σχεδιάζεται μέσω των κέντρων των ιόντων σηματοδοτεί ένα όριο που ονομάζεται εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP), και η περιοχή μέσα σε αυτό είναι το ηλεκτρικό διπλό στρώμα. Η χωρητικότητα που προβλέπεται από το μοντέλο Helmholtz, έχει σταθερή τιμή ανεξάρτητη από την πυκνότητα φορτίου. Εξαρτάται μόνο από την διηλεκτρική σταθερά του μέσου και το πάχος της διπλοστοιβάδας. Το ηλεκτρικό δυναμικό στο μοντέλο Helmholtz έχει γραμμική πτώση μεταξύ της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και του OHP. Αυτό το μοντέλο, αν και αποτελεί μια καλή βάση για την περιγραφή της διεπιφάνειας, δεν λαμβάνει

υπόψη παράγοντες όπως η διάχυση και η ανάμιξη των ιόντων στο διάλυμα κ.α. Έτσι έχουν αναπτυχθεί και άλλα μοντέλα³³⁻³⁵.



Εικόνα 2.5. Το μοντέλο **(a)** Helmholtz, **(b)** Gouy–Chapman, **(c)** Stern, **(d)** Grahame.

Στις αρχές του 1900, οι Gouy και Chapman διαπίστωσαν ότι η χωρητικότητα δεν ήταν σταθερή και ότι εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο δυναμικό και τη ιοντική συγκέντρωση. Για να εξηγήσουν αυτήν τη συμπεριφορά, έλαβαν υπόψη τη θερμική κίνηση η οποία αποτρέπει τα ιόντα να συσσωρευτούν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και αντιθέτως διαχέονται στον χώρο (εικόνα 2.5b). Για τη διαμόρφωση αυτού του μοντέλου χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Poisson για να συσχετιστεί το δυναμικό με την πυκνότητα φορτίου, και η εξίσωση Boltzmann χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της κατανομής των ιόντων. Στο μοντέλο Gouy-Chapman η πτώση του ηλεκτρικού δυναμικού μακριά από την επιφάνεια έχει εκθετική μορφή. Το μοντέλο αυτό θεωρεί τα ιόντα σημειακά φορτία χωρίς όγκο, υποθέτει μια σταθερή τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς στην περιοχή μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη και αγνοεί τις αλληλεπιδράσεις ιόντων-ιόντων οι οποίες γίνονται όλο και πιο σημαντικές σε υψηλότερες συγκεντρώσεις³³⁻³⁵.

Το 1924, ο Stern ανέπτυξε τη θεωρία του διπλού στρώματος προτείνοντας έναν πιο ρεαλιστικό τρόπο περιγραφής της φυσικής κατάστασης στη διεπιφάνεια, αν και δεν λαμβάνει υπόψη το ρόλο του διαλύτη. Συνδύασε τα δύο προηγούμενα μοντέλα συμπεριλαμβάνοντας το συμπαγές στρώμα ιόντων (εσωτερικό στρώμα Stern) που χρησιμοποιήθηκε από τον Helmholtz και το διάχυτο στρώμα των Gouy και Chapman (εικόνα 2.5c). Έλαβε υπόψη ότι τα ιόντα έχουν πεπερασμένο μέγεθος, και κατά συνέπεια η πλησιέστερη προσέγγιση του OHP στο ηλεκτρόδιο

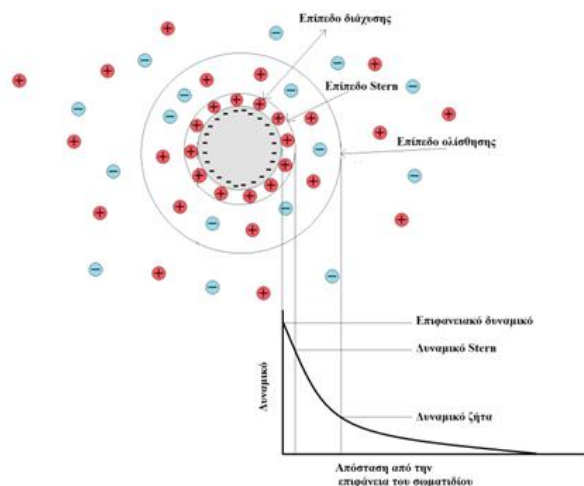
θα ποικίλει ανάλογα με την ιοντική ακτίνα. Στο μοντέλο Stern, το ηλεκτρικό δυναμικό έχει γραμμικό πτώση μέχρι το OHP και εκθετική στο διάχυτο στρώμα³³⁻³⁵.

Ο Grahame πρότεινε ότι κάποια ιόντα μπορούν να εισχωρήσουν στο επίπεδο Stern. Τα ιόντα που βρίσκονται σε άμεση επαφή με το ηλεκτρόδιο ονομάζονται "ειδικά προσροφημένα ιόντα". Έτσι διαίρεσε το στρώμα Stern σε δύο περιοχές. Το εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP) το οποίο είναι το στρώμα των ειδικά προσροφημένων ιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, και το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP) το οποίο δηλώνει την πλησιέστερη προσέγγιση των διάχυτων ιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (εικόνα 2.5d). Μετά το OHP υπάρχει η διάχυτη περιοχή^{33,34}.

Επίσης, το 1963, οι Bockris, Devanathan και Muller πρότειναν ένα μοντέλο που περιλάμβανε τη δράση του διαλύτη. Το βασικό χαρακτηριστικό του μοντέλου είναι η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του φορτισμένου ηλεκτροδίου και των δίπολων νερού και έτσι δημιουργείται ένα στρώμα μορίων νερού, εντός του εσωτερικού επιπέδου Helmholtz, στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου^{33,34}.

2.6. Δυναμικό ζήτα

Κομμάτι της διάχυτης στοιβάδας είναι ικανό να κινηθεί ως μια ενιαία μονάδα με το σωματίδιο υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Τα ιόντα της διάχυτης στοιβάδας που μπορούν να κινηθούν με το περιβάλλον και τα ιόντα που μένουν προσκολλημένα στην επιφάνεια του σωματιδίου και το ακολουθούν διαχωρίζονται από ένα υποθετικό επίπεδο που ονομάζεται επίπεδο ολίσθησης (slipping plane, ή shear plane). Το ηλεκτρικό δυναμικό στο επίπεδο ολίσθησης ονομάζεται δυναμικό ζήτα (εικόνα 2.6)^{30-32,36}.



Εικόνα 2.6. Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρικής διπλής στιβάδας που δημιουργείται γύρω από ένα αρνητικά φορτισμένο σωματίδιο. Διακρίνονται τα επιμέρους επίπεδα που την αποτελούν (επίπεδο Stern και διάχυσης) καθώς και το δυναμικό σε σχέση με την απόσταση από την επιφάνεια του σωματιδίου.

Το δυναμικό ζήτα προκαλείται από το ηλεκτρικό φορτίο που περιέχεται στον χώρο που οριοθετείται από το επίπεδο ολίσθησης επομένως εξαρτάται από τη θέση αυτού του επιπέδου. Χαρακτηρίζεται επίσης από τη φύση και τις ιδιότητες της επιφάνειας καθώς και του περιβάλλοντος υγρού (π.χ. pH, συγκέντρωση και φύση ηλεκτρολύτη κ.α). Οι συνηθισμένες μονάδες είναι βολτ (V) ή millivolts (mV). Χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί ποσοτικά το μεγέθος του φορτίου. Αποτελεί μια παράμετρο που χαρακτηρίζει την ηλεκτροχημική ισορροπία στις διεπιφάνειες και βασικό παράγοντα της σταθερότητας των κolloειδών διασπορών. Η ηλεκτροστατική άπωση ανάμεσα σε παρόμοια φορτισμένα γειτονικά σωματίδια σχετίζεται με την τιμή του δυναμικού ζήτα. Για μόρια και σωματίδια που είναι αρκετά μικρά, ένα υψηλό δυναμικό ζήτα ενισχύει την άπωση και παρέχει σταθερότητα στο σύστημα. Έτσι, το διάλυμα ή η διασπορά αντιστέκεται στη συσσωμάτωση. Αντίθετα, όταν το δυναμικό είναι μικρό, οι ελκτικές δυνάμεις (van der Waals) μπορεί να υπερβούν αυτήν την άπωση και η διασπορά μπορεί να κροκιδωθεί. Κolloειδή με θετικό ή αρνητικό υψηλό δυναμικό ζήτα μπορούν να σταθεροποιούνται ηλεκτρικά ενώ κolloειδή με χαμηλό δυναμικό ζήτα έχουν την τάση να κροκιδώνονται ή να πηζουν^{36,37}.

Το δυναμικό ζήτα είναι μια πολύ σημαντική διεπιφανειακή ηλεκτροκινητική ιδιότητα για ένα τεράστιο αριθμό φυσικών φαινομένων, όπως είναι η κινητική των ηλεκτροδίων, η ηλεκτροκατάλυση, η διάβρωση, η προσρόφηση και η ανάπτυξη κρυστάλλων. Είναι μια σημαντική ιδιότητα επίσης για τα χαρακτηριστικά ροής κolloειδών εναιωρημάτων και ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων διαμέσου πορωδών μέσων και μικροαγωγών. Στις εφαρμογές μικρορευστών, ιδιαίτερα για ηλεκτροωσμωτικές ροές διαμέσου μικροαγωγών, το δυναμικό ζήτα θα επηρεάσει κρίσιμα την ταχύτητα³⁸. Το δυναμικό ζήτα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μελετήσουμε τα χαρακτηριστικά των κατανομών του φορτίου και του δυναμικού σε διεπιφάνειες με την παρουσία απλών ιόντων καθώς και σε πιο περίπλοκες καταστάσεις που περιλαμβάνουν επιφανειοδραστικά, πολυσθενή ιόντα, πολυμερή, ακόμη και πρωτεΐνες³⁰. Το δυναμικό ζήτα των νανοσωματιδίων χρησιμοποιείται για την κατανόηση και την πρόβλεψη της αύξησης της ευαισθησίας του σχηματισμού συσσωματωμάτων όταν τα νανοσωματίδια αλληλεπιδρούν με βιομόρια. Όταν μεταλλικά νανοσωματίδια διασκορπίζονται σε νερό, το δυναμικό ζήτα εξαρτάται από το είδος των μορίων και την κατάσταση της επιφάνειας³⁹.

Το δυναμικό ζήτα είναι δυνατό να υπολογιστεί με θεωρητικά μοντέλα και πειράματα ηλεκτροφόρησης. Η διαδικασία της ηλεκτροφόρησης περιλαμβάνει την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου στο διάλυμα αναγκάζοντας τα φορτισμένα σωματίδια να μετακινηθούν προς το ηλεκτρόδιο με αντίθετο φορτίο. Η ταχύτητα με την οποία κινούνται τα σωματίδια είναι ανάλογη του δυναμικού ζήτα. Έτσι εάν είναι γνωστή η ταχύτητα, μέσω της εξίσωσης Smoluchowski μπορεί να προσδιοριστεί το δυναμικό ζήτα^{30,31,35}.

2.7. Προσέγγιση Debye-Hückel

Αρκετοί αναλυτικοί υπολογισμοί για τα πολυηλεκτρολύτικα διαλύματα ξεκινούν από την εξίσωση Poisson στην ηλεκτροστατική

$$\nabla^2 \varphi(r) = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon_0 \varepsilon} \quad (2.15)$$

Όπου $\varphi(r)$ είναι το δυναμικό στο σημείο r , $\rho(r)$ η πυκνότητα φορτίου, ε_0 η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού και ε η διηλεκτρική σταθερά του μέσου. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ένας πολυηλεκτρολύτης μοιάζει με μια απείρου μήκους δύσκαμπτη ράβδο και ότι είναι ομοιόμορφα φορτισμένος, η λύση της εξ.2.15 είναι

$$\varphi(r) = -\frac{q}{2\pi\varepsilon_0\varepsilon} \ln\left(\frac{r}{R_0}\right) \quad (2.16)$$

Όπου r η κάθετη απόσταση από τον κυλινδρικό άξονα, q η γραμμική πυκνότητα φορτίου κατά μήκος της ράβδου και R_0 η απόσταση όπου $\varphi(r)=0$. Σε ένα σύστημα με αρκετά ιοντικά είδη, το κάθε ένα με σθένος z_i και τοπικής συγκέντρωσης c_i δίνει πυκνότητα φορτίου

$$\rho(r) = e \sum_i z_i c_i(r) \quad (2.17)$$

Όπου e το ηλεκτρικό φορτίο. Στην περιγραφή μέσου-πεδίου το $c_i(r)$ υπακούει στην κατανομή Boltzmann

$$c_i(r) = c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(r)}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

Όπου c_i^0 είναι μια συγκέντρωση τέτοια ώστε η απαίτηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας να δίνει $\sum_i z_i c_i^0 = 0$. Χρησιμοποιώντας τις εξ. 2.15, 2.17 και 2.18 η εξίσωση Poisson-Boltzmann (PB) είναι

$$\nabla^2 \varphi(r) = -\frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sum_i z_i c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(r)}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

Για τις λύσεις της εξίσωσης PB καταφεύγουμε κυρίως σε προσεγγίσεις. Μια πολύ σημαντική συνεισφορά έγινε από τους Debye και Hückel²³, που πρότειναν να προσεγγίσουν τη μη-γραμμική εξίσωση PB με μια γραμμικοποιημένη μορφή. Η γραμμικοποιημένη εξίσωση PB, με τη διερεύνηση της εξ. 2.19, γίνεται

$$\nabla^2 \varphi(r) = \frac{1}{\lambda_D} \varphi(r) \quad (2.20)$$

Όπου λ_D είναι το μήκος Debye και ορίζεται ως $\lambda_D \equiv \kappa^{-1} = ((\epsilon_0 \epsilon k_B T) / (e^2 \sum_i z_i^2 c_i^0))^{1/2}$. Η προσέγγιση Debye-Hückel (DH) χρησιμοποιείται σε ασθενή δυναμικά ($\varphi(r) \ll k_B T / z_i e$). Υποθέτοντας ότι το φορτίο όλων των υπόλοιπων ιόντων είναι κατανεμημένο συνεχώς γύρω από ένα δοκιμαστικό φορτίο, η σφαιρική συμμετρική λύση της εξ. 2.20 είναι

$$\varphi_i(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{e^{-r/\lambda_D}}{r} \quad (2.21)$$

Και η αντίστοιχη ενέργεια αλληλεπίδρασης ζεύγους είναι

$$U_{ij}(r) = z_i z_j k_B T \frac{l_B}{r} e^{-r/\lambda_D} \quad (2.22)$$

Από την εξ. 2.21 φαίνεται ότι το φορτισμένο νέφος γύρω από ένα δοκιμαστικό ιόν οδηγεί σε μια η απόσβεση (screening) της αλληλεπίδρασης Coulomb που προκαλείται από την παρουσία κινούμενων φορτισμένων φορέων. Το μήκος Debye δίνει το εύρος αυτής απόσβεσης.

Οι υποθέσεις DH είναι αμφισβητήσιμες για τους πολυηλεκτρολύτες για αρκετούς λόγους. Για μια αλληλεπίδραση ζεύγους όπως η παραπάνω ισχύει ότι $l_B \ll r$, όπου r είναι η απόσταση που χωρίζει τα σωματίδια του ζεύγους. Έτσι, αυτή η προσέγγιση είναι πιο έγκυρη σε αρκετά αραιές συγκεντρώσεις όπου η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων είναι μεγαλύτερη από το l_B ή όταν η ενέργεια αλληλεπίδρασης Coulomb είναι μικρότερη από $k_B T$.

Όπως φαίνεται από την θεωρία του Flory και την εξ. 2.4 η γραμμική εξάρτηση του R ως προς το N αναγκάζει την αλυσίδα να μοιάζει με ράβδο. Η απόκλιση από την απόλυτη δομή ράβδου περιγράφεται με όρους του persistence length L_p , το οποίο είναι μια μηχανική ιδιότητα που ποσοτικοποιεί την ακαμψία ενός πολυμερούς. Ένα βασικό στοιχείο για πολλές θεωρίες πολυηλεκτρολυτών είναι ο υπολογισμός του persistence length της αλυσίδας. Αυτό έχει γίνει με τη προσέγγιση DH, εξ. 2.22, όταν η αλυσίδα αποκλίνει ελαφρώς από την κατάσταση της ράβδου^{24,25}. Η θεωρία OSF (Odijk-Skolnick-Fixman) μεταχειρίζεται το πολυμερές σαν μια αλυσίδα που μοιάζει σαν "σκουλήκι" με persistence length $L_p = L_i + L_e$. Το L_i είναι το persistence length της αφόρτιστης αλυσίδας και το L_e είναι το ηλεκτροστατικό persistence length. Υποθέτοντας μια άκαμπτη ράβδο και αγνοώντας την εντροπία της αλυσίδας ($L_p \gg \lambda_D$)

$$L_{e(OSF)} \cong \lambda_D^2 l_B / 4b^2 \quad (2.23)$$

Αυτό σημαίνει ότι το L_e μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερο από το μήκος Debye, γεγονός που είναι γνωστό για δύσκαμπτους πολυηλεκτρολύτες. Ωστόσο, υπάρχουν διαφορετικές προβλέψεις για τη σχέση μεταξύ του L_p και του λ_D ^{14,26}. Οι παραπάνω εκφράσεις μπορούν να τροποποιηθούν για να περιλαμβάνουν φαινόμενα εξαιρούμενου όγκου²⁷. Η επέκταση από το όριο OSF για ευλύγιστες αλυσίδες, όπου η εντροπία δεν μπορεί να παραληφθεί, έγινε από τους Khokhlov και Khachaturian²⁸ που θεωρούν τους ηλεκτροστατικούς θύλακες ως τα μονομερή μιας αλυσίδας. Με την αντικατάσταση της απόστασης b μεταξύ γειτονικών φορτίων από το μέγεθος του θύλακα ξ_e το ηλεκτροστατικό persistence length γίνεται

$$L_{e(KK)} \cong \frac{\lambda_D^2}{\xi_e} = \frac{\lambda_D^2}{b} (l_B/b)^{1/3} \quad (2.24)$$

Γενικά το δυναμικό Debye-Hückel χρησιμοποιείται σε πολλές θεωρητικές μελέτες πολυηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Ωστόσο, η εισαγωγή ενός τέτοιου αποτελεσματικού δυναμικού ζεύγους απαιτεί δύο συνθήκες. Αυτές είναι ότι το ιοντικό διάλυμα πρέπει να είναι αραιό και η διατάραξη που προκαλείται από το μακροϊόν πρέπει να είναι αδύναμη. Για ισχυρά φορτισμένες πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες η δεύτερη συνθήκη μπορεί να είναι κρίσιμη, και μη γραμμικά φαινόμενα όπως η συμπύκνωση αντισταθμιστικών ιόντων, δεν μπορούν να περιγραφούν σε αυτά τα πλαίσια.

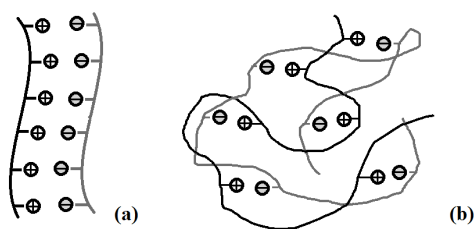
2.8. Σύμπλεξη πολυηλεκτρολυτών

Η σύμπλεξη πολυηλεκτρολυτών είναι ένα πεδίο με πολύ μεγάλο ενδιαφέρον. Τα συμπλέγματα σχηματίζονται αυθόρμητα όταν πολυηλεκτρολύτες προστίθενται σε συστήματα τα οποία περιέχουν ορισμένα πολυσθενή αντισταθμιστικά ιόντα⁴⁰⁻⁴², φορτισμένες επιφανειοδραστικές ουσίες⁴³⁻⁴⁵, αντίθετα φορτισμένους πολυηλεκτρολύτες⁴⁶⁻⁵⁰, φορτισμένα δενδριμερή^{51,52}, φορτισμένα κολλοειδή⁴⁶ κ.α. Επιπλέον, υπάρχουν παραδείγματα πολυηλεκτρολυτών που σχηματίζουν συμπλέγματα με ουδέτερα πολυμερή, ουδέτερες επιφανειοδραστικές ουσίες, μονοσθενή αντισταθμιστικά ιόντα, όπως και πρωτεΐνες, ιούς και άλλες βιολογικές δομές.

Οι συνεργατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τμημάτων αλυσίδας διακρίνουν τα συμπλέγματα πολυηλεκτρολύτη από αυτά που σχηματίζονται από ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους⁵³.

Καθώς το μοριακό βάρος των πολυηλεκτρολυτών μειώνεται, η συνεργατικότητα χάνεται και τελικά η σύμπλεξη μπορεί να εξαφανιστεί. Οι άμεσες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αντίθετα φορτισμένων πολυηλεκτρολυτών όπως επίσης και το κέρδος εντροπίας που σχετίζεται με την απελευθέρωση μικρών αντισταθμιστικών ιόντων, οδηγούν σε συμπλέγματα πολυηλεκτρολυτών.

Ανάλογα με τον λόγο φόρτισης, τον βαθμό πολυμερισμού και τα δομικά χαρακτηριστικά των αρχικών πολυηλεκτρολυτών, τα συμπλέγματά τους στο νερό μπορούν να ταξινομηθούν είτε σε μη στοιχειομετρικά είτε σε στοιχειομετρικά⁵⁴. Οι πολυηλεκτρολύτες σχηματίζουν στοιχειομετρικά συμπλέγματα (αναλογία φορτίου 1:1) όταν αναμιγνύονται με αντίθετα φορτισμένους πολυηλεκτρολύτες⁴⁶, ειδικά εάν η ανάμιξη πραγματοποιείται σε συνθήκες χωρίς άλας και συγκεντρώσεις πολυμερούς που δεν είναι ούτε πολύ χαμηλές ούτε πολύ υψηλές. Τα περισσότερα από τα στοιχειομετρικά συμπλέγματα είναι ουσιαστικά αδιάλυτα, αν και σε εξαιρετικά χαμηλή συγκέντρωση μπορεί να ανακτηθεί η διαλυτότητα. Προτείνονται δύο δομικά μοντέλα για στοιχειομετρικά συμπλέγματα πολυηλεκτρολυτών: η δομή της σκάλας και το μοντέλο τύπου «ομελέτα»⁵⁴ (εικόνα 2.7). Αντίθετα, τα μη στοιχειομετρικά συμπλέγματα είναι συνήθως υδατοδιαλυτά ή τουλάχιστον διασπειρόμενα ως φορτισμένα συσσωματώματα ή συγκροτήματα. Μπορούν να σχηματιστούν με την ανάμιξη πολυηλεκτρολυτών διαφορετικής μοριακής μάζας σε μη στοιχειομετρική αναλογία⁵⁴ ή με την ανάμιξη αντίθετα φορτισμένων πολυηλεκτρολυτών σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις πολυμερούς⁴⁹.



Εικόνα 2.7. Στοιχειομετρικά συμπλέγματα, **(a)** μοντέλο τύπου σκάλας, **(b)** μοντέλο τύπου «ομελέτα».

Ενώ η πυκνότητα φορτίου του πολυηλεκτρολύτη και η ιοντική ισχύς του διαλύματος παίζουν ρόλο στις τελικές ιδιότητες των συμπλεγμάτων, οι μεγαλύτερες επιπτώσεις τους γίνονται αισθητές κατά τον σχηματισμό και την αποσύνδεση του συμπλέγματος. Άλλοι παράγοντες που

επηρεάζουν τα συμπλέγματα πολυηλεκτρολυτών είναι η ακαμψία των αλυσίδων, η αναλογία ανάμιξης, το μοριακό βάρος, η δομή του πολυμερούς, η υδροφοβικότητα, η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, το pH^{54-56} . Η παρουσία αλατιού παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό συμπλεγμάτων. Συνήθως, η προσθήκη αλατιού αποδυναμώνει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων αλυσίδων, και έτσι αποδυναμώνει τα συμπλέγματα⁵⁰.

Συμπλέγματα με μικρότερα, λιγότερο φορτισμένα και πιο κινητά είδη, όπως αντισταθμιστικά ιόντα και επιφανειοδραστικές ουσίες, οργανώνονται συχνά σε καλά καθορισμένες δομές, ενώ οι αλυσίδες στα συμπλέγματα πολυηλεκτρολύτη-πολυηλεκτρολύτη συνήθως διαθέτουν μια μόνιμη λιγότερο κανονισμένη ομαδοποιημένη μορφολογία⁴⁶. Η σύμπλεξη σε υψηλότερες συγκεντρώσεις οδηγεί σε δομές που θυμίζουν θερμοαντιστρέψιμα πηκτώματα. Τέτοια συστήματα μπορούν συχνά να διαταραχθούν ή να αποσυνδεθούν μεταβάλλοντας παραμέτρους όπως ιοντική ισχύ, έτσι ώστε να εξασθενήσουν τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.

Σε αντίθεση με τα συμπλέγματα πολυηλεκτρολύτη-επιφανειοδραστικής ουσίας, τα συμπλέγματα πολυηλεκτρολύτη-πολυηλεκτρολύτη έχουν μικρή τάξη, ένα χαρακτηριστικό που αντικατοπτρίζει πιθανώς τη χαμηλή κινητικότητα των συστατικών τους αλυσίδων. Ανάλογα από τα επίπεδα του πρόσθετου ηλεκτρολύτη, τα συμπλέγματα αυτά μπορούν να υποστούν διόγκωση, κροκίδωση και διάλυση. Όταν αναμιγνύονται σε υψηλές συγκεντρώσεις πολυμερών, οι αντίθετα φορτισμένοι πολυηλεκτρολύτες μπορεί να σχηματίσουν ένα οπτικά διαυγές μονοφασικό σύστημα.

Γενικά, τα συμπλέγματα πολυηλεκτρολυτών είναι βιοσυμβατά και ευαίσθητα στις αλλαγές των περιβαλλοντικών συνθηκών και συνεπώς παρουσιάζουν σαφή πλεονεκτήματα και μεγάλο ενδιαφέρον για βιοϊατρικές και τεχνολογικές εφαρμογές²⁹. Τα συμπλέγματα πολυηλεκτρολυτών έχουν μοναδικές ιδιότητες σε σύγκριση με άλλα πολυμερή. Δεν είναι διαλυτά στους περισσότερους κοινούς διαλύτες και η ελαστικότητα ποικίλλει ανάλογα με την περιεκτικότητα σε υγρασία. Υπό υγρές συνθήκες, φαίνεται να είναι ελαστικά, ενώ σε ξηρές συνθήκες μπορεί να είναι σκληρά και εύθραυστα. Είναι διαπερατά σε όλους τους ηλεκτρολύτες αλλά όχι στα μακροσωματίδια. Τα συμπλέγματα πολυηλεκτρολυτών μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λειτουργικές μεμβράνες⁵⁷, και ενεργές επικαλύψεις^{58,59}, για την ενθυλάκωση και παράδοση φαρμάκων και νουκλεοτιδίων⁶⁰⁻⁶², βιοσυγκολλητικά⁶³ κ.α.

Βιβλιογραφία

1. Polymeric Materials Encyclopedia, Polyelectrolytes (1996)
2. M. Mandel, ‘Polyelectrolytes’ in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley, Interscience, vol.11, (Polyelectrolytes)
3. S. Forster, M. Schmidt, Polyelectrolytes in solution. Adv Polym Sci, 120, 51 (1995)
4. F. Oosawa. Polyelectrolytes. New York, Marcel Dekker (1971)
5. T. Radeva. Physical chemistry of polyelectrolytes. New York, Marcel Dekker (2001)
6. D. Hoagland, Polyelectrolytes, Encyclopedia of Polymer Science and Technology (2003)
7. M. Doi, SF Edwards, The theory of polymer dynamics, Oxford, Clarendon Press (1989)
8. PG de Gennes, Scaling concepts in polymer physics. Ithaca, NY, Cornell University Press (1979)
9. M. Rubinstein, RH Colby, Polymer physics, Oxford University Press (2003)
10. RM Fuoss, J Polym Sci. 3, 603 (1948)
11. Gummel, J, Universite d’Orsay Paris-Sud, (2006)
12. A.V. Dobrynin, M. Rubinstein, Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces, Prog. Polym. Sci. 30, 1049 (2005)
13. J-L Barrat, J-F Joanny, Theory of polyelectrolyte solutions (1996)
14. P. G. de Gennes, P. Pincus, R. M. Velasco, F. Brochard, J. Phys. 37, 1461 (1976)
15. A. R. Khokhlov, J. Phys. A 13, 979 (1980)
16. G. S. Manning, J. Chem. Phys. 51, 954 (1969)
17. G.S. Manning, Ray J, J Biomol Struct Dyn 16, 461 (1998)
18. J.-F. Joanny, P. Pincus, Polymer 21, 274 (1980)

19. L. Landau, E. M. Lifchitz, *Physique Statistique*, Mir, Moscow (1967)
20. R. M. Fuoss, A. Katchalsky, S. Lifson, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 37, 579 (1951)
21. A. Deshkovski, S. Obukhov, M. Rubinstein, *Phys Rev Lett* 86, 2341 (2001)
22. N. Arun Kumar, *Molecular Dynamics Simulations of Polyelectrolyte Brushes* (2006)
23. P. Debye, E. Huckel, *Phys. Z.* 24, 185 (1923)
24. T. Odijk, *J. Polym. Sci.* 15, 477 (1977)
25. J. Skolnick, M. Fixman, *Macromolecules* 10, 944 (1977)
26. J.-L. Barrat, J.-F. Joanny, *Europhys. Lett.* 3, 343 (1993)
27. T. Odijk, A. Houwaart, *J. Polym. Sci.* 16, 627 (1978)
28. A.R. Khokhlov, K.A. Khachaturian, *Polymer* 13, 1742 (1982)
29. Venkata S. Meka, Manprit K.G. Sing, Mallikarjuna R. Pichika, Srinivasa R. Nali, Venkata R.M. Kolapalli, Prashant Kesharwani, *Drug Discovery Today* 22, 1697 (2017)
30. R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press (1981)
31. A. V. Delgado, F. Gonzalez-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema, *Pure Applied Chemistry* 77, 1753 (2005)
32. R. Xu, *Particle Characterization: Light Scattering Methods*, Chap. 6: Electrophoretic Light Scattering, Springer (2001)
33. A. M. Namisnyk, *A survey of electrochemical supercapacitor technology*, B.S. thesis (2003)
34. S. Srinivasan, *Electrode/Electrolyte interfaces: Structure and Kinetics of charge transfer* (ch.2) (2006)
35. A.J. Bard, L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2001)
36. <https://dispersion.com/zeta-potential-short-tutorial/>

37. A. Kumar, C.K. Dixit, Methods for characterization of nanoparticles , Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids (2017)
38. Dongqing Li, Electrokinetics in Microfluidics (2004)
39. M. Horie, K. Fujita, Toxicity of metal oxides nanoparticles. Adv. Mol. Toxicol. (2011)
40. E. Raspaud, M. Olvera de la Cruz, J.-L. Sikorav, F. Livolant, Biophys. J. 74, 381 (1998)
41. V. A. Bloomfield, C. Ma, P. G. Arscott, in K. S. Schmitz, ed., Macro-ion Characterization: From Dilute Solutions to Complex Fluids (ACS Symposium Series 548), American Chemical Society, Washington, D.C, pp. 195–209 (1994)
42. E. Raspaud, I. Chaperon, A. Leforestier, F. Livolant, Biophys. J. 77, 1547 (1999)
43. S. Zhou, C. Burger, F. Yeh, B. Chu, Macromolecules 31, 8157 (1998)
44. C. K. Ober, G. Wegner, Advanced Materials 9, 17 (1997)
45. M. Antonietti, S. Forster, M. Zisenis, J. Conrad, Macromolecules 28, 2275 (1995)
46. H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kotz, B. Philipp, C. Seidel, D. Stscherbina, Polyelectrolytes: Formation, Characterization, and Application, Hanser Publishers, New York, 343 pp (1994)
47. V. A. Kabanov, A. B. Zezin, Pure Appl. Chem. 56, 343 (1984)
48. N. Karibyants, H. Dautzenberg, H. Cölfen, Macromolecules 30, 7803 (1997)
49. H. Dautzenberg, J. Koetz, K.-J. Linow, B. Philipp, G. Rother, Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology, Springer-Verlag, (P. Dubin, J. Bock, R. Davis, D. N. Schulz, C. Thies, eds) pp. 119–134 (1994)
50. H. Dautzenberg, Macromolecules 30, 7810 (1997)
51. P. Welch, M. Muthukumar, Macromolecules 33, 6159 (2000)
52. Y. Li, P. L. Dubin, R. Spindler, D. A. Tomalia, Macromolecules 28, 8426 (1995)
53. K. Petrak, in M. Hara, ed., Polyelectrolytes: Science and Technology, Marcel Dekker, New

York, pp. 265–297 (1993)

54. Manisha B, Devendra V, Advanced structured materials. *Advances in Biomaterials for Biomedical Applications* (Tripathi A, Melo J.S., eds), p. 66, Springer (2017)

55. Abhijeet D. Kulkarni, Yogesh H. Vanjari, Karan H. Sancheti, Harun M. Patel, Veena S. Belgamwar, Sanjay J. Surana, Chandrakantsing V. Pardeshi, *Artificial Cells, Nanomedicine, Biotechnology* 44, 1615 (2016)

56. Christophe Schatz, Jean-Michel Lucas, Christophe Viton, Alain Domard, Christian Pichot, Thierry Delair, *Langmuir* 20, 7766 (2004)

57. Q. Zhao, Q. F. An, Y. Ji, J. Qian, C. Gao, *J. Membr. Sci.* 379, 19 (2011)

58. Z. Tang, N. A. Kotov, S. Magonov, B. Ozturk, *Nat. Mater.* 2, 413 (2003)

59. D. Chen, M. Wu, B. Li, K. Ren, Z. Cheng, J. Ji, Y. Li, J. Sun, *Adv. Mater.* 27, 5882 (2015)

60. Y. Kakizawa, K. Kataoka, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 54, 203 (2002)

61. A. Harada, K. Kataoka, *Prog. Poly. Sci.* 31, 949 (2006)

62. K. Kataoka, A. Harada, Y. Nagasaki, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 64, 37 (2012)

63. R. J. Stewart, C. S. Wang, H. Shao, *Adv. Colloid Interface Sci.* 167, 85 (2011)

3. Μοριακή Δυναμική, Δυναμική Brown

3.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η τεχνική προσομοίωσης η οποία απαντά στο ζήτημα που προκύπτει όταν μία ή περισσότερες μορφές κίνησης, στο σύστημα που μελετάται, είναι αρκετά γρηγορότερες από κάποιες άλλες. Αυτό το ζήτημα ονομάζεται διαχωρισμός κλίμακας χρόνου (timescale separation) του συστήματος και μπορεί να προκαλέσει πολλές δυσκολίες στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής και Monte Carlo. Τα μικρά χρονικά βήματα (time-steps)¹ που απαιτούνται προκειμένου να διαχειριστούμε τις γρήγορες κινήσεις (fast motion), καθώς και η μεγάλη διάρκεια της προσομοίωσης (long run) ώστε να είναι εφικτή η εξέλιξη και των πιο αργών «τμημάτων» του συστήματος, οδηγούν σε ασύμφορους υπολογιστικούς χρόνους. Το πρόβλημα αυτό γίνεται ακόμη πιο ενοχλητικό αν το τμήμα του συστήματος το οποίο κινείται γρήγορα δεν παρουσιάζει κάποιο ενδιαφέρον. Για να γίνει κατανοητό το πρόβλημα, ας αναλογιστούμε την προσομοίωση ενός μεγάλου μορίου (π.χ. τη μελέτη διαμορφώσεων μιας πρωτεΐνης ή ενός πολυμερούς) μέσα σε έναν διαλύτη. Αν και η κίνηση των σωματιδίων του διαλύτη είναι ταχύτερη σε σχέση με το υπό μελέτη μακρομόριο, παρουσιάζει ελάχιστο ενδιαφέρον. Παρόλα αυτά, θα είναι παρόντα στο σύστημα σε μεγάλους αριθμούς, καθιστώντας υπολογιστικά πολυδάπανη μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής. Σε μια τέτοια περίπτωση, μπορούμε να υιοθετήσουμε μια πιο προσεγγιστική αντιμετώπιση όπου τα σωματίδια του διαλύτη θα εξαιρεθούν από την προσομοίωση και η επίδρασή τους στη διαλυμένη ουσία μπορεί να αναπαρασταθεί από ένα συνδυασμό τυχαίων δυνάμεων (random forces) και όρων τριβής (frictional terms). Μπορούμε να πούμε λοιπόν ότι, σε μια προσομοίωση δυναμικής Brown, τα σωματίδια του διαλύτη αντιμετωπίζονται με έναν στατιστικό τρόπο².

3.2. Τελεστές προβολής και η γενικευμένη εξίσωση Langevin

Η θεωρητική βάση για να απλοποιηθούν οι εξισώσεις κίνησης και για να απομακρυνθούν οι βαθμοί ελευθερίας που αλλάζουν ταχέως, δόθηκε από τους Zwanzig³⁻⁵ και Mori^{6,7}. Οι παραπάνω δύο ερευνητές εισήγαγαν τους προβολικούς τελεστές ή τελεστές προβολής (projection operators) στις εξισώσεις κίνησης προκειμένου να πάρουν μία πιο συνοπτική περιγραφή. Η μεθοδολογία του Mori ξεκινά με την θεώρηση ενός πίνακα γραμμής $A=(A_1, A_2, \dots, A_n)^T$, όπου το A_i αναπαριστά

μία δυναμική μεταβλητή η οποία μας ενδιαφέρει. Ο A είναι υποσύνολο όλων των πιθανών δυναμικών μεταβλητών. Για παράδειγμα, ο A μπορεί να αποτελείται από τις συντεταγμένες του χώρου των φάσεων όλων των μορίων που μας ενδιαφέρουν, παραλείποντας με αυτό τον τρόπο τα σωματίδια του διαλύτη. Σκοπός είναι η ύπαρξη μιας εξίσωσης κίνησης που να εμπλέκει μόνο το σύνολο A και όχι άλλες μεταβλητές. Κάθε μία από αυτές τις μεταβλητές εξελίσσεται χρονικά με βάση την εξίσωση κίνησης Liouville¹

$$\dot{A}(t) = iLA(t) \quad (3.1)$$

όπου L είναι ο γνωστός από την κλασσική μηχανική τελεστής Liouville

$$iL = \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial}{\partial r_j} - \frac{\partial H}{\partial r_j} \frac{\partial}{\partial p_j} \right] \quad (3.2)$$

όπου H η χαμιλτονιανή του συστήματος.

Ο Mori εισάγει τους τελεστές P και Q , με $P + Q = 1$, προκειμένου να εξάγει από οποιαδήποτε δυναμική μεταβλητή μέρη της οποίας είναι ορθογώνια στο χώρο που ορίζεται από τον πίνακα A . Η εξίσωση της χρονικής εξέλιξης για τον πίνακα A είναι

$$\dot{A}(t) = iLA(t) = PiLA(t) + QiLA(t) \quad (3.3)$$

Μετά από διαδοχικά βήματα⁸ φτάνουμε σε μία εξίσωση κίνησης, για τις δυναμικές μεταβλητές $A(t)$, που καλείται συχνά και «Γενικευμένη Εξίσωση Langevin» και είναι η εξής

$$\dot{A}(t) = i\Omega A(t) - \int_0^t M(t')A(t')dt' + \dot{A}(t) \quad (3.4)$$

όπου $i\Omega$ είναι ένας πίνακας συχνοτήτων (frequency matrix), και ισούται με

$$i\Omega = \langle \dot{A}A \rangle \langle AA \rangle^{-1} \quad (3.5)$$

όπου η ποσότητα $\dot{A}(t)$ καλείται «τυχαία δύναμη» (random force) και είναι το μέρος της $\dot{A}$ που είναι ορθογώνιο αρχικά στο A

$$\dot{A}(0) = QiLA(0) = Q\dot{A}(0) \quad (3.6)$$

και εξελίσσεται σαν

$$\dot{A}(t) = \exp(QiLt)\dot{A}(0) = \exp(QiLt)QiLA(0) \quad (3.7)$$

προκειμένου να παραμείνει ορθογώνια στο $A(0)$ σε όλες τις χρονικές στιγμές

$$\langle \dot{A}(t)A(0) \rangle = 0 \quad (3.8)$$

Η ποσότητα $M(t')$ είναι ο κανονικοποιημένος πίνακας αυτοσυσχέτισης της προβεβλημένης αυτής τυχαίας δύναμης και είναι

$$M(t) = \langle \dot{A}(t)\dot{A}(0) \rangle \langle AA \rangle^{-1} \quad (3.9)$$

Πολλαπλασιάζοντας την εξ. 3.4 με $A(0)$ και βρίσκοντας τη μέση τιμή επί του στατιστικού συνόλου (ensemble averaging), καταλήγουμε σε μία σχέση που εμπλέκει το $M(t)$ και τον πίνακα αυτοσυσχέτισης $C(t) = \langle A(t)A(0) \rangle$

$$\dot{C}(t) = i\Omega C(t) - \int_0^t M(t')C(t-t')dt' \quad (3.10)$$

Η εξ. 3.10 καθορίζει με έναν απλό τρόπο τις ιδιότητες της $\dot{A}(t)$ και $M(t)$ βάσει των ποσοτήτων $A(t)$ και $C(t)$. Αυτές οι εξισώσεις μπορούν να μοντελοποιήσουν την $\dot{A}(t)$ με ένα απλό τρόπο, σαν στοχαστική διαδικασία με συγκεκριμένες στατιστικές ιδιότητες, καταλήγοντας έτσι σε μία προσεγγιστική εξίσωση κίνησης για την $A(t)$.

3.3. Προσομοιώσεις Δυναμικής Brown

Η εφαρμογή των τελεστών προβολής έχει ενδιαφέρον για εμάς όταν το $\mathbf{A}$ αποτελείται από μία συνιστώσα της ορμής, $p_{ix}(t)$, ενός σωματιδίου i . Σε καρτεσιανές συντεταγμένες, για απλοποίηση, οι προβεβλημένες εξισώσεις κίνησης παίρνουν τη μορφή

$$\dot{r}_{ix}(t) = \frac{p_{ix}(t)}{m} \quad (3.11)$$

$$\dot{p}_{ix}(t) = -\int_0^t M(t')p_{ix}(t-t')dt' + F_{ix}(t) \quad (3.12)$$

Στην προσέγγιση με τη συνάρτηση δ του Dirac έχουμε

$$\langle F_{ix}(t)F_{ix}(0) \rangle = M(t)\langle p_{ix}^2 \rangle = 2\xi\delta(t)\langle p_{ix}^2 \rangle = 2mk_B T\xi\delta(t) \quad (3.13)$$

όπου ξ είναι ο συντελεστής τριβής. Παίρνοντας την εξ. 3.12 και ολοκληρώνοντας, καταλήγουμε στην κλασική εξίσωση Langevin

$$\dot{p}_{ix}(t) = -\xi p_{ix}(t) + F_{ix}(t) \quad (3.14)$$

και στην εκθετική μείωση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της ορμής

$$\langle p_{ix}(t)p_{ix}(0) \rangle = \langle p_{ix}^2 \rangle \exp(-\xi t) \quad (3.15)$$

Ο όρος $-\xi p_{ix}(t)$ στην εξ. 3.14 είναι μια δύναμη τριβής και ο $F_{ix}(t)$ είναι η “τυχαία δύναμη”. Η εξ. 3.14 απεικονίζει λοιπόν την κλασική κίνηση Brown, όπως αναμένεται για ένα σωματίδιο σε ένα υγρό υπό την επίδραση της γρήγορης, τυχαίας, δύναμης που ασκείται πάνω του από τα γειτονικά σωματίδια⁹. Η δυναμική σε μικρούς χρόνους είναι αφύσικη γιατί η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ορμής δεν αποσβένει εκθετικά στο μηδέν σε ένα πραγματικό ρευστό. Επιπλέον μία ρεαλιστική συνάρτηση μνήμης δεν είναι μικρής χρονικής διάρκειας¹⁰. Να σημειώσουμε εδώ πως οι μοριακές τροχιές που προκύπτουν από τις εξ. 3.11-3.15 ικανοποιούν την εξίσωση Einstein

$$2tD = \frac{1}{3} \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (3.16)$$

όπου ο συντελεστής τριβής ξ σχετίζεται με το συντελεστή διάχυσης D ως

$$\xi = \frac{k_B T}{mD} \quad (3.17)$$

Για να αντιληφθούμε την εξίσωση κίνησης (εξ. 3.14) σε μία προσομοίωση, οι στατιστικές ιδιότητες της τυχαίας δύναμης $F_{ix}(t)$ που επιδρά στο σωματίδιο i πρέπει να είναι πλήρως ορισμένες. Σχεδόν πάντα η $p_{ix}(t)$ θεωρείται πως είναι μια στοχαστική διαδικασία Gauss και οι ροπές της ορίζονται από την $\langle F_{ix}(t)F_{ix}(0) \rangle$ ¹¹. Η γραμμική μορφή των εξ. 3.11 και 3.12 οδηγεί άμεσα σε μία κατανομή ταχυτήτων τύπου Maxwell. Υπάρχουν κάποιες κρυφές δυσκολίες στην εξίσωση Langevin οι οποίες, χρησιμοποιώντας χρονικά ολοκληρώματα των F_{ix} αντί των ίδιων των F_{ix} μπορούν να παρακαμφθούν. Για μία στοχαστική διαδικασία τύπου Gauss, και για οποιαδήποτε συνάρτηση $f(t)$, η μεταβλητή

$$\delta p_{ia}^G = \int_t^{t+\delta t} f(t') f_{ia}(t') dt' \quad (a = x, y, z) \quad (3.18)$$

είναι μια τυχαία μεταβλητή που ακολουθεί την κατανομή Gauss με συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

$$\rho(\delta p_{ia}^G) = \frac{1}{\sigma_p(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\delta p_{ia}^G}{\sigma_p} \right)^2 \right] \quad (3.19)$$

με μηδενική μέση τιμή, και η διακύμανση δίνεται από τη σχέση

$$\sigma_p^2 = 2\xi m k_B T \int_t^{t+\delta\tau} f^2(t') dt' \quad (3.20)$$

Για την προσομοίωση ενός συστήματος N ανεξάρτητων σωματιδίων με την τεχνική της δυναμικής Brown μπορούμε να ακολουθήσουμε την πιο απλή προσέγγιση και να προσθέσουμε τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης απευθείας στην εξ.3.14. Ξαναγράφοντας την εξ. 3.14 σαν διανυσματική εξίσωση $3N$ διαστάσεων έχουμε

$$\dot{\mathbf{p}}(t) = -\xi \mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t) + \mathbf{F}(t) \quad (3.21)$$

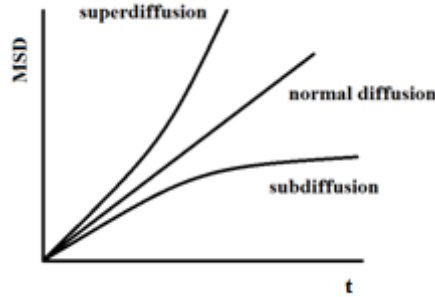
όπου η δύναμη $\mathbf{f}$ εκπηγάζει από ένα δυναμικό. Ο συντελεστής τριβής μπορεί να διαφέρει για μόρια διαφορετικού τύπου αλλά είναι ανεξάρτητος από τις ορμές και τις θέσεις τους. Οι επιδράσεις λόγω των τριβών θεωρούνται ισότροπες και έτσι το ξ είναι βαθμωτό μέγεθος, ενώ οι τυχαίες δυνάμεις $\mathbf{F}(t)$ που ασκούνται σε διαφορετικά μόρια θεωρούνται ανεξάρτητες μεταξύ τους. Κάθε συνιστώσα των τυχαίων αυτών δυνάμεων πρέπει να υπακούει τις εξ. 3.13, 3.18, 3.19 και 3.21.

3.4. Διάχυση

Η κίνηση Μπράουν είναι η τυχαία κίνηση των σωματιδίων που βρίσκονται σε ένα ρευστό (υγρό ή αέριο), η οποία προκύπτει από τη σύγκρουσή τους με τα μόρια του ρευστού. Η κίνηση αυτή μπορεί να περιγραφεί από τους νόμους του Fick, οπότε μπορεί να θεωρηθεί κανονική διάχυση (normal ή Fickian diffusion). Εάν μια διάχυση δεν υπακούει στους νόμους του Fick ονομάζεται ανώμαλη διάχυση (anomalous ή non-Fickian diffusion)²⁹. Αυτοί οι τύποι διαδικασιών διάχυσης χαρακτηρίζονται από τη φύση της χρονικής εξέλιξης της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (MSD). Η μέση τετραγωνική μετατόπιση είναι ένα μέτρο της απόκλισης της θέσης ενός σωματιδίου με την πάροδο του χρόνου συγκριτικά με μια θέση αναφοράς και σε χρόνο t ορίζεται ως

$$MSD = \langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = 1/N \sum_{i=1}^N (x_i(t) - x_i(0))^2 \quad (3.22)$$

όπου N είναι ο αριθμός των σωματιδίων, $x(0)$ είναι η θέση αναφοράς για το σωματίδιο i και $x_i(t)$ είναι η θέση του σωματιδίου i σε χρόνο t . Σε μια τυπική διαδικασία διάχυσης, η MSD είναι μια γραμμική συνάρτηση του χρόνου ενώ μια διαδικασία ανώμαλης διάχυσης χαρακτηρίζεται από μια μη γραμμική σχέση μεταξύ της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης και του χρόνου. Συγκεκριμένα, η διάχυση περιγράφεται από έναν νόμο ισχύος $MSD \sim Dt^\omega$. Σε μια κανονική (Fickian) διαδικασία διάχυσης, όπως η κίνηση Brown, ισχύει ότι $\omega=1$. Το φαινόμενο όπου $0 < \omega < 1$ ονομάζεται ανώμαλη υπο-διάχυση (sub-diffusion). Αντίθετα, εάν ισχύει ότι $1 < \omega < 2$ το φαινόμενο ονομάζεται ανώμαλη υπερ-διάχυση (super-diffusion) (εικόνα 3.1)^{30,31}.



Εικόνα 3.1. Μέση τετραγωνική μετατόπιση (MSD) για διαφορετικούς τύπους ανώμαλης διάχυσης. Υπερ-διάχυση, κανονική διάχυση και υπο-διάχυση.

Γενικά, η υπο-διάχυση είναι η τάση των σωματιδίων σε ένα ρευστό να μην διαχέονται λόγω τυχαίας παγίδευσης και η κατανομή μετακινήσεων των σωματιδίων περιέχει μικρότερες μετακινήσεις από την αναμενόμενη τυχαία κίνηση. Η υπερ-διάχυση είναι μία μορφή διάχυσης στην οποία ο τυχαίος περίπατος των μορίων περιέχει περιστασιακά πολύ μεγάλα βήματα και η κατανομή περιέχει πολύ μεγαλύτερες μετατοπίσεις σε σχέση με την αναμενόμενη³⁰. Οι εξισώσεις που περιγράφουν την κανονική διάχυση δεν είναι κατάλληλες προκειμένου να χαρακτηρίζουν μερικές πιο σύνθετες και πολύπλοκες διαδικασίες διάχυσης. Η διαδικασία ανώμαλης διάχυσης χρησιμοποιείται για να περιγράψει πολλά φυσικά σενάρια, κυρίως σε συνωστισμένα συστήματα, όπως είναι η διάχυση ης πρωτεΐνης εντός των κυττάρων. Ανώμαλη

διάχυση έχει παρατηρηθεί σε διάφορα συστήματα όπως στη μεμβράνη του πλάσματος και στον κυτταρικό πυρήνα³². Γενικά, η διάχυση διαδραματίζει θεμελιώδη ρόλο σε κάθε βιοχημική διαδικασία στα ζωντανά κύτταρα. Εξίσου απαραίτητο για την ενδοκυτταρική μεταφορά είναι η κυτταροσκελετική μετανάστευση, η οποία περιλαμβάνει όλες τις μετακινήσεις που προκαλούνται από κινητικές πρωτεΐνες. Επομένως, ο χαρακτηρισμός και η διάκριση αυτών και άλλων μηχανισμών μεταφοράς εντός ενός κυττάρου είναι ζωτικής σημασίας για την κατανόηση της κυτταρικής λειτουργίας³³. Ανώμαλη διάχυση βρέθηκε επίσης σε διαλύματα σκουληκοειδών (warm-like) μικκυλίων³⁴. Έχει παρατηρηθεί ότι η διάχυση υγρού μέσω ιστού δεν είναι κανονική^{35,36}. Τέλος ανώμαλη διάχυση έχει περιγραφεί σε ηλεκτρονικές μεταφορές^{37,38}, στην μεταφορά φαρμάκων³⁹ κ.α.

3.5. Δυναμικά Lennard Jones και FENE

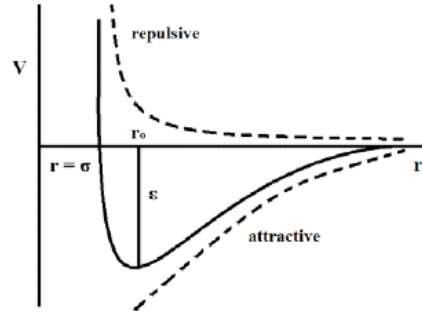
Όπως ήδη αναφέραμε για ένα σύστημα με N ανεξάρτητα σωματίδια, εισάγουμε μια επιπλέον δύναμη f στην κλασική εξίσωση Langevin (εξ. 3.14), η οποία εκπηγάει από ένα δυναμικό. Στις περιπτώσεις που μελετάμε, αυτά τα δυναμικά είναι κυρίως το δυναμικό Lennard-Jones και το δυναμικό FENE. Εάν υπάρχουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, αυτές καθορίζονται από το δυναμικό Coulomb.

3.5.1. Δυναμικό Lennard-Jones

Το δυναμικό Lennard-Jones είναι ένα απλό μαθηματικό μοντέλο το οποίο προσεγγίζει την αλληλεπίδραση μεταξύ ενός ζεύγους ουδέτερων ατόμων ή μορίων. Η πιο κοινή έκφραση του δυναμικού L-J είναι^{12,13,14}

$$V_{LJ} = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (3.23)$$

όπου ε είναι το βάθος του πηγαδιού δυναμικού Lennard-Jones (σε απόσταση $r_0=2^{1/6}\sigma$) και σ είναι η πεπερασμένη απόσταση στην οποία το δυναμικό μεταξύ των σωματιδίων είναι μηδέν (εικόνα 3.2).



Εικόνα 3.2. Δυναμικό αλληλεπίδρασης Lennard-Jones.

Ο απωστικός όρος r^{12} περιγράφει την άπωση κατά Pauli σε μικρές αποστάσεις, ενώ ο όρος r^6 είναι ελκτικός και περιγράφει την έλξη των σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις (δύναμη van der Waals). Η διαφοροποίηση του δυναμικού L-J σε σχέση με το r δίνει μια έκφραση για την δύναμη μεταξύ δύο μορίων. Αυτή η δύναμη μπορεί να είναι ελκτική ή απωστική, ανάλογα με την τιμή του r . Όταν το r είναι πολύ μικρό, τα μόρια απωθούν το ένα το άλλο. Το δυναμικό Lennard-Jones εξαιτίας της υπολογιστικής απλότητας του, χρησιμοποιείται εκτενώς στις προσομοιώσεις ηλεκτρονικού υπολογιστή, αν και έχουν αναπτυχθεί και πιο ακριβείς μορφές του. Για εξοικονόμηση υπολογιστικού χρόνου το δυναμικό L-J πολύ συχνά κόβεται σε μια απόσταση αποκοπής $r_c=2.5\sigma$, δηλαδή, σε απόσταση μεγαλύτερη από 2.5σ το δυναμικό είναι μηδενικό. Αυτή η τιμή ικανοποιεί την ελάχιστη σύμβαση. Για να αποφύγουμε μια απότομη μετάβαση (ασυνέχεια) στην απόσταση r_c , το δυναμικό πρέπει να μετατοπιστεί προς τα πάνω λίγο έτσι ώστε το καινούργιο αποκομμένο και μετατοπισμένο δυναμικό να είναι μηδέν ακριβώς στην απόσταση αποκοπής. Έτσι, αντί για την εξ. 3.23 έχουμε^{15,16}

$$V_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^6 \right], & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (3.24)$$

3.5.2. Δυναμικό FENE

Προκειμένου να μελετήσουμε μακριές πολυμερικές αλυσίδες, αναπαριστούμε ένα σύνολο ατόμων σαν μια δομική μονάδα. Αυτές οι δομικές μονάδες συνδέονται με δεσμούς τύπου FENE (finite extended non-elastic bonds)^{16,17}. Το δυναμικό FENE είναι ένα ελκτικό δυναμικό που απλοποιεί την αλυσίδα, συνδέοντας μια ακολουθία από δομικές μονάδες με μη-γραμμικά ελατήρια. Είναι αρμονικό στο ελάχιστο της απόστασης μεταξύ των διαδοχικών μονομερών, ενώ οι δεσμοί δεν μπορούν να επεκταθούν πέραν ενός μέγιστου μήκους που καθορίζεται από ένα R_0 . Το δυναμικό FENE εκφράζεται ως εξής¹⁶

$$V_{Bond}(r_{ij}) = \begin{cases} -0.5kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right)^2 \right], & r_{ij} \leq R_0 \\ \infty, & r_{ij} > R_0 \end{cases} \quad (3.25)$$

όπου το r_{ij} είναι η απόσταση ανάμεσα στα σωματίδια i και j , k είναι μια σταθερά και R_0 είναι η μέγιστη επιμήκυνση του δεσμού. Έτσι, αντικαθιστώντας στην εξίσωση Langevin (εξ.3.21) την δύναμη f με το άθροισμα των παραπάνω ($F = -\nabla V$) έχουμε για ένα σωματίδιο i

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = -\nabla \sum_j [V_{LJ}(r_{ij}) + V_{Bond}(r_{ij})] - m_i \xi \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathbf{F}_i(t) \quad (3.26)$$

3.6. Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο φορτισμένων σωματιδίων q_i και q_j καθορίζονται από το δυναμικό Coulomb^{18,19}

$$V(r_{ij}) = k_B T l_B \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.27)$$

όπου r_{ij} είναι η απόσταση των κέντρων μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων. Ο υπολογισμός των μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεων Coulomb απαιτούν ειδική μεταχείριση. Λαμβάνοντας υπόψη το δυναμικό Coulomb η 3.26 γίνεται

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = -\nabla \sum_j [V_{LJ}(r_{ij}) + V_{Bond}(r_{ij}) + V_{Coulomb}(r_{ij})] - m_i \xi \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathbf{F}_i(t) \quad (3.28)$$

3.6.1. Μέθοδος χειρισμού ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων PPPM (Particle-Particle Particle-Mesh)

Η μέθοδος PPPM είναι μια προσεγγιστική μέθοδος η οποία προτάθηκε από τους Hockney και Eastwood^{20,21}. Η μέθοδος αυτή αποτελεί μια προσέγγιση της μεθόδου Ewald. Μια σημαντική διαφορά των δύο μεθόδων είναι ότι η PPPM είναι πιο γρήγορη από την Ewald, εξαιτίας της αντικατάστασης των μετασχηματισμών Fourier με τους γρήγορους μετασχηματισμούς Fourier (FFT, Fast Fourier Transforms), παρεμβάλλοντας τα φορτία σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα. Στην PPPM μέθοδο, η συνολική ηλεκτροστατική δύναμη ($F_{i(tot)}$) που ασκείται σε ένα άτομο i αποτελεί ένα άθροισμα των δυνάμεων μικρής εμβέλειας (F_{sr}) και των δυνάμεων μακράς εμβέλειας (F_{lr}).

Η δύναμη F_{sr} (short range) υπολογίζεται απευθείας από τις αλληλεπιδράσεις των φορτίων που βρίσκονται σε μια σφαίρα η οποία έχει ως κέντρο τη θέση του φορτίου i και ακτίνα r_e . Στις αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας λοιπόν, εισάγεται η έννοια της σφαιρικής αποκοπής του ηλεκτροστατικού δυναμικού. Αυτό δεν εφαρμόζεται στην μέθοδο Ewald, στην οποία οι αλληλεπιδράσεις ενός φορτίου i σχετίζονται με όλα τα φορτία του συστήματος. Η βασική ιδέα της μεθόδου σφαιρικής αποκοπής²², είναι ότι πετυχαίνει ηλεκτρική ουδετερότητα εισάγοντας μια σφαιρική αποκοπή του ηλεκτροστατικού δυναμικού, και εισάγοντας ένα διορθωτικό όρο ουδετεροποίησης, που προστίθεται στο συνολικό ηλεκτροστατικό δυναμικό. Σύμφωνα με την μέθοδο, ένα φορτίο q_i αλληλεπιδρά μόνο με ουδέτερα ζεύγη φορτίων, δηλαδή, για κάθε φορτίο q_j που βρίσκεται σε απόσταση r_{ij} από ένα κεντρικό φορτίο q_i , αντιστοιχεί ένα αντίγραφο φορτίο με το ίδιο μέγεθος αλλά με αντίθετο πρόσημο πάνω στην ακτίνα αποκοπής r_e . Για $r_{ij} > r_e$ η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση είναι μηδενική.

Η πιο σημαντική διαφορά της μεθόδου Ewald με την PPPM είναι στον τρόπο με τον οποίο υπολογίζονται οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας F_{lr} (long range). Για την μέθοδο PPPM χρησιμοποιούνται οι FFT μετασχηματισμοί για να υπολογιστούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του σωματιδίου και του πλέγματος (particle-mesh). Στην μέθοδο PPPM επιλύεται η εξίσωση Poisson με τη χρήση των μετασχηματισμών FFT προκειμένου να υπολογιστούν τα ηλεκτροστατικά δυναμικά καθώς και οι δυνάμεις κάθε σημείου του πλέγματος. Στη συνέχεια υπολογίζονται οι δυνάμεις και οι ενέργειες που ασκούνται σε κάθε άτομο με την μέθοδο της παρεμβολής. Το πόσο ακριβείς και αποτελεσματικοί είναι οι μέθοδοι που βασίζονται σε αλγόριθμους πλέγματος, εξαρτάται από τον τρόπο που ορίζεται η κατανομή των φορτίων στο πλέγμα. Η συνεισφορά των Deserno και Holms^{23,24} είναι αρκετά σημαντική στην ανάπτυξη της PPPM μεθόδου. Σύμφωνα με

αυτούς αρχικά προσδιορίζεται η κατανομή πυκνότητας των φορτίων ρ_M , σε κάθε σημείο του πλέγματος $\mathbf{r}_p$ ως $\rho_M(\mathbf{r}_p) = (1/h^3) \sum_{i=1}^N q_i W(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_i)$, όπου h είναι η παράμετρος που δηλώνει το διάστημα ανάμεσα στα σημεία του πλέγματος, και $N=L/h$ είναι ο αριθμός των σημείων του πλέγματος. Η W είναι η συνάρτηση φορτίου που εισάγεται έτσι ώστε να γίνει η τοποθέτηση των φορτίων του συστήματος στο πλέγμα. Η ταξινόμηση της συνάρτησης φορτίου W γίνεται ανάλογα με την τάξη της (P), δηλαδή ανάμεσα σε πόσα σημεία του πλέγματος τοποθετείται το κάθε φορτίο. Επίσης, σύμφωνα με τον Darden και τους συνεργάτες του²⁵ η μέθοδος PPPM γίνεται αρκετά όμοια με την αυθεντική μέθοδο Ewald, στην περίπτωση που χρησιμοποιηθούν σε αυτή γκαουσιανές κατανομές φορτίου. Η αντικατάσταση λοιπόν, των μετασχηματισμών Fourier με τους FFT, μειώνει σημαντικά τον υπολογιστικό χρόνο. Ακόμα, εάν η παράμετρος r_e της ηλεκτροστατικής αποκοπής είναι αρκετά μικρή, τότε ο υπολογιστικός χρόνος που απαιτείται ώστε να υπολογιστούν οι αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας κλιμακώνεται ως $O(N)^{28}$. Ο χρόνος που απαιτείται για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας είναι της τάξης $O(N \log N)$ με τη χρήση των μετασχηματισμών FFT, επομένως ο ολικός χρόνος κλιμακώνεται ως $O(N \log N)$.

Ο Luty και οι συνεργάτες του²⁶ πρότειναν μια εναλλακτική προσέγγιση στο άθροισμα Ewald επεκτείνοντας τη μέθοδο PPPM που αναπτύχθηκε από τους Hockney και Eastwood. Η μέθοδος βασίζεται στην έκφραση των μεγάλης εμβέλειας διασωματιδιακών δυνάμεων ως το άθροισμα δύο όρων: την μικρής εμβέλειας δύναμη, η οποία είναι μη μηδενική μόνο σε μια ακτίνα αποκοπής, και τη δύναμη αναφοράς η οποία είναι μεγάλης εμβέλειας και ομαλή και μπορεί να προσεγγιστεί ως πλέγμα. Οι συγγραφείς²⁶ χρησιμοποίησαν την κατανομή φορτίου της PPPM, δηλαδή, μια σφαίρα με ομοιόμορφα μειωμένη πυκνότητα η οποία δίνεται από

$$\lambda(r) = \begin{cases} 48/\pi\alpha^4(\frac{1}{2}\alpha - r), & r < \frac{1}{2}\alpha \\ 0, & \text{αλλιώς} \end{cases} \quad (3.29)$$

όπου α μια παράμετρος που ρυθμίζει την παραπάνω κατανομή.

Το μικρής εμβέλειας δυναμικό μεταξύ δύο σωματιδίων, καθένα από αυτά με μια κατανομή φορτίου όπως η παραπάνω, υπολογίζεται με μια ακτίνα αποκοπής $r_{cutoff} \approx 0.7\alpha$, και δίνεται με όρους $\zeta_{ij} = 2r_{ij}/\alpha$ από τη σχέση

$$\psi(\zeta_{ij})_{short} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{70a} \sum_{n=-1}^7 C_n \zeta_{ij}^n \right) \quad 0 \leq \zeta_{ij} < 2 \quad (3.30)$$

όπου

$$\begin{aligned} C_{-1,\dots,7} &= (0, 208, 0, -112, 0, 56, -14, -8, 3) & 0 \leq \zeta_{ij} < 1 \\ &= (12, 128, 224, -448, 280, -56, -14, 8, -1) & 1 \leq \zeta_{ij} < 2 \end{aligned}$$

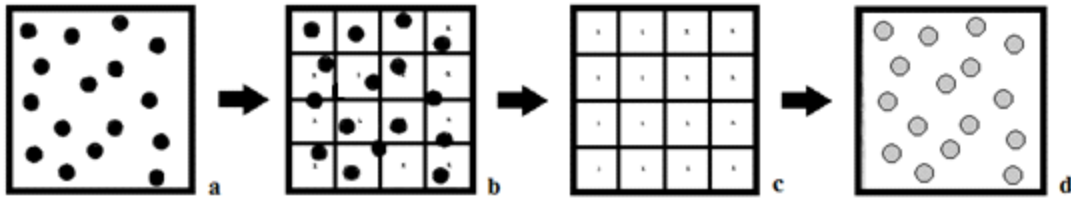
Το μακράς εμβέλειας δυναμικό υπολογίζεται σε διάστημα Fourier χρησιμοποιώντας τη σχέση

$$\hat{\psi}_{long}(k) = \hat{\rho}(k) \hat{G}(k) \quad (3.31)$$

όπου “^” υποδεικνύει τον μετασχηματισμό Fourier μιας συνάρτησης. Η συνάρτηση $\hat{G}(k)$ δίνεται συνήθως από την σχέση

$$\hat{G}(k) = \frac{\hat{\lambda}(k)}{\epsilon_0 k^2} \quad (3.32)$$

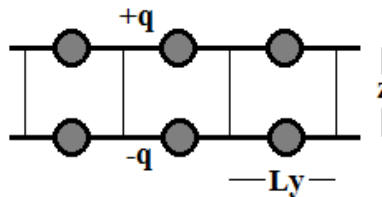
μπορεί όμως να βελτιστοποιηθεί ανάλογα με το μέγεθος του συστήματος κ.ά. Το δυναμικό μεγάλης εμβέλειας υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τα ακόλουθα βήματα (εικόνα 3.3)²⁷. Αρχικά, αναθέτουμε φορτίο σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα το οποίο γεμίζει τον χώρο προσομοίωσης. Αυτό το βήμα αποδίδει την κατανομή φορτίου ρ η οποία είναι συνάρτηση τόσο της κατανομής φορτίου λ όσο και συναρτήσεων ανάθεσης. Δεύτερον, χρησιμοποιώντας μετασχηματισμό Fourier στο πλέγμα, λαμβάνουμε το $\hat{\rho}$ και υπολογίζουμε το $\hat{\psi}_{long}(k)$ χρησιμοποιώντας την εξ 3.31. Εφαρμόζουμε τον αντίστροφο μετασχηματισμό Fourier για να πάρουμε το $\psi_{long}(r)$ που υπολογίζεται στα σημεία του πλέγματος. Στην συνέχεια, παίρνουμε τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που καθορίζονται στο πλέγμα διαφορίζοντας τα δυναμικά αριθμητικά. Τέλος, παρεμβάλλουμε τα ηλεκτροστατικά πεδία (δυναμικά) από το πλέγμα σε τοποθεσίες σωματιδίων χρησιμοποιώντας την ίδια συνάρτηση του αρχικού βήματος.



Εικόνα 3.3. Δισδιάστατη σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής particle-mesh. **(a)** ένα σύστημα με φορτισμένα σωματίδια, **(b)** τα φορτία παρεμβάλλονται σε ένα δισδιάστατο πλέγμα, **(c)** χρήση των FFT, το δυναμικό και οι δυνάμεις υπολογίζονται σε σημεία του πλέγματος, **(d)** παρεμβολή των δυνάμεων πίσω σε σωματίδια και ανανέωση των συντεταγμένων.

3.6.2. Γεωμετρία πλάκας

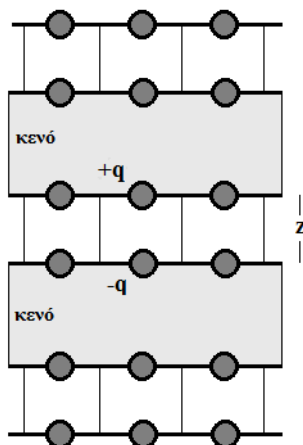
Τα συστήματα που είναι περιοδικά σε δύο κατευθύνσεις (π.χ. στην x και y) και όχι στην τρίτη, αντιμετωπίζουν ορισμένες δυσκολίες στον υπολογισμό των δυνάμεων μακράς εμβέλειας. Έτσι είναι χρήσιμη η γεωμετρία πλάκας. Ο Spohr και οι συνεργάτες του^{41,42} θεωρούν ένα απλό παράδειγμα δύο σημειακών φορτίων, όπου ένα φορτίο $+q$ βρίσκεται στη θέση $(0,0,z)$ και ένα άλλο φορτίο $-q$ βρίσκεται στην θέση $(0,0,0)$. Το σύστημα είναι περιοδικό στις διευθύνσεις x και y , με μέγεθος κουτιού L_x , L_y αντίστοιχα, και πεπερασμένο στην διεύθυνση z (εικόνα 3.4)¹⁵. Εξαιτίας της περιοδικότητας, στο σύστημα σχηματίζονται δύο αντίθετα φορτισμένα "φύλλα".



Εικόνα 3.4. Σχηματισμός δύο αντίθετα φορτισμένων "φύλλων" εξαιτίας των περιοδικών συνθηκών στις κατευθύνσεις x και y . Εδώ, δεν υπάρχει περιοδικότητα στην κατεύθυνση z .

Όταν $z \rightarrow \infty$ η απόσταση ανάμεσα στις περιοδικές εικόνες των φορτίων είναι μικρή συγκριτικά με την απόσταση μεταξύ των φύλλων. Μπορούμε λοιπόν να υποθέσουμε μια ομοιόμορφη πυκνότητα φορτίου σε κάθε φύλλο $q/(L_x L_y)$. Η δύναμη που ενεργεί ανάμεσα σε δύο σωματίδια σε αυτό το όριο είναι $F_z = 2\pi q^2 / L_x L_y$

Μια καλή προσέγγιση είναι αυτή στην οποία εισάγεται ένα στρώμα κενού ανάμεσα στις πλάκες (εικόνα 3.5)¹⁵.



Εικόνα 3.5. Το σύστημα της εικόνας 3.4 το οποίο με την βοήθεια εισαγωγής πλάκας κενού αντιμετωπίζεται με περιοδικές συνθήκες στον άξονα z .

Έτσι, το συνολικό σύστημα (κενό και πλάκα) μπορεί να αντιμετωπιστεί σαν ένα κανονικό περιοδικό σύστημα σε τρεις κατευθύνσεις. Μέσα στην πλάκα οι διπολικές αλληλεπιδράσεις έχουν αφαιρεθεί, και έχουν απενεργοποιηθεί οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πλακών. Η προτεινόμενη τιμή που δίνει την αναλογία της εκτεταμένης κατεύθυνσης z που διαιρείται με την πραγματική διάσταση του z είναι 3. Μικρότερη τιμή εισάγει ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πλακών⁴⁰.

3.7. Προσομοιωτής Μοριακής Δυναμικής LAMMPS

Οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής Brown των συστημάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του προγράμματος LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)^{40,43}. Το LAMMPS είναι ένα λογισμικό προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής ανοιχτού πηγαίου κώδικα (open-source software) που παρέχεται δωρεάν κατόπιν ακαδημαϊκής άδειας χρήσης από τα εργαστήρια Sandia (Sandia National Laboratories)⁴⁰. Επιλέχθηκε το συγκεκριμένο πρόγραμμα, διότι παλαιότερες μελέτες στη βιβλιογραφία έχουν αποδείξει την υψηλή αποδοτικότητά του στην μελέτη των πολυμερών^{16,44}. Για την εκκίνηση της προσομοίωσης το LAMMPS δέχεται δύο αρχεία εισόδου (input files). Το πρώτο περιέχει μία αρχική διαμόρφωση του συστήματος, δηλαδή τις αρχικές

θέσεις των δομικών μονάδων των πολυμερικών αλυσίδων, των αντισταθμιστικών ιόντων κ.ά, τοποθετημένες σε ένα πρωταρχικό κυβικό πλέγμα, καθώς και τους δεσμούς που τα συνδέουν. Το δεύτερο αρχείο εισόδου περιέχει όλες τις παραμέτρους της προσομοίωσης. Σε αυτό το αρχείο, ορίζονται με ακρίβεια τα δυναμικά αλληλεπίδρασης μεταξύ των δομικών μονάδων, ο ρυθμός ανανέωσης των λιστών γειτόνων (neighbor lists), η θερμοκρασία του συστήματος, ο συντελεστής τριβής ζ , το μήκος Bjerrum (l_B), γίνεται ο καθορισμός του χρονικού βήματος (timestep) της προσομοίωσης και ο αριθμός των βημάτων (simulation steps) και των στιγμιότυπων (snapshots) των τροχιών του συστήματος που θα εξαχθούν κατά τη διάρκειά της. Τα αρχεία εξόδου του LAMMPS είναι αρχεία καταγραφών (configuration files) που περιέχουν τις τροχιές (trajectories) όλων των δομικών μονάδων του συστήματος για διάφορες χρονικές στιγμές. Θα πρέπει να αναφέρουμε στο σημείο αυτό πως τα αρχεία αυτά θα χρησιμοποιηθούν ως είσοδος για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων των πολυμερικών συστημάτων που μας ενδιαφέρουν.

Βιβλιογραφία

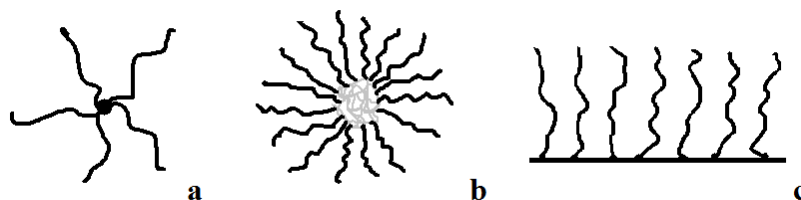
1. M. P. Allen, D. J. Tildesley, Computer simulation of liquids, Clarendon Press, Oxford (1987)
2. J. W. Rudisill, P. T. Cummings, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 41, 275 (1992)
3. R. Zwanzig, J. chem. Phys., 33, 1338 (1960)
4. R. Zwanzig, Statistical mechanics of irreversibility. Lectures in theoretical physics (eds. W. E. Brittin, B. W. Downs, and J. Downs), Vol. 3. pp. 106-41, Interscience, New York (1961)
5. R. Zwanzig, Phys. Rev., 124, 983 (1961)
6. H. Mori, Prog. theor. Phys., 33, 423 (1965)
7. H. Mori, Prog. theor. Phys., 34, 399 (1965)
8. D. A. McQuarrie, Statistical mechanics, Harper and Row, New York (1976)
9. S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. 15, 1 (1943). Also, in Selected papers on noise and stochastic processes (ed. N. Wax), Dover, New York (1954)
10. J.P. Hansen, I. R. McDonald Theory of simple liquids. (2nd ed.), Academic Press, New York (1986)
11. M. C. Wang, G. E. Uhlenbeck, Rev. Mod. Phys., 17, 323 (1945). Also, in Selected papers on noise and stochastic processes (ed. N. Wax), Dover, New York (1954)
12. Y. Mauricio Muñoz-Muñoz, Gabriela Guevara-Carrion, Mario Llano-Restrepo, Jadran Vrabec, Fluid Phase Equilibria, 404, 150 (2015)
13. Heinz Hendrik, Vaia, R. A., Farmer, B. L. Naik, R. R. The Journal of Physical Chemistry C.112, 17281 (2008)
14. Lennard-Jones, J. E. On the Determination of Molecular Fields, Proc. R. Soc. Lond. A, 106, 463 (1924)
15. D. Frenkel, B. Smit, Understanding Molecular Simulation (2002)
16. N. Suek, M. Lamm, Langmuir, 24, 3030 (2008)
17. Shi J, Lance R. C, New Journal of Physics 9, 360 (2007)
18. Griffiths, David J. Introduction to Electrodynamics
19. Sandberg, D. J., Carrillo, J-M. Y., Dobrynin, A. V. Langmuir 23, 12716 (2007)
20. R. Hockney, J. Eastwood, Computer simulation using particles, McGraw-Hill, New York (1981)
21. R. Hockney, J. Eastwood, D. Lawrence, Comp. Phys. Comm. 19, 215 (1980)
22. D. Wolf. P. Keblinski. S. R. Phillpot, J. Eggebrecht, J. Chem. Phys. 110, 8255 (1999)

23. M. Deserno, C. Holm, J. Chem. Phys 109, 7679 (1998)
24. M. Deserno, C. Holm, J. Chem. Phys 109, 7695 (1998)
25. T. Darden, D. York, L. Pedersen, J. Chem. Phys. 98, 10090 (1993)
26. B. Luty, M. Davis, I. Tironi, W. van Gunsteren, Mol. Simulation 14, 11 (1994)
27. Toukmaji, A. Y., Board, J. A. Computer Physics Communications, 95, 73 (1996)
28. Α. Θεοδωράτου, Σχεδιασμός και εφαρμογή αλγορίθμων υπολογισμού ηλεκτροστατικών δυνάμεων σε μοριακά συστήματα, Μεταπτυχιακή εργασία (2010)
29. <https://en.wikipedia.org/wiki>
30. Ortega Arroyo J. Anomalous Diffusion Due to Interleaflet Coupling and Molecular Pinning (2018)
31. S. B. Alves, G. F. de Oliveira, Jr., L. C. de Oliveira, T. P. de Silans, M. Chevrollier, M. Oriá, H. L. de S. Cavalcante, Physica A 447, 392 (2016)
32. M. J. Saxton, Biophysical Journal 92, 1178 (2007)
33. B. M. Regner, D. Vucinic, C. Domnisoru, T. M. Bartol, M. W. Hetzer, D. M. Tartakovsky, T. J. Sejnowski, Biophysical Journal 104, 1652 (2013)
34. J-H. Jeon, N. Leijnse, L.B. Oddershede, R. Metzler, New Journal of Physics 15, 045011 (2013)
35. M. Kopf, C. Corinth, O. Haferkamp, T. F. Nonnenmacher, Biophysical. Journal 70, 2950 (1996)
36. E. Ozarslan, P. J. Basser, T.M. Shepherd, P.E. Thelwall, B.C. Vemuri, S. J. Blackband. Journal of Magnetic Resonance 183, 315 (2006)
37. A.F.G. Monte, S.W. da Silva, J.M.R. Cruz, P.C. Morais, A.S. Chaves, H.M. Cox, Physics Letters A 268, 430 (2000)
38. J.B. Borges, S.W. da Silva, P.C. Morais, A.F.G. Monte, Applied Physics Letters 89,142103 (2006)
39. M. Ignacio, M.V. Chubynsky, G.W. Slater, Physica A 486, 486 (2017)
40. <http://lammmps.sandia.gov>
41. E. Spohr, J. Chem. Phys., 107, 6342 (1994)
42. P.S. Crozier, R.L. Rowley, E. Spohr, D. Henderson, J. Chem. Phys., 112, 9253 (2000)
43. S. Plimpton, J. Comput. Phys., 117, 1 (1995)
44. L. Cheng, D. Cao, Langmuir, 25, 2749 (2009)

4. Πολυμερικές βούρτσες

4.1. Δεμένες αλυσίδες

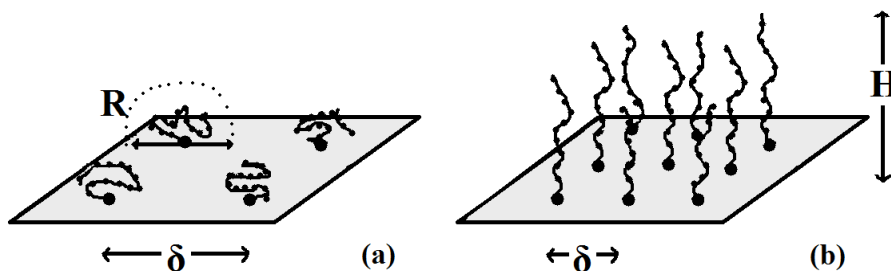
Η μελέτη των δεμένων πολυμερικών αλυσίδων είναι ένας τομέας μεγάλου ενδιαφέροντος¹. Οι δεμένες πολυμερικές αλυσίδες αναφέρονται σε μακρομοριακές αλυσίδες που συνδέονται σε μικροδομές από τα άκρα τους. Πολυ-διακλαδισμένα πολυμερή, πολυμερικά μικκύλια και αλυσίδες εμβολιασμένες από ένα άκρο τους σε μια επιφάνεια είναι μερικά παραδείγματα (εικόνα 4.1). Η συμπεριφορά των πολυμερικών αλυσίδων όταν ένα από τα άκρα τους συνδέεται σε μια επιφάνεια ή μια διεπιφάνεια είναι ποιοτικά διαφορετική από εκείνη των ελεύθερων αλυσίδων. Ο διαμορφωτικός χώρος περιορίζεται και οι απωθήσεις μεταξύ γειτονικών αλυσίδων είναι διαφορετικές από εκείνες των ελεύθερων αλυσίδων σε ένα διάλυμα³.



Εικόνα 4.1. Δεμένες αλυσίδες **(a)** πολυ-διακλαδισμένο πολυμερές (αστέρι), **(b)** πολυμερικό μικκύλιο, **(c)** αλυσίδες εμβολιασμένες σε επιφάνεια.

Η πρόσδεση μπορεί να είναι αναστρέψιμη ή μη και μπορεί να είναι σε διάφορες γεωμετρίες (π.χ. επίπεδες και καμπύλες επιφάνειες). Συχνά η σύνδεση είναι πυκνή ώστε οι αλυσίδες να είναι συνωστισμένες. Για πολυμερικές δομές με πρόσδεση από το ένα άκρο, η ισχύς σταθεροποίησης αυξάνεται πολύ σε σύγκριση με τις προσροφημένες πολυμερικές αλυσίδες, όπου κάθε μονομερές έχει την τάση να προσελκύεται από το υπόστρωμα. Αυτό δεν συμβαίνει εάν το πολυμερές εμβολιάζεται από ένα άκρο του στην επιφάνεια και τα μονομερή επιλέγονται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να μην προσροφώνται στην επιφάνεια. Πειραματικά μπορούν να διακριθούν δύο βασικές διαδικασίες παρασκευής ενός εμβολιασμένου πολυμερικού στρώματος, οι διαδικασίες grafting-from και grafting-to⁴.

Ανάλογα με την πυκνότητα εμβολιασμού d , που είναι το αντίστροφο του εμβαδού ανά εμβολιασμένη αλυσίδα στην επιφάνεια, διακρίνονται δύο διαφορετικές περιοχές (εικόνα 4.2). Στην περιοχή χαμηλής πυκνότητας $d < d^*$ η απόσταση εμβολιασμού $\delta = d^{-1/2}$, είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με το μέγεθος της αλυσίδας και έτσι οι αλυσίδες αλληλεπιδρούν ελάχιστα μεταξύ τους. Τα πολυμερή σε αυτήν την περίπτωση σχηματίζουν καλά διαχωρισμένες δομές στην επιφάνεια που μοιάζουν με μανιτάρια (mushrooms) (εικόνα 4.2a). Η πυκνότητα εμβολιασμού στην οποία οι αλυσίδες αρχίζουν να αλληλεπικαλύπτονται προσδιορίζεται από $d^* \sim R^{-2}$ όπου το R είναι η τυπική ακτίνα ή το μέγεθος της αλυσίδας. Για παράδειγμα, για ένα πολυμερές σε καλό διαλύτη $R \sim bN^{3/5}$, όπου N είναι ο αριθμός μονομερών της αλυσίδας, και b είναι η διάσταση του μονομερούς, και έτσι $d^* \sim b^{-2} N^{-6/5}$ ^{2,3}.



Εικόνα 4.2. Σχηματική αναπαράσταση εμβολιασμένων αλυσίδων **(a)** mushrooms, **(b)** brush.

Για μεγάλες πυκνότητες εμβολιασμού $d > d^*$ οι αλυσίδες αλληλεπικαλύπτονται έντονα. Σε έναν καλό διαλύτη τα μονομερή απωθούνται μεταξύ τους στην προσπάθειά τους να αποφύγουν το ένα το άλλο και να έχουν όσο το δυνατόν μεγαλύτερη επαφή με τα μόρια του διαλύτη. Από τη στιγμή που το ένα άκρο είναι εμβολιασμένο στην επιφάνεια, ο μόνος τρόπος με τον οποίο οι αλυσίδες μπορούν να το επιτύχουν αυτό είναι με το τέντωμα και την επέκταση μακριά από την επιφάνεια. Η προκύπτουσα δομή ονομάζεται πολυμερή βούρτσα (brush), με ύψος H (εικόνα 4.2b). Αλλαγές σε αυτήν τη συμπεριφορά αναμένονται όταν αλλάξει ο διαλύτης ή εάν η επιφάνεια έχει συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις με τα τμήματα της πολυμερικής αλυσίδας^{2,3}.

Οι δεμένες πολυμερικές αλυσίδες μπορούν να βοηθήσουν στη σταθεροποίηση κολλοειδών σωματιδίων σε ένα διάλυμα έναντι της κροκίδωσης⁵. Τα στρώματα που σχηματίζουν είναι χρήσιμα σε πολλές εφαρμογές όπως στη συμβατότητα των βιο-εμφυτευμάτων⁶, στην ανάπτυξη νέων συγκολλητικών υλικών^{7,8}, σε λιπαντικές ουσίες⁹, στη πρόληψη της προσρόφησης των πρωτεϊνών στις βιο-επιφάνειες¹⁰ και στη διανομή φαρμάκων¹¹. Οι πολυμερικές βούρτσες είναι μοναδικοί τροποποιητές επιφάνειας. Μετασχηματίζουν τη φύση μιας επιφάνειας με στρώμα πάχους λίγων νανομέτρων. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αλλάξουν τις ιδιότητες διαβρεξιμότητας και δέσμευσης, να λειτουργήσουν ως βαλβίδες στα μικρορευστά, ως αντιμικροβιακές επικαλύψεις, να ελέγξουν τη μεταφορά ιόντων, να μεταδώσουν χημικά και βιοχημικά σήματα¹². Στην περίπτωση των πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων οι πολυμερικές αλυσίδες φέρουν και ιονισμένες ομάδες. Οι δεμένες πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες παρουσιάζουν πολλά από τα παραπάνω χαρακτηριστικά, αλλά εμφανίζονται ποιοτικά νέες ιδιότητες λόγω της παρουσίας των φορτισμένων μονομερών και των αντισταθμιστικών ιόντων. Οι δεμένες δομές των πολυηλεκτρολυτών βρίσκονται σε διάφορα βιολογικά συστήματα, όπως για παράδειγμα στο προστατευτικό κάλυμμα των κυττάρων². Η φύση χρησιμοποιεί βούρτσες σε διεπιφάνειες για τον έλεγχο της διαβροχής επιφανειών στον χόνδρο των αρθρώσεων¹⁰, στις επιφάνειες του πνευμονικού ιστού, για τον περιορισμό της εναπόθεσης μακρομορίων (πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες) σε επιφάνειες¹³.

4.2. Αφόρτιστες πολυμερικές βούρτσες

Οι πολυμερικές βούρτσες αποτελούνται από ένα σύνολο πολυμερικών αλυσίδων οι οποίες διασυνδέονται πυκνά από το ένα άκρο τους σε μια επιφάνεια ή μια διεπιφάνεια¹. Λόγω διαφόρων δυνάμεων, οι δεμένες αλυσίδες παίρνουν μια επιμηκυμένη μορφή και έχουν περιορισμένη κινητικότητα. Η συμπεριφορά των πυκνά εμβολιασμένων πολυμερικών αλυσίδων σε επίπεδη ή καμπύλη επιφάνεια διαφέρει αρκετά από εκείνη των εύκαμπτων, ελεύθερων αλυσίδων σε διάλυμα. Οι μέθοδοι πολυμερισμού επιτρέπουν πλέον το σχηματισμό σύνθετων αρχιτεκτονικών πολυμερικών βουρτσών. Η τροποποίηση διάφορων χαρακτηριστικών επιτρέπει τη χρήση τους για διάφορες εφαρμογές.

4.2.1. Βούρτσες που σχηματίζονται από γραμμικές αλυσίδες

Για τις αφόρτιστες βούρτσες υπάρχουν απλές σχέσεις κλιμάκωσης που συνδέουν την πυκνότητα εμβολιασμού και το μοριακό βάρος των αλυσίδων με το ύψος της βούρτσας. Μια θεμελιώδης θεωρία για τη δομή της βούρτσας προήλθε αρχικά από τους Alexander¹⁴ και de Gennes^{15,16}. Η συμπεριφορά κλιμάκωσης μπορεί να αναλυθεί με τη θεωρία Flory. Η συνολική ελεύθερη ενέργεια F μπορεί να γραφτεί ως το άθροισμα της ελαστικής απόκρισης λόγω επέκτασης της αλυσίδας και της άπωσης μεταξύ των τμημάτων λόγω εξαιρούμενου όγκου

$$F = F_1 + F_2 \rightarrow F = \frac{dH^2}{Nb^2} + v_2 H \left(\frac{dN}{H} \right)^2 \quad (4.1)$$

Όπου d είναι η πυκνότητα εμβολιασμού, H είναι το ύψος της βούρτσας, b είναι το μέγεθος του μονομερούς, N το μήκος της αλυσίδας, v_2 ο δεύτερος συντελεστής virial. Η ελαχιστοποίηση του F ως προς H δίνει

$$H \approx Nb(v_2 d/b)^{1/3} \quad (4.2)$$

Το πάχος (ή ύψος) της ηλεκτρικά ουδέτερης βούρτσας μεταβάλλεται γραμμικά με το μήκος της αλυσίδας N το οποίο φανερώνει μια ισχυρή επέκταση των αλυσίδων¹⁴. Για την κρίσιμη πυκνότητα $d^* \sim b^{-2} N^{-6/5}$ το ύψος κλιμακώνεται ως $H \sim N^{3/5}$ και αυτό είναι σε συμφωνία με την κλιμάκωση της ακτίνας μιας αδιατάραχτης αλυσίδας σε έναν καλό διαλύτη. Το αποτέλεσμα για το ύψος της βούρτσας βρίσκεται σε συμφωνία με την πιο λεπτομερή ανάλυση από τον de Gennes που προβάλλει την βούρτσα σαν μια στοίβα από σφαιρικούς θύλακες με τη στερική τους αλληλεπίδραση να καθορίζει τη διαμόρφωση της βούρτσας¹⁶. Έτσι, για αρκετά υψηλή κάλυψη το ύψος κλιμακώνεται ως

$$H \sim Nd^{(1-\nu)/2\nu} \quad (4.3)$$

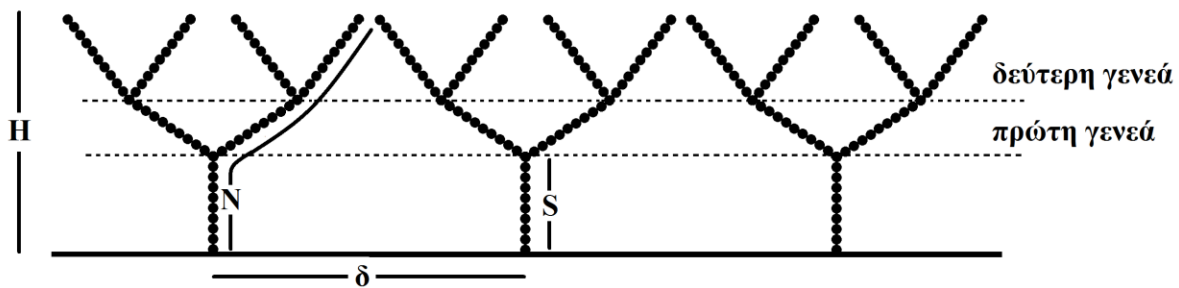
Όπου ν ο εκθέτης του Flory για την ποιότητα του διαλύτη. Έτσι, προκύπτουν οι παρακάτω νόμοι κλιμάκωσης για το ύψος της βούρτσας, $H \sim Nd^{1/3}$, $H \sim Nd^{1/2}$ και $H \sim Nd^1$ για καλό, θήτα και κακό διαλύτη αντίστοιχα¹⁷⁻¹⁹. Ο εκθέτης της πυκνότητας εμβολιασμού στις σχέσεις κλιμάκωσης αυξάνεται από 1/3 σε 1/2 σε 1 καθώς η ποιότητα του διαλύτη μειώνεται από καλό σε θ, σε φτωχό διαλύτη. Μια παρόμοια αύξηση θα μπορούσε να παρατηρηθεί όταν η πυκνότητα εμβολιασμού αυξάνεται. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η σχέση κλιμάκωσης του ύψους εμφανίζει

εξάρτηση εκθετικού νόμου υψηλότερης ισχύος από το $1/3$ που μπορεί να φτάσει μέχρι και το 1. Σε χαμηλές πυκνότητες εμβολιασμού, στην περιοχή μανιταριών, ο εκθέτης είναι μηδενικός δηλώνοντας ότι δεν υπάρχει εξάρτηση του ύψους από την πυκνότητα εμβολιασμού^{17,20-23}.

Στο μοντέλο Alexander - de Gennes, στα πλαίσια απλούστευσης, οι αλυσίδες του πολυμερούς υποτίθεται ότι τεντώνουν ομοιόμορφα και τα ελεύθερα άκρα τους βρίσκονται στην εξωτερική άκρη. Στην πραγματικότητα, η βέλτιστη κατάσταση της βούρτσας επιτρέπει στα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας να βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια χωρίς επίπτωση στην ελεύθερη ενέργεια. Ο Skvortsov και οι συνεργάτες του²⁴ έδειξαν ότι η πυκνότητα των τμημάτων της πολυμερικής βούρτσας είναι μια παραβολή και τα άκρα της αλυσίδας κατανέμονται σε όλο το ύψος της αντί να εστιάζουν στην κορυφή.

4.2.2. Βούρτσες που σχηματίζονται από δενδριτικές αλυσίδες

Οι βούρτσες που σχηματίζονται από δενδριτικά διακλαδισμένα μακρομόρια με ένα εμβολιασμένο άκρο σε μια επιφάνεια (εικόνα 4.3) έχουν μεγάλο ενδιαφέρον. Οι αλλαγές στην αρχιτεκτονική των αλυσίδων επηρεάζουν τη συμπεριφορά μιας τροποποιημένης επιφάνειας. Οι βούρτσες από διακλαδισμένες αρχιτεκτονικές μπορούν να εισαγάγουν νέα επιθυμητά χαρακτηριστικά, όπως εξαιρετικές νανομηχανικές ιδιότητες και συντονισμένη βιοδραστικότητα. Επίσης, στο πεδίο των κολλοειδών, μπορεί να παρέχουν καλύτερη σταθεροποίηση λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας του πολυμερούς στο προστατευτικό στρώμα. Οι δενδριτικές βούρτσες μπορούν επίσης να λειτουργήσουν ως πολύ λεπτά προστατευτικά στρώματα που εμποδίζουν την προσρόφηση πρωτεΐνης και τη συσσώρευση σωματιδίων. Θα μπορούσαν ακόμα να εισαγάγουν συγκεκριμένες λειτουργίες σε μια διεπιφάνεια και να συντονίσουν τις βιοαποκρίσιμες ιδιότητές της²⁵⁻²⁹. Στις δενδριτικές βούρτσες, όπως και στις γραμμικές, οι αλυσίδες τεντώνουν και επεκτείνονται από την επιφάνεια. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετές διαφορές μεταξύ τους. Οι ιδιότητες των δενδριτικών βουρτσών αντικατοπτρίζονται σε πολύ περισσότερες παραμέτρους, όπως ο αριθμός των κλάδων, το μήκος του κλάδου, ο αριθμός των γενεών κ.α.



Εικόνα 4.3. Σχηματική αναπαράσταση βούρτσας που αποτελείται από δενδριτικά πολυμερή.

Η θεωρία των αφόρτιστων δενδριτικών βουρτσών έχει αναπτυχθεί σε διάφορες μελέτες³⁰⁻³⁷. Έχει δείχθει ότι η προσέγγιση κλιμάκωσης που προτάθηκε από τους Alexander³⁸ και de Gennes¹⁶ για βούρτσες που σχηματίζονται από γραμμικές αλυσίδες μπορεί να επεκταθεί για να περιγράψει τις δομικές ιδιότητες των δενδριτικών βουρτσών. Αυτό βασίζεται σε μια αξιόπιστη υπόθεση σχετικά με την εκτεταμένη κατανομή των δέντρων³⁹. Ένα καλό μοντέλο για δενδριτικές βούρτσες σχηματίστηκε αρχικά από τον Pickett³⁰ και επεκτάθηκε αργότερα από τον Polotsky και τους συνεργάτες του³². Οι Polotsky και συνεργάτες⁴⁰ συνδύασαν τη θεωρητική προσέγγιση των Scheutjens-Fleer⁴¹ με την ανάλυση τύπου Flory που βασίζεται στο μοντέλο Alexander- de Gennes¹⁶. Ο στόχος ήταν να μελετηθεί η διαμορφωτική οργάνωση των δενδριτικών βουρτσών σε καλό διαλύτη. Βρήκαν ότι σε υψηλές πυκνότητες εμβολιασμού, ο τρόπος με τον οποίο κατανέμονται τα δέντρα οδηγεί σε μια σχετικά ομοιόμορφη κατανομή της πυκνότητας των μονομερικών μονάδων. Αυτό υπονοεί την ύπαρξη ενός εσωτερικού διαχωρισμού δέντρων μέσα στην βούρτσα, δηλαδή, διαφορετικοί υποπληθυσμοί δέντρων. Για βούρτσες που σχηματίζονται από δέντρα πρώτης γενιάς βρέθηκαν δύο τύποι δέντρων. Η επιφάνεια είναι εμπλουτισμένη από μονάδες δέντρων με αδύναμα εκτεταμένους κλάδους, ενώ ο άλλος πληθυσμός χαρακτηρίζεται από πλήρως εκτεταμένους κλάδους και βρίσκεται κυρίως στην εξωτερική επιφάνεια της βούρτσας.

Η επίδραση της ποιότητας του διαλύτη στην επέκταση (span) των δενδριτικών βουρτσών καθορίζεται από την άκρη εις άκρη απόσταση από το εμβολιασμένο άκρο μέχρι μια τερματική μονάδα και μελετήθηκε από τον Kroger και τους συνεργάτες του³³. Μια θεωρία τύπου Flory απέδωσε νόμους κλιμάκωσης και διαγράμματα καταστάσεων. Έτσι προκύπτουν οι ακόλουθες

σχέσης κλιμάκωσης για την επέκταση με $R \sim n^{1/3} G^{2/3} S \tau^{1/3} \delta^{-2/3}$, $R \sim n^{1/2} G^{1/2} S \delta^{-1}$ και $R \sim n S |\tau|^{-1} \delta^{-2}$ για καλό, θήτα και κακό διαλύτη αντίστοιχα. Εδώ, n ο αριθμός των κόμβων, G η γενιά των δέντρων, S το μήκος του κλάδου, δ η απόσταση μεταξύ των δέντρων και τ η θερμοκρασία του συστήματος.

Μια εκτενής μελέτη σχετικά με δενδριτικές βούρτσες πραγματοποιήθηκε από τους Βλάχο, Γεργίδη και τους συνεργάτες τους^{35,36} όπου μελετάται η εσωτερική διαστρωμάτωση των βουρτσών σε καλό, θήτα και κακό διαλύτη. Για δενδριμερή πρώτης, δεύτερης και τρίτης γενεάς βρέθηκαν σχέσεις κλιμάκωσης για το ύψος της βούρτσας που υποστηρίζουν τα ακόλουθα θεωρητικά δεδομένα με $H \sim M^{2/3} N^{1/3} s^{-1/3}$, $H \sim M^{1/2} N^{1/2} s^{-1/2}$ και $H \sim M s^{-1}$ σε καλό, θήτα και κακό διαλύτη αντίστοιχα. Εδώ, M το συνολικό μοριακό βάρος, N το longest path (δηλ. η απόσταση μεταξύ του σταθερού άκρου και της τελευταίας μονάδας οποιουδήποτε κλάδου, με $N=S(G+1)$) και $s=\delta^2$ το εμβαδό επιφάνειας ανά δέντρο. Αν και η μάζα αυξάνεται προς την επάνω επιφάνεια λόγω της αρχιτεκτονικής των δέντρων, δύο πληθυσμοί βρέθηκαν για όλους τους τύπους διαλύτη. Μια από τις παρατηρήσεις είναι ότι η μείωση της πυκνότητας εμβολιασμού σε κακό διαλύτη οδηγεί σε διάφορα μορφολογικά μοτίβα. Παρατηρούνται μικκύλια διαλύτη και σχηματίζονται οπές μέσα στη βούρτσα. Περαιτέρω μείωση της πυκνότητας οδηγεί σε πολυμερικά φυλλοειδή (lamella) μικκύλια και στη συνέχεια σχηματίζονται σφαιρικά μικκύλια όπου οι εμβολιασμένες αλυσίδες αλληλοεπικαλύπτονται.

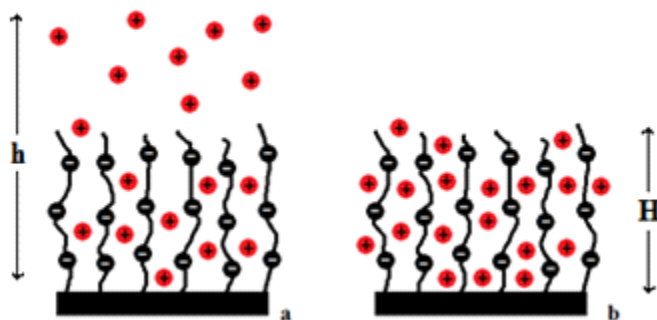
4.3. Πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες

Οι πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες αποτελούνται από φορτισμένα πολυμερή που εμβολιάζονται πυκνά από το ένα άκρο τους σε επιφάνειες σε διάφορες γεωμετρίες. Έχουν ξεχωριστές ιδιότητες σε σύγκριση με τις βούρτσες που σχηματίζονται από ηλεκτρικά ουδέτερες αλυσίδες διότι οι πρόσθετες αλληλεπιδράσεις, λόγω των φορτίων, αυξάνουν την πολυπλοκότητα της δομής της βούρτσας και μπορεί να είναι πολύ διαφορετικές όταν αλλάζει το περιβάλλον της. Μία από τις πιο μελετημένες περιπτώσεις είναι η προσθήκη ηλεκτρολύτη, από τη στιγμή που μπορεί να αλλάξει όχι μόνο την ωσμωτική πίεση αλλά και την αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων. Οι γενικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον εμβολιασμό των πολυμερικών αλυσίδων μπορούν να εφαρμοστούν επίσης και για τις πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες. Ωστόσο, στην προετοιμασία

τους, οι ηλεκτροστατικές απώσεις λόγω των φορτίων είναι συχνά αρκετά ισχυρές και δεν επιτρέπουν στις αλυσίδες να δημιουργήσουν μια πυκνή βούρτσα.

4.3.1. Πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες που σχηματίζονται από γραμμικές αλυσίδες

Αρχικές θεωρητικές μελέτες για τις πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες έγιναν από τους Miklavic, Marcelja⁴², καθώς και από τους Misra και τους συνεργάτες του⁴³. Ανάλογα με την πυκνότητα εμβολιασμού, το βαθμό φόρτισης των αλυσίδων και την ιοντική ισχύ του μέσου οι πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες εμφανίζονται σε πολλές διαφορετικές δομές. Οι Pincus⁴⁴, Borisov και οι συνεργάτες τους⁴⁵ παρουσίασαν θεωρίες κλιμάκωσης για πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες στην ωσμωτική περιοχή, όπου το ύψος της βούρτσας προκύπτει από την ισορροπία μεταξύ της ελαστικότητας της αλυσίδας (η οποία τείνει να μειώσει το ύψος) και της απωστικής ωσμωτικής πίεσης των αντισταθμιστικών ιόντων (που τείνει να αυξήσει το ύψος). Ανάλογα με την κατανομή των αντισταθμιστικών ιόντων εμφανίζονται δύο διαφορετικά σενάρια (εικόνα 4.4). Στην πρώτη περίπτωση τα αντισταθμιστικά ιόντα επεκτείνονται έξω από το ύψος της βούρτσας (φορτισμένη ή Pincus περιοχή) ενώ στη δεύτερη περίπτωση τα ιόντα είναι περιορισμένα μέσα στον όγκο της (ωσμωτική περιοχή).



Εικόνα 4.4. Σχηματική αναπαράσταση πολυηλεκτρολυτικής βούρτσας: **(a)** τα αντισταθμιστικά ιόντα μπορούν να βρίσκονται σε ύψος μεγαλύτερο από το ύψος της βούρτσας ($h \gg H$), **(b)** τα αντισταθμιστικά ιόντα εντοπίζονται μέσα στον όγκο της βούρτσας ($h \approx H$).

Υπάρχουν τρεις απωστικές συνεισφορές στην ελεύθερη ενέργεια. Αρχικά, η ωσμωτική

ελεύθερη ενέργεια ($F_{os} \sim Nad \ln(Nad/h)$) που συνδέεται με το ιδανικό κόστος εντροπίας για τον περιορισμό των αντισταθμιστικών ιόντων σε ένα στρώμα πάχους h . Η δεύτερη συνεισφορά προκύπτει από στερική άπωση μεταξύ των μονομερών ($F_{v2} \sim u_2 H (dN/H)^2$). Τέλος, υπάρχει μια άμεση ηλεκτροστατική συνεισφορά ($F_{el} \sim l_B (Nad)^2 (H-h)^2 / h$) ⁴⁶ που προκύπτει εάν η πολυηλεκτρολυτική βούρτσα δεν είναι τοπικά ηλεκτρικά ουδέτερη σε όλο το σύστημα, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση που περιγράφεται στην εικόνα 4.4a. Η ελκτική συνεισφορά στην ελεύθερη ενεργειακή είναι η ελεύθερη ενέργεια λόγω επέκτασης της πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας ($F_{st} \sim dH^2 / Nb^2$).

Στην περίπτωση όπου μια πολυηλεκτρολυτική βούρτσα σχηματίζεται από πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες με υψηλό ποσοστό φόρτισης και σε μεγάλες πυκνότητες εμβολιασμού, όλα τα αντισταθμιστικά ιόντα παγιδεύονται μέσα στον όγκο της. Αυτό συμβαίνει περίπου, όταν το μήκος Gouy-Chapman είναι $\lambda_{GC} = l / (2\pi l_B Nad)$. Στην περίπτωση αυτή το μήκος λ_{GC} είναι μικρό συγκριτικά με το ύψος της βούρτσας H . Γενικά, το μήκος Gouy-Chapman είναι το ύψος στο οποίο τα αντισταθμιστικά ιόντα είναι αποτελεσματικά δεσμευμένα σε μια επιφάνεια με πυκνότητα φορτίου $eaNd^{44}$. Στην περίπτωση όπου τα αντισταθμιστικά ιόντα αφήνουν τη βούρτσα ($h > H$), η ελαχιστοποίηση της ποσότητας $F_{os} + F_{el}$ σε σχέση με το ύψος των αντισταθμιστικών ιόντων h για μια πολύ λεπτή βούρτσα ($H=0$) οδηγεί στη σχέση $h \sim 3\lambda_{GC}$. Ομοίως, η ελαχιστοποίηση της ποσότητας $F_{os} + F_{el}$ σε σχέση με το h για πεπερασμένο ύψος βούρτσας H είναι $h \sim H + 3\lambda_{GC}/2$ ⁴⁷.

Στη περίπτωση όπου το στρώμα των αντισταθμιστικών ιόντων έχει σχεδόν το ίδιο ύψος με αυτό της βούρτσας η ηλεκτροστατική συνεισφορά εξαφανίζεται. Υπάρχουν δύο τρόποι εξισορρόπησης των εναπομεινάντων συνεισφορών της ελεύθερης ενέργειας. Αρχικά, η ελεύθερη ενέργεια μπορεί να γραφεί ως το άθροισμα των F_{os} και F_{st} . Ελαχιστοποιώντας το άθροισμα αυτό ως προς το ύψος της βούρτσας H λαμβάνεται η σχέση κλιμάκωσης για την ωσμωτική περιοχή ⁴⁴

$$H \sim Nb\alpha^{1/2} \quad (4.4)$$

Φαίνεται από την παραπάνω σχέση πως το ύψος της βούρτσας είναι ανεξάρτητο από την πυκνότητα εμβολιασμού.

Για τις πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες με πολύ υψηλή πυκνότητα εμβολιασμού, δεν μπορεί πλέον να παραμεληθεί η αλληλεπίδραση εξαιρούμενου όγκου. Εάν οι στερικές επιδράσεις κυριαρχούν έναντι των ηλεκτροστατικών, η ελαστική πίεση εξισορροπείται από τον δεύτερο όρο virial και η συμπεριφορά της ηλεκτρικά ουδέτερης βούρτσας (που σχηματίζεται από αφόρτιστα πολυμερή) επανέρχεται. Σε αυτήν την περίπτωση, ωστόσο, οι ιδιότητες κλιμάκωσης της βούρτσας εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη σχετική ισχύ της αλληλεπίδρασης του πολυμερούς με το υδατικό περιβάλλον σε σύγκριση με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερών. Οι αλληλεπιδράσεις του πολυμερούς με το νερό, σε πολλά συστήματα μπορεί να μεταβληθούν από ανασυνδυασμό φορτίου.

Από την άλλη πλευρά, εάν μειωθεί η πυκνότητα εμβολιασμού και/ή ο βαθμός φόρτισης των αλυσίδων, το μήκος Gouy-Chapman μπορεί να γίνει μεγαλύτερο από το ύψος της βούρτσας H . Τότε, η κατανομή των αντισταθμιστικών ιόντων εκτείνεται πέρα από το άκρο της βούρτσας. Σε αυτήν την περίπτωση οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις που προκαλούνται από τοπικά μη αντισταθμισμένα φορτία κυριαρχούν την επέκταση της αλυσίδας. Η ελαχιστοποίηση της ποσότητας $F_{st} + F_{el}$ σε σχέση με το H δίνει μια σχέση κλιμάκωσης για το ύψος της βούρτσας στη φορτισμένη (ή Pincus) περιοχή⁴⁴ που όπως φαίνεται εξαρτάται από την πυκνότητα εμβολιασμού.

$$H \sim N^3 (b\alpha)^2 l_B d \quad (4.5)$$

Η συμπεριφορά μιας πολυηλεκτρολυτικής βούρτσας αλλάζει εάν προστεθεί αλάτι στο διάλυμα. Η μεταβαλλόμενη συγκέντρωση άλατος είναι μια σημαντική παράμετρος για τον συντονισμό της δομής και των ιδιοτήτων των πολυηλεκτρολυτικών βουρτσών. Η σχέση κλιμάκωσης δείχνει μια σχετικά αδύναμη μείωση του ύψους της βούρτσας με τη συγκέντρωση του άλατος⁴⁴.

$$H \sim Nb \left(\frac{d\alpha^2}{bc_s} \right)^{1/3} \quad (4.6)$$

Οι πολυσθενείς ηλεκτρολύτες προκαλούν εντελώς διαφορετικές δομικές αλλαγές στις πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες ανάλογα με τις δικές τους ειδικές ιοντικές ιδιότητες. Λόγω της ικανότητάς τους να σχηματίζουν σύνθετες διασυνδέσεις, η φύση τους χρησιμοποιεί όταν απαιτείται πρόσθετη σταθερότητα⁴⁸⁻⁵⁰.

4.3.2. Πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες που σχηματίζονται από δενδριτικές αλυσίδες

Οι βούρτσες που σχηματίζονται από δενδριτικές πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες εισάγουν επιπλέον παραμέτρους από της οποίες εξαρτάται η συμπεριφορά της βούρτσας ανοίγοντας το δρόμο σε νέες εφαρμογές. Αυτές είναι για παράδειγμα ο αριθμός της γενεάς του δέντρου και ο αριθμός των διακλαδώσεων. Κατιονικά δενδριμερή που σχηματίζονται από εμβολιασμένα κατιονικά δέντρα σε γραμμικές αλυσίδες ή μικρά κολλοειδή σωματίδια διερευνώνται ευρέως στη παράδοση φαρμάκων και γονιδίων. Εξετάζονται επίσης ως νανοφαρμακευτικά προϊόντα ικανά να αποτρέψουν το σχηματισμό αμυλοειδών ινιδίων. Επιπλέον, τα εξωκυτταρικά στρώματα των διακλαδισμένων ιοντικών βιομακρομορίων (πολυσακχαρίτες και γλυκοπρωτεΐνες) που μπορούν να εξομοιωθούν ως δενδριτικές πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες παίζουν σημαντικό ρόλο στην αλληλεπίδραση των κυττάρων. Οι Borisov και Zhulina⁵¹ παρουσιάζουν ένα αναλυτικό θεωρητικό πλαίσιο για να περιγράψουν μια πολυμερική βούρτσα που σχηματίζεται από δενδριτικά διακλαδισμένα πολυιόντα εμβολιασμένα σε μια επίπεδη επιφάνεια. Παρουσιάζουν σχέσεις κλιμάκωσης για το ύψος της βούρτσας στην ωσμωτική και φορτισμένη περιοχή. Τα διαγράμματα των καταστάσεων κατασκευάζονται για διαλύματα με και χωρίς άλας. Αναλύουν θεωρητικά πώς η αλληλεπίδραση μεταξύ της διακλαδισμένης αρχιτεκτονικής των μακρομορίων και των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μονομερών διέπει τη δομή ισορροπίας μιας επίπεδης ιοντικής βούρτσας δέντρων. Αναλύεται επίσης η επίδραση της διακλάδωσης των πολυηλεκτρολυτικών δέντρων στον εντοπισμό των αντισταθμιστικών ιόντων.

Οι σχέσεις κλιμάκωσης είναι $H \sim \alpha^{1/2} F^{1/2} S$ και $H \sim \alpha^2 l_B F^2 S^3/s$ για την ωσμωτική και τη φορτισμένη περιοχή αντίστοιχα. Εδώ, α είναι ο λόγος φόρτισης, F ο αριθμός των κλάδων, S το μήκος κάθε κλάδου και s το εμβαδό ανά δέντρο. Όσον αφορά το διάγραμμα των καταστάσεων για διάλυμα σε θήτα διαλύτη και δίχως άλας βρέθηκαν έξι διαφορετικές περιοχές για τις βούρτσες που σχηματίζονται δέντρα πρώτης γενιάς. Σε πολύ μικρές πυκνότητες εμβολιασμού η βούρτσα περιέχει μονές αλυσίδες, η μια μακριά από την άλλη. Εάν τα αντισταθμιστικά ιόντα εντοπίζονται μέσα στον όγκο του μακρομορίου η περιοχή είναι η *ISO*. Αντίθετα, εάν απελευθερώνονται στο διάλυμα η περιοχή είναι η *ISc*. Η αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού οδηγεί στην φορτισμένη (*PB*), στην ωσμωτική (*OB*) καθώς και στις περιοχές *SSB*, η οποία χαρακτηρίζεται από πολύ τεντωμένους κλάδους και στην περιοχή *QnB* όπου η βούρτσα είναι σχεδόν ηλεκτρικά ουδέτερη και κυριαρχούν οι μη ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Η σχέση

κλιμάκωσης για το ύψος της βούρτσας με την προσθήκη άλατος αλλάζει σε $H \sim (\alpha^2/c_s)^{1/3} s^{-1/3} F^{2/3} S$ και στο διάγραμμα των καταστάσεων οι περιοχές *PB* και *ISc* αντικαθίστανται από τις *SB* και *ISs* όπου κυριαρχεί το άλας.

4.4. Μικτές βούρτσες

Οι μικτές βούρτσες αποτελούνται από δύο ή περισσότερα διαφορετικά είδη πολυμερών που εμβολιάζονται στην ίδια επιφάνεια. Ο τρόπος με τον οποίο αποκρίνονται οι μικτές βούρτσες είναι πολύ διαφορετικός από εκείνον των βουρτσών που σχηματίζονται από ομοπολυμερή. Ο Motomom και οι συνεργάτες του⁵², έδειξε την εφαρμογή μικτών βουρτσών ως ηλεκτροχημικό σύστημα πύλης για τον έλεγχο της μεταφοράς ιόντων σε απόκριση με την αλλαγή του pH. Μια ακόμα εφαρμογή των μικτών βουρτσών είναι και ο έλεγχος της επιφανειακής πρόσφυσης και τριβής⁵³.

Τα διαφορετικά πολυμερή στη μικτή βούρτσα διαχωρίζονται σε μικροφάσεις. Σε έναν μη εκλεκτικό διαλύτη τα δύο διαφορετικά πολυμερή εκτίθενται στο πάνω μέρος της βούρτσας. Από την άλλη μεριά, σε επιλεκτικούς διαλύτες, η δομή της μικτής βούρτσας αλλάζει⁵⁴. Ένα πολυμερές διαχωρίζεται κατά προτίμηση στην κορυφή της βούρτσας, ενώ ένα άλλο πολυμερές σχηματίζει διαχωρισμένα συγκροτήματα κοντά στην επιφάνεια εμβολιασμού. Η πιο σημαντική διαφορά μιας μικτής βούρτσας σε σύγκριση με μια που σχηματίζεται από ομοπολυμερή είναι ότι όχι μόνο το ύψος και το προφίλ πυκνότητας αλλά και το προφίλ σύνθεσης εξαρτάται από την ποιότητα του διαλύτη. Με άλλα λόγια, η σύνθεση της επιφάνειας της βούρτσας αλλάζει εάν γίνει μια αλλαγή στο περιβάλλον της.

Εάν δύο ανόμοια πολυμερή έχουν την ίδια χημική σύσταση αλλά διαφέρουν ως προς το μοριακό βάρος, η βούρτσα διαχωρίζεται⁵⁵⁻⁵⁷. Το πολυμερές με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος θα καταλάβει την κορυφή της βούρτσας. Εάν δύο ανόμοια πολυμερή έχουν διαφορετικές χημικές συνθέσεις, λαμβάνει χώρα ένας στρωματικός διαχωρισμός. Ένας συνδυασμός και των δύο παραπάνω ειδών ετερογένειας (δηλ. η χημική σύνθεση και το μοριακό βάρος) οδηγεί σε ένα πιο περίπλοκο διάγραμμα φάσης, όπου ολόκληρο το εύρος των παραμέτρων του συστήματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να σχεδιαστούν βούρτσες με μεγαλύτερη απόκριση για διάφορες εφαρμογές⁵⁸. Περαιτέρω τροποποίηση της συμπεριφοράς των μικτών βουρτσών

μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη νέων παραμέτρων. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί εάν η μικτή βούρτσα αποτελείται από διαφορετικά είδη πολυηλεκτρολύτων. Σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούνται ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις για να ρυθμίζουν το μηχανισμό διαχωρισμού φάσης. Οι μικτές βούρτσες που σχηματίζονται από ασθενείς πολυηλεκτρολύτες, οι οποίοι δεν είναι πλήρως φορτισμένοι και το φορτίο τους μπορεί να αλλάζει ανάλογα με τις συνθήκες του διαλύματος, έχουν μεγάλο ενδιαφέρον. Στα ισοηλεκτρικά σημεία σχηματίζουν ένα ηλεκτρικά ουδέτερο σύμπλεγμα. Στην αντίθετη περίπτωση, το ένα είδος πολυηλεκτρολύτη (θετικά ή αρνητικά φορτισμένος) επεκτείνεται και κυριαρχεί στο ανώτατο στρώμα επηρεάζοντας το ηλεκτρικό φορτίο της βούρτσας ενώ οι αντίθετα φορτισμένες αλυσίδες συρρικνώνονται και διαχωρίζονται στην επιφάνεια εμβολιασμού. Έτσι, η επιφανειακή σύνθεση της βούρτσας μπορεί να αλλάξει με την αλλαγή του εξωτερικού pH⁵⁹⁻⁶¹. Μικτές βούρτσες που σχηματίζονται από αντίθετα φορτισμένους πολυηλεκτρολύτες μπορούν να ρυθμίζουν τη συμπεριφορά διαβροχής και το επιφανειακό φορτίο μιας λεπτής μεμβράνης, γεγονός που είναι σημαντικό για τον έλεγχο της προσρόφησης πρωτεϊνών, κυττάρων και κολλοειδών σωματιδίων.

Οι Shusharina και Linse⁵⁹ εξέτασαν πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες που σχηματίζονται από εμβολιασμένες αλυσίδες οι οποίες φέρουν αντίθετα φορτία. Τα συστήματα παρουσιάζουν ανομοιογενείς δομές που προέρχονται από τη συνδεσιμότητα της αλυσίδας και από την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των τμημάτων. Επιπλέον, παρατηρείται συνύπαρξη τεντωμένων και συσπειρωμένων αλυσίδων μέσα στη βούρτσα. Μελετάται η επίδραση των φορτίων των τμημάτων, του σχετικού μήκους των αντίθετα φορτισμένων τμημάτων και της ιοντικής ισχύς του διαλύματος στην ανομοιογένεια και στη δομή της βούρτσας. Οι μεγαλύτεροι συνδυασμοί ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων καθώς και η συνεργασία μεταξύ των ηλεκτροστατικών και εντροπικών επιδράσεων οδηγούν σε μια συνύπαρξη τεντωμένων και συσπειρωμένων αλυσίδων και σε μια πολύπλοκη απόκριση στην αύξηση της γραμμικής πυκνότητας φορτίου και στην προσθήκη αλατιού, η οποία διαφέρει από αυτή των βουρτσών που σχηματίζεται από ομοπολυηλεκτρολύτες. Η προσθήκη αλατιού οδηγεί στην επέκταση της βούρτσας. Σε χαμηλή αναλογία φόρτισης, η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης άλατος προκαλεί μείωση του πάχους της βούρτσας.

Ο Ionon και οι συνεργάτες του⁶² χρησιμοποίησαν την προσέγγιση «grafting to» για να κατασκευάσουν μικτές βούρτσες προκειμένου να μελετήσουν τον διαχωρισμό φάσεων ως

συνάρτηση της σύνθεσης του πολυμερούς και της επιλεκτικότητας του διαλύτη. Ο Stamm και οι συνεργάτες του⁶³ παρατήρησαν για μικτές βούρτσες PS/PMMA, αναστρέψιμες αλλαγές στη μικροδομή της επιφάνειας μετά από επαναλαμβανόμενες αλλαγές στην μεταχείριση διαλυτών μεταξύ επιλεκτικών διαλυτών για κάθε συστατικό. Ο Price και οι συνεργάτες του⁶⁴ επίσης μελέτησαν το σύστημα PS/PMMA και βρήκαν διαφορετικές μικροφάσεις ανάλογα με τα κλάσματα όγκου των πολυμερών. Ο Santer και οι συνεργάτες του⁶⁵ διερεύνησαν τον διαχωρισμό φάσεων για μικτές βούρτσες PS/PMMA με την αλλαγή είτε της πυκνότητας εμβολιασμού είτε του μοριακού βάρους του κλάσματος PMMA. Ο Julthongpiput και οι συνεργάτες του⁶⁶ παρατήρησαν νέες επιφανειακές δομές, όπως διαχωρισμένα “καρφισωμένα” μικκύλια, που σχηματίζονται από εμβολιασμένα μόρια σχήματος Y. Παρατήρησαν επίσης και την αναστρέψιμη αναδιοργάνωση τους σε επιλεκτικούς διαλύτες. Αυτά τα μόρια σχήματος Y αποτελούνται από δύο ασυμβίβαστες πολυμερικές αλυσίδες και είναι προσκολλημένα σε μια επιφάνεια. Οι συγγραφείς πρότειναν ένα μοντέλο αυτών των διαχωρισμένων “καρφισωμένων” μικκυλίων και των αντίστοιχων αντίστροφων μικκυλίων (δομές σαν κρατήρες) με διαφορετικές καταστάσεις διαχωρισμού υδρόφοβων και υδρόφιλων κλάδων. Οι κλάδοι υφίστανται διαμορφωτικές αναδιατάξεις σε επιλεκτικούς διαλύτες με ελεγχόμενο και αναστρέψιμο τρόπο. Αυτή η επιφανειακή δομή και η εναλλακτική συμπεριφορά μπορούν να θεωρηθούν χρήσιμες για τη διαμόρφωση στερεών υποστρωμάτων που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την παγίδευση πολύ μικρών προσροφητικών αντικειμένων.

Βιβλιογραφία

1. A. Halperin, M. Tirrell, T. P. Lodge, Adv. Polym. Sci. 100, 31 (1991)
2. N. Arun Kumar, Molecular Dynamics Simulations of Polyelectrolyte Brushes (2006)
3. I. Szleifer, M.A. Carignano, Tethered Polymer Layers (1996)
4. B. Zhao, W.J. Brittain, Prog. Polym. Sci. 25, 677 (2000)
5. D.H. Napper, Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions, Academic Press, N. Y, (1983)
6. R. S. Ward, IEEE Eng. Med. B i d. Mag. 6, 22 (1989)
7. H. Ji, P. G. de Gennes, Macromolecules 26, 520 (1993)
8. E. Raphael, P. G. de Gennes, J. Phys. Chem. 96, 4002 (1992)
9. J.-F. Joanny, Langmuir 8, 989 (1992)
10. M. Amiji, K. Park, J. Biomater. Sci. Polymer Ed. 4, 217 (1993)
11. R. J. Lee, P. S. Low, J. Biol. Chem. 269, 3198 (1994)
12. C.S. Chen, M. Mrksich, S. Huang, G.M Whitesides, D.E. Ingber, Science 276, 1425 (1997)
13. W.L. Chen, R. Cordero, H. Tran, C. K. Ober, Macromolecules 50, 4089 (2017)
14. S. Alexander, J. Phys. 28, 977 (1977)
15. P.G. de Gennes, J. Phys. (France) 37, 1445 (1976)
16. P.G. de Gennes, Macromolecules 13, 1069 (1980)
17. T.M. Birshtein, E.B. Zhulina, Polymer 25, 1453 (1984)
18. A. Halperin, E.B. Zhulina, Macromolecules 24, 5393 (1991)
19. A. Halperin, J. Phys. (Paris) 49, 547 (1988)

20. E.B. Zhulina, O.V. Borisov, V.A. Pryamitsyn, T.M. Birshtein, *Macromolecules* 24, 140 (1991)
21. P.Y. Lai, A. Halperin, *Macromolecules* 24, 4981 (1991)
22. T. Wu, K. Efimenko, P. Vlček, V. Šubr, J. Genzer, *Macromolecules* 36, 2448 (2003)
23. L.C.H. Moh, M.D. Losego, P.V. Braun, *Langmuir*, 27, 3698 (2011)
24. A.M. Skvortsov, I.V. Pavlushkov, A.A. Gorbunov, Y.B. Zhulina, O.V. Borisov, V.A. Pryamitsyn, *Polym. Sci. U.S.S.R.* 30, 1706 (1988)
25. S.J. Teertstra, M. Gauthier, *Prog. Polym. Sci.* 29, 277 (2004)
26. A.D. Schlüter, *Top.Curr.Chem.* 245, 151 (2005)
27. T. Gillich, E.M. Benetti, E. Rakhmatullina, R. Konradi, W. Li, A. Zhang, A.D. Schlüter, M. Textor, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 10940 (2011)
28. C. Schüll, H. Frey, *Polymer* 54, 5443 (2013)
29. T. Gillich, C. Acikgöz, L. Isa, A.D. Schlüter, N.D. Spencer, M. Textor, *ACS Nano* 7, 316 (2013)
30. G.T. Pickett, *Macromolecules* 34, 8784 (2001)
31. H. Merlitz, C.X. Wu, J.U. Sommer, *Macromolecules* 44, 7043 (2011)
32. A.A. Polotsky, F.A.M. Leermakers, E.B. Zhulina, T.M. Birshtein, *Macromolecules* 45, 7260 (2012)
33. M. Kröger, O. Peleg, A. Halperin, *Macromolecules* 43, 6213 (2010)
34. H. Merlitz, W. Cui, C.X. Wu, J.U. Sommer, *Macromolecules* 46, 1248 (2013)
35. L.N. Gergidis, A. Kalogirou, C. Vlahos, *Langmuir* 28, 17176 (2012)

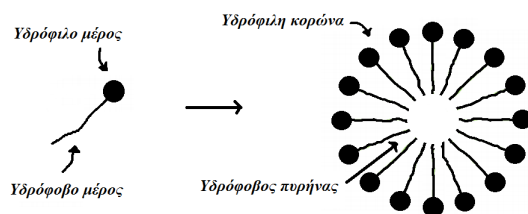
36. L.N. Gergidis, A. Kalogirou, A. Charalambopoulos, C. Vlahos, J. Chem. Phys. 139, 044913 (2013)
37. Y. Guo, J.D. van Beek, B. Zhang, M. Colussi, P. Walde, A. Zhang, M. Kröger, A. Halperin, A.D.J. Schlüter, Am. Chem. Soc. 131, 11841 (2009)
38. S. Alexander, J. Phys. (Paris) 38, 983 (1977)
39. O.V. Borisov, A.A. Polotsky, O.V. Rud, E.B. Zhulina, F.A.M. Leermakers, T.M. Birshtein, Soft Matter 10, 2093 (2014)
40. A. Polotsky, T. Gillich, O. Borisov, F. Leermakers, M. Textor, T. Birshtein, Macromolecules 43, 9555 (2010)
41. G.J. Fleer, S. Cohen, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, Polymers at interfaces Chapman and Hall: London (1993)
42. S.J. Miklavic, S. Marcelja, J. Phys. Chem. 92, 6718 (1988)
43. S. Misra, S. Varanasi, P.P. Varanasi, Macromolecules 22, 4173 (1989)
44. P. Pincus, Macromolecules 24, 2912 (1991)
45. O.V. Borisov, T.M. Birshtein, E.B. Zhulina, J. Phys. II (Paris) 1, 521 (1991)
46. F.S. Csajka, R.R. Netz, C. Seidel, J.-F. Joanny, Eur. Phys. J. E 4, 505 (2001)
47. H. Ahrens, S. Forster, C.A. Helm, N.A. Kumar, A. Naji, R.R. Netz, C. Seidel, J. Phys. Chem. B 108, 16870 (2004)
48. J. Monahan, J. Wilker, Chem. Commun. 0, 1672 (2003)
49. Q. Wen, P.A. Janmey, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 15, 177 (2011)
50. B. Brettmann, P. Pincus, M. Tirrell, Macromolecules 50, 1225 (2017)
51. O.V. Borisov, E.B. Zhulina, Macromolecules 48, 5, 1499 (2015)

52. M. Motornov, R. Sheparovych, E. Katz, S. Minko, ACS Nano 2, 41 (2008)
53. M. Kumar Vyas, K. Schneider, B. Nandan, M. Stamm, Soft Matter 4, 1024 (2008)
54. S. Minko, M. Muller, D. Usov, A. Scholl, C. Froeck, M. Stamm, Phys. Rev. Lett. 88, 035502 (2002)
55. W.A. Goedel, C. Luap, R. Oeser, P. Lang, C. Braun, R. Steitz, Macromolecules 32, 7599 (1999)
56. S.T. Milner, T.A. Witten, M.E. Cates, Macromolecules 22, 853 (1989)
57. M.S. Kent, B.J. Factor, S. Satija, P. Gallagher, G.S. Smith, Macromolecules 29, 2843 (1996)
58. S. Minko, I. Luzinov, V. Luchnikov, M. Muller, S. Patil, M. Stamm, Macromolecules 36, 7268 (2003)
59. N.P. Shusharina, P. Linse, Eur. Phys. J. E 6, 147 (2001)
60. P.M. Biesheuvel, M.A.C. Stuart, Langmuir 20, 2785 (2004)
61. N. Houbenov, S. Minko, M. Stamm, Macromolecules 36, 5897 (2003)
62. L. Ionov, A. Sidorenko, M. Stamm, S. Minko, B. Zdyrko, V. Klep, I. Luzinov, Macromolecules 37, 7421 (2004)
63. D. Usov, V. Gruzdev, M. Nitschke, M. Stamm, O. Hoy, I. Luzinov, I. Tokarev, S. Minko, Macromolecules 40, 8774 (2007)
64. A.D. Price, S.-M. Hur, G. H. Fredrickson, A. L. Frischknecht, D. L. Huber, Macromolecules 45, 510 (2012)
65. S. Santer, A. Kopyshv, H.-K. Yang, J. R  he, Macromolecules 39, 3056 (2006)
66. D. Julthongpiput, Y-H. Lin, J. Teng, E. R. Zubarev, V. V. Tsukruk, Journal of the American Chemical Society 125, 15912 (2003)

5. Μικκύλια

5.1. Μικκύλια επιφανειοδραστικών ενώσεων

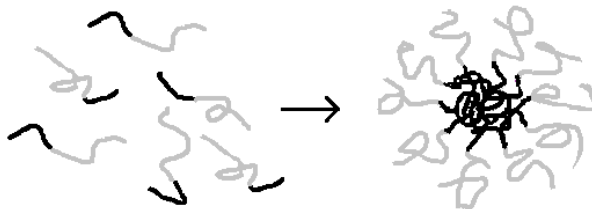
Προκειμένου να δημιουργηθούν δομές ανώτερης τάξης (high order structures) ένα πολύ ευέλικτο εργαλείο είναι ο έλεγχος της αυτοοργάνωσης (self-assembly) των μοριακών και πολυμερικών ενώσεων^{1,2,3}. Οι συμβατικές επιφανειοδραστικές ουσίες (surfactants) υπάγονται στην τάξη των συστατικών που ονομάζονται αμφίφιλα μόρια (amphiphiles)^{4,5}. Τα μόρια αυτά αποτελούνται από δύο διακριτά μέρη. Το ένα είναι υδρόφιλο και συνήθως αναφέρεται ως ομάδα-κεφαλή (head group) και το άλλο είναι υδρόφοβο και συνήθως αναφέρεται ως ουρά (tail). Όταν αυτά τα μόρια βρεθούν σε υδατικά διαλύματα αυτοοργανώνονται προκειμένου να περιορίσουν τις επαφές των υδρόφοβων μερών με το νερό (hydrophobic interaction) και να μεγιστοποιήσουν τις επαφές μεταξύ των μορίων του διαλύτη^{6,7,8}. Η αυτοοργάνωση γίνεται πιο έντονη από μία συγκεκριμένη συγκέντρωση επιφανειοδραστικών ενώσεων και πάνω, η οποία ονομάζεται κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης (critical micelle concentration) ή cmc. Η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης είναι πολύ σημαντική ιδιότητα διότι σηματοδοτεί τον σχηματισμό των δομών που ονομάζονται μικκύλια (micelles)²⁻¹². Τα μικκύλια είναι σφαιρικά συσσωματώματα από επιφανειοδραστικές ουσίες στα οποία οι υδρόφοβες ουρές βρίσκονται σε επαφή σχηματίζοντας έτσι έναν πυκνό υδρόφοβο πυρήνα, ο οποίος περιβάλλεται από μία υδρόφιλη κορώνα (εικόνα 5.1). Η δομή του μικκυλίου των επιφανειοδραστικών ενώσεων είναι τέτοια προκειμένου οι επαφές μεταξύ του διαλύτη και των υδρόφοβων μερών των μορίων να περιορίζονται στο ελάχιστο.



Εικόνα 5.1. Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίου που σχηματίζεται από επιφανειοδραστικές ουσίες.

5.2. Μικκύλια Συμπολυμερών

Με τον τρόπο που περιγράψαμε τα παραπάνω μικκύλια μπορούμε να περιγράψουμε επίσης τα μικκύλια που σχηματίζονται από τα αμφίφιλα συμπολυμερή. Αυτά μπορούν να συγκριθούν δομικά με τις επιφανειοδραστικές ουσίες⁹⁻¹², όπως είναι η περίπτωση των γραμμικών δισυσταδικών AB συμπολυμερών. Οι αλυσίδες αυτές αποτελούνται από ένα υδρόφιλο μέρος (συστάδα) (block A) και ένα άλλο υδρόφοβο (block B). Έτσι, όταν τέτοιες αλυσίδες βρεθούν σε εκλεκτικό διαλύτη αρχίζουν να δημιουργούν συσσωματώματα και μόλις η συγκέντρωσή τους ξεπεράσει την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης παρατηρούμε τον σχηματισμό μικκυλίων¹ (εικόνα 5.2). Τα μικκύλια αυτά αποτελούνται από έναν πυρήνα, ο οποίος δημιουργείται από αδιάλυτες συστάδες, και μια κορώνα (κέλυφος) που περιβάλλει τον πυρήνα και προκύπτει από τις διαλυτές συστάδες. Χαρακτηρίζονται συνήθως από σφαιρική δομή και μικρή σχετικά κατανομή μεγεθών. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι δυνατό να μεταβάλλονται ανάλογα με τις συνθήκες του διαλύματος και τις ιδιότητες της πολυμερικής αλυσίδας. Τα μικκύλια που σχηματίζονται από τα αμφίφιλα συμπολυμερή παρουσιάζουν εξαιρετικές δυνατότητες για εφαρμογές¹³.



Εικόνα 5.2. Μικκύλιο που σχηματίζεται από γραμμικές αλυσίδες με μία υδρόφοβη (μαύρο χρώμα) και μια υδρόφιλη συστάδα (γκρι χρώμα).

Μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες ενός μικκυλίου είναι ο αριθμός συσσωμάτωσης (aggregation number), N ¹⁴. Η ποσότητα αυτή δίνει πληροφορίες για τον αριθμό των μορίων (μεμονωμένων αλυσίδων) που απαρτίζουν ένα μικκύλιο. Εάν $N = 1$, το μικκύλιο καλείται και μονομοριακό μικκύλιο ή ελεύθερη αλυσίδα. Όταν η πλειοψηφία των μικκυλίων σε ένα σύστημα έχει έναν συγκεκριμένο αριθμό συσσωμάτωσης τότε αυτός ονομάζεται προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης (N_p). Ένα τρόπος με τον οποίο μπορούμε να απεικονίσουμε τον αριθμό συσσωμάτωσης είναι η κατασκευή του διαγράμματος της κατανομής μάζας των μικκυλίων του

συστήματος. Σε ένα τέτοιο διάγραμμα ο άξονας των τεταγμένων θα έχει την συχνότητα εμφάνισης των μικκυλίων μέσα στο διάλυμα κανονικοποιημένο με τη μάζα των μορίων ενώ ο άξονας των τετμημένων θα έχει τον αριθμό συσσωμάτωσης. Στην περίπτωση όπου υπάρχουν συστήματα που παρουσιάζουν προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης, αυτός αντιστοιχεί στην μέγιστη τιμή της προαναφερθείσας κατανομής. Ο αριθμός συσσωμάτωσης επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως η αρχιτεκτονική και η σύσταση του συμπολυμερούς, η εκλεκτικότητα του διαλύτη κ.α.¹⁵.

Μία άλλη χαρακτηριστική ιδιότητα των μικκυλίων είναι η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης ή *cmc*. Ως *cmc* ορίζεται η συγκέντρωση στην οποία ξεκινά ο αυθόρμητος σχηματισμός μικκυλίων μέσα στο διάλυμα και είναι ένα άμεσο μέτρο της θερμοδυναμικής σταθερότητας τους^{16,17}. Η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης είναι ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα του οποιουδήποτε συστήματος διαλύτης-συμπολυμερές. Όταν οι συγκεντρώσεις είναι πιο μικρές της *cmc* υπάρχουν στο διάλυμα μόνο μεμονωμένες αλυσίδες (*unimer chains*) του συμπολυμερούς. Αντίθετα, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις συνυπάρχουν μεμονωμένες αλυσίδες και πολυμοριακά μικκύλια¹⁸. Καθώς η συγκέντρωση των αλυσίδων αυξάνεται στο διάλυμα, σχηματίζονται περισσότερα μικκύλια ενώ η συγκέντρωση των μεμονωμένων αλυσίδων παραμένει σταθερή¹⁹. Ωστόσο, πειραματικές έρευνες για τη *cmc* αποκαλύπτουν ότι η τιμή της εξαρτάται από τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της. Επομένως, φαίνεται πιο λογικό να οριστεί η *cmc* ως η συγκέντρωση στην οποία σχηματίζεται επαρκής αριθμός μικκυλίων προκειμένου να ανιχνευθεί με μια δεδομένη μέθοδο²⁰. Η σύνθεση του συμπολυμερούς καθώς και η αρχιτεκτονική της αλυσίδας επηρεάζουν την τιμή της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίωσης. Ένας τρόπος με τον οποίο μπορούμε να προσδιορίσουμε τη *cmc* είναι σχηματίζοντας το διάγραμμα της συγκέντρωσης των ελεύθερων αλυσίδων $[F]$, συναρτήσεως της συνολικής συγκέντρωσης αλυσίδων $[C]$. Η συνολική συγκέντρωση των μορίων ορίζεται ως $[C] = N_w n / V$ όπου n είναι ο αριθμός των αλυσίδων συμπολυμερών, N_w ο αριθμός των δομικών μονάδων ανά αλυσίδα και V ο συνολικός όγκος του κουτιού προσομοίωσης. Η μέγιστη συγκέντρωση $[F]$ ορίζει τη *cmc* για το συγκεκριμένο σύστημα.

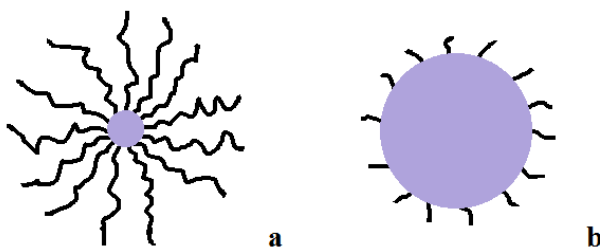
Ο σχηματισμός των μικκυλίων είναι μία αυθόρμητη, αντιστρεπτή και συνεργατική διαδικασία,^{1,3,4,5,21}. Τα μικκύλια είναι θερμοδυναμικά σταθερές δομές και όχι "παγιωμένες", και βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία με τα ελεύθερα μόρια στο διάλυμα. Σε ένα διάλυμα μικκυλίων, συμβαίνουν οι λεγόμενες διαδικασίες ανταλλαγής, δηλαδή διαρκείς ανταλλαγές

αλυσίδων μεταξύ του διαλύματος και του μικκυλίου. Έτσι, μία αλυσίδα μπορεί να είναι ελεύθερη τη χρονική στιγμή t_1 , αλλά είναι πιθανό σε μία άλλη χρονική στιγμή t_2 να αποτελεί μέρος του μικκυλίου Α ενώ σε μία τρίτη χρονική στιγμή t_3 να ανήκει σε ένα άλλο μικκύλιο Β. Όταν δεν συμβαίνει ανταλλαγή αλυσίδων μεταξύ των μεμονωμένων αλυσίδων στο διάλυμα και των μικκυλίων, τα μικκύλια ονομάζονται «παγωμένα» (“frozen” micelles)²². Επίσης, αν η θερμοκρασία του διαλύματος είναι πολύ χαμηλή ή πολύ υψηλή, τότε ακόμη και σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες της κρίσιμης συγκέντρωσης δεν παρουσιάζεται σχηματισμός μικκυλίων. Η θερμοκρασία στην οποία παρατηρούμε το σχηματισμό μικκυλίων ονομάζεται κρίσιμη θερμοκρασία μικκυλίωσης (critical micelle temperature) ή cmt. Σε χαμηλές κρίσιμες συγκεντρώσεις μικκυλίωσης παρατηρούνται πιο σταθερά μικκύλια και γενικά οι διαδικασίες ανταλλαγής που συμβαίνουν έχουν μικρότερο ρυθμό. Καταλαβαίνουμε λοιπόν ότι η μικκυλίωση είναι μία διαδικασία αρκετά πολύπλοκη, που περιλαμβάνει τόσο την ισορροπία ανάμεσα στα μικκύλια και στις ελεύθερες αλυσίδες, όσο και την ισορροπία ανάμεσα σε μικκύλια με διαφορετικούς βαθμούς συσσωμάτωσης και με διαφορετικό μέγεθος.

Με τη χρήση διαφόρων πειραματικών τεχνικών είναι εφικτός ο χαρακτηρισμός των μικκυλίων που σχηματίζονται από αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή. Χρήσιμες πληροφορίες για την ακτίνα, το μέγεθος και το σχήμα των μικκυλίων παρέχει η ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscopy) καθώς και η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM, Atomic Force Microscopy). Με τη βοήθεια των μετρήσεων σκέδασης μπορούμε να βρούμε την ακτίνα του πυρήνα, το μοριακό βάρος του μικκυλίου και τη γυροσκοπική ακτίνα του μικκυλίου. Για την εύρεση της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίωσης πιο συχνά χρησιμοποιούνται οι φασματοσκοπικές μετρήσεις φθορισμού^{15,19,23}. Οι θεωρητικές μελέτες που έχουν προκύψει προκειμένου να είναι εφικτή η πρόβλεψη των διάφορων μικκυλιακών παραμέτρων, όπως οι ακτίνες των μικκυλίων, του πυρήνα, της κορώνας, ο βαθμός συσσωμάτωσης κ.α. διακρίνονται κυρίως σε δύο γενικές κατηγορίες. Υπάρχουν οι κλιμακωτές θεωρίες (scaling theories) και οι θεωρίες μέσου πεδίου (mean field theories). Και οι δύο αυτές μέθοδοι έχουν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους, όμως ο συνδυασμός και των δύο μπορεί να δώσει πιο λεπτομερή αποτελέσματα.

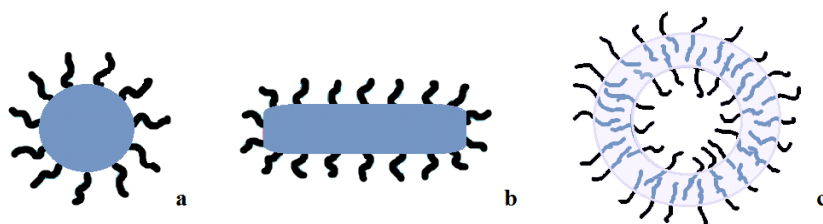
5.2.1. Μορφολογία μικκυλίων

Η μορφολογία των μικκυλίων που σχηματίζονται από δισυσταδικά συμπολυμερή AB θεωρείται κυρίως σφαιρική. Η δομή τους εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως είναι ο αριθμός συσσωμάτωσης, η ακτίνα του πυρήνα (R_{core}), η ακτίνα του μικκυλίου (R_{micelle}), το πάχος της κορώνας ($L = R_{\text{micelle}} - R_{\text{core}}$) και η απόσταση δ . Η απόσταση αυτή είναι η απόσταση μεταξύ των γειτονικών συστάδων της κορώνας στη διεπιφάνεια μεταξύ του πυρήνα και της κορώνας και δ^2 είναι το εμβαδό που καταλαμβάνεται από κάθε αλυσίδα της κορώνας στην επιφάνεια του πυρήνα. Αυτές οι παράμετροι εξαρτώνται κυρίως από το βαθμό πολυμερισμού των συστάδων A και B (N_A και N_B) αντίστοιχα, καθώς και από την παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, χ , μεταξύ των δύο συστάδων¹⁹. Η ελεύθερη ενέργεια του μικκυλίου καθορίζεται από την ενέργεια έκτασης των αλυσίδων, την άπωση μεταξύ των αλυσίδων της κορώνας και τη ενέργεια διεπιφάνειας του πυρήνα και της κορώνας. Η ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας ισοδυναμεί με μια κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας η οποία έχει ως αποτέλεσμα να σχηματιστούν σταθερά μικκύλια. Ο τρόπος με τον οποίο διαμορφώνονται τα μικκύλια κατά κύριο λόγο εξαρτάται από τη σύσταση του συμπολυμερούς. Τα δισυσταδικά πολυμερή με μικρό μήκος αδιάλυτων συστάδων και μεγάλο μήκος διαλυτών συστάδων δημιουργούν αστεροειδή μικκύλια (“star-like” micelles). Στην περίπτωση αυτή ισχύει ότι $L \gg R_{\text{core}}$. Στην αντίθετη περίπτωση τα μικκύλια που σχηματίζονται αποτελούνται από μια κοντή κορώνα και από ένα μεγάλο πυρήνα και ισχύει ότι $L < R_{\text{core}}$ (“crew-cut” micelles), (εικόνα 5.3)^{19,24}. Επίσης, εκτός από τη σφαιρική μορφολογία, ο τρόπος με τον οποίο αυτοοργανώνονται τα αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία και άλλων δομών.



Εικόνα 5.3. Διαμόρφωση μικκυλίων δισυσταδικού συμπολυμερούς σε σχέση με τη σύσταση του συμπολυμερούς. **(a)** “star-like” micelles, **(b)** “crew-cut” micelles.

Σημαντική ήταν η συμβολή του Eisenberg³⁰ και των συνεργατών του όσον αφορά τον καθορισμό της μορφολογίας των μικκυλίων. Εξέτασαν μικκύλια τα οποία σχηματίστηκαν από κατά συστάδες συμπολυμερή πολυστυρενίου, PS, και πολυ(ακρυλικού οξέος), PAA. Παρατηρήθηκαν διαφορετικές δομές με την μείωση του μήκους της συστάδας του PAA από σφαίρες σε ράβδους (κυλίνδρους) και στη συνέχεια σε κυστίδια (εικόνα 5.4). Σε κάποιες περιπτώσεις η προσθήκη νερού επιδρά στην μορφολογία των μικκυλίων. Επίσης, η θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει τα όρια διαχωρισμού των μορφολογιών. Τέλος έχουν παρατηρηθεί και πιο περίπλοκες μορφολογίες όπως κυστίδια με εξωτερικούς σωλήνες, διασυνδεδεμένοι σωλήνες, μεγάλες μικκυλιακές δομές κ.α¹⁵.

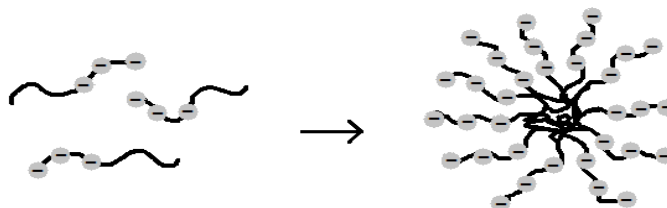


Εικόνα 5.4. Μικκύλια με (a) σφαιρική, (b) κυλινδρική και (c) κυστιδιακή μορφολογία.

5.2.2. Μικκύλια από αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή με μία ιοντική συστάδα

Ένα σημαντικό αντικείμενο έρευνας αποτελούν τα κατά συστάδες συμπολυμερή με πολυηλεκτρολυτικές συστάδες (εικόνα 5.5). Τα συμπολυμερή αυτά έχουν μία υδατοδιαλυτή ιοντική συστάδα, η οποία μπορεί να είναι ανιοντική, ή κατιοντική, και παρουσιάζουν ασυνήθιστες και μοναδικές ιδιότητες. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι συνδυάζουν τα χαρακτηριστικά των αμφίφιλων συμπολυμερών, των πολυηλεκτρολυτών, και των επιφανειοδραστικών ουσιών²². Ο ιοντικός χαρακτήρας εισάγει νέες παραμέτρους που επηρεάζουν τη δομή και τις ιδιότητες των μικκυλιακών διαλυμάτων. Η συμπεριφορά αυτοοργάνωσης εξαρτάται από πολλούς εξωτερικούς παράγοντες, όπως το μήκος των συστάδων, η ποιότητα του διαλύτη, η θερμοκρασία, το pH και η αλατότητα. Το μέγεθος των μικκυλίων σε ένα υδατικό διάλυμα προκύπτει από μια ισορροπία μεταξύ της επιφανειακής τάσης του υδρόφοβου πυρήνα και της ηλεκτροστατικής άπωσης με τη φορτισμένη κορώνα^{26,27}. Επίσης, τα μικκύλια που σχηματίζονται έχουν μια πολυηλεκτρολυτική κορώνα και ισοδυναμούν σε κolloειδή σωματίδια, οι ιδιότητες των οποίων επηρεάζονται από το pH, το βαθμό διάστασης

των ιοντικών ομάδων, τις πολικές αλληλεπιδράσεις του συστήματος καθώς και τη συγκέντρωση του άλατος στο διάλυμα. Η προσθήκη αλάτων επηρεάζει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και επομένως έχει ισχυρή επίδραση στη διαμόρφωση και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων^{28,29}. Επιπλέον, τα μικκύλια πολυηλεκτρολυτών παρέχουν ένα μοναδικό μοντέλο για να μιμούνται πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες σε υψηλή συγκέντρωση αλυσίδων^{19,22,25}.

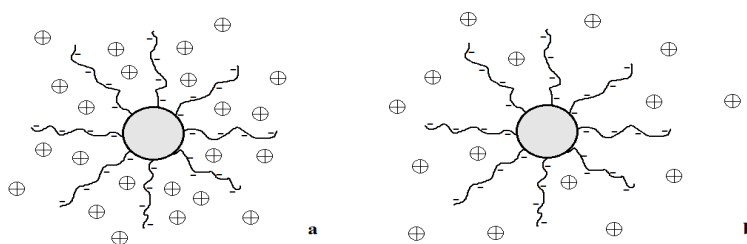


Εικόνα 5.5. Μικκύλιο που σχηματίζεται από γραμμικές αλυσίδες με μία υδρόφοβη (μαύρο χρώμα) και μια υδρόφιλη αρνητικά φορτισμένη συστάδα (γκρι χρώμα).

Οι παραπάνω λόγοι έχουν αποτελέσει το ερέθισμα για τη διερεύνηση των ιδιοτήτων των πολυηλεκτρολυτικών κατά συστάδες συμπολυμερών και έτσι έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες θεωρητικές και πειραματικές μελέτες. Οι θεωρητικές μελέτες που ασχολούνται με την αυτοοργάνωση των πολυηλεκτρολυτικών δισυσταδικών συμπολυμερών καθώς και με τις ιδιότητες των μικκυλίων που σχηματίζουν, εστιάζουν κυρίως στη μορφολογία των μικκυλίων αυτών^{26,31-33}. Ιδιαίτερη σημασία δίνουν στους παράγοντες που ορίζουν αυτή τη μορφολογία (π.χ. αριθμός συσσωμάτωσης, ακτίνα του πυρήνα, πάχος της κορώνας), σε σχέση αρχικά με τις ιδιότητες του συμπολυμερούς, όπως για παράδειγμα είναι ο βαθμός πολυμερισμού των συστάδων, και στη συνέχεια, σε σχέση με τις συνθήκες του διαλύματος (pH, συγκέντρωση συμπολυμερούς, συγκέντρωση αλατιού). Επίσης, προβλέπουν τη διαμόρφωση της φορτισμένης κορώνας των μικκυλίων καθώς και την εξάρτησή της από τις συνθήκες του διαλύματος. Παρέχουν επιπλέον προβλέψεις σχετικά με τον τρόπο που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους τα φορτισμένα πολυηλεκτρολυτικά μικκύλια στο διάλυμα. Έμφαση δίνεται στην επιρροή της ιοντικής ισχύος του διαλύματος. Η αλλαγή των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων του συστήματος (αύξηση ή μείωση) παίζει σημαντικό ρόλο στην αυτοοργάνωση των συμπολυμερών, στις ιδιότητες και στη μορφολογία των μικκυλίων και στον τρόπο που διαμορφώνεται η φορτισμένη κορώνα. Σύμφωνα με τον Li και τους συνεργάτες του³⁴ η

μορφολογία των δομών μεταβαίνει από σφαιρικά μικκύλια σε κυλινδρικά μικκύλια και τέλος σε μια φυλλοειδή διαμόρφωση με την αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος ή τη μείωση του μήκους της πολυηλεκτρολητικής συστάδας. Γενικά, το μεγαλύτερο μέρος των πειραματικών μελετών κυμαίνεται στο ίδιο πλαίσιο³⁵⁻⁴⁸.

Τέλος, μια ακόμη σημαντική παράμετρος που επηρεάζει τη δομή και τα χαρακτηριστικά των μικκυλίων είναι η κατανομή των αντισταθμιστικών ιόντων γύρω από αυτό. Όταν τα περισσότερα από τα ιόντα βρίσκονται μέσα στην κορώνα του μικκυλίου αντισταθμίζουν το φορτίο και η δύναμη που προκύπτει από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις κυριαρχείται από την ωσμωτική πίεση των ιόντων μέσα στην κορώνα (ωσμωτική περιοχή). Από την άλλη μεριά, όταν τα περισσότερα από τα ιόντα είναι έξω από την κορώνα του μικκυλίου σχηματίζεται ένα ηλεκτρικό διπλό στρώμα έξω από τον πυρήνα (περιοχή Pincus). Ανάλογα με την περιοχή έχουν αναπτυχθεί οι αντίστοιχες σχέσεις κλιμάκωσης^{49,50} (εικόνα 5.6).

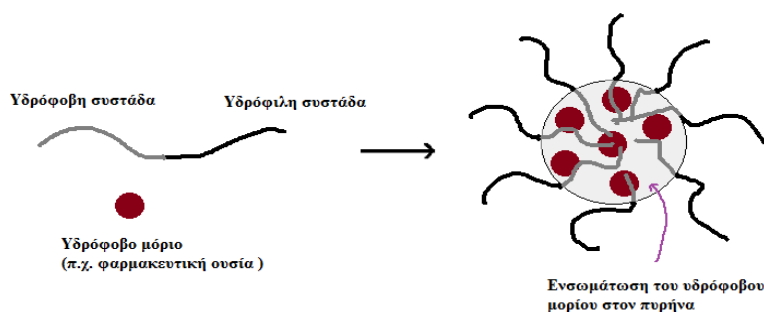


Εικόνα 5.6. Η πλειοψηφία των αντισταθμιστικών ιόντων βρίσκεται **(a)** μέσα στην κορώνα, **(b)** έξω από την κορώνα.

5.3. Εφαρμογές

Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα μικκύλια είναι δομές που παρουσιάζουν εξαιρετικό τεχνολογικό ενδιαφέρον. Τα μικκύλια των επιφανειοδραστικών ενώσεων και τα μικκύλια που σχηματίζονται από μακρομόρια παρουσιάζουν κάποιες διαφορές. Αρχικά, κατά τη σύνθεση των συμπολυμερών κατά συστάδες ελέγχεται εύκολα το μήκος της κάθε συστάδας και έτσι μπορεί να ρυθμιστεί άμεσα ο λόγος των υδρόφοβων μονομερών προς τα υδρόφιλα. Αυτό αποτελεί ένα βασικό πλεονέκτημα των δισυσταδικών συμπολυμερών σε σχέση με τις επιφανειοδραστικές ουσίες, που

έχουν χαμηλό μοριακό βάρος. Το μήκος των συστάδων μπορεί να ποικίλει, χωρίς όμως αυτό να επηρεάζει τη θερμοδυναμική σταθερότητα των μικκυλίων¹. Έτσι, τα δισυσταδικά συμπολυμερή είναι κατάλληλα προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές που αφορούν σε λιπαντικά, απορρυπαντικά, ως μεταφορείς φαρμάκων κ.α.^{51,52}. Επιπλέον, η δυνατότητα ελέγχου του συνολικού μοριακού βάρους του πολυμερούς καθώς και της χημικής φύσης των συστάδων του δίνει ένα μεγάλο πλεονέκτημα, από τη στιγμή που επεμβαίνοντας και καθορίζοντας τη δομή του μορίου, μπορούμε να επηρεάσουμε άμεσα τόσο το μέγεθος όσο και τη μορφολογία του μικκυλίου που θα προκύψει. Τα μικκύλια έχουν μια χαρακτηριστική δομή με έναν πυρήνα μη διαλυτού πολυμερούς και μία κορώνα από διαλυτό. Το σχήμα αυτό επιτρέπει στα μικκύλια να χρησιμοποιηθούν ως μέσο διαλυτότητας άλλων μορίων (εικόνα 5.7).



Εικόνα 5.7. Σχηματική απεικόνιση ενός μικκυλίου που “φυλακίζει” ένα ξένο μόριο.

Με αυτό τον τρόπο για παράδειγμα γίνεται εφικτή η ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκων σε καρκινικά κύτταρα, που είναι ένα σημαντικό ζητούμενο στις φαρμακευτικές και ιατρικές επιστήμες. Πολλές από αυτές τις φαρμακευτικές ουσίες είναι τοξικές και παρουσιάζουν πολύ μικρή διαλυτότητα στο υδατικό περιβάλλον. Έτσι, μικκύλια με συμβατό μη διαλυτό (υδροφοβό) μέρος μπορούν να δεσμεύσουν το φάρμακο στον πυρήνα τους και να το μεταφέρουν στο αίμα. Η αύξηση αυτή στη διαλυτότητα προξενεί συνήθως και βελτίωση στην βιοαπορροφησιμότητα των υδροφοβών φαρμάκων⁵²⁻⁵⁵. Επίσης, όσον αφορά τις φαρμακευτικές εφαρμογές, τα πολυμερικά μικκύλια παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη σταθερότητα κατά την διάλυσή τους στον οργανισμό σε σχέση με τα μικκύλια των επιφανειοδραστικών ενώσεων και έτσι εμφανίζουν ελάχιστη τοξικότητα. Η ισχυρά υδρόφιλη κορώνα σταθεροποιεί το μικκύλιο, αλληλεπιδρά με τις πρωτεΐνες στο πλάσμα και τις κυτταρικές μεμβράνες και προκαλεί μια ελεγχόμενη βιοδιασπορά του φαρμάκου. Το νανο-μεγεθός τους, το οποίο είναι αισθητά μικρότερο σε σχέση με άλλους

φορείς φαρμάκων, βοηθά στον αυξημένο χρόνο κυκλοφορίας του φαρμάκου στο αίμα⁵⁶. Επίσης, η παρασκευή τους μπορεί να γίνει εύκολα σε σχετικά μεγάλες ποσότητες. Το φάρμακο είναι “φυλακισμένο” μέσα στο μικκύλιο και έτσι προστατεύεται από μια πιθανή απενεργοποίηση λόγω της αλληλεπίδρασης με το βιολογικό περιβάλλον¹⁵. Επιπλέον, ο υδρόφοβος πυρήνας των πολυμερικών μικκυλίων, έχει πολύ μεγαλύτερη χωρητικότητα (loading capacity) σε σχέση με τον αντίστοιχο πυρήνα των μικκυλίων των επιφανειοδραστικών ενώσεων και έτσι μπορεί να μεταφέρει μεγαλύτερη ποσότητα από το υδρόφοβο φάρμακο.

Οι πιθανές εφαρμογές των μικκυλίων δεν περιορίζονται μόνο στα παραπάνω. Εξαιτίας του χαρακτηριστικού τρόπου με τον οποίο σχηματίζονται, είναι πιθανή η απομάκρυνση των τοξικών οργανικών ενώσεων (π.χ αλογονωμένων και πολυαρωματικών υδρογο-ναναθράκων) από μολυσμένα ύδατα⁵⁵. Ο υδρόφοβος πυρήνας του μικκυλίου “φυλακίζει” τον οργανικό ρυπαντή. Στη συνέχεια το μικκύλιο σταθεροποιείται στο νερό λόγω του εξωτερικού υδρόφιλου φλοιού του (κορώνα), και μετά απομακρύνεται. Τα μικκύλια βρίσκουν εφαρμογές επίσης σε προϊόντα καθαρισμού και περιποίησης προσώπου. Χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση του ιξώδους σε λάδια μηχανών και έχουν εξεταστεί για χρήση σαν λιπαντικά^{57,58} αντικαθιστώντας τα μικκύλια επιφανειοδραστικών ενώσεων λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους.

Τα μικκύλια έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης για τη κατασκευή μεταλλικών νανοσωματιδίων. Αυτές οι δομές έχουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των ιδιοτήτων και των εφαρμογών τους. Τα μεταλλικά άλατα “παγιδεύονται” στον πυρήνα των μικκυλίων. Οι δομές των μικκυλίων θεωρούνται και ως νανοαντιδραστήρες, διότι μέσα σε αυτές πραγματοποιείται χημική μετατροπή των αλάτων σε μεταλλικά νανοσωματίδια. Η επιλογή των συμπολυμερών γίνεται με τέτοιο τρόπο προκειμένου η μία συστάδα να επιτυγχάνει τη διαλυτότητα στο μέσο διάλυσης και η άλλη να είναι ικανή να αλληλεπιδρά με τα μεταλλικά άλατα. Τέτοια συμπολυμερή έχουν βοηθήσει στην παρασκευή νανοσωματιδίων Cu, Au, Pt, Pd, Co, Rh κ.α²⁵. Μικκύλια χρησιμοποιούνται επίσης για τροποποίηση επιφανειών προσφέροντας μοναδικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά. Τα μικκύλια μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια ή να αλληλεπιδρούν με αυτή μέσω των αλυσίδων της κορώνας. Τέλος, τα μικκύλια συμπολυμερών χρησιμοποιούνται και σε εφαρμογές κατάλυσης⁵⁵. Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει μεγάλη πρόοδος όσον αφορά τη σύνθεση των πολυμερών, επιτρέποντας έτσι την δημιουργία νέων σύνθετων αρχιτεκτονικών όπως αυτές των μικτόκλωνων αστεροειδών⁵⁹, των δενδριτικών⁶⁰, των υβριδικών δενδριτικών–αστεροειδών⁶¹, των εμβολιασμένων⁶², των τύπου H⁶³, super-H⁶⁴, π⁶³ κ.α. Η αρχιτεκτονική του πολυμερούς είναι

ένας από τους πιο βασικούς παράγοντες από τους οποίους επηρεάζονται η δομή, το σχήμα, το μέγεθος και το cmc των μικκυλίων. Έτσι η επιλογή της κατάλληλης αρχιτεκτονικής μπορεί να οδηγήσει σε μικκύλια με μοναδικές ιδιότητες και σε περισσότερες εφαρμογές.

Βιβλιογραφία

1. Z. Tuzar, Solvents and Self-Organization of Polymers, (Munk P. (Eds) Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1996)
2. J.M. Lehn, Makromol. Chem. Macromol. Symp. 69,1 (1993)
3. R. Zana, Dynamics of Surfactant Self-Assemblies (Taylor and Francis Group, 2005)
4. G.S. Hartley, Aqueous Solutions of Paraffinic-Chain Salts. A Study of Micelle Formation, (Herman, Paris, 1936)
5. K. Mittal, Micellization, Solubilization and Microemulsions, (Plenum Press, New York)
6. C. Tanford, The Hydrophobic Effect, (John Wiley and Sons, New York, 1980)
7. D. Chandler, Nature 417, 491 (2002)
8. K. Lum, D. Chandler, J. Weeks, J. Phys. Chem. B 103, 4570 (1999)
9. P. Alexandridis, T.A. Hatton, Colloids Surf. A. 96, 1(1995)
10. G. Yu, Z. Yang, M. Ameri, D. Attwood, J.H. Collett, C. Price, C.J. Booth, J.Phys. Chem.B 101, 4394 (1997)
11. A. Jada, G. Hurtrez, B. Siffert, G. Riess, Macromol. Chem. Phys. 197, 3697 (1996)
12. L. Zhang, A. Eisenberg, Macromolecules 29, 8805 (1996)
13. P. Alexandridis, B. Lindman, Amphiphilic Block Copolymers, (Elsevier, Amsterdam, 2000)
14. N. Suek, M. Lamm, Langmuir 24, 3030 (2008)
15. Μ. Πιτσικάλης, Μ. Χατζηχρηστίδη, Εργ.βιομηχανικής χημείας, Ειδικά θέματα επιστήμης πολυμερών (2010)
16. R. J. Goldstein, Chem. Phys., 84, 3367 (1986)
17. L. Leibler, H. Orland, J. Wheeler, J. Chem. Phys., 79, 3550 (1983)
18. M. Karayianni, S. Pispas, Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers in Selective Solvents, Fluorescence Studies of Polymer Containing Systems, pp.27-63 (2016)
19. J. F. Gohy, Adv. Polym. Sci.190, 65 (2005)
20. HG. Elias, J Macromol Sci Chem 7, 601(1973)
21. P. Mukerjee, Adv. Colloid Interface Sci., 1, 241 (1967)
22. S. Förster, V. Abetz, A.H.E. Müller, Adv. Polym. Sci., 166, 173 (2004)
23. Μ. Καραγιάννη, Αυτοοργάνωση πολυμερών, πολυηλεκτρολύτες και σύμπλοκά τους με πρωτεΐνες, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας (2012)
24. G. Riess, Progress in Polymer Science 28, 1107 (2003)

25. I.W. Hamley. Block copolymers in solution, Fundamentals and applications.
26. N. Dan, M. Tirrell, *Macromolecules* 26, 4310 (1993)
27. J. Wittmer, J.F. Joanny, *Macromolecules* 26, 2691 (1993)
28. S. Forster, M. Schmidt, *Adv Polym. Sci* 120, 50 (1995)
29. J.L. Barrat, J.F. Joanny, *Adv Chem. Phys* 94,1 (1996)
30. N.S. Cameron, M.K. Corbierre, A. Eisenberg *Can J Chem* 77, 1311(1999)
31. N.P. Shusharina, I.A. Nyrkova, A.R. Khokhlov, *Macromolecules*, 29, 3167 (1996)
32. S.V. Venev, P. Reineker, I.I. Potemkin, *Macromolecules*, 43, 10735 (2010)
33. O.V. Borisov, E.B. Zhulina, *Macromolecules*, 36, 10029 (2003)
34. N.K. Li, W.H. Fuss, L. Tang, R. Gu, A. Chilkoti, S. Zauscher, Y.G. Yingling, *Soft Matter* 11, 8236 (2015)
35. K. Stubenrauch, I. Voets, G. Fritz-Popovski, G. Trimmel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 47, 1178 (2009)
36. W. Groenewegen, S. U. Egelhaaf, A. Lapp, J. R. C. van der Maarel, *Macromolecules*, 33, 3283 (2000)
37. W. Groenewegen, A. Lapp, S.U. Egelhaaf, J.R.C. van der Maarel, *Macromolecules*, 33, 4080 (2000)
38. P. Matějček, K. Podhájecká, J. Humpolíčková, F. Uhlík, K. Jelínek, Z. Limpouchová, K. Procházka, M. Špírková, *Macromolecules* 37, 10141 (2004)
39. O. Colombani, M. Ruppel, M. Burkhardt, M. Drechsler, M. Schumacher, M. Gradzielski, R. Schweins, A.H.E. Müller, *Macromolecules* 40, 4351 (2007)
40. H. Schuch, J. Klingler, P. Rossmanith, T. Frechen, M. Gerst, J. Feldthusen, A. H. E. Müller, *Macromolecules* 33, 1734 (2000)
41. M. Milnera, M. Štěpánek, I. Zusková, K. Procházka, *J. Polym. Anal. Charact.* 12, 23 (2007)
42. A. S. Lee, V. Bütün, M. Vamvakaki, S. P. Armes, J. A. Pople, A. P. Gast, *Macromolecules* 35, 8540 (2002)
43. S. Förster, M. Zisenis, E. Wenz, M. Antonietti, *J. Chem. Phys.* 104, 9956 (1996)
44. S. Förster, N. Hermsdorf, C. Böttcher, P. Lindner, *Macromolecules* 35, 4096 (2002)
45. P. Guenoun, H. Ted Davis, M. Tirrell, J. W. Mays, *Macromolecules* 29, 3965 (1996)
46. J. Yao, P. Ravi, K. C. Tam, L. H. Gan, *Langmuir* 20, 2157 (2004)
47. M. Jacquin, P. Muller, R. Talingting-Pabalan, H. Cottet, J. F. Berret, T. Fütterer, O.

- Théodoly, J. Colloid Interface Sci. 316, 897 (2007)
48. L. Zhang, R. J. Barlow, A. Eisenberg, Macromolecules 28, 6055 (1995)
 49. N.P. Shusharina, P. Linse, A.R. Khokhlov, Macromolecules 33, 3892 (2000)
 50. O. V. Borisov, E. B. Zhulina, T. M. Birshtein, Macromolecules 27, 4795 (1994)
 51. A. Harada, K. Kataoka, Adv. Drug Delivery Rev. 16, 295 (1995)
 52. J. Rodriguez-Hernandez, Y. Gnanou, S. Lecommandoux Prog. Polym. Sci. 30, 691 (2005)
 53. M. V. Varma, R. Panchagnula, Eur. J. Pharm. Sci. 25, 445 (2005)
 54. L. Bromberg, J. Control Release, 128, 99 (2008)
 55. N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, Block Copolymers, Synthetic Strategies. In Physical Properties and Applications (Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 2003)
 56. X. Peng, L. Zhang, Langmuir 23, 10493 (2007)
 57. C. Price, A. L. Hudd, C. Booth, Polymer 23, 650 (1982)
 58. R. Zheng, G. Liu, M. Devlin, K. Hux, T. Jao, Tribology Transactions 53, 97 (2010)
 59. Y. Poulos, S. Pispas, N. Hadjichristidis, Macromolecules 31, 4177 (1998)
 60. P. Nguyen, P. Hammond, Langmuir 22, 7825 (2006)
 61. L. Gergidis, O. Moulτος, C. Georgiadis, C. Vlahos, Polymer 50, 328 (2009)
 62. R. Djalali, N. Hugernberg, K.Fischer, M.Schmidt, Macromol. Rapid Commun. 20,444 (1999)
 63. S. Pispas, N. Hadjichristidis, J. Mays, Macromolecules 29, 7378 (1996)
 64. H.Iatrou, L.Willner, N.Hadjichristidis, A.Halperin, D.Richter, Macromolecules 29,581(1996)

Πειραματικό Μέρος:
Αποτελέσματα Διδακτορικής
Διατριβής

6. Πολυηλεκτρολυτικά μικκύλια σε διαλύματα χωρίς άλας: Μέγεθος μικκυλίου και ηλεκτροστατικό δυναμικό

6.1. Περίληψη

Με τη βοήθεια προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής μελετήσαμε τα δομικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των πολυηλεκτρολυτικών μικκυλίων σε διάφορα μήκη Bjerrum. Τα μικκύλια που μελετήθηκαν σχηματίζονται από δυσυσταδικά συμπολυμερή με μια φορτισμένη και μια υδρόφοβη συστάδα. Οι ιδιότητες ενδιαφέροντος είναι ο μέσος αριθμός συσσωμάτωσης, το σχήμα, το ηλεκτρικό δυναμικό σαν συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο μάζας του μικκυλίου και το δυναμικό ζήτα. Στην περίπτωση όπου τα συμπολυμερή αποτελούνται από μία μερικώς φορτισμένη, κοντή, υδρόφιλη συστάδα, βρήκαμε ότι, η κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται έχει τουλάχιστον δύο κορυφές, γεγονός που υποδεικνύει τη συνύπαρξη μικρών και μεγάλων μικκυλίων. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα θεωρητικά και τα πειραματικά ευρήματα. Τέλος, βρήκαμε ότι το δυναμικό ζήτα μπορεί να αυξάνεται ή να μειώνεται με την αύξηση του μήκους της φορτισμένης, υδρόφιλης συστάδας.

6.2. Εισαγωγή

Τα δυσυσταδικά συμπολυμερή με μία φορτισμένη (Α) και μία υδρόφοβη (Β) συστάδα (εικόνα 6.1) μπορούν να σχηματίσουν πολυηλεκτρολυτικά μικκύλια πάνω από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης^{1,2}. Τέτοια συσσωματώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορείς για την παράδοση φαρμάκων και γονιδίων^{3,4}. Εκτός από τις βιοϊατρικές και φαρμακευτικές εφαρμογές τους, τα πολυηλεκτρολυτικά μικκύλια είναι σημαντικά για την κατασκευή νανοσυρμάτων νικελίου⁵ καθώς και για την δημιουργία αντιβακτηριακών επικαλύψεων για τα μέταλλα⁶.

Τα πολυηλεκτρολυτικά μικκύλια αποτελούνται από έναν πυκνό υδρόφοβο πυρήνα και μια πιο εκτεταμένη φορτισμένη κορώνα, διασφαλίζοντας έτσι τη διαλυτότητά τους. Χαρακτηρίζονται ως crew-cut (‘‘κοντοκουρεμένα’’) όταν το πάχος της κορώνας H είναι πολύ μικρότερο από την ακτίνα του πυρήνα R_c ($H \ll R_c$). Τα crew-cut μικκύλια σχηματίζονται όταν τα δυσυσταδικά συμπολυμερή αποτελούνται από μια κοντή, φορτισμένη συστάδα. Από την άλλη μεριά, όταν το πάχος της κορώνας είναι πολύ μεγαλύτερο από την ακτίνα του πυρήνα ($H \gg R_c$), τα μικκύλια θεωρούνται ως καμπυλωτές πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες ή σαν πολυηλεκτρολυτικά

αστεροειδή πολυμερή⁷. Τέτοια μικκύλια σχηματίζονται όταν τα δυσσταδικά συμπολυμερή αποτελούνται από μια μακριά, φορτισμένη συστάδα.

Ο αριθμός συσσωμάτωσης των πολυηλεκτρολυτικών μικκυλίων προκύπτει από τις απωστικές αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ των φορτισμένων μονάδων της κορώνας, και από τις ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υδρόφοβων μονάδων του πυρήνα⁷. Οι αλληλεπιδράσεις Coulomb εξασθενούν λόγω της ύπαρξης των αντισταθμιστικών ιόντων, τα οποία διασφαλίζουν την ηλεκτρική ουδετερότητα του διαλύματος. Στις βούρτσες και τα αστέρια που σχηματίζονται από πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες έχουν παρατηρηθεί δύο μακροσκοπικές καταστάσεις. Το ίδιο παρατηρείται και στα μικκύλια που σχηματίζονται από πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες. Στην ωσμωτική περιοχή, όλα τα αντισταθμιστικά ιόντα συμπυκνώνονται μέσα στον όγκο της κορώνας. Αντίθετα, στη φορτισμένη περιοχή, μόνο ένα ποσοστό των αντισταθμιστικών ιόντων βρίσκεται μέσα στον όγκο του μικκυλίου⁸. Οι θεωρίες κλιμάκωσης⁷ για τα διαλύματα χωρίς αλάτι, προβλέπουν εκθετικούς νόμους εξάρτησης του ύψους της κορώνας H . Για τα crew-cut μικκύλια οι σχέσεις κλιμάκωσης είναι $H \sim N_A \alpha^{1/2}$ για την ωσμωτική και $H \sim N_A^3 \alpha^2 l_B s^{-1}$ για τη φορτισμένη περιοχή, αντίστοιχα. Στις παραπάνω σχέσεις N_A είναι ο αριθμός των δομικών μονάδων της φορτισμένης, υδρόφιλης συστάδας A (εικόνα 6.1), ο οποίος είναι ανάλογος με το μοριακό βάρος της. Ο λόγος των φορτισμένων μονάδων σε σχέση με τις συνολικές δομικές μονάδες της συστάδας A συμβολίζεται ως α . Τέλος, l_B είναι το μήκος Bjerrum, και s είναι η επιφάνεια του πυρήνα που αντιστοιχεί σε κάθε φορτισμένη συστάδα του μικκυλίου. Σχέσεις κλιμάκωσης για το ύψος της κορώνας υπάρχουν επίσης και για τα πολυηλεκτρολυτικά μικκύλια που μοιάζουν με αστέρια⁷.

Εκτός από το μέγεθος των πολυηλεκτρολυτικών μικκυλίων που είναι σημαντικό για διάφορες εφαρμογές, ένα βασικό ρόλο στη σταθερότητα των διαλυμάτων που προκύπτουν έχει και η ηλεκτρική διπλή στοιβάδα που σχηματίζεται στις επιφάνειές τους⁹. Το ηλεκτροστατικό δυναμικό φθίνει γρήγορα μέσα στη διπλή στοιβάδα λόγω της συγκέντρωσης των ιόντων και των αντισταθμιστικών ιόντων. Έτσι το μικκύλιο φαίνεται να είναι ασθενώς φορτισμένο. Σε μεγάλες αποστάσεις, μακριά από τη διπλή στοιβάδα, το ηλεκτροστατικό δυναμικό φθίνει στο μηδέν. Εάν οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των διπλών στοιβάδων των μικκυλίων είναι πιο ισχυρές από τις ελκτικές δυνάμεις van der Waals, τα μικκύλια δεν μπορούν εύκολα να πλησιάζουν το ένα κοντά με το άλλο⁹.

Πειραματικά, το ηλεκτροστατικό δυναμικό που δημιουργείται στη διπλή στοιβάδα δεν έχει

μετρηθεί ακόμα. Οι αναλύσεις ηλεκτροφόρησης μπορούν να μετρήσουν μόνο μία τιμή του δυναμικού, το δυναμικό ζήτα, σε μια συγκεκριμένη θέση μεταξύ των μικκυλίων και του διαλύτη¹⁰. Το δυναμικό ζήτα παρέχει πληροφορίες σχετικά με το επιφανειακό φορτίο και, ως εκ τούτου, η γνώση της τιμής του διευκολύνει στη βελτιστοποίηση και στο σχεδιασμό μικκυλίων για πιο συγκεκριμένες εφαρμογές.

Αν και η σύμπλεξη των συστημάτων που αποτελούνται από πολυηλεκτρολυτικά μικκύλια με αντίθετα φορτισμένα είδη έχει μελετηθεί εκτενώς^{3,4,10,11} λόγω του αριθμού των εφαρμογών τους, λίγες μόνο πειραματικές μελέτες επικεντρώνονται στις ιδιότητες των διαλυμάτων που αποτελούνται μόνο από πολυηλεκτρολυτικά μικκύλια¹²⁻¹⁵. Αυτές οι μελέτες δίνουν έμφαση κυρίως στην επίδραση του μοριακού βάρους των δύο συστάδων και της ιοντικής ισχύος στο μέγεθος των μικκυλίων και στον αριθμό συσσωμάτωσης. Ο Lysenko και οι συνεργάτες του¹⁵ χρησιμοποιώντας Poly(styrene-*b*-4vinylpyridine-statistical-ethylvinylpyridiniumbromide) συμπολυμερή μελέτησαν την επίδραση του ποσοστού φόρτισης της φορτισμένης συστάδας στο μέγεθος του μικκυλίου και στο δυναμικό ζήτα.

Στην παρούσα μελέτη, με τη βοήθεια προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής με θερμοστάτη Langevin, προσπαθήσαμε να διευκρινίσουμε την επίδραση του μοριακού βάρους της υδρόφιλης συστάδας N_A , του μήκους Bjerrum l_B , και του λόγου των φορτισμένων μονάδων α , στο μέγεθος του μικκυλίου και στην ηλεκτρική διπλή στοιβάδα. Οι ιδιότητες με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι ο μέσος αριθμός συσσωμάτωσης των φορτισμένων μικκυλίων N , το σχήμα του μικκυλίου, το οποίο περιγράφεται από την παράμετρο ανισοτροπίας σχήματος κ^2 , το μέγεθος του πυρήνα $\langle Rg^2 \rangle_{core}$ και το μέγεθος του μικκυλίου $\langle Rg^2 \rangle_{micelle}$, τα οποία περιγράφονται από τις αντίστοιχες ακτίνες περιστροφής. Επιπλέον, έχουν υπολογιστεί η συνάρτηση ακτινικής κατανομής, $g_{AC}(r)$, μεταξύ των δομικών μονάδων της συστάδας A και των αντισταθμιστικών ιόντων C (εικόνα 6.1), οι κατανομές πυκνότητας των φορτίων, το ηλεκτρικό δυναμικό και το δυναμικό ζήτα από τη λύση της εξίσωσης Poisson.

6.3. Μοντέλο

Τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή AB μοντελοποιήθηκαν ως αλυσίδες που αποτελούνται από δομικές μονάδες (beads) με διάμετρο σ . Ένας αριθμός (αN_A) των δομικών μονάδων της συστάδας A, είναι φορτισμένος με στοιχειώδες φορτίο $-1e$. Ο λόγος των φορτισμένων μονάδων

έχει τιμές $\alpha=0.2, 0.4$ και 1 . Για να είναι ηλεκτρικά ουδέτερο το διάλυμα προστέθηκαν αντισταθμιστικά ιόντα, τύπου C, με διάμετρο σ , και με αντίθετο στοιχειώδες φορτίο $+1e$ (εικόνα 6.1). Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο φορτισμένων σωματιδίων q_i και q_j καθορίζονται από το δυναμικό Coulomb¹¹

$$U_{\text{Coulomb}}(r_{ij}) = k_B T l_B \frac{q_i q_j}{r_{q_i q_j}}, \quad (6.1)$$

όπου $r_{q_i q_j}$ είναι η απόσταση των κέντρων μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων q_i και q_j , k_B είναι η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία. Το μήκος Bjerrum καθορίζεται ως $l_B = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T)$, όπου ϵ_0 και ϵ_r είναι η διαπερατότητα του κενού και η σχετική διαπερατότητα του διαλύτη αντίστοιχα. Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονάδων (beads) λήφθηκαν υπόψη για να μιμηθούν τις μακροσκοπικές συνθήκες του διαλύτη. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις υπολογίστηκαν βάσει του αποκομμένου (truncated) δυναμικού Lennard-Jones^{16,17}

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_{cij}} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_{cij}} \right)^6 \right], & r_{ij} \leq r_{cij} \\ 0, & r_{ij} > r_{cij} \end{cases} \quad (6.2)$$

όπου ϵ είναι το βάθος του φρέατος δυναμικού και r_{cij} η ακτίνα αποκοπής του δυναμικού (cutoff radius). Τα διάφορα σωματίδια θεωρήθηκαν συνδεδεμένα με δεσμούς τύπου FENE (finitely extensible nonlinear elastic bonds). Το δυναμικό FENE εκφράζεται ως εξής^{16,17}

$$U_{\text{Bond}}(r_{ij}) = \begin{cases} -0.5kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right)^2 \right], & r_{ij} \leq R_0 \\ \infty, & r_{ij} > R_0 \end{cases} \quad (6.3)$$

όπου r_{ij} είναι η απόσταση ανάμεσα στα σωματίδια i και j , $k=25T\epsilon/\sigma^2$ και R_0 είναι η μέγιστη επιμήκυνση του δεσμού^{16,17} ($R_0=1.5\sigma$). Τα μόρια του διαλύτη είναι ωσει παρόντα μέσα στο κουτί προσομοίωσης, υπονοείται δηλαδή η ύπαρξή τους (implicit solvent). Η προσομοίωση μοριακής δυναμικής με θερμοστάτη Langevin επιτρέπει την στατιστική αντιμετώπιση του διαλύτη, ενσωματώνοντας την επίδρασή του στο συμπολυμερές σε ένα συνδυασμό τυχαίων δυνάμεων και

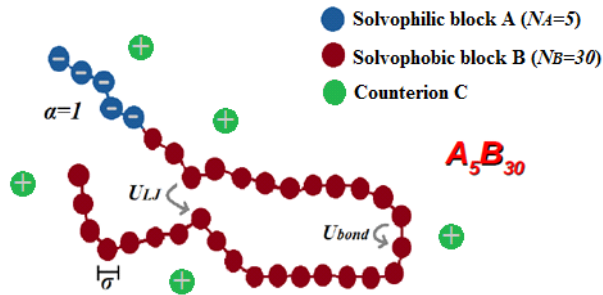
όρων τριβής. Ο συντελεστής τριβής και η τυχαία δύναμη συνδέει το προσομοιούμενο σύστημα με ένα θερμό λουτρό και έτσι η προσομοίωση θεωρείται ότι πραγματοποιείται εντός των περιορισμών του κανονικού συνόλου (canonical ensemble ή NVT). Η εξίσωση κίνησης για κάθε σωματίδιο i μάζας m_i μέσα στο κουτί προσομοίωσης περιγράφεται από την εξίσωση Langevin^{16,17}

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = -\nabla \sum_j [U_{LJ}(\mathbf{r}_{ij}) + U_{\text{Bond}}(\mathbf{r}_{ij}) + U_{\text{Coulomb}}(\mathbf{r}_{ij})] - m_i \xi \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathbf{F}_i(t), \quad (6.4)$$

όπου m_i , $\mathbf{r}_i$ και ξ είναι η μάζα, το διάνυσμα θέσης και ο συντελεστής τριβής του σωματιδίου i αντίστοιχα. Ο συντελεστής τριβής είναι ίσος με $\xi = 0.5\tau^{-1}$, όπου $\tau = \sigma\sqrt{m}/\epsilon$. Το διάνυσμα της τυχαίας δύναμης $\mathbf{F}_i$ θεωρείται γκαουσιανό, με μηδενική μέση τιμή και ικανοποιεί την εξίσωση

$$\langle \mathbf{F}_i(t) \cdot \mathbf{F}_j(t') \rangle = 6k_B T m \xi \delta_{ij} \delta(t-t'). \quad (6.5)$$

Σε όλες τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν η υδρόφοβη συστάδα B αποτελείται από 30 δομικές μονάδες, ενώ το μήκος της συστάδας A μεταβάλλεται. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή με το μήκος της συστάδας A να είναι 5, 10 και 20 δομικές μονάδες. Τα συμπολυμερή αυτά συμβολίζονται ως A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$ αντίστοιχα (εικόνα 6.1).



Εικόνα 6.1. Σχηματική αναπαράσταση γραμμικής αλυσίδας με μια πλήρως φορτισμένη υδρόφιλη συστάδα A, η οποία αποτελείται από 5 δομικές μονάδες, και μια υδρόφοβη συστάδα B με 30 δομικές μονάδες. Παρουσιάζονται και τα αντίστοιχα αντισταθμιστικά ιόντα C.

Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής με θερμοστάτη Langevin πραγματοποιήθηκαν σε ένα κυβικό κουτί με περιοδικές συνοριακές συνθήκες, χρησιμοποιώντας το παράλληλο πακέτο προσομοίωσης, ανοιχτού λογισμικού LAMMPS¹⁸. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας ανάμεσα στα φορτισμένα σωματίδια (τύπου A και C) πάρθηκαν με αποκοπή (cutoff) 5σ. Για αποστάσεις μεγαλύτερες της αποκοπής 5σ, οι μακράς εμβέλειας ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις διαχειρίστηκαν χρησιμοποιώντας την μέθοδο PPPM (particle-particle particle-mesh)¹⁹. Η ανοιγμένη θερμοκρασία της προσομοίωσης T^* ορίστηκε ως $T^*=k_B T/\epsilon=1.8$. Η επιλογή αυτή της θερμοκρασίας επιτρέπει τα συστήματα να αποτελούνται και από μικκύλια και από ελεύθερες αλυσίδες^{16,17}. Οι αλληλεπιδράσεις (B-B) μεταξύ των δομικών μονάδων τύπου B της υδρόφοβης συστάδας θεωρήθηκαν ελκτικές με ακτίνα αποκοπής $r_{cij}=2.5\sigma$ στο δυναμικό Lennard-Jones, ενώ οι αλληλεπιδράσεις A-A, A-B, A-C, B-C και C-C θεωρήθηκαν απωστικές με ακτίνα αποκοπής $r_{cij}=2^{1/6}\sigma$. Χάριν απλότητας, όλα τα σωματίδια έχουν την ίδια μάζα ($m=1$) και την ίδια διάμετρο ($\sigma=1$). Σε όλες τις προσομοιώσεις θεωρήσαμε $\epsilon=1$. Τα συμπολυμερή ανήκουν στο ίδιο μικκύλιο εάν η απόσταση μεταξύ δύο οποιονδήποτε υδρόφοβων δομικών μονάδων B, που ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες, είναι μικρότερη ή ίση του 1.5σ.

Στην εργασία αυτή, τα συστήματα αποτελούνται από 1000 αλυσίδες και μεταβαλλόμενο αριθμό αντισταθμιστικών ιόντων. Ο αριθμός αυτός καθορίζεται από την ηλεκτρική ουδετερότητα. Σε όλες τις περιπτώσεις η συνολική συγκέντρωση των σωματιδίων (αλυσίδας και αντισταθμιστικών ιόντων) είναι $[X]=0.12$. Στη συγκέντρωση αυτή σχηματίζονται τα περισσότερα συσσωματώματα^{16,17}.

Μία πολυμερική αλυσίδα και τα αντίστοιχα αντισταθμιστικά ιόντα της αρχικά τοποθετήθηκαν σε ένα κουτί και η ενέργεια του συστήματος ελαχιστοποιήθηκε. Κατόπιν, το κουτί προσομοίωσης επαναλήφθηκε στις τρεις διευθύνσεις (x,y,z) προκειμένου να προκύψει ο επιθυμητός αριθμός αλυσίδων και αντισταθμιστικών ιόντων. Πραγματοποιήσαμε ένα εκατομμύριο χρονικά βήματα με βήμα ολοκλήρωσης $\Delta t=0.006\tau$ και ακτίνα αποκοπής $r_{cij}=2^{1/6}\sigma$ για όλες τις αλληλεπιδράσεις, έτσι ώστε να εξαλειφθεί οποιαδήποτε ομοιότητα με την αρχική διαμόρφωση. Τότε, το σύστημα αφέθηκε να ισορροπήσει για ένα εκατομμύριο χρονικά βήματα. Η προσομοίωση στη συνέχεια διεξήχθη για 250 εκατομμύρια χρονικά βήματα. Η διάρκεια της προσομοίωσης καθορίζεται από τον υπολογισμό της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης^{16,17}

$$C(t) = \frac{\langle N(t_0+t)N(t_0) \rangle - \langle N(t_0) \rangle^2}{\langle N^2(t_0) \rangle - \langle N(t_0) \rangle^2}, \quad (6.6)$$

όπου $N(t)$ είναι ο αριθμός των αλυσίδων στο μικκύλιο στο οποίο το συμπολυμερές ανήκει τη χρονική στιγμή t . Πήραμε όλες τις αλυσίδες ως ιχνηλάτες (tracers), και κάθε στοιχειώδες χρονικό βήμα σαν αρχική χρονική στιγμή t_0 . Ο χαρακτηριστικός χρόνος ισορρόπησης t_{relax} ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται έτσι ώστε το μέγεθος $C(t)$ να φθάσει στην τιμή^{16,17,20} $1/e=0.37$. Κάθε προσομοίωση διενεργήθηκε για τουλάχιστον $10t_{relax}$ έτσι ώστε να έχουμε 10 ανεξάρτητες διαμορφώσεις.

Οι ιδιότητες που μας ενδιαφέρουν υπολογίστηκαν ως μέσες τιμές από 2000 στιγμιότυπα. Στις προσομοιώσεις μας έχουμε δύο διαφορετικές τιμές για το μήκος Bjerrum, προκειμένου να μελετήσουμε το πώς επιδρά στον σχηματισμό των μικκυλίων η ισχύς των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Η πρώτη τιμή είναι η $l_B=1\sigma$ και αντιστοιχεί σε υδατικά διαλύματα στο μοντέλο μας. Σε θερμοκρασία δωματίου, το μήκος Bjerrum του νερού είναι περίπου 0.7nm και η τιμή σ (μήκος Kuhn) των περισσότερων πολυμερών κυμαίνεται μεταξύ των 0.7nm και 0.9nm²¹. Η δεύτερη τιμή, όπου $l_B=0.1\sigma$, αντιστοιχεί σε διαλύματα πολυηλεκτρολυτών τα οποία έχουν μεγαλύτερο μήκος Kuhn και συνεπώς πιο ασθενείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.

6.4. Αποτελέσματα και συζήτηση

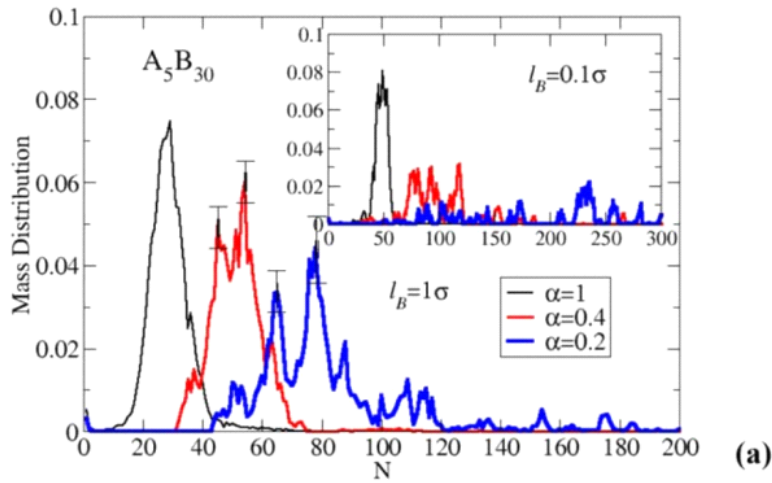
6.4.1. Μικκύλια που σχηματίζονται από A_5B_{30} δισυσταδικά συμπολυμερή

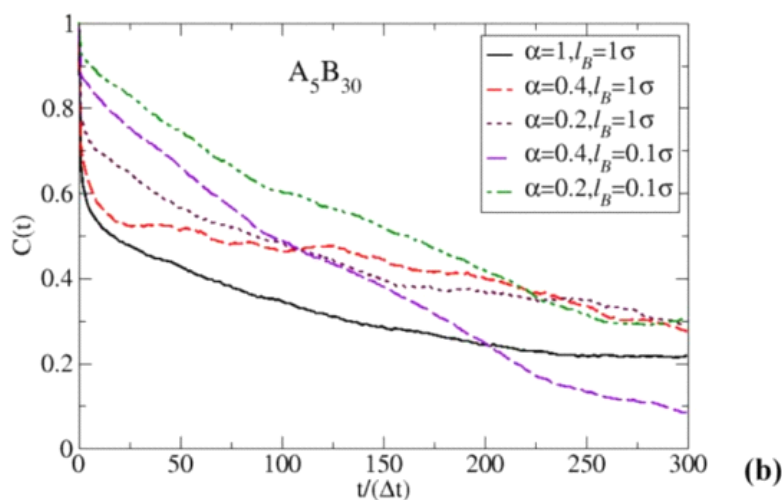
Προκειμένου να χαρακτηριστούν τα μικκύλια που σχηματίζονται, έγινε ο υπολογισμός των παρακάτω ποσοτήτων. Υπολογίσαμε τον προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης N_p , την ακτίνα περιστροφής του πυρήνα $\langle R_g^2 \rangle_{core}$, την ακτίνα περιστροφής του μικκυλίου $\langle R_g^2 \rangle_{micelle}$, και τις παραμέτρους ανισοτροπίας του σχήματος κ_{core}^2 και $\kappa_{micelle}^2$. Επίσης, υπολογίσαμε το ποσοστό των αντισταθμιστικών ιόντων που βρίσκεται μέσα στον όγκο του μικκυλίου, την κατανομή των φορτισμένων δομικών μονάδων και των αντισταθμιστικών ιόντων, καθώς και το ηλεκτροστατικό δυναμικό σαν συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο μάζας του μικκυλίου. Η παράμετρος ανισοτροπίας του σχήματος κ^2 ορίζεται ως²²

$$\kappa^2 = 1 - 3 \frac{\langle I_2 \rangle}{\langle I_1^2 \rangle}, \quad (6.7)$$

όπου I_1 και I_2 είναι η πρώτη και η δεύτερη σταθερά του τανυστή της ακτίνας περιστροφής. Η τιμή $\kappa^2=0$ αντιστοιχεί σε τέλεια σφαίρα ενώ η τιμή $\kappa^2=1$ αντιστοιχεί σε τέλειο κύλινδρο.

Στην εικόνα 6.2a, παρουσιάζονται οι κατανομές μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από συμπολυμερή A_5B_{30} , για τις δύο τιμές του μήκους Bjerrum $l_B=1\sigma$ και 0.1σ . Ο προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης, το μέγεθος και το σχήμα των μικκυλίων παρουσιάζονται στους πίνακες 6.1 και 6.2. Όταν οι δομικές μονάδες της συστάδας A της αλυσίδας είναι πλήρως φορτισμένες ($\alpha=1$) σχηματίζονται σφαιρικά μικκύλια ($\kappa_{micelle}^2=0.06$). Στα μικκύλια αυτά το πάχος της κορώνας είναι μικρότερο από την ακτίνα του πυρήνα (crew-cut μικκύλια) και έχουν προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης $N_p=29$. Στην κορώνα του μικκυλίου, τα ιόντα και τα αντισταθμιστικά ιόντα σχηματίζουν την ηλεκτρική διπλή στοιβάδα.





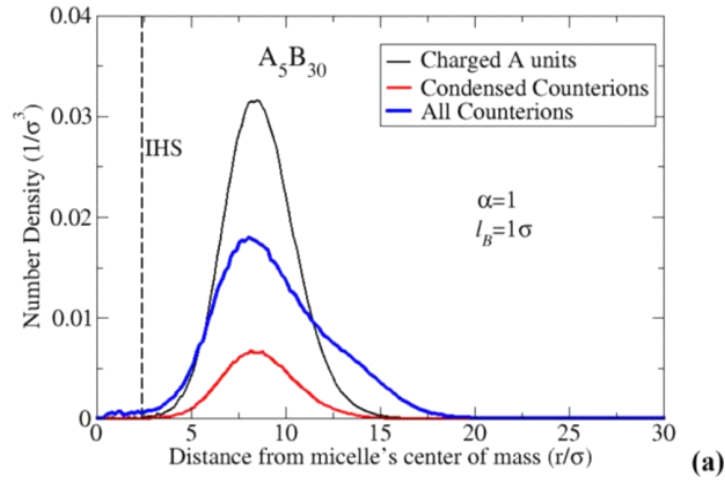
Εικόνα 6.2. (α) Κατανομή μάζας των δομών που σχηματίζονται από συμπολυμερή A_5B_{30} με διαφορετικές τιμές ποσοστού φόρτισης α και διαφορετικά μήκη Bjerrum ($l_B=1\sigma$ και 0.1σ). Εμφανίζονται επίσης οι γραμμές σφάλματος. **(β)** Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης $C(t)$ για τα ίδια συμπολυμερή.

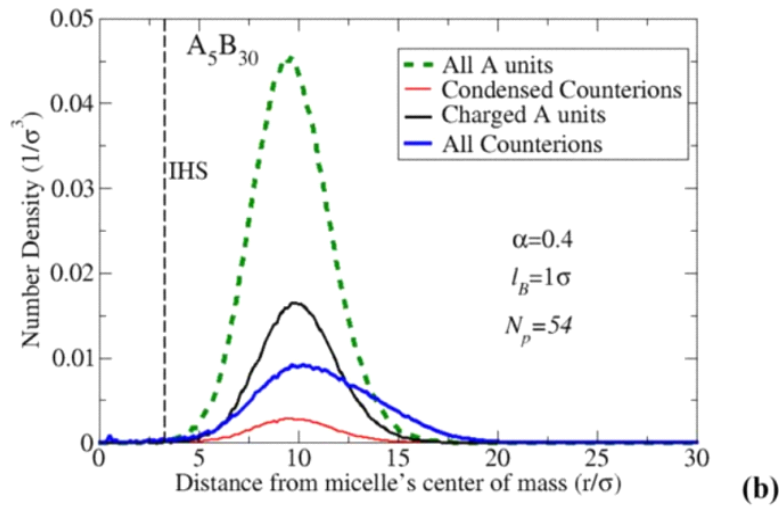
Στις περισσότερες αναφορές και στη σχετική βιβλιογραφία για την ηλεκτρική διπλή στοιβάδα, τα δεσμευμένα επιφανειακά φορτία θεωρούνται ομοιόμορφα κατανομημένα σε ένα καλά καθορισμένο επίπεδο, το οποίο ονομάζεται εσωτερικό επίπεδο Helmholtz. Αμέσως μετά, δίπλα στην επιφάνεια, είναι μια λεπτή περιοχή με αντισταθμιστικά ιόντα, η οποία ονομάζεται στοιβάδα Stern⁹. Το εξωτερικό μέρος της στοιβάδας Stern είναι το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz. Στη συνέχεια υπάρχει η στοιβάδα διάχυσης, όπου κατανέμονται μερικά από τα αντισταθμιστικά ιόντα μέσα στο διάλυμα. Στα σφαιρικά πολυμερικά μικκύλια, τα φορτία δεν περιορίζονται σε μια οριοθετημένη ή καλά ορισμένη επιφάνεια, αλλά απλώνονται σε όλη την κορώνα του μικκυλίου. Επομένως, θα πρέπει να επαναπροσδιορίσουμε τις θέσεις των εσωτερικών και εξωτερικών επιφανειών Helmholtz.

Μια ποσοτική περιγραφή της κορώνας του μικκυλίου μπορεί να γίνει από τις κατανομές πυκνότητας των δομικών μονάδων A και των αντισταθμιστικών ιόντων C κατά μήκος της ακτινικής απόστασης από το κέντρο μάζας του μικκυλίου (εικόνα 6.3a). Όπως ήταν αναμενόμενο, αυτές οι κατανομές παρουσιάζουν μια κορυφή και υποδηλώνουν ότι η τοπική ηλεκτρική ουδετερότητα υπάρχει μόνο στα σημεία τομής. Η ύπαρξη περισσότερων θετικών ή αρνητικών φορτίων είναι σαφέστερη στην κατανομή που απεικονίζεται στην εικόνα 6.4a. Εδώ

λαμβάνουμε υπόψη μόνο τις φορτισμένες δομικές μονάδες της συστάδας A και όχι τις συνολικές.

Με τη βοήθεια της αναφοράς 23, ορίζουμε τη θέση r_{IHS} του εσωτερικού κελύφους Helmholtz (IHS) ως την απόσταση από το κέντρο μάζας του μικκυλίου, όπου η κατανομή των φορτισμένων δομικών μονάδων A αρχίζει να αυξάνεται από το μηδέν. Ως εξωτερικό κέλυφος Helmholtz (OHS) παίρνουμε την ακτινική απόσταση όπου η κατανομή πυκνότητας του φορτίου αρχίζει να μειώνεται καθώς προχωράμε από την περιοχή μακριά από το μικκύλιο προς το κέντρο μάζας του²³. Οι αποστάσεις IHS και OHS υποδεικνύονται με κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές και κάθετες ευθύγραμμες τομές, αντίστοιχα, στις εικόνες 6.3 και 6.4. Η απόσταση OHS θεωρείται επίσης και ως η ακτίνα του μικκυλίου. Χρησιμοποιώντας αυτούς τους ορισμούς, βρήκαμε ότι το πάχος της στοιβάδας Stern για το προτιμητέο μικκύλιο είναι περίπου 11σ . Η στοιβάδα Stern ξεκινά από την ακτινική απόσταση 2.4σ , που είναι βαθιά μέσα στον υδρόφοβο πυρήνα του μικκυλίου με πάχος $\sqrt{5Rg_{core}^2/3}=7.8\sigma$.





Εικόνα 6.3. Κατανομές πυκνότητας των φορτισμένων δομικών μονάδων A, όλων των δομικών μονάδων A, των συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων C, και όλων των ιόντων C από το κέντρο μάζας του μικκυλίου που σχηματίζεται από συμπολυμερή A_5B_{30} με **(a)** $\alpha=1$ και **(b)** $\alpha=0.4$. Οι εσωτερικοί φλοιοί Helmholtz (IHS) επισημαίνονται με κάθετες γραμμές.

Από τα συνολικά 147 αντισταθμιστικά ιόντα που βρέθηκαν στο μικκύλιο και στον χώρο γύρω από αυτό, το 77% είναι περιορισμένο μέσα στη στοιβάδα Stern. Ένα τμήμα των αντισταθμιστικών ιόντων (21.6% των συνολικών αντισταθμιστικών ιόντων) είναι κυλινδρικά συμπυκνωμένο σε αποστάσεις μικρότερες του 1.5σ από τις φορτισμένες δομικές μονάδες A του συμπολυμερούς. Σύμφωνα με μια προηγούμενη μελέτη μας,²⁴ ένα πολυηλεκτρολυτικό μικκύλιο θεωρείται ότι βρίσκεται στην ωσμωτική περιοχή εάν το ποσοστό των αντισταθμιστικών ιόντων που βρίσκονται εντός του μικκυλίου είναι ίσο ή υψηλότερο από 95%. Έτσι, τα μικκύλια που σχηματίζονται από πλήρως φορτισμένα συμπολυμερή A_5B_{30} για $l_B=1\sigma$ ανήκουν στη φορτισμένη περιοχή αλλά αρκετά κοντά στην ωσμωτική. Για να βρούμε το ηλεκτροστατικό δυναμικό $V(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο μάζας του μικκυλίου, επιλύουμε αριθμητικά την εξίσωση Poisson⁹ για τις δύο περιοχές 1 και 2 με δυναμικό $V_1(r)$ και $V_2(r)$, αντίστοιχα.

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dV(r)}{dr} \right) = - \frac{\rho(r)}{\varepsilon} \quad (6.8)$$

Η περιοχή 1 εκτείνεται από την απόσταση $r=r_{IHS}$ έως το εξωτερικό κέλυφος Helmholtz σε απόσταση $r=\delta$, ενώ η περιοχή 2 ξεκινά από την απόσταση $r=\delta$ και εκτείνεται έως το άπειρο. Οι συνοριακές συνθήκες είναι οι ακόλουθες²⁵

$$V_2(r)=0, r \rightarrow \infty \quad (6.9)$$

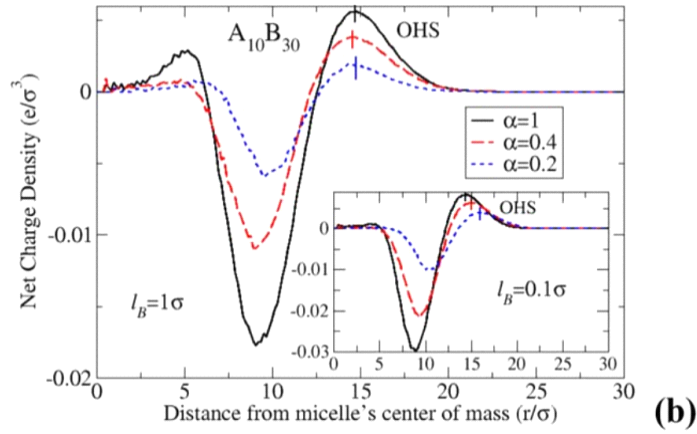
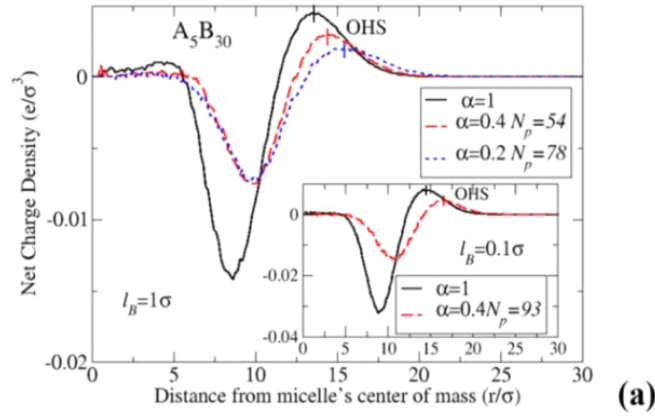
$$\frac{dV_2(r)}{dr}=0, r \rightarrow \infty \quad (6.10)$$

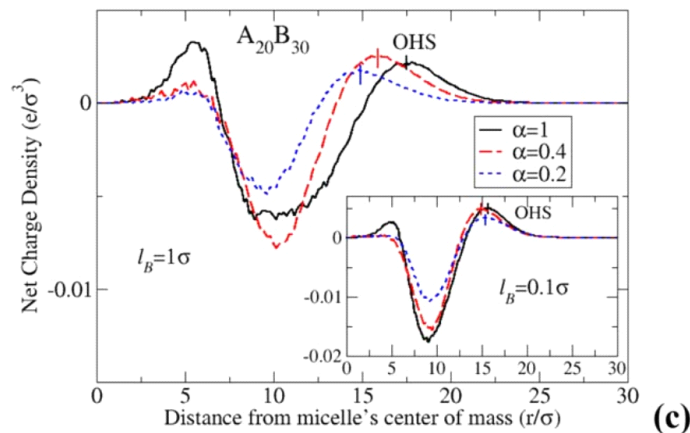
$$\frac{dV_1(r)}{dr}=0, r \rightarrow 0 \quad (6.11)$$

$$V_1(\delta^-)=V_2(\delta^+) \quad (6.12)$$

όπου ε είναι η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη και $\rho(r)$ η κατανομή πυκνότητας του φορτίου. Τα αποτελέσματά μας για το ηλεκτροστατικό δυναμικό παρουσιάζονται στην εικόνα 6.5a. Η μηδενική τιμή για το δυναμικό επιλέχτηκε να είναι σε απόσταση $r=40\sigma$. Μέσα στη στοιβάδα Stern το δυναμικό κυμαίνεται, ξεκινώντας από τη τιμή -84mV για το IHS, μέχρι την τιμή -12mV στο OHS. Οι τιμές του ηλεκτροστατικού δυναμικού βρέθηκαν από την λύση της σφαιρικής εξίσωσης Poisson, η οποία ισχύει μόνο σε σφαιρικά μικκύλια. Μικκύλια με άλλα σχήματα (π.χ. σαν σκουλήκια) δεν μπορούν να περιγραφούν με τη σφαιρική συμμετρική μορφή της εξίσωσης Poisson. Συνεπώς, τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τέτοιων μικκυλίων δεν υπολογίζονται ούτε αναφέρονται στον πίνακα 6.2. Μία άλλη μέθοδος του δοκιμαστικού φορτίου (test charge method) είναι πιο κατάλληλη για μικκύλια που δεν είναι σφαιρικά αλλά έχουν διαφορετικά σχήματα. Το δυναμικό ζήτα²³ βρίσκεται στο επίπεδο ολίσθησης ανάμεσα στη στοιβάδα Stern και στην κύρια μάζα του διαλύματος, επομένως μπορεί να προσδιοριστεί με μετρήσεις ηλεκτροφόρησης. Ωστόσο, αναμένεται ότι το όριο ολίσθησης θα είναι κοντά στο εξωτερικό κέλυφος Helmholtz, διότι μέσα στη στοιβάδα Stern τα ιόντα είναι συγκεντρωμένα και αλληλεπιδρούν έντονα με την επιφάνεια. Ως εκ τούτου, το δυναμικό στο εξωτερικό κέλυφος (φλοιό) Helmholtz (OHS) πρέπει να είναι μια λογική προσέγγιση για το δυναμικό ζήτα²³ (εικόνα

6.6). Η θέση των αποστάσεων IHS και OHS είναι αρκετά καλή στην μεθοδολογία που υιοθετήσαμε. Για μικρή διακύμανση της απόστασης του OHS, ίση με $\pm 0.1\sigma$, το δυναμικό ζήτη κυμαίνεται περίπου στο 6%, ενώ η ίδια διακύμανση στην απόσταση του IHS δεν φαίνεται να έχει κάποια επίδραση στο δυναμικό ζήτη.





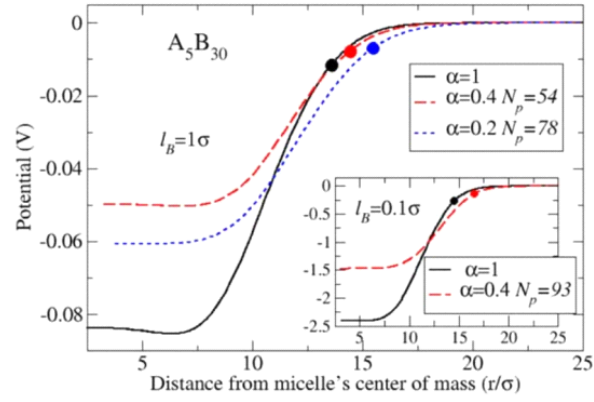
Εικόνα 6.4. Κατανομή φορτίου από το κέντρο μάζας του μικκυλίου. Μικκύλια που σχηματίζονται από συμπολυμερή **(a)** A_5B_{30} , **(b)** $A_{10}B_{30}$, και **(c)** $A_{20}B_{30}$ σε διαφορετικά ποσοστά φόρτισης α , και διαφορετικά μήκη Bjerrum l_B . Ο εξωτερικός φλοιός Helmholtz (OHS) υποδεικνύεται από μια κάθετη ευθεία γραμμή.

Η κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από τα συμπολυμερή A_5B_{30} με μερικώς φορτισμένη συστάδα A ($\alpha=0.4$) έχει πολλές κορυφές (εικόνα 6.2a). Αυτό δείχνει την ύπαρξη μικκυλίων με διαφορετικούς προτιμητέους αριθμούς συσσωμάτωσης. Το γεγονός αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα του Schuch και των συνεργατών του¹³. Σφαιρικά μικκύλια με προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης $N_p=44$ και 54 εμφανίζονται με μεγαλύτερη πιθανότητα. Στη βιβλιογραφία, βρήκαμε τέσσερις πειραματικές μελέτες σχετικά με το σχηματισμό τουλάχιστον δύο πληθυσμών μικκυλίων από συμπολυμερή που περιέχουν μια κοντή φορτισμένη συστάδα και μια υδρόφοβη ίση ή μεγαλύτερη συστάδα. Οι προαναφερθείσες μελέτες ασχολούνται με PS-b-poly (ethylene oxide)¹², poly(isobutylene)-b-PMAA¹³, PS-b-poly(sulfamatecarboxylate) isoprene¹⁴ και PS-b-poly(4VP-stat-EVP)¹⁵ συμπολυμερή και αποδεικνύουν τη θερμοδυναμική προέλευση του φαινομένου. Η συνύπαρξη των δύο πληθυσμών είχε προβλεφθεί θεωρητικά για συμπολυμερή με μια πολυηλεκτρολυτική συστάδα, για διαφορετικές συγκεντρώσεις συμπολυμερούς και διάφορες τιμές pH και ιοντικής ισχύος²⁶. Βρέθηκε ότι τα τμήματα της κορώνας σε μεγάλα μικκύλια είναι ασθενώς ιονισμένα, ενώ το αντίστοιχο τμήμα της κορώνας σε μικρά μικκύλια είναι ισχυρότερα ιονισμένο. Τα μικκύλια

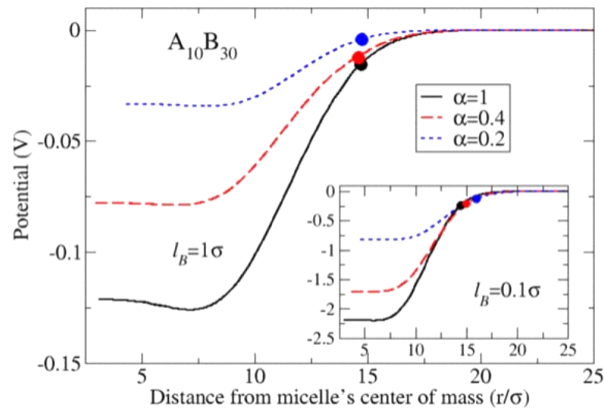
συνυπάρχουν σε ένα πολύ στενό εύρος βαθμού ιονισμού του φορτισμένου τμήματος (pH). Πράγματι, στην περίπτωση μας, στα μεγάλα μικκύλια, με προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης $N_p=54$, το 73.9% των αντισταθμιστικών ιόντων είναι περιορισμένο (πίνακας 6.1), ενώ τα μικρά μικκύλια, με προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης $N_p=44$, είναι έντονα φορτισμένα και εγκλωβίζουν το 72.3% των αντισταθμιστικών ιόντων, σε συμφωνία με τα θεωρητικά αποτελέσματα²⁶.

Περεταίρω μείωση του ποσοστού φόρτισης των φορτισμένων μονάδων A ($\alpha=0.2$) οδηγεί στην εμφάνιση περισσότερων κορυφών στην κατανομή μάζας. Μερικές αντιπροσωπευτικές κορυφές είναι οι $N=50, 65, 78, 88$ και 109 (εικόνα 6.2a). Οι ευδιάκριτοι πληθυσμοί περιέχουν σφαιρικά μικκύλια με μεγαλύτερους αριθμούς συσσωμάτωσης σε σχέση με τα σφαιρικά μικκύλια της προηγούμενης περίπτωσης, όπου $\alpha=0.4$. Αυτό συμφωνεί με τις σχέσεις κλιμάκωσης⁷ για τα μικκύλια crew-cut. Στην περίπτωση αυτή ο αριθμός συσσωμάτωσης αυξάνεται με την μείωση της ποσότητας αN_A , η οποία εκφράζει τον συνολικό αριθμό των φορτισμένων δομικών μονάδων της αλυσίδας⁷. Τα μεγάλα μικκύλια, με προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης $N_p=78$ και ακτίνα περιστροφής $\langle R_g^2 \rangle_{micelle}=76\sigma^2$ είναι περίπου 5% λιγότερο φορτισμένα σε σχέση με τα μικρότερα, τα οποία έχουν προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης $N_p=65$ και ακτίνα περιστροφής $\langle R_g^2 \rangle_{micelle}=66\sigma^2$. Τέλος, το δυναμικό ζήτα των μικκυλίων που σχηματίζονται από τα συμπολυμερή A_5B_{30} μειώνεται με την μείωση της τιμής α , λόγω της μείωσης του συνολικού φορτίου του συμπολυμερούς.

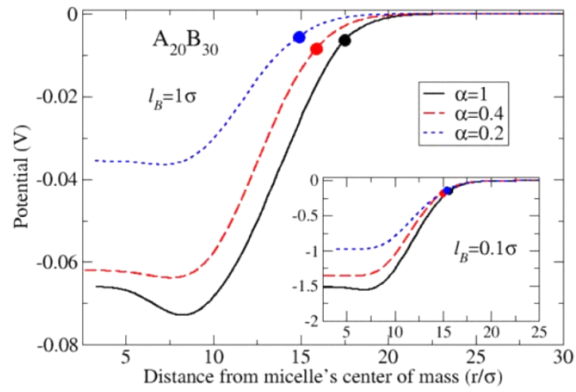
Η επίδραση της ισχύος των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων στις ιδιότητες μικκυλίωσης των συμπολυμερών A_5B_{30} με ποσοστό φόρτισης $\alpha=1, 0.4$ και 0.2 μελετάται σε διαλύματα με μήκος Bjerrum $l_B=0.1\sigma$. Η τιμή αυτή είναι μια τάξη μεγέθους μικρότερη από την προηγούμενη. Τα αποτελέσματα για την κατανομή μάζας του μικκυλίου, την κατανομή των φορτίων και τα ηλεκτροστατικά δυναμικά απεικονίζονται ως ένθετα στις εικόνες 6.2a, 6.4a και 6.5a. Τα χαρακτηριστικά του σχήματος των μικκυλίων καθώς και τα δυναμικά ζήτα παρατίθενται στον πίνακα 6.2.



(a)

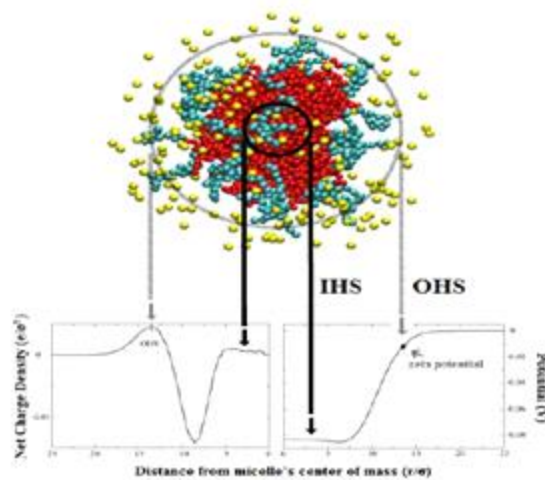


(b)



(c)

Εικόνα 6.5. Το ηλεκτροστατικό δυναμικό από το κέντρο μάζας του μικκυλίου για τα συμπολυμερή **(a)** A_5B_{30} , **(b)** $A_{10}B_{30}$ και **(c)** $A_{20}B_{30}$ σε διαφορετικά μήκη Bjerrum. Το δυναμικό ζήτα υποδεικνύεται από το χρωματιστό κύκλο.

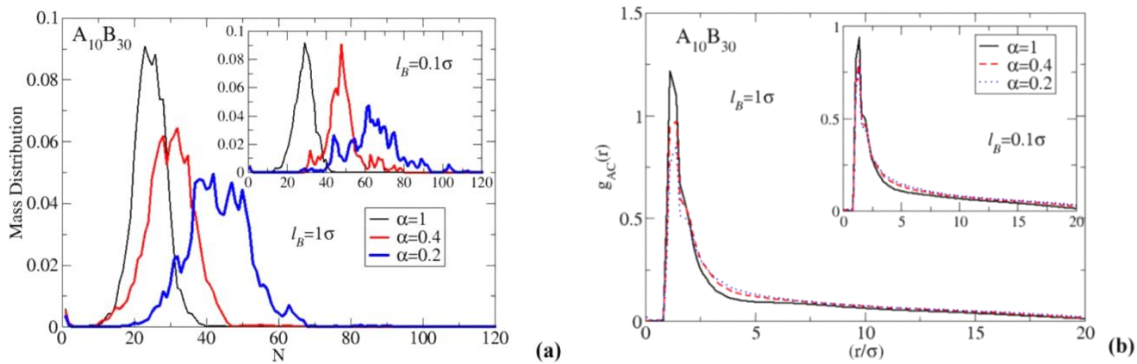


Εικόνα 6.6. Στιγμιότυπο προσομοίωσης. Διακρίνεται το $A_{10}B_{30}$ μικκύλιο (ο υδρόφοβος πυρήνας με κόκκινο και η υδρόφιλη φορτισμένη κορώνα με γαλάζιο χρώμα) και τα αντισταθμιστικά ιόντα (κίτρινο). Τα μαύρα βέλη υποδεικνύουν το IHS και τα γκρι το OHS στην κατανομή φορτίου και στην κατανομή του δυναμικού αντίστοιχα.

Οι κατανομές μάζας για όλες τις τιμές του ποσοστού φόρτισης α παρουσιάζουν πολλές κορυφές, με αριθμούς συσσωμάτωσης πολύ μεγαλύτερους από αυτούς που παρουσιάζονται σε διαλύματα με μήκος Bjerrum $l_B=1\sigma$. Η αποδυνάμωση της ισχύος των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων στην κορώνα, μειώνει την ενέργεια του μικκυλίου, προκαλώντας έτσι την αύξηση του αριθμού συσσωμάτωσης. Ο υπολογισμός της παραμέτρου ανισοτροπίας του σχήματος κ^2 , δείχνει ότι τα μικκύλια που σχηματίζονται από δυσυσταδικά συμπολυμερή με $\alpha=1$ και $\alpha=0.4$ είναι σφαιρικά ($\kappa^2=0.07$). Αντίθετα, για ποσοστό φόρτισης $\alpha=0.2$ υπάρχουν σφαιρικά μικκύλια με μικρό αριθμό συσσωμάτωσης ($N_p=50$ έως 120) και μεγάλα μικκύλια σαν σκουλήκια ($\kappa^2=0.4, 0.7$ και $N_p=210$ έως 392), τα οποία σχηματίζονται από μια δευτερεύουσα διαδικασία μικκυλίωσης με βάση τα μικρά μικκύλια²⁷.

Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης (εικόνα 6.2b) για τα συμπολυμερή με $\alpha=0.2, 0.4$ και $l_B=0.1\sigma$, δείχνουν μια εκτεταμένη εκθετική μείωση, η οποία αντιστοιχεί σε τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς. Αρχικά, στο διάστημα $[0,100]$ σχηματίζονται σφαιρικά μικκύλια με μικρούς αριθμούς συσσωμάτωσης. Στη συνέχεια, στο διάστημα $[100,250]$, τα μικκύλια μεγαλώνουν με μια δευτερεύουσα διαδικασία μικκυλίωσης που περιλαμβάνει τα μικρά μικκύλια. Για $(t/\Delta t)$

μεγαλύτερο από 250 υπάρχει ένας τρίτος μηχανισμός, όπου μεγάλα, σκωληκοειδή μικκύλια σπάνε και ανακατασκευάζονται, είτε από τα ίδια κομμάτια είτε από διαφορετικά, όπως παρατηρείται και από την ανάλυση των στιγμιότυπων. Για την περίπτωση συμπολυμερών με ποσοστό φόρτισης $\alpha=1$, και $l_B=1\sigma$, η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης δείχνει μια εκθετική μείωση. Σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει μόνο ένας μηχανισμός για την ανάπτυξη και την ισορρόπηση των μικκυλίων, ο οποίος περιλαμβάνει μονές αλυσίδες συμπολυμερούς. Οι αλυσίδες αυτές μπορούν να ανταλλάσσονται μεταξύ διαφορετικών μικκυλίων ή μεταξύ των μικκυλίων και του διαλύματος. Η μείωση της παραμέτρου Ξ ($\Xi=l_B/\sigma$) οδηγεί σε μια πιο φορτισμένη κορώνα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το 40% των συνολικών αντισταθμιστικών ιόντων βρίσκεται έξω από τον όγκο του μικκυλίου, το οποίο, σε συνδυασμό με τη δραστική μείωση του μήκους Bjerrum, οδηγεί σε μεγάλες τιμές του δυναμικού ζήτα. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, όπου $l_B=1\sigma$, η μείωση του λόγου των φορτισμένων μονάδων A (α) οδηγεί στη μείωση του δυναμικού ζήτα.



Εικόνα 6.7. (a) Κατανομή μάζας των δομών που σχηματίζονται από συμπολυμερή $A_{10}B_{30}$ σε διαφορετικές τιμές α και διαφορετικά μήκη Bjerrum **(b)** συνάρτηση ακτινικής κατανομής $g_{AC}(r)$ της απόστασης μεταξύ των δομικών μονάδων A και των αντισταθμιστικών ιόντων C για τα ίδια συμπολυμερη.

6.4.2. Μικκύλια που σχηματίζονται από $A_{10}B_{30}$ δισυσταδικά συμπολυμερή

Στη συνέχεια, εξετάζουμε μικκύλια που σχηματίζονται από συμπολυμερή $A_{10}B_{30}$. Εδώ, το μήκος της φορτισμένης συστάδας A είναι διπλάσιο σε σχέση με τα συμπολυμερή A_5B_{30} . Τα αποτελέσματά μας παρουσιάζονται στις εικόνες 6.4b, 6.5b και 6.7a. Η κατανομή μάζας έχει σχεδόν μια κορυφή για τα μικκύλια που σχηματίζονται από τα συμπολυμερή με ποσοστό φόρτισης $\alpha=1$ και μήκος Bjerrum $l_B=1\sigma$. Περισσότερες κορυφές εμφανίζονται στις περιπτώσεις με $\alpha=0.4$ και 0.2 με μήκος Bjerrum $l_B=1\sigma$. Στα διαλύματα με $l_B=0.1\sigma$ πολλές κορυφές παρουσιάζει μόνο η κατανομή μάζας για την μικρότερη τιμή του ποσοστού φόρτισης, όπου $\alpha=0.2$ (εικόνα 6.7a). Όλα τα μικκύλια που σχηματίζονται είναι σφαιρικά με $\kappa_{micelle}^2 \approx 0.04$. Τα μικκύλια αυτά περιέχουν ένα πιο ασύμμετρο πυρήνα, αλλά σφαιρικό, με $\kappa_{core}^2 \approx 0.08$. Ο προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης είναι μικρότερος από εκείνον των συμπολυμερών A_5B_{30} και αυξάνεται όσο το ποσοστό φόρτισης α των δομικών μονάδων A μειώνεται.

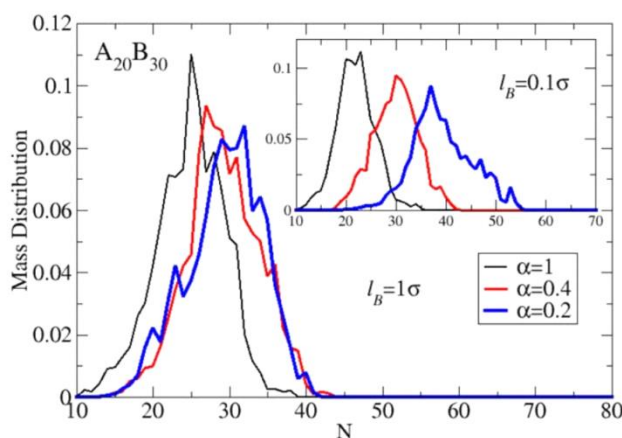
Η κατανομή του φορτίου (εικόνα 6.4b) για πλήρως φορτισμένα συμπολυμερή ($\alpha=1$) και με μήκος Bjerrum $l_B=1\sigma$, δείχνει μία αυξημένη συγκέντρωση αντισταθμιστικών ιόντων κοντά στην ηλεκτρικά ουδέτερη, υδρόφοβη επιφάνεια του πυρήνα. Η αυξημένη αυτή συγκέντρωση γίνεται αντιληπτή και στην εικόνα 6.5b, όπου κοντά στην επιφάνεια του πυρήνα παρουσιάζεται ένα ελάχιστο στο ηλεκτροστατικό δυναμικό. Παρόμοια δέσμευση αντισταθμιστικών ιόντων βρέθηκε και στη μελέτη βουρτσών που σχηματίζονται από πολυηλεκτρολυτικά πολυμερή, εμβολιασμένα σε μία επίπεδη, ηλεκτρικά ουδέτερη επιφάνεια. Η επιφάνεια συμπεριφέρεται ως ανακλαστικό τοίχωμα²⁸ και έτσι τα αντισταθμιστικά ιόντα συσσωρεύονται κοντά σε αυτήν²⁹. Για πλήρως φορτισμένα συμπολυμερή και με επαρκές μήκος συστάδας A , αυτά τα αντισταθμιστικά ιόντα παγιδεύονται κοντά στην επιφάνεια. Αντίθετα, για μερικώς φορτισμένη συστάδα τα αντισταθμιστικά ιόντα μπορούν να διαχέονται σε όλο τον όγκο του μικκυλίου ή στο διάλυμα.

Οι αποστάσεις μεταξύ των δομικών μονάδων A και των αντισταθμιστικών ιόντων C μπορούν να περιγραφούν ποσοτικά με την συνάρτηση ακτινικής κατανομής $g_{AC}(r)$. Τα αποτελέσματα για διαφορετικά ποσοστά φόρτισης και για διαφορετικά μήκη Bjerrum παρουσιάζονται στην εικόνα 6.7b. Η $g_{AC}(r)$ είναι πολύ αιχμηρή σε μικρές αποστάσεις r και στη συνέχεια φθίνει γρήγορα στο μηδέν για μεγαλύτερες τιμές του r . Κορυφές βρέθηκαν σε απόσταση $r=1.13\sigma$, όταν το ποσοστό φόρτισης είναι $\alpha=1$ και το μήκος Bjerrum είναι $l_B=1\sigma$, και σε αποστάσεις $r=1.42\sigma$ για τις άλλες περιπτώσεις. Το πάχος της διπλής στοιβάδας (στοιβάδα Stern) για $l_B=1\sigma$, βρέθηκε να είναι λίγο μεγαλύτερο σε σχέση με το αντίστοιχο πάχος για το μικκύλιο A_5B_{30} , παρά το γεγονός ότι το

μήκος της φορτισμένης συστάδας είναι μεγαλύτερο (πίνακας 6.1). Το δυναμικό ζήτα και για τις δύο τιμές του μήκους Bjerrum, μειώνεται με τη μείωση του ποσοστού φόρτισης α των δομικών μονάδων A.

6.4.3. Μικκύλια που σχηματίζονται από $A_{20}B_{30}$ δισυσταδικά συμπολυμερή

Η τελευταία περίπτωση που μελετήθηκε περιγράφει μικκύλια που σχηματίζονται από συμπολυμερή $A_{20}B_{30}$. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις εικόνες 6.4c, 6.5c και 6.8. Η κατανομή μάζας (εικόνα 6.8) παρουσιάζει αρκετές κορυφές στην περίπτωση όπου το ποσοστό φόρτισης είναι $\alpha=0.2$ και το μήκος Bjerrum είναι $l_B=1\sigma$. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις παρουσιάζεται μια κορυφή. Τα μικκύλια που σχηματίζονται είναι τα πιο σφαιρικά σε σχέση με τα προηγούμενα των συστημάτων A_5B_{30} και $A_{10}B_{30}$. Για τα μικκύλια που σχηματίζονται από δισυσταδικά συμπολυμερή $A_{20}B_{30}$, οι τιμές της παραμέτρου ανισοτροπίας του σχήματος $\kappa^2_{micelle}$ κυμαίνονται ανάμεσα στις τιμές 0.023 και 0.028 (πίνακες 6.1 και 6.2). Οι προτιμητέοι αριθμοί συσσώματωσης N_p , σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των συμπολυμερών $A_{10}B_{30}$, είναι μικρότερες, όπως αναμενόταν, εκτός από την περίπτωση με $\alpha=1$ και $l_B=1\sigma$ όπου είναι περίπου ίσες.



Εικόνα 6.8. Κατανομή μάζας των δομών που σχηματίζονται από συμπολυμερή $A_{20}B_{30}$ σε διαφορετικές τιμές α και μήκη Bjerrum.

Η κατανομή των φορτίων (εικόνα 6.4c) υποδεικνύει μια σημαντική συγκέντρωση αντισταθμιστικών ιόντων κοντά στην επιφάνεια του πυρήνα για τα συμπολυμερή που είναι πλήρως φορτισμένα ($\alpha=1$). Αυτό φαίνεται ακόμη και σε διαλύματα που έχουν μικρό μήκος Bjerrum, με $l_B=0.1\sigma$. Κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται στα συμπολυμερή A_5B_{30} και $A_{10}B_{30}$ που έχουν μικρότερο μήκος συστάδας A. Η αυξημένη συγκέντρωση των αντισταθμιστικών ιόντων κοντά στην επιφάνεια, οδηγεί σε ένα σχετικά βαθύ ελάχιστο στο ηλεκτροστατικό δυναμικό πολύ κοντά στον πυρήνα (εικόνα 6.5c). Το πάχος της στοιβάδας Stern αυξάνεται όσο η τιμή α αυξάνεται, και είναι έως και 2.6σ μεγαλύτερο σε σχέση με το αντίστοιχο πάχος για τα συμπολυμερή $A_{10}B_{30}$ (πίνακες 6.1 και 6.2). Το δυναμικό ζήτα, που μετρήθηκε στο εξωτερικό όριο της στοιβάδας Stern, βρέθηκε να είναι μικρότερο σε σχέση με το αντίστοιχο δυναμικό ζήτα των συμπολυμερών $A_{10}B_{30}$ για τις περισσότερες τιμές α και l_B . Έτσι, το δυναμικό ζήτα δεν αυξάνεται συνεχώς με την αύξηση του μοριακού βάρους της φορτισμένης συστάδας A. Γενικά, αυξάνεται καθώς το N_A αυξάνεται από 5 σε 10 δομικές μονάδες, ενώ στη συνέχεια μειώνεται για $N_A=20$. Το γεγονός αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με τη γενική τάση όπου το δυναμικό ζήτα θα πρέπει να αυξάνεται καθώς το φορτίο του συμπολυμερούς αυξάνεται.

Από τη σύγκριση των τιμών του δυναμικού ζήτα μεταξύ των μικκυλίων που σχηματίζονται από τα συμπολυμερή A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$, βρήκαμε ότι, εάν ο λόγος μεταξύ των ποσοστών των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων είναι μικρότερος από 1.11, διατηρείται η γενική τάση. Αντίθετα, για τιμές του λόγου μεγαλύτερες από 1.11 η τάση αντιστρέφεται και το δυναμικό ζήτα μειώνεται καθώς αυξάνεται το μήκος της συστάδας A (N_A). Η μεταβολή του δυναμικού ζήτα με το ποσοστό φόρτισης α στην περίπτωση των μικκυλίων $A_{20}B_{30}$ επίσης παρουσιάζει μια ιδιομορφία. Η τιμή του δυναμικού ζήτα που αντιστοιχεί στο ποσοστό φόρτισης $\alpha=0.4$ είναι η υψηλότερη μεταξύ των άλλων δύο τιμών, όπου $\alpha=0.2$ και 1, και για τα δύο μήκη Bjerrum. Πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο σχήμα 4 της αναφοράς 15, μπορεί να υποδηλώνουν μια παρόμοια τοπική συμπεριφορά του δυναμικού ζήτα για τα μικκύλια PS-b-P(4VP/EVP), σε τιμές ποσοστού φόρτισης α που κυμαίνονται από 0.5-0.6.

Τα δεδομένα από τις προσομοιώσεις μπορούν να δώσουν σχέσεις κλιμάκωσης μεταξύ του πάχους της κορώνας ($H=\langle R_g^2_{micelle} \rangle^{1/2}-\langle R_g^2_{core} \rangle^{1/2}$) και του μήκους της συστάδας A (N_A). Επίσης, μπορούν να δώσουν σχέσεις κλιμάκωσης μεταξύ του πάχους της κορώνας και του ποσοστού φόρτισης α των δομικών μονάδων A. Αποτελέσματα που ελήφθησαν από πλήρως φορτισμένα συμπολυμερή ($\alpha=1$) με μεταβλητό μήκος N_A (A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$, $A_{20}B_{30}$) (εικόνα 6.9a)

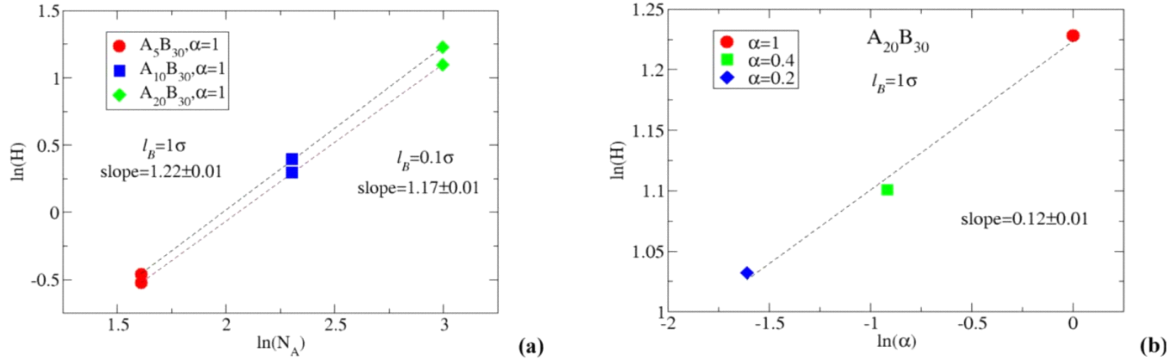
καθώς και από συμπολυμερή τύπου $A_{20}B_{30}$ με μεταβλητό ποσοστό φόρτισης α (0.2, 0.4, 1) (εικόνα 6.9b) παρέχουν τους ακόλουθους εκθέτες και για τα δύο μήκη Bjerrum

$$H \sim N_A^{1.22 \pm 0.01} \alpha^{0.12 \pm 0.01}, l_B = 1\sigma \quad (6.13)$$

$$H \sim N_A^{1.17 \pm 0.01}, l_B = 0.1\sigma \quad (6.14)$$

Για τα διαλύματα με μήκος Bjerrum $l_B = 1\sigma$, το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων κυμαίνεται από 77%, για τα μικκύλια που σχηματίζονται από A_5B_{30} συμπολυμερή, μέχρι το 89% για τα $A_{20}B_{30}$ συμπολυμερή. Σε διαλύματα με μήκος Bjerrum $l_B = 0.1\sigma$ το ποσοστό αυτό κυμαίνεται από 60% μέχρι το 81% αντίστοιχα. Αυτό φανερώνει ότι τα μικκύλια που σχηματίζονται από πλήρως φορτισμένα συμπολυμερή A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$ είναι πολύ κοντά στην ωσμωτική περιοχή και για τα δύο μήκη Bjerrum. Παρομοίως, βρήκαμε ότι τα μικκύλια που σχηματίζονται από συμπολυμερή $A_{20}B_{30}$ με ποσοστό φόρτισης $\alpha = 0.2, 0.4$, και 1 είναι επίσης κοντά στην ωσμωτική περιοχή. Το πάχος της κορώνας H που υπολογίσαμε, βρέθηκε να είναι μικρότερο από την ακτίνα του πυρήνα για τα παραπάνω μικκύλια και στα δύο μήκη Bjerrum. Κατά συνέπεια, τα σχηματιζόμενα μικκύλια μπορούν να χαρακτηριστούν ως ‘κοντοκουρεμένα’ (crew-cut).

Οι Borisov και Zhulina⁷ έχουν υποδείξει τη σχέση κλιμάκωσης $H \sim N_A \alpha^{0.5}$ για τα μικκύλια αυτά στην ωσμωτική περιοχή σε διαλύματα χωρίς άλας. Οι τιμές της προσομοίωσης για τον εκθέτη του μήκους της φορτισμένης συστάδας N_A είναι κοντά στα θεωρητικά ευρήματα, αλλά ο αντίστοιχος εκθέτης του ποσοστού φόρτισης α αποκλίνει σημαντικά. Σε προηγούμενη μελέτη προσομοίωσης²⁴ πολυηλεκτρολυτικών βουρτσών που σχηματίζονται από μερικώς φορτισμένα πολυμερή, δείξαμε ότι οι εκθέτες κλιμάκωσης οποιουδήποτε μεγέθους της σχέσης κλιμάκωσης του ύψους H συμφωνούν με τις θεωρητικές προβλέψεις μόνο εάν το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων παραμένει σχεδόν σταθερό. Διαφορετικά, τα ωσμωτικά φαινόμενα είναι σημαντικά, με αποτέλεσμα την απόκλιση από τις θεωρητικές τιμές. Πράγματι, το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων σε μικκύλια που σχηματίζονται από συμπολυμερή $A_{20}B_{30}$ κυμαίνεται από 89% για $\alpha = 1$, έως 80% για $\alpha = 0.4$ και έως 76% για $\alpha = 0.2$.



Εικόνα 6.9. $\ln H$ σαν συνάρτηση του **(a)** $\ln N_A$ και **(b)** $\ln \alpha$.

6.5. Συμπεράσματα

Με τη βοήθεια προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής με θερμοστάτη Langevin μελετήθηκαν τα δομικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των πολυηλεκτρολυτικών μικκυλίων που σχηματίζονται από δισυσταδικά συμπολυμερή. Τα συμπολυμερή αυτά αποτελούνται από μία φορτισμένη και μία υδρόφοβη συστάδα. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν μικκύλια που σχηματίζονται από συμπολυμερή A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$. Το ποσοστό φόρτισης της φορτισμένης συστάδας A μεταβάλλεται από $\alpha=1$, σε $\alpha=0.4$ και τέλος $\alpha=0.2$. Η μελέτη των μικκυλίων πραγματοποιήθηκε σε δύο διαφορετικά μήκη Bjerrum με $l_B=1\sigma$ και $l_B=0.1\sigma$. Οι ιδιότητες ενδιαφέροντος είναι ο μέσος αριθμός συσσωμάτωσης και το σχήμα των μικκυλίων, το ηλεκτρικό δυναμικό σαν συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο μάζας του μικκυλίου καθώς και το δυναμικό ζήτα. Επεκτείναμε τον παραδοσιακό ορισμό του εσωτερικού και εξωτερικού φλοιού Helmholtz για να περιγράψουμε επιφάνειες που δεν είναι σταθερές, αλλά είναι μαλακές και διάχυτες όπως η κορώνα των μικκυλίων. Βρήκαμε ότι για μερικώς φορτισμένες, κοντές συστάδες A η κατανομή μάζας του μικκυλίου σε σχέση με τον αριθμό συσσωμάτωσης N , παρουσιάζει τουλάχιστον δύο κορυφές υποδηλώνοντας την συνύπαρξη μικρών και μεγάλων μικκυλίων, σε συμφωνία με θεωρητικά και πειραματικά ευρήματα¹²⁻¹⁵. Το δυναμικό ζήτα δεν αυξάνεται συνεχώς με την αύξηση του μήκους της φορτισμένης συστάδας N_A . Πιο περίπλοκη είναι η συμπεριφορά του δυναμικού ζήτα σε σχέση με το ποσοστό φόρτισης α των δομικών μονάδων A . Για μικκύλια που σχηματίζονται από συμπολυμερή A_5B_{30} και $A_{10}B_{30}$ το δυναμικό ζήτα μειώνεται όσο μειώνεται

το ποσοστό φόρτισης α , ενώ για τα συμπολυμερή $A_{20}B_{30}$ η μεταβολή παρουσιάζει ιδιομορφία. Η τιμή του δυναμικού ζήτη που αντιστοιχεί για $\alpha=0.4$ είναι η μεγαλύτερη ανάμεσα στις άλλες δύο τιμές, όπου $\alpha=0.2$ και $\alpha=1$ και για τα δύο μήκη Bjerrum. Από τη σύγκριση των τιμών του δυναμικού ζήτη μεταξύ μικκυλίων που σχηματίζονται από δυσυσταδικά συμπολυμερή A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$ βρήκαμε ότι εάν ο λόγος μεταξύ των ποσοστών των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων είναι μικρότερος από 1.11, τότε το δυναμικό ζήτη αυξάνεται όσο αυξάνεται το μήκος της φορτισμένης συστάδας, N_A . Για τιμές του λόγου μεγαλύτερες του 1.11 η συμπεριφορά αντιστρέφεται και το δυναμικό ζήτη μειώνεται όσο το N_A αυξάνεται.

Πίνακας 6.1. Δομικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά μικκυλίων που σχηματίζονται από συμπολυμερή A₅B₃₀, A₁₀B₃₀ και A₂₀B₃₀ σε διαλύματα με μήκος Bjerrum $l_B = 1\sigma$.

A ₅ B ₃₀	$\alpha=1$	$\alpha=0.4$		$\alpha=0.2$	
N_P	29	54	44	78	65
$\langle R_g^2 \rangle_{micelle}/\sigma$	45.1 ± 0.4	60.5 ± 0.7	52.9 ± 0.4	75.8 ± 4.2	65.9 ± 1.1
$\langle R_g^2 \rangle_{core}/\sigma$	37.0 ± 0.4	51.6 ± 0.7	44.8 ± 0.4	66.2 ± 4.4	56.9 ± 1.1
κ^2_{core}	0.08 ± 0.007	0.076 ± 0.009	0.069 ± 0.007	0.09 ± 0.05	0.07 ± 0.02
$\kappa^2_{micelle}$	0.064 ± 0.005	0.059 ± 0.007	0.054 ± 0.005	0.08 ± 0.04	0.05 ± 0.01
Condensed counterions	21.58%	16.30%	15.24%	14.13%	13.31%
Micelle charge (-e)	145	108	88	78	65
Total counterions (+e)	146.98 (2%)	107.88 (1%)	87.91 (1%)	73.96 (6%)	56.61 (14%)
Confined counterions	77.04%	73.86%	72.28%	64.83%	59.09%
OHS	13.58σ	14.43σ	14.03σ	15.46σ	14.88σ
zeta potential (mV)	-11.7	-7.9	-7.6	-6.9	-5.8
IHS (mV)	(2.4σ) -83.6	(3.27σ) -49.8	(3.57σ) -51.9	(3.8σ) -60.6	(3.91σ) -57.2
SLT	11.18σ	11.16σ	10.46σ	11.66σ	10.97σ
ΔV (mV)	71.9	41.9	44.3	53.7	51.4

A ₁₀ B ₃₀	$\alpha=1$	$\alpha=0.4$	$\alpha=0.2$
N_P	23	32	42
$\langle R_g^2 \rangle_{micelle}/\sigma$	49.9 ± 0.2	56.3 ± 0.3	61.1 ± 0.4
$\langle R_g^2 \rangle_{core}/\sigma$	31.1 ± 0.1	38.0 ± 0.3	42.7 ± 0.5
κ^2_{core}	0.079 ± 0.004	0.078 ± 0.006	0.061 ± 0.005

$\kappa^2_{micelle}$	0.043 ±0.002	0.046 ±0.004	0.036 ±0.003
Condensed counterions	29.21%	23.34%	19.41%
Micelle charge (−e)	230	128	84
Total counterions (+e)	225.74 (2%)	133.43 (5%)	76.70 (9%)
Confined counterions	75.57%	75.47%	72.02%
OHS	14.69σ	14.58σ	14.73σ
zeta potential (mV)	-15.4	-12.2	-4.0
IHS (mV)	(3.12σ) -121.2	(3.0σ) -77.8	(4.36σ) -33.4
SLT	11.57σ	11.58σ	10.37σ
ΔV (mV)	105.8	65.6	29.4

A₂₀B₃₀	α=1	α=0.4	α=0.2
N_P	25	27	32
<R_g²>_{micelle}/σ	81.2± 0.1	76.5±0.2	77.8±0.2
<R_g²>_{core}/σ	31.3 ±0.1	33.0 ±0.1	36.1±0.2
κ^2_{core}	0.068 ±0.002	0.065 ±0.002	0.062±0.003
$\kappa^2_{micelle}$	0.0228 ±0.0009	0.023 ±0.001	0.024±0.001
Condensed counterions	35.45%	29.54%	26.76%
Micelle charge (−e)	500	216	128
Total counterions (+e)	488.93(3%)	206.54(5%)	122.21(5%)
Confined counterions	88.86%	80.02%	76.46%
OHS	17.48σ	15.9σ	14.88σ
zeta potential (mV)	-6.3	-8.4	-5.6
IHS (mV)	(3.3σ) -66.0	(2.71σ) -62.0	(3.26σ) -35.6
SLT	14.18σ	13.19σ	11.62σ
ΔV (mV)	59.7	53.6	30.0

Πίνακας 6.2. Δομικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά μικκυλίων που σχηματίζονται από συμπολυμερή A₅B₃₀, A₁₀B₃₀ και A₂₀B₃₀ σε διαλύματα με μήκος Bjerrum $l_B = 0.1\sigma$.

A ₅ B ₃₀	$\alpha=1$	$\alpha=0.4$		$\alpha=0.2$	
N_P	49	93	77	392	236
$\langle R_g^2 \rangle_{micelle}/\sigma$	56.2 $\pm$ 0.8	82 $\pm$ 3	72 $\pm$ 1	614 $\pm$ 101	372 $\pm$ 42
$\langle R_g^2 \rangle_{core}/\sigma$	47.7 $\pm$ 0.8	72 $\pm$ 3	62 $\pm$ 1	603 $\pm$ 101	361 $\pm$ 42
κ^2_{core}	0.07 $\pm$ 0.01	0.08 $\pm$ 0.03	0.07 $\pm$ 0.01	0.4 $\pm$ 0.2	0.68 $\pm$ 0.06
$\kappa^2_{micelle}$	0.053 $\pm$ 0.009	0.07 $\pm$ 0.03	0.054 $\pm$ 0.009	0.4 $\pm$ 0.2	0.64 $\pm$ 0.06
Condensed counterions	8.74%	8.16%	8.12%	7.75%	7.37%
Micelle charge (-e)	245	186	154	392	236
Total counterions (+e)	224.28 (9%)	160.39(14%)	123.55(20%)		
Confined counterions	60%	57%	52%		
OHS	14.51 σ	16.53 σ	15.9 σ		
zeta potential (mV)	-261	-134	-116		
IHS (mV)	(3.16 σ) -2409	(3.06 σ) -1473	(3.95 σ) -1335		
SLT	11.35 σ	13.47 σ	11.95 σ		
ΔV (mV)	2148	1339	1219		

A ₁₀ B ₃₀	$\alpha=1$	$\alpha=0.4$	$\alpha=0.2$
N_P	29	48	62
$\langle R_g^2 \rangle_{micelle}/\sigma$	52.5 $\pm$ 0.2	65.6 $\pm$ 0.5	74.2 $\pm$ 0.8
$\langle R_g^2 \rangle_{core}/\sigma$	34.9 $\pm$ 0.2	46.4 $\pm$ 0.6	53.8 $\pm$ 0.7
κ^2_{core}	0.072 $\pm$ 0.004	0.064 $\pm$ 0.008	0.06 $\pm$ 0.01

$\kappa^2_{micelle}$	0.043 ±0.002	0.039 ±0.005	0.038±0.009
Condensed counterions	12.70%	12.73%	12.05%
Micelle charge (−e)	290	192	124
Total counterions (+e)	274.77(6%)	182.29(6%)	124.13(1%)
Confined counterions	68.34%	61.02%	62.70%
OHS	14.4σ	15σ	16σ
zeta potential (mV)	-239	-206	-126
IHS (mV)	(3σ) -2190	(3.75σ) -1717	(4.65σ) -825
SLT	11.4σ	11.25σ	11.35σ
ΔV (mV)	1951	1511	699

A₂₀B₃₀	α=1	α=0.4	α=0.2
N_P	23	30	37
<R_g²>_{micelle}/σ	71.5± 0.1	74.3±0.1	79.6±0.6
<R_g²>_{core}/σ	29.8 ±0.1	34.5 ±0.1	38.8±0.5
κ²_{core}	0.071 ±0.004	0.064 ±0.003	0.056±0.004
κ²_{micelle}	0.028 ±0.001	0.025 ±0.001	0.022±0.002
Condensed counterions	16.82%	18.03%	18.01%
Micelle charge (−e)	460	240	148
Total counterions (+e)	446.62(3%)	226.13(6%)	140.54(6%)
Confined counterions	80.92%	69.08%	64.22%
OHS	15.65σ	14.95σ	15.4σ
zeta potential (mV)	-147	-175	-136
IHS (mV)	(2.71σ) -1519	(2.70σ) -1359	(4.0σ) -977
SLT	12.94σ	12.25σ	11.4σ
ΔV (mV)	1372	1184	841

Βιβλιογραφία

1. J. F. Gohy, *Adv. Polym. Sci.* 190, 65 (2005)
2. E. B. Zhulina, O. V. Borisov, *Macromolecules* 45, 4429 (2012)
3. N. Nishiyama, K. Kataoka, *Pharmacol. Ther.* 112, 630 (2006)
4. M. L. Adams, A. Lavasanifar, G. S. Kwon, *J. Pharm. Sci.* 92, 1343 (2003)
5. D. Srivastava, T. R. Hendricks, I. Lee, *Nanotechnology*, 18, 245305 (2007)
6. C. Falentin-Daudre, E. Faure, T. Svaldo-Lanero, F. Farina, C. Jerome, C. Van De Weerd, J. Martial, A. S. Duwez, C. Christophe Detrembleur, *Langmuir*, 28, 7233 (2012)
7. O. V. Borisov, E. B. Zhulina, *Macromolecules*, 36, 10029 (2003)
8. A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, *Prog. Polym. Sci.* 30, 1049 (2005)
9. Y. Moroi, *Micelles Theoretical and Applied Aspects*, Springer Science: New York, pp 131–148 (1992)
10. D. V. Pergushov, A. H. Muller, F. H. Schacher, *Chem. Soc. Rev.* 41, 6888 (2012)
11. A. Kalogirou, L. N. Gergidis, K. Miliou, C. Vlahos, *J. Phys. Chem. B*, 121, 1982 (2017)
12. L. M. Bronstein, D. M. Chernyshov, G. I. Timofeeva, L. V. Dubrovina, P. M. Valetsky, A. R. Khokhlov, *Langmuir*, 15, 6195 (1999)
13. H. Schuch, J. Klingler, P. Rossmanith, T. Frechen, M. Gerst, J. Feldthusen, A. H. E. Muller, *Macromolecules*, 33, 1734 (2000)
14. M. Uchman, K. Prochazka, M. Stepanek, G. Mountrichas, S. Pispas, M. Spirkova, A. Walther, *Langmuir*, 24, 12017 (2008)
15. E. A. Lysenko, A. I. Kulebyakina, P. S. Chelushkin, A. M. Rumyantsev, E. Y. Kramarenko, A. B. Zevin, *Langmuir*, 28, 17108 (2012)
16. N. W. Suek, M. Lamm, *Langmuir*, 24, 3030 (2008)
17. A. Kalogirou, O. Moulton, L. N. Gergidis, C. Vlahos, *Macromolecules*, 47, 5851 (2014)
18. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* 117, 1 (1995)
19. R. Ni, D. Cao, W. Wang, A. Jusufi, *Macromolecules*, 41, 5477 (2008)
20. T. Haliloglu, W. L. Mattice, *Chem. Eng. Sci.* 49, 2851 (1994)
21. A. Moussaid, F. Schosseler, J. Munch, S. Candau, *J. Phys. II*, 3, 573 (1993)
22. D. N. Theodorou, U. W. Suter, *Macromolecules*, 18, 1206 (1985)
23. Z. Li, A. K. Van Dyk, S. J. Fitzwater, K. A. Fichtorn, S. T. Milner, *Langmuir*, 32, 428 (2016)

24. K. Miliou, L. N. Gergidis, C. Vlahos, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 55, 1110 (2017)
25. J. Irigoyen, V. B. Arekalyan, Z. Navoyan, J. Iturri, S. E. Moya, E. Donath, Soft Matter, 9, 11609 (2013)
26. Y. Lauw, F. A. M. Leermakers, M. A. Cohen Stuart, O. V. Borisov, E. B. Zhulina, Macromolecules, 39, 3628 (2006)
27. N. K. Li, W. H. Fuss, L. Tang, R. Gu, A. Chilkoti, S. Zauscher, Y. G. Yingling, G. Soft Matter, 11, 8236 (2015)
28. K. Miliou, Molecular Dynamics Simulation of Brushes Formed by Star Polyelectrolytes Under Theta Solvent Conditions. Master Thesis, Ioannina, p. 107 (accessed at <http://olympias.lib.uoi.gr/jspui/handle/123456789/27908>) (2017)
29. M. K. Kosmas, J. Phys. A: Math. Gen. 19, 3087 (1986)

7. Κατευθυνόμενη κίνηση πολυηλεκτρολυτικού μικκυλίου κατά μήκος εμβολιασμένων αλυσίδων πολυηλεκτρολυτικής βούρτσας με αντίθετη φόρτιση.

7.1. Περίληψη

Με τη βοήθεια των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής μελετήθηκε η σύμπλεξη διαφορετικών πολυηλεκτρολυτικών (PE) μικκυλίων με διάφορες πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες. Τα μικκύλια σχηματίζονται από γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή με μια φορτισμένη, υδρόφιλη συστάδα και μια υδρόφοβη, ενώ οι βούρτσες αποτελούνται από αντίθετα φορτισμένες γραμμικές αλυσίδες. Η μελέτη πραγματοποιείται σε διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού και με μεταβαλλόμενα ποσοστά φόρτισης. Βρήκαμε ότι όλα τα μικκύλια εκτελούν μια κατευθυνόμενη κίνηση κατά μήκος του άξονα z , ο οποίος είναι κατακόρυφος στην εμβολιασμένη επιφάνεια, όπου και παγιδεύονται. Αντίθετα, στους άλλους άξονες η κίνηση περιορίζεται σε έναν κύκλο. Η διάμετρος αυτού του κύκλου μειώνεται με την αύξηση του μήκους της υδρόφιλης συστάδας του συμπολυμερούς. Η κίνηση των μικκυλίων χαρακτηρίζεται ως *super diffusion* (υπέρ-διάχυση) μέσα στις βούρτσες με χαμηλές πυκνότητες εμβολιασμού και με χαμηλό ποσοστό φόρτισης. Από την άλλη μεριά, σε υψηλές πυκνότητες εμβολιασμού και σε υψηλά ποσοστά φόρτισης, η διάχυση γίνεται *Fickian* ή ελαφρώς *sub diffusion* (υπο-διάχυση). Ο αριθμός των αλυσίδων της βούρτσας που προσκολλώνται στη κορώνα του μικκυλίου αυξάνεται ελαφρώς με την αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού της βούρτσας ή με τη μείωση του ποσοστού φόρτισης. Η απόσταση από την επιφάνεια στην οποία παγιδεύεται το μικκύλιο μπορεί να ελεγχθεί από την πυκνότητα του φορτίου κατά μήκος της εμβολιασμένης πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας.

7.2. Εισαγωγή

Η κατανόηση της σύμπλεξης των μικκυλίων ή των πρωτεϊνών με αντίθετα φορτισμένες πολυηλεκτρολυτικές (PE) βούρτσες είναι μεγάλης σημασίας για διάφορους επιστημονικούς τομείς. Βοηθά στο σχεδιασμό αποτελεσματικών τεχνητών ενζύμων για περιβαλλοντικές,

βιομηχανικές και ιατρικές εφαρμογές¹⁻³. Ο λόγος είναι ότι, η ακινητοποίηση των μικκυλίων (τεχνητών ενζύμων) ή των πρωτεϊνών (φυσικών ενζύμων) μέσω σύμπλεξης σε σφαιρικές ή επίπεδες βούρτσες βελτιώνει τη σταθερότητα σε διάφορα περιβάλλοντα³. Επίσης, υποστρώματα με διαφορετικά μεγέθη, έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά διάχυσης, και αυτό προκαλεί μια επιλεκτικότητα ενζύμου. Συνεπώς, προκαλεί και διαφορετικές επιδόσεις σε καταλυτικές αντιδράσεις⁴.

Πειραματικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν με την πρωτεΐνη bovine serumalbumin σε σφαιρική πολυ(ακρυλικού οξέος) βούρτσα, αποκαλύπτουν μια ενδιαφέρουσα κατευθυνόμενη κίνηση που πραγματοποιεί η πρωτεΐνη κατά μήκος των εμβολιασμένων αλυσίδων⁵. Αυτό το αποτέλεσμα προκύπτει από το γεγονός ότι, η συνολική ποσότητα της προσροφημένης πρωτεΐνης, (η οποία προσδιορίζεται από την ανάλυση δεδομένων σκέδασης ακτίνων Χ μικρής γωνίας), αυξάνεται με το χρόνο ως $t^{0.25}$ και όχι ως $t^{0.5}$ όπως αναμένεται για μια καθαρά διάχυτη μεταφορά. Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση αυξάνεται όταν οι πρωτεΐνες κινούνται από το εξωτερικό προς στο στρώμα της βούρτσας, κατά μήκος της ακτινικής κατεύθυνσης, και οδηγούνται μέσα στη βούρτσα από το ανομοιογενές ηλεκτρικό πεδίο.

Παρά την εκτεταμένη μελέτη^{3,5-9} της ακινητοποίησης των πρωτεϊνών μέσω σύμπλεξης σε σφαιρικές και επίπεδες πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες, λίγα είναι γνωστά σχετικά με την σύμπλεξη και την κινητική των μικκυλίων σε βούρτσες που σχηματίζονται από αντίθετα φορτισμένες πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες. Σε προηγούμενη μελέτη¹⁰, χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, προβλέψαμε τα δομικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά πολυηλεκτρολυτικών μικκυλίων που σχηματίζονται από δυσυσταδικά συμπολυμερή με μία φορτισμένη συστάδα A και μία υδρόφοβη συστάδα B. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν τα A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$ συμπολυμερή με 5, 10, και 20 φορτισμένες δομικές μονάδες και 30 υδρόφοβες δομικές μονάδες. Χρησιμοποιήθηκε το θεμελιώδες μοντέλο που θεωρεί σφαιρικά φορτισμένες δομικές μονάδες και τον διαλύτη σαν συνεχές μέσο (Primitive model). Οι ιδιότητες που υπολογίστηκαν είναι ο μέσος αριθμός συσσωμάτωσης, το σχήμα, το ηλεκτρικό δυναμικό ως συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο μάζας του μικκυλίου (CM) καθώς και το δυναμικό ζήτα σε διαφορετικά μήκη Bjerrum. Τα αποτελέσματα ήταν σε συμφωνία με πειραματικά και θεωρητικά ευρήματα^{11,12}. Μια άλλη δουλειά μας μελετά τις διαμορφωτικές ιδιότητες βουρτσών που σχηματίζονται από πολυηλεκτρολυτικά πολυμερή εμβολιασμένα σε μια επίπεδη

επιφάνεια¹³. Χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, κατασκευάστηκε το διάγραμμα των μακροσκοπικών καταστάσεων σε διαλύματα χωρίς αλάτι, το οποίο χαρακτηρίζεται από το διαφορετικό βαθμό συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον όγκο της βούρτσας, το τέντωμα της αλυσίδας και την πυκνότητα εμβολιασμού. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για το ύψος H της βούρτσας στην ωσμωτική και στη φορτισμένη περιοχή βρέθηκαν να είναι σε καλή συμφωνία με τα υπάρχοντα αναλυτικά αποτελέσματα¹⁴.

Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της σύμπλεξης και της κινητικής ενός πολυηλεκτρολυτικού μικκυλίου της μορφής A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$ με μια βούρτσα που σχηματίζεται από αντίθετα φορτισμένες, εμβολιασμένες, γραμμικές αλυσίδες. Χρησιμοποιήσαμε προσομοίωση μοριακής δυναμικής με θερμοστάτη Langevin προκειμένου να διευκρινίσουμε την επίδραση του ποσοστού φόρτισης των εμβολιασμένων αλυσίδων α , της πυκνότητας εμβολιασμού της βούρτσας καθώς και του μεγέθους και του φορτίου των μικκυλίων στην μεταξύ τους σύμπλεξη. Οι προσομοιώσεις διεξάγονται σε μήκος Bjerrum $l_B=1\sigma$ που αντιστοιχεί στον διαλύτη νερού για το μοντέλο μας, όπως εξηγήσαμε στο κεφάλαιο 6. Οι ιδιότητες ενδιαφέροντος είναι η ακτίνα περιστροφής του μικκυλίου, ο αριθμός των επαφών μεταξύ των δομικών μονάδων και των αλυσίδων των βουρτσών με την επιφάνεια του μικκυλίου και τέλος η μέση τετραγωνική μετατόπιση (MSD) του κέντρου μάζας του μικκυλίου.

7.3. Μοντέλο

7.3.1. Μοντελοποίηση της βούρτσας

Εφαρμόσαμε ένα αδροποιημένο (coarse-grained) μοντέλο προκειμένου να μελετήσουμε γραμμικά, πολυηλεκτρολυτικά πολυμερή. Ένα σύνολο ατόμων αναπαραστάθηκε από μια δομική μονάδα (bead) διαμέτρου σ . Ένα κλάσμα α των δομικών μονάδων της γραμμικής αλυσίδας είναι φορτισμένο τυχαία με στοιχειώδες φορτίο $+1e$. Για να είναι ηλεκτρικά ουδέτερο το σύστημα προστέθηκαν αντισταθμιστικά ιόντα με διάμετρο σ , τα οποία έχουν αντίθετο στοιχειώδες φορτίο $-1e$.

Η επιφάνεια για την βούρτσα που σχηματίζεται από γραμμικά πολυμερή, είναι ένα κομμάτι του επιπέδου xy , με γραμμικές διαστάσεις $L \times L$ και περιοδικές συνθήκες στη x και y διάσταση. Θεωρούμε ότι το σύστημα αποτελείται από 64 επαναλαμβανόμενες, εμβολιασμένες, γραμμικές αλυσίδες και τα αντίστοιχα αντισταθμιστικά ιόντα τους. Η απόσταση μεταξύ των εμβολιασμένων αλυσίδων είναι ίση με δ στη x και y διεύθυνση. Το εμβαδόν της επιφάνειας για κάθε γραμμική αλυσίδα s , υπολογίζεται ως $s = \delta^2$ και η πυκνότητα εμβολιασμού καθορίζεται ως $d = 1/s = 1/\delta^2$.

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο φορτισμένων σωματιδίων q_i και q_j καθορίζονται από το δυναμικό Coulomb¹⁵

$$U_{\text{Coulomb}}(r_{ij}) = k_B T l_B \frac{q_i q_j}{r_{q_i q_j}}, \quad (7.1)$$

όπου $r_{q_i q_j}$ είναι η απόσταση των κέντρων μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων q_i και q_j , k_B είναι η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία. Το μήκος Bjerrum καθορίζεται ως $l_B = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T)$, όπου ϵ_0 και ϵ_r είναι η διαπερατότητα του κενού και η σχετική διαπερατότητα του διαλύτη αντίστοιχα.

Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων (beads) λήφθηκαν υπόψη με σκοπό να μιμηθούν τις μακροσκοπικές συνθήκες του διαλύτη. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις υπολογίστηκαν βάσει του αποκομμένου (truncated) δυναμικού Lennard-Jones^{15,16}

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_{cij}} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_{cij}} \right)^6 \right], & r_{ij} \leq r_{cij} \\ 0, & r_{ij} > r_{cij} \end{cases} \quad (7.2)$$

όπου ϵ είναι το βάθος του φρέατος δυναμικού και r_{cij} η ακτίνα αποκοπής του δυναμικού (cutoff radius). Οι διάφορες δομικές μονάδες της γραμμικής αλυσίδας θεωρήθηκαν συνδεδεμένες με δεσμούς τύπου FENE (finitely extensible nonlinear elastic bonds). Το δυναμικό FENE εκφράζεται ως εξής^{15,16}

$$U_{\text{Bond}}(r_{ij}) = \begin{cases} -0.5kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right)^2 \right], & r_{ij} \leq R_0 \\ \infty, & r_{ij} > R_0 \end{cases} \quad (7.3)$$

όπου r_{ij} είναι η απόσταση ανάμεσα στις μονάδες i και j , $k=25T\varepsilon/\sigma^2$ και R_0 είναι η μέγιστη επιμήκυνση του δεσμού ($R_0=1.5\sigma$). Αυτές οι παράμετροι^{13,16} αποτρέπουν τη διασταύρωση των αλυσίδων (chain crossing), διασφαλίζοντας ένα μέσο μήκος δεσμού ίσο με 0.97σ .

Τα μόρια του διαλύτη είναι ωσει παρόντα μέσα στο κουτί προσομοίωσης, υπονοείται δηλαδή η ύπαρξή τους (implicit solvent). Το μοντέλο επιτρέπει την στατιστική αντιμετώπιση του διαλύτη, ενσωματώνοντας την επίδρασή του στο πολυμερές σε ένα συνδυασμό τυχαίων δυνάμεων και όρων τριβής. Η εξίσωση κίνησης για κάθε μονάδα i μάζας m μέσα στο κουτί προσομοίωσης περιγράφεται από την εξίσωση Langevin¹⁰

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = -\nabla \sum_j [U_{LJ}(r_{ij}) + U_{\text{Bond}}(r_{ij}) + U_{\text{Coulomb}}(r_{ij})] - m_i \xi \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathbf{F}_i(t), \quad (7.4)$$

όπου m_i , $\mathbf{r}_i$ και ξ είναι η μάζα, το διάνυσμα θέσης και ο συντελεστής τριβής του σωματιδίου i αντίστοιχα. Ο συντελεστής τριβής είναι ίσος με $\xi=0.5\tau^{-1}$, όπου $\tau = \sigma\sqrt{m/\varepsilon}$. Το διάνυσμα της τυχαίας δύναμης $\mathbf{F}_i$ θεωρείται γκαουσιανό και ικανοποιεί την εξίσωση

$$\langle \mathbf{F}_i(t) \cdot \mathbf{F}_j(t') \rangle = 6k_B T m \xi \delta_{ij} \delta(t-t'). \quad (7.5)$$

όπου k_B είναι η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία.

Τα εμβολιασμένα, γραμμικά, φορτισμένα πολυμερή προσομοιώθηκαν με μήκος 160 δομικές μονάδες και ποσοστό φόρτισης α , το οποίο κυμαίνεται από 0.05 ($\alpha 0.05$) μέχρι 0.75 ($\alpha 0.75$). Το μήκος Bjerrum l_B , το οποίο καθορίζει την ισχύ των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, είναι ίσο με 1σ . Χάριν απλότητας έχουμε παραλείψει τον χαρακτήρα '=' και ως εκ τούτου η βούρτσα που δηλώνεται ως $\alpha 0.2 d 0.031$ είναι η βούρτσα που αποτελείται από γραμμικές πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες με ποσοστό φόρτισης $\alpha=0.2$ και σε πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.031\sigma^{-2}$.

Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής με θερμοστάτη Langevin πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το παράλληλο πακέτο προσομοίωσης ανοιχτού λογισμικού LAMMPS¹⁷. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας πάρθηκαν με αποκοπή (cutoff) $r_{cij}=5\sigma$. Για αποστάσεις μεγαλύτερες της αποκοπής 5σ , οι μακράς εμβέλειας ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις διαχειρίστηκαν με τη βοήθεια της μεθόδου PPPM (particle-particle particle - mesh)^{13,18} με γεωμετρία πλάκας (κεφάλαιο 3.5). Για τους υπολογισμούς των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ όλων των φορτίων στο σύστημα χρησιμοποιήθηκε ακρίβεια 10^{-4} . Η μέθοδος είναι κατάλληλη για συστήματα τα οποία είναι περιοδικά στους άξονες x,y αλλά όχι στον z. Η αντιμετώπιση τέτοιων συστημάτων γίνεται με την εισαγωγή κενού χώρου μεταξύ των πλακών και με την αφαίρεση των διπολικών αλληλεπιδράσεων μέσα στην πλάκα. Έτσι έχουν απενεργοποιηθεί και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πλακών. Το σύστημα συμπεριφέρεται σαν να ήταν περιοδικό και στον z άξονα. Η απόσταση μεταξύ των δισδιάστατων περιοδικών εικόνων κατά μήκος της κατεύθυνσης z είναι $L=3L_z$.

Η ανοιγμένη θερμοκρασία T^* της προσομοίωσης είναι $T^*=k_B T/\varepsilon=1.1$. Η επιλογή αυτή της θερμοκρασίας επεξηγείτε λεπτομερώς στην επόμενη ενότητα. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων των πολυμερών, των αντισταθμιστικών ιόντων καθώς και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών θεωρήθηκαν απωστικές με ακτίνα αποκοπής $r_{cij}=2^{1/6}\sigma$ και είναι ανεξάρτητες από τη θερμοκρασία του συστήματος. Χάριν απλότητας οι μονάδες των πολυμερών και τα αντισταθμιστικά ιόντα θεωρηθήκαν ότι είναι ίσης μάζας ($m=1$) και ίσης διαμέτρου ($\sigma=1$). Σε όλες τις προσομοιώσεις ισχύει ότι $\varepsilon=1$.

Προσομοιώθηκαν βούρτσες με 64 γραμμικές πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες σε διάφορες πυκνότητες εμβολιασμού οι οποίες κυμαίνονται από $d=0.002\sigma^{-2}$ μέχρι $d=0.031\sigma^{-2}$. Στην αρχική διαμόρφωση, κάθε αντισταθμιστικό ιόν τοποθετήθηκε κοντά σε μια φορτισμένη δομική μονάδα της αλυσίδας. Η διάσταση του κουτιού προσομοίωσης L_z , κατά μήκος του άξονα z, είναι 200σ για τις βούρτσες με $d=0.002\sigma^{-2}$, και μεγαλύτερη για τις άλλες περιπτώσεις. Αυτό συμβαίνει προκειμένου να διασφαλιστεί ότι το κλάσμα του ολικού όγκου των δομικών μονάδων των πολυμερών και των αντισταθμιστικών ιόντων θα είναι συνεχώς σταθερό. Το βήμα ολοκλήρωσης είναι $\Delta t=0.006\tau$. Πραγματοποιήθηκαν ένα εκατομμύριο χρονικά βήματα με όλες τις ακτίνες αποκοπής ίσες με $r_{cij}=2^{1/6}\sigma$, έτσι ώστε να εξαλειφθεί οποιαδήποτε ομοιότητα με την αρχική διαμόρφωση. Αργότερα, το σύστημα αφέθηκε να ισορροπήσει για ένα ακόμη εκατομμύριο

χρονικά βήματα. Η παραγωγική φάση της προσομοίωσης διεξάγεται στη συνέχεια για τρία εκατομμύρια χρονικά βήματα. Οι ιδιότητες που μας ενδιαφέρουν υπολογίστηκαν ως μέσες τιμές από 1000 στιγμιότυπα του συστήματος.

7.3.2. Μοντελοποίηση του μικκυλίου

Τα τρία διαφορετικά μικκύλια που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το έργο προκειμένου να μελετήσουμε τη σύμπλεξή τους με τις θετικά φορτισμένες αλυσίδες των βουρτσών, ελήφθησαν από προηγούμενες προσομοιώσεις που πραγματοποιήσαμε¹⁰, από ένα δείγμα 1000 αλυσίδων, στην ανοιγμένη θερμοκρασία $T^*=1.8$ και σε συνολικό κλάσμα όγκου (αλυσίδες και ιόντα) $\Phi=12\%$. Συγκεκριμένα, ελήφθησαν υπόψη τα μικκύλια που σχηματίστηκαν από γραμμικά συμπολυμερή A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$, με μία πλήρως αρνητικά φορτισμένη συστάδα A και μία υδρόφοβη συστάδα B. Το μήκος της συστάδας A των συμπολυμερών μεταβάλλεται από 5 σε 10 και τέλος σε 20 δομικές μονάδες, ενώ η συστάδα B αποτελείται από 30 δομικές μονάδες. Οι αριθμοί συσσωμάτωσης των μικκυλίων ήταν $N_p = 29, 23$ και 25 αντίστοιχα.

Η σταθερότητα ενός μικκυλίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη ανοιγμένη θερμοκρασία και από το κλάσμα όγκου του συστήματος¹⁶. Δεδομένου ότι το κλάσμα όγκου των εμβολιασμένων πολυμερών PE και των αντισταθμιστικών ιόντων της βούρτσας είναι περίπου στο $\Phi=0.4\%$, είναι απαραίτητο να μειωθεί η θερμοκρασία του συστήματος. Αυτό πρέπει να γίνει, έτσι ώστε να διατηρηθεί το μέγεθος του μικκυλίου καθώς και ο αριθμός συσσωμάτωσής του σε αυτό το συγκεκριμένο κλάσμα όγκου. Χρησιμοποιήσαμε διαφορετικές αποστάσεις αποκοπής στο δυναμικό Lennard–Jones^{16,29} για να περιγράψουμε τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων. Η αλληλεπίδραση B–B είχε ελκτικό δυναμικό με ακτίνα αποκοπής $r_{cij}=2.5\sigma$, ενώ οι αλληλεπιδράσεις A–A, A–B, A–C, B–C και C–C θεωρήθηκαν απωστικές και με ακτίνα αποκοπής $r_{cij}=2^{1/6}\sigma$. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων μονάδων A και των αντίστοιχων αντισταθμιστικών ιόντων C, αντιμετωπίστηκαν με τη μέθοδο PPPM¹⁰. Η τιμή μήκους Bjerrum ορίστηκε ως $l_B=1\sigma$, που αντιστοιχεί στον διαλύτη νερού¹⁰. Η προσομοίωση πραγματοποιήθηκε με βήμα ολοκλήρωσης $\Delta t=0.006\tau$, σε ένα κυβικό κουτί με όγκο ακριβώς τον ίδιο με τον ελεύθερο όγκο του κουτιού της προσομοίωσης της πολυηλεκτρολυτικής βούρτσας. Βρήκαμε ότι η ανοιγμένη θερμοκρασία

$T^*=1.1$ είναι η πιο κατάλληλη θερμοκρασία για το σύστημα. Έτσι, όλα τα μικκύλια διατηρούν τον αριθμό συσσωμάτωσής τους έως και 2.200.000 χρονικά βήματα. Αργότερα, το μικκύλιο $A_{20}B_{30}$ με τη μεγαλύτερη υδρόφιλη συστάδα χάνει μία αλυσίδα και παραμένει σε ισορροπία με αυτήν.

7.4. Αποτελέσματα και συζήτηση

7.4.1. Η απομονωμένη βούρτσα PE

Πριν εστιάσουμε στην σύμπλεξη των μικκυλίων A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$ με τις αντίθετα φορτισμένες PE αλυσίδες, είναι απαραίτητο να απεικονίσουμε αρχικά τη διαμόρφωση των βουρτσών που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία χωρίς την παρουσία των μικκυλίων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 7.1. Η απόσταση $\delta = l/(d^{1/2})\sigma$ μεταξύ των διαδοχικών δεμένων αλυσίδων της βούρτσας κυμαίνεται από 0.3 έως 1.2 φορές τη διάμετρο του μικκυλίου $A_{10}B_{30}$, το οποίο έχει ενδιάμεσο μέγεθος σε σχέση με τα μικκύλια A_5B_{30} και $A_{20}B_{30}$. Τα μικκύλια που μελετάμε είναι σφαιρικά και οι τιμές της παραμέτρου ανισοτροπίας του σχήματος κ^2 κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0.02 και 0.06. Η πραγματική διάμετρος των μικκυλίων είναι ίση με $2\sqrt{5 \langle R_g^2 \rangle / 3}$, όπου $\langle R_g^2 \rangle$ είναι η μέση τετραγωνική ακτίνα περιστροφής ολόκληρου του μικκυλίου.

Για βούρτσες με ποσοστό φορτισμένων μονάδων $\alpha=0.2$ παρατηρείται ότι η αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού από $d=0.002\sigma^{-2}$ σε $0.014\sigma^{-2}$ δεν επηρεάζει το ύψος της βούρτσας H , το οποίο παραμένει σταθερό με τιμή περίπου 60σ . Μόνο στην υψηλότερη πυκνότητα εμβολιασμού, όπου $d=0.031\sigma^{-2}$, η τιμή του H αυξάνεται έως και 65σ . Η ανεξαρτησία του ύψους της βούρτσας από την πυκνότητα εμβολιασμού των αλυσίδων είναι ένα βασικό χαρακτηριστικό της ωσμωτικής περιοχής¹⁴. Πράγματι, το ποσοστό του συνολικού αριθμού των αντισταθμιστικών ιόντων που περιορίζονται μέσα στον όγκο της βούρτσας, από την επιφάνεια μέχρι και το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz^{10,21} (Stern layer), κυμαίνεται από 93 έως 99%. Έτσι, οι προαναφερθείσες βούρτσες βρίσκονται στην ωσμωτική περιοχή¹³. Οι τιμές της επέκτασης των εμβολιασμένων αλυσίδων $\langle R \rangle$, δηλαδή η μακρύτερη διαδρομή της εμβολιασμένης αλυσίδας από την εμβολιασμένη δομική μονάδα μέχρι την τερματική (span), και οι τιμές του ύψους της βούρτσας H διαφέρουν λιγότερο από 10%, υποδηλώνοντας ότι οι δεμένες αλυσίδες είναι σχεδόν

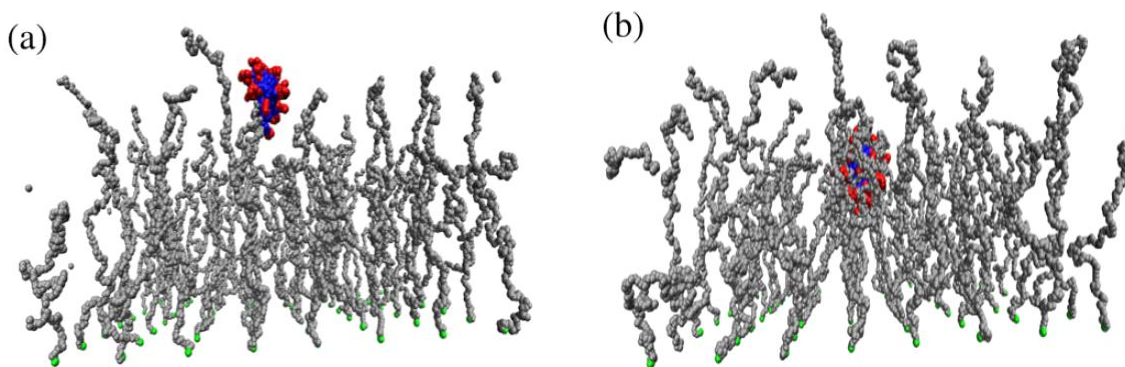
κάθετες στην επιφάνεια εμβολιασμού. Αυτό μπορεί να αποκαλυφθεί και από τη σύγκριση των συνιστωσών της ακτίνας περιστροφής της εμβολιασμένης αλυσίδας. Τα μεγέθη $\langle Rg_z^2 \rangle$ και $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$ περιγράφουν το μέγεθος των προβολών της αλυσίδας στο επίπεδο xy και στον άξονα z , αντίστοιχα. Οι τιμές $\langle Rg_z^2 \rangle$ είναι μιας τάξης μεγέθους μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$.

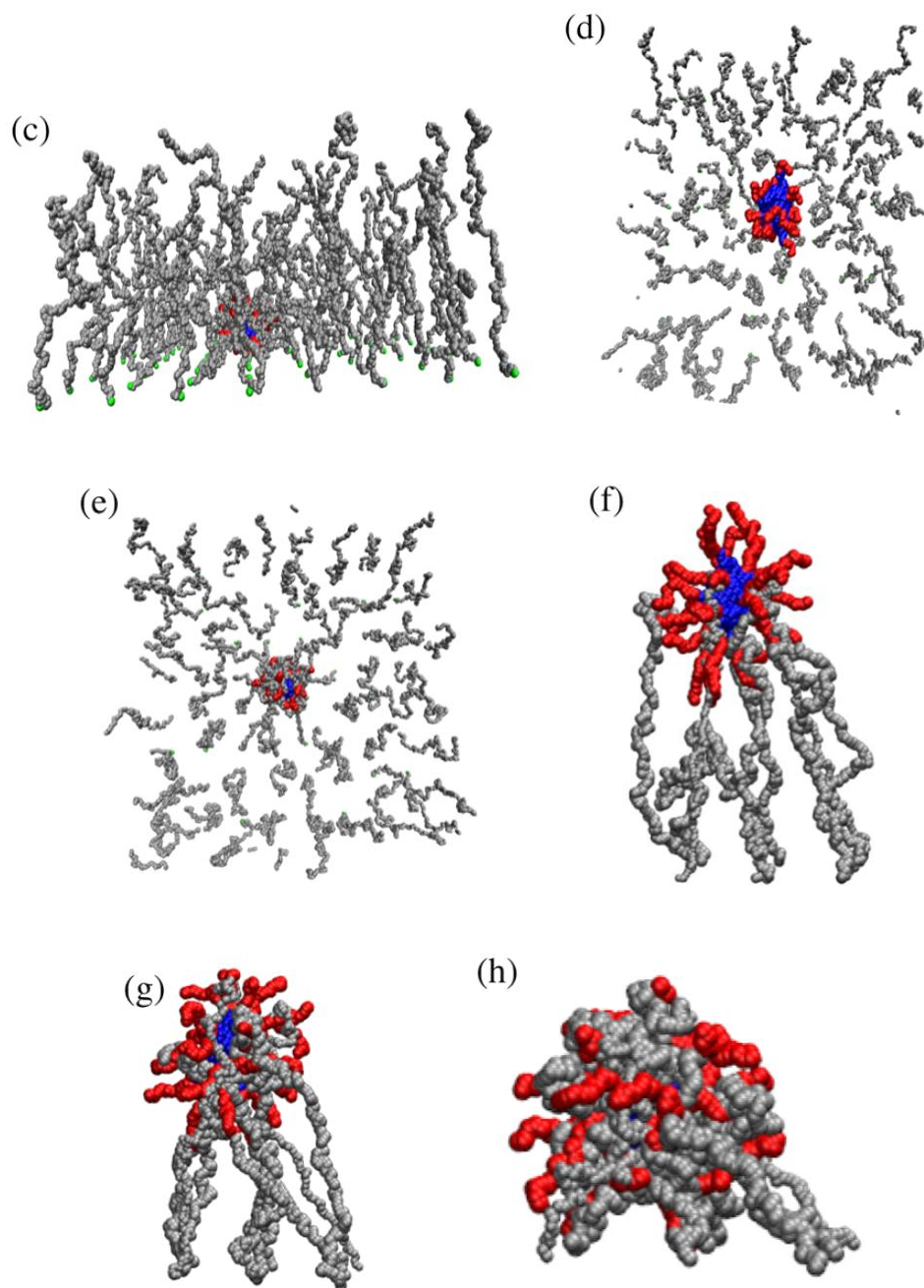
Η επόμενη κατηγορία που μελετήθηκε είναι οι βούρτσες με σταθερή πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.002\sigma^{-2}$ και μεταβαλλόμενο ποσοστό φορτισμένων μονάδων $\alpha=0.05, 0.2, 0.5$ και 0.75 . Από τον πίνακα 7.1 παρατηρείται ότι οι βούρτσες με τιμή $\alpha=0.2, 0.5$ και 0.75 βρίσκονται στην ωσμωτική περιοχή, από την στιγμή που το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων στη στοιβάδα Stern κυμαίνεται από 93 έως 98%. Στην τελευταία βούρτσα με $\alpha=0.05$, το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων είναι 79% και έτσι η βούρτσα ανήκει στην φορτισμένη περιοχή. Το ύψος των βουρτσών H αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του α παίρνοντας τις τιμές 35σ και 92σ για ποσοστό φόρτισης $\alpha=0.05$ και 0.75 , αντίστοιχα.

Σε όλες τις παραπάνω βούρτσες, οι φορτισμένες μονάδες κατανεμήθηκαν τυχαία κατά μήκος της εμβολιασμένης αλυσίδας. Εξετάστηκαν δύο επιπλέον βούρτσες, η $\alpha 0.2(80_20)d0.005$ και η $\alpha 0.2(20_80)d0.005$, προκειμένου να μελετηθεί το πόσο σημαντικός είναι ο τρόπος με τον οποίο θα τοποθετηθούν τα φορτία στις αλυσίδες (η κατανομή των φορτίων), στην επίδραση της σύμπλεξης με τα αντίθετα φορτισμένα μικκύλια. Στην πρώτη βούρτσα, το 80% από τις συνολικές φορτισμένες μονάδες είναι τυχαία κατανεμημένο κατά μήκος του πρώτου μισού του μήκους της εμβολιασμένης αλυσίδας (ξεκινώντας από την εμβολιασμένη μονάδα), ενώ το υπόλοιπο 20% των συνολικών φορτισμένων μονάδων είναι τυχαία κατανεμημένο στο δεύτερο μισό της αλυσίδας. Στην δεύτερη βούρτσα, η κατανομή των φορτίων αντιστρέφεται. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 7.1. Διαπιστώσαμε ότι οι τιμές του ύψους και του αριθμού των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων της βούρτσας $\alpha 0.2(80_20)d0.005$ είναι σχεδόν ίδιες με τις αντίστοιχες τιμές της βούρτσας $\alpha 0.2d0.005$. Αντίθετα, το ύψος της βούρτσας $\alpha 0.2(20_80)d0.005$ είναι μικρότερο, παρά το γεγονός ότι οι τιμές της επέκτασης των αλυσίδων και του ποσοστού των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων στη στοιβάδα Stern είναι οι ίδιες με τις άλλες δύο βούρτσες $\alpha 0.2(80_20)d0.005$ και $\alpha 0.2d0.005$.

7.4.2. Το απομονωμένο μικκύλιο PE

Τα χαρακτηριστικά διαμόρφωσης των μικκυλίων A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$ που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη μελέτη παρατίθενται στον πίνακα 7.2 για τις δύο διαφορετικές ανοιγμένες θερμοκρασίες, οι οποίες είναι οι $T^*=1.8$ και 1.1. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι για τη θερμοκρασία $T^*=1.1$, το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στη στοιβάδα Stern του μικκυλίου μειώνεται αρκετά σε σχέση με το αντίστοιχο ποσοστό για τη θερμοκρασία $T^*=1.8$. Έτσι, όλα τα μικκύλια βρίσκονται στη φορτισμένη περιοχή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους της κορώνας του μικκυλίου, καθώς οι απωστικές αλληλεπιδράσεις Coulomb αυξάνουν την επέκταση των υδρόφιλων συστάδων A. Το μέγεθος του πυρήνα του μικκυλίου εξαρτάται από το μήκος και από το φορτίο των συστάδων A. Στα μικκύλια A_5B_{30} και $A_{10}B_{30}$, οι τιμές της ακτίνας περιστροφής του πυρήνα, $\langle Rg^2 \rangle_{core}$, γίνονται μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές για τη θερμοκρασία $T^*=1.8$. Στο μικκύλιο $A_{20}B_{30}$ η προστασία των υδρόφοβων μονάδων είναι πιο ισχυρή από ότι στη θερμοκρασία $T^*=1.1$ και οι τιμές $\langle Rg^2 \rangle_{core}$ αυξάνονται. Συνολικά, το μικκύλιο $A_{10}B_{30}$ διατηρεί το μέγεθός του και στις δύο θερμοκρασίες, ενώ το μέγεθος των μικκυλίων A_5B_{30} και $A_{20}B_{30}$ για τη θερμοκρασία $T^*=1.1$ γίνεται μικρότερο και υψηλότερο αντίστοιχα σε σχέση με τη θερμοκρασία $T^*=1.8$. Όλα τα μικκύλια στη θερμοκρασία $T^*=1.1$ είναι σφαιρικά, με τις τιμές της παραμέτρου ανισοτροπίας του σχήματος κ^2 να είναι περίπου 0.02. Η τιμή $\kappa^2=0$ αντιστοιχεί σε τέλεια σφαίρα, ενώ η $\kappa^2=1$ σε τέλεια ράβδο.



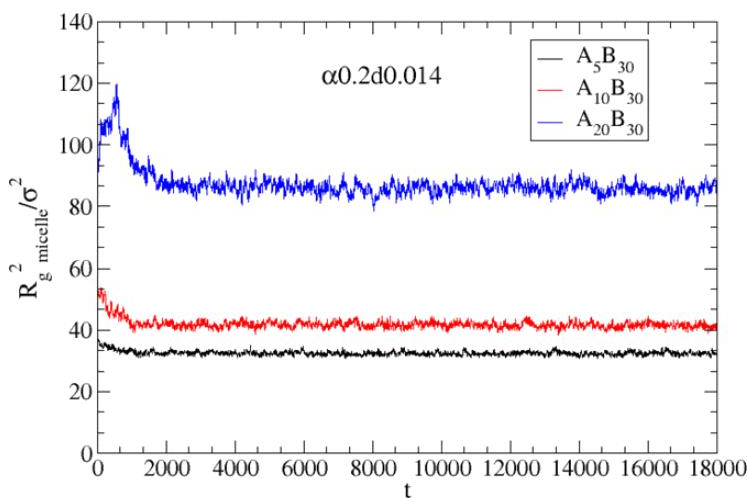


Εικόνα 7.1. Στιγμιότυπα προσομοίωσης: **(a,d)** Αρχική τοποθέτηση μικκυλίου $A_{10}B_{30}$ στη βούρτσα. **(b,e)** Το μικκύλιο $A_{10}B_{30}$ μέσα στη βούρτσα **(c)** Το μικκύλιο $A_{10}B_{30}$ παγιδευμένο στην επιφάνεια **(f-h)** Το μικκύλιο $A_{20}B_{30}$ στην κατάσταση πρόσληψης, διάχυσης και παγίδευσης. Για λόγους σαφήνειας, εμφανίζονται μόνο μερικές από τις αλυσίδες των βουρτσών που δημιουργούν συμπλέγματα Τα αντισταθμιστικά ιόντα παραλείπονται στα στιγμιότυπα. Η βούρτσα είναι η $\alpha 0.2d0.003$.

7.4.3. Σύμπλεξη μικκυλίου με αντίθετα φορτισμένη βούρτσα

Η τελευταία διαμόρφωση της παραγωγικής φάσης των πολυηλεκτρολυτικών βουρτσών θεωρήθηκε ως η αρχική διαμόρφωση στην προσομοίωση της σύμπλεξης των πολυηλεκτρολυτικών μικκυλίων. Το μικκύλιο αποκτήθηκε από τις προηγούμενες προσομοιώσεις μας¹⁰ σε ανοιγμένη θερμοκρασία $T^*=1.8$. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκε κοντά στο ύψος της βούρτσας με τέτοιο τρόπο ώστε να αποφευχθεί τυχόν αλληλοεπικάλυψη με τις δομικές μονάδες και τα αντισταθμιστικά ιόντα της βούρτσας (εικόνες 7.1a,d). Η διαμόρφωση των μικκυλίων στη θερμοκρασία $T^*=1.8$ επιλέχθηκε επειδή η πλειοψηφία των αντισταθμιστικών ιόντων περιορίζεται μέσα στην ακτίνα των μικκυλίων και αυτό διευκολύνει την τοποθέτησή τους πάνω από τη βούρτσα. Η προσομοίωση της βούρτσας που αποτελείται από θετικά φορτισμένες αλυσίδες, με το αρνητικά φορτισμένο μικκύλιο πραγματοποιήθηκε στη θερμοκρασία $T^*=1.1$. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας αντιμετωπίστηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο PPPM. Κάθε προσομοίωση διεξήχθη τουλάχιστον για 3.000.000 έως και 10.000.000 χρονικά βήματα για βούρτσες με υψηλή πυκνότητα εμβολιασμού d και με υψηλό ποσοστό φορτισμένων μονάδων α . Οι ιδιότητες ενδιαφέροντος υπολογίστηκαν ως μέσοι όροι από 3000 στιγμιότυπα. Η μεταβολή της ακτίνας περιστροφής των μικκυλίων A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$ με το χρόνο κατά τη διάρκεια της σύμπλεξης με τη βούρτσα $\alpha 0.2d0.014$ παρουσιάζεται στην εικόνα 7.2. Μετά από ένα μικρό χρονικό διάστημα, ακόμη και πριν από την σύμπλεξη με τη βούρτσα σε πολλές περιπτώσεις, η ακτίνα περιστροφής του μικκυλίου φτάνει τις αντίστοιχες τιμές του απομονωμένου μικκυλίου για τη θερμοκρασία $T^*=1.1$. Όταν το μικκύλιο μπαίνει σταδιακά μέσα στη βούρτσα, ο αριθμός των δομικών μονάδων του που σχηματίζουν συμπλέγματα αυξάνεται, και φτάνει σε μια οριακή τιμή όταν το μικκύλιο βρίσκεται βαθιά μέσα στη βούρτσα. Οι συσχετίσεις (correlations) μεταξύ των δομικών μονάδων που συμπλέκονται προκαλούν έλξεις²² με αποτέλεσμα την επιδείνωση της ποιότητας του διαλύτη, και κατά συνέπεια, επιτυγχάνεται η συρρίκνωση της ακτίνας περιστροφής των μικκυλίων. Παρόμοια μεταβολή της ακτίνας περιστροφής των μικκυλίων παρατηρείται στην σύμπλεξη με βούρτσες με διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού. Οι τιμές των ακτινών περιστροφής των μικκυλίων παρατίθενται στον πίνακα 7.3. Παρατηρείται ότι στη σύμπλεξη με βούρτσες με ποσοστό φόρτισης $\alpha=0.2$, οι τιμές των ακτινών περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle_{micelle}$ και $\langle Rg^2 \rangle_{core}$ παραμένουν σταθερές ανεξάρτητα από την πυκνότητα εμβολιασμού της βούρτσας. Οι τιμές αυτές σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές των απομονωμένων μικκυλίων στην ίδια θερμοκρασία $T^*=1.1$ είναι μικρότερες περίπου 6, 15 και

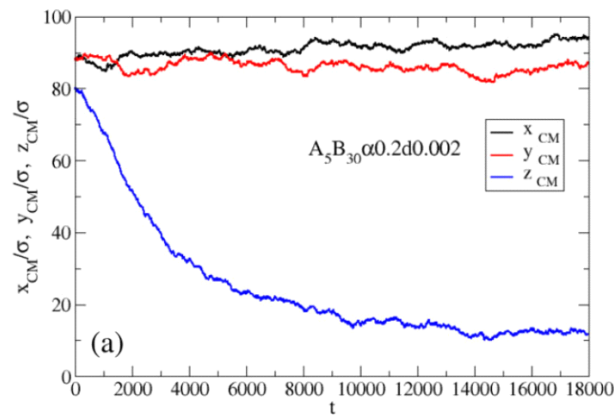
25% για τα μικκύλια A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$, αντίστοιχα. Ο αριθμός των αλυσίδων της βούρτσας που απορροφούνται στην κορώνα των μικκυλίων (πίνακας 7.3) αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού επειδή αυξάνεται ο αριθμός των αλυσίδων που βρίσκονται πιο κοντά στο μικκύλιο. Ωστόσο, ο συνολικός αριθμός των δομικών μονάδων του μικκυλίου που συμπλέκονται με τις αντίθετα φορτισμένες δομικές μονάδες των βουρτσών παραμένει σταθερός με την αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού. Βρήκαμε ότι ο λόγος μεταξύ του αριθμού των μονάδων δύο διαφορετικών τύπων μικκυλίων A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ ή $A_{20}B_{30}$ που συμπλέκονται σε οποιαδήποτε πυκνότητα εμβολιασμού αλυσίδων είναι ίσος με τον λόγο των συνολικών φορτίων των απομονωμένων μικκυλίων. Ως συνολικό φορτίο, θεωρούμε το φορτίο του πλήρως φορτισμένου μικκυλίου (145 φορτία για το μικκύλιο A_5B_{30}).

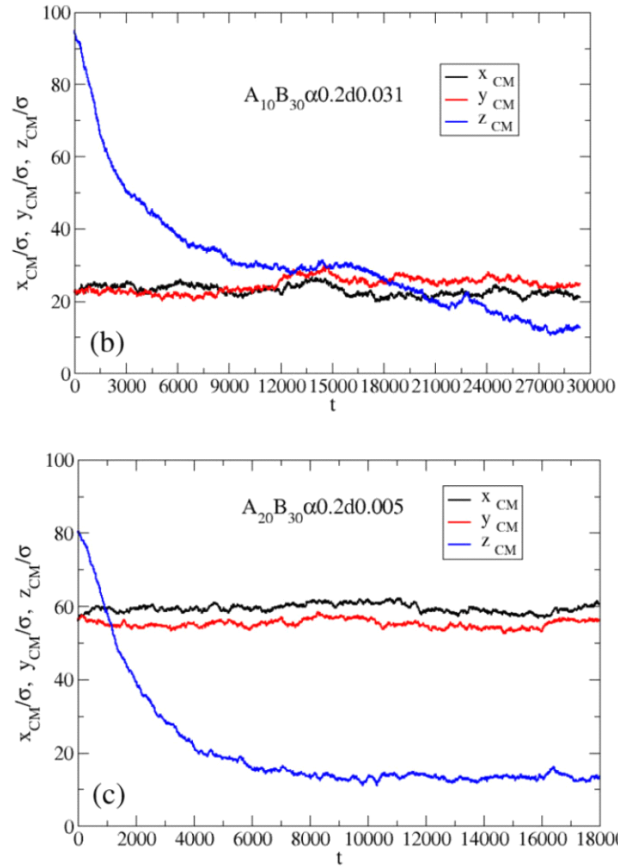


Εικόνα 7.2. Η μεταβολή της ακτίνας περιστροφής των μικκυλίων A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$ με το χρόνο κατά τη διάρκεια της σύμπλεξης με την βούρτσα $\alpha 0.2d0.014$.

Η κίνηση του κέντρου μάζας των μικκυλίων A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$ κατά μήκος των τριών κατευθύνσεων των συντεταγμένων (x,y,z) ως συνάρτηση του χρόνου απεικονίζεται στην εικόνα 7.3 για βούρτσες με ποσοστό φόρτισης $\alpha=0.2$ και σε διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού. Μια πρώτη παρατήρηση σε αυτά τα γραφήματα είναι ότι όλα τα μικκύλια ακολουθούν μια κατευθυνόμενη κίνηση κατά μήκος του κατακόρυφου στην εμβολιασμένη επιφάνεια άξονα z

ενώ στους άλλους άξονες η κίνηση είναι περιορισμένη. Παρόμοια κίνηση ανιχνεύθηκε πειραματικά στην προσρόφηση πρωτεϊνών σε σφαιρικές πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες⁵. Ο τρόπος που φθίνει η συνιστώσα z του κέντρου μάζας του μικκυλίου με το χρόνο και η σχετική κίνησή του μπορούν να χαρακτηριστούν από τρεις διαφορετικές περιοχές. Αυτές είναι, η περιοχή πρόσληψης, που είναι σχετικά γρήγορη, η περιοχή διάχυσης, όπου το μικκύλιο είναι ενθυλακωμένο και διαχέεται μέσα στη βούρτσα (εικόνα 7.1b) και η περιοχή παγίδευσης, όπου το μικκύλιο κινείται πολύ αργά πλησιάζοντας την επιφάνεια εμβολιασμού όπου και παγιδεύεται σε αυτή (εικόνα 7.1c,e,h). Πραγματοποιήθηκαν πρόσθετες προσομοιώσεις, προκειμένου να διευκρινιστεί ο μηχανισμός της σύμπλεξης των μικκυλίων με την αντίθετα φορτισμένη βούρτσα. Χρησιμοποιήσαμε μία μονή, πλήρως εκτεταμένη, εμβολιασμένη αλυσίδα με ποσοστό φόρτισης $\alpha=0.2$. Το μικκύλιο A_5B_{30} προσαρτήθηκε στην ελεύθερη, ακραία δομική μονάδα της εμβολιασμένης αλυσίδας.

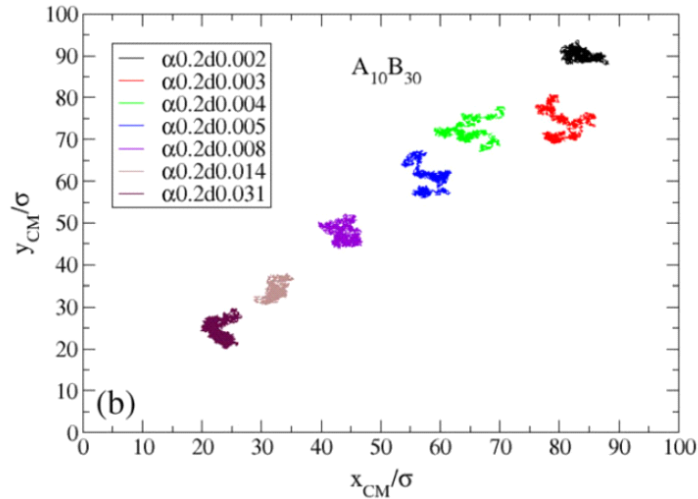
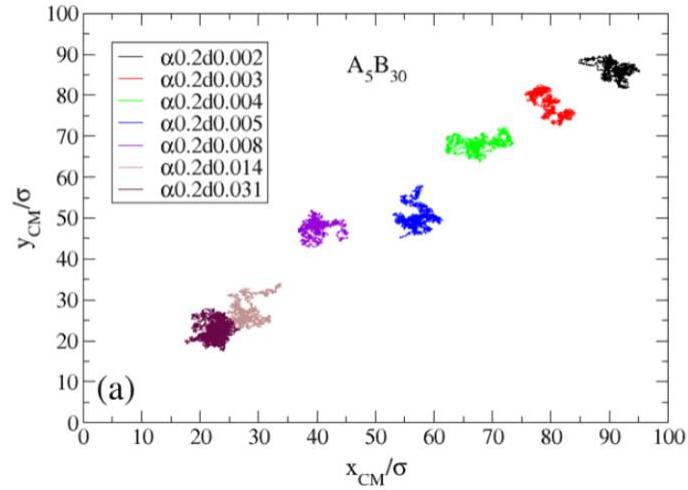


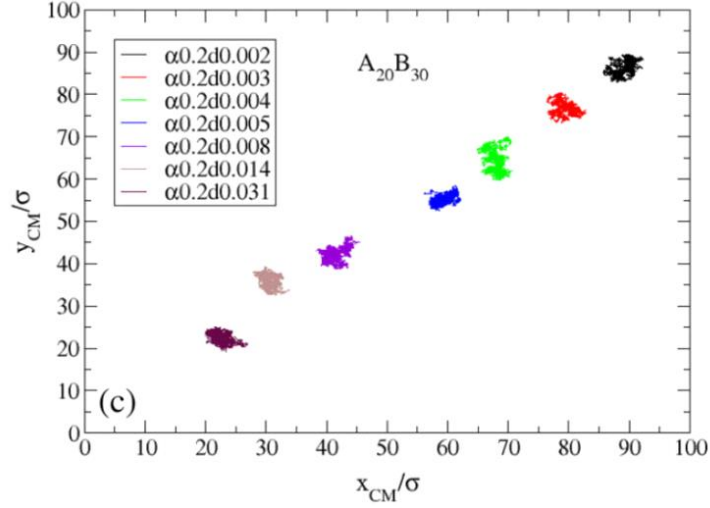


Εικόνα 7.3. Κίνηση του κέντρου μάζας (CM) των μικκυλίων **(a)** A_5B_{30} , **(b)** $A_{10}B_{30}$ και **(c)** $A_{20}B_{30}$ κατά μήκος των τριών κατευθύνσεων x, y, z ως συνάρτηση του χρόνου.

Στην πρώτη προσομοίωση, η εμβολιασμένη αλυσίδα διαμορφώθηκε έτσι ώστε να είναι εντελώς άκαμπτη ενώ στην άλλη να είναι εύκαμπτη. Στην περίπτωση της άκαμπτης εμβολιασμένης αλυσίδας, διαπιστώνεται ότι το μικκύλιο ακολουθεί μια μονοδιάστατη, τυχαία κίνηση κατά μήκος της αλυσίδας (τυχαίος περίπατος). Στην άλλη περίπτωση, η εύκαμπτη αλυσίδα τυλίγεται γύρω από το μικκύλιο συνεχώς, αναγκάζοντάς το σε μια κατευθυνόμενη περιστροφική κίνηση προς την επιφάνεια, όπου και παγιδεύεται. Το μικκύλιο εκτελεί μια κατευθυνόμενη κίνηση προς την επιφάνεια επειδή η κίνηση προς την αντίθετη κατεύθυνση δεν ευνοείται εντροπικά. Υπάρχει μια εντροπική ποινή, που προκύπτει από την ανάγκη του ξετυλίγματος της εμβολιασμένης αλυσίδας από το μικκύλιο. Στην περίπτωση της πολυηλεκτρολυτικής βούρτσας, πολλές αλυσίδες τυλίγονται ταυτόχρονα γύρω από το μικκύλιο (εικόνα 7.1). Η κατευθυνόμενη κίνηση του

κέντρον μάζας των μικκυλίων A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$ περιορίζεται σε ένα σωλήνα με μικρή διάμετρο, η οποία μειώνεται καθώς αυξάνεται η πυκνότητα εμβολιασμού της βούρτσας (εικόνα 7.4). Για τη βούρτσα με την υψηλότερη πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.031\sigma^{-2}$, η διάμετρος είναι ίση με 10σ , 6σ και 4σ για τα μικκύλια A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$, αντίστοιχα.



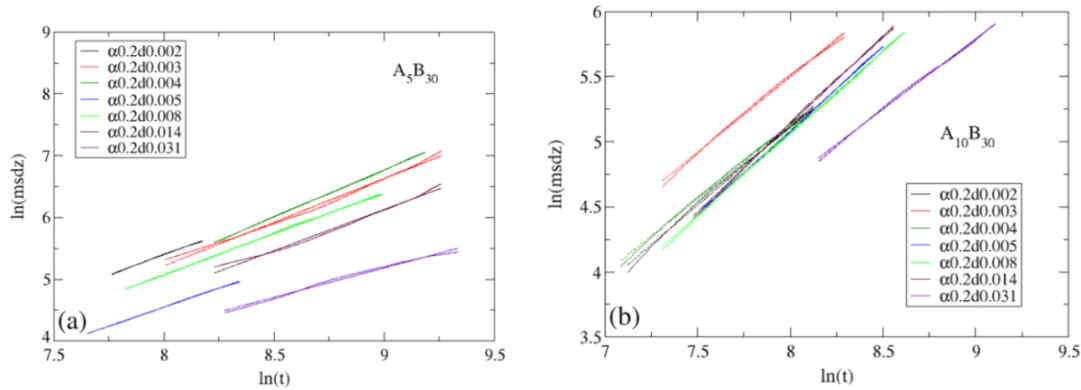


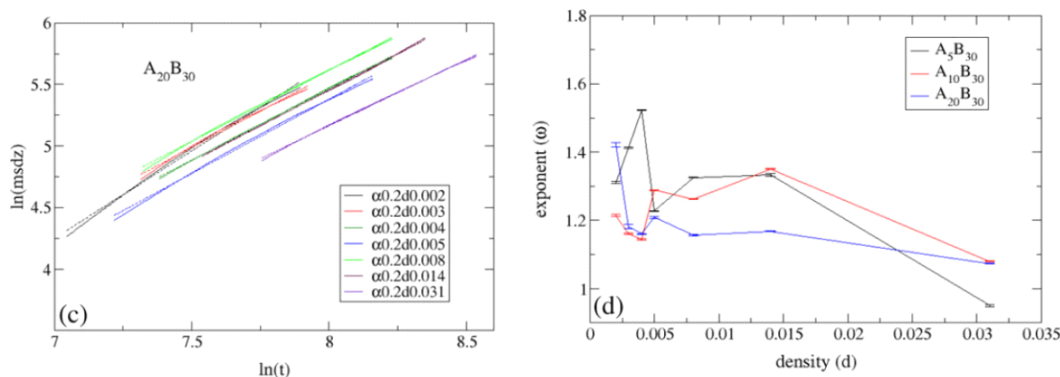
Εικόνα 7.4. Η προβολή της κίνησης του κέντρου μάζας (CM) των μικκυλίων στο επίπεδο xy παράλληλα με την επιφάνεια εμβολιασμού ως συνάρτηση του χρόνου για διαφορετικές βούρτσες με $\alpha 0.2$. **(a)** A_5B_{30} , **(b)** $A_{10}B_{30}$ και **(c)** $A_{20}B_{30}$ μικκύλια.

Ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει ένα μικκύλιο στην περιοχή παγίδευσης εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά τόσο της βούρτσας όσο και του μικκυλίου. Για την ίδια βούρτσα, βρήκαμε ότι το μικκύλιο $A_{20}B_{30}$ φτάνει γρηγορότερα στην περιοχή παγίδευσης στην επιφάνεια εμβολιασμού και ακολουθούν τα μικκύλια $A_{10}B_{30}$ και A_5B_{30} . Η αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού επιβραδύνει την κίνηση του κέντρου μάζας του μικκυλίου και οδηγεί σε υψηλότερους χρόνους. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: καθώς αυξάνεται το φορτίο και το μέγεθος του μικκυλίου, είναι ευκολότερο για τις αλυσίδες της βούρτσας να το τυλίξουν και έτσι η κατευθυνόμενη κίνηση κατά μήκος του άξονα z γίνεται ταχύτερη. Η αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού οδηγεί στην αύξηση του αριθμού των αλυσίδων της βούρτσας που αγκαλιάζουν το μικκύλιο. Ωστόσο, ο αριθμός των δομικών μονάδων που συμπλέκονται ανά εμβολιασμένη αλυσίδα μειώνεται (πίνακας 7.3), καθιστώντας πιο δύσκολο το τύλιγμα των μικκυλίων που οδηγεί στην πιο αργή κίνηση του κέντρου μάζας τους. Οι τυπικοί χρόνοι για να φτάσουν στην επιφάνεια τα μικκύλια A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$ είναι 14.500, 11.200, 6000 και 44.000, 28.000, 20.000 (σε μονάδες τ) για τις βούρτσες $\alpha 0.2d0.002$ και $\alpha 0.2d0.031$, αντίστοιχα.

Για κάθε ένα από τα συστήματα που μελετήθηκαν, παρακολουθούμε τη μέση τετραγωνική μετατόπιση (MSD, mean square displacement) του κέντρου μάζας των μικκυλίων

$\langle (r_k(t) - r_k(0))^2 \rangle$, κατά μήκος κάθε κατεύθυνσης k ($k = x, y, z$) ως συνάρτηση του χρόνου t . Οι γωνιακές αγκύλες υποδηλώνουν τον μέσο όρο για διαφορετικές χρονικές προελεύσεις κατά μήκος της καταγεγραμμένης τροχιάς. Τα γραφήματα της MSD των μικκυλίων A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$ για τη περιοχή διάχυσης φαίνονται στην εικόνα 7.5. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι γενικά, η κίνηση όλων των μικκυλίων μέσα στις βούρτσες με ποσοστό φόρτισης $\alpha=0.2$ χαρακτηρίζεται ως υπερδιάχυση (super diffusion) από τη στιγμή που ο εκθέτης ω της σχέσης $MSD=2Dt^\omega$ είναι μεγαλύτερος της μονάδας. Μόνο στη βούρτσα $\alpha 0.2d0.031$, με την υψηλότερη πυκνότητα εμβολιασμού, η κίνηση όλων των μικκυλίων γίνεται διάχυση Fickian με $\omega=1$. Για την ίδια βούρτσα, βρήκαμε ότι ο εκθέτης ω παίρνει υψηλότερες τιμές στην περίπτωση των μικκυλίων A_5B_{30} , πιο χαμηλές για τα μικκύλια $A_{10}B_{30}$ και τις χαμηλότερες στην περίπτωση των μικκυλίων $A_{20}B_{30}$. Η μεταβολή του εκθέτη ω με την πυκνότητα εμβολιασμού της βούρτσας d ποικίλλει όπως φαίνεται στην εικόνα 7.5d. Στην περίπτωση των μικκυλίων A_5B_{30} , ο εκθέτης ω αυξάνεται καθώς η πυκνότητα εμβολιασμού της βούρτσας αυξάνεται έως $d=0.004\sigma^{-2}$ και στη συνέχεια μειώνεται. Η αντίστροφη συμπεριφορά παρατηρείται στα μικκύλια $A_{10}B_{30}$.



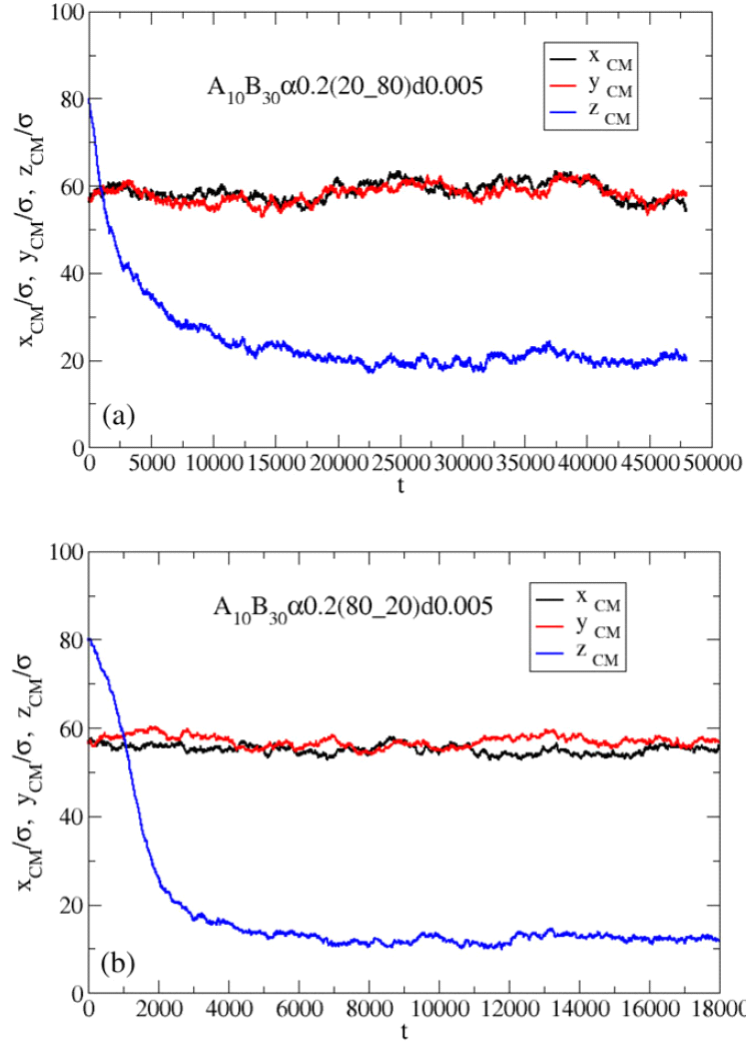


Εικόνα 7.5. Λογάριθμος του MSD στον άξονα z των μικκυλίων **(a)** A_5B_{30} , **(b)** $A_{10}B_{30}$ και **(c)** $A_{20}B_{30}$ μέσα σε διάφορες βούρτσες κατά μήκος του άξονα z ως συνάρτηση του λογάριθμου του χρόνου. Με διακεκομμένες γραμμές φαίνονται οι βελτιστοποιημένες ευθείες. **(d)** Οι προκύπτουσες κλίσεις και μεταβολές.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την σύμπλεξη του μικκυλίου $A_{10}B_{30}$ με τις βούρτσες $\alpha 0.2(80_20)d0.005$ και $\alpha 0.2(20_80)d0.005$, στις οποίες οι φορτισμένες μονάδες δεν κατανέμονται τυχαία κατά μήκος των εμβολιασμένων αλυσίδων, όπως στις προηγούμενες βούρτσες που μελετήσαμε. Στη βούρτσα $\alpha 0.2(80_20)d0.005$, η συντριπτική πλειοψηφία των φορτισμένων μονάδων (80% από αυτές) τοποθετούνται τυχαία κατά μήκος στο πρώτο μισό τμήμα της αλυσίδας, ξεκινώντας από το εμβολιασμένο σημείο, ενώ οι υπόλοιπες φορτισμένες μονάδες (20% του συνολικού φορτίου) τοποθετούνται κατά μήκος του δεύτερου μισού τμήματος της εμβολιασμένης αλυσίδας. Η βούρτσα $\alpha 0.2(20_80)d0.005$ έχει την αντίστροφη κατανομή φορτισμένων μονάδων σε σχέση με την προηγούμενη. Βρήκαμε ότι η ασυμμετρία στην κατανομή του φορτίου κατά μήκος της πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας οδηγεί σε μερικά ενδιαφέροντα αποτελέσματα σχετικά με την σύμπλεξη με τα αντίθετα φορτισμένα μικκύλια.

Όπως φαίνεται από την εικόνα 7.6a, το μικκύλιο $A_{10}B_{30}$ παγιδεύεται μέσα στη βούρτσα $\alpha 0.2(20_80)d0.005$ σε κάποια απόσταση από την επιφάνεια (έχει υψηλή πυκνότητα φόρτισης κοντά στο ύψος της βούρτσας) και όχι πάνω στην εμβολιασμένη επιφάνεια όπως συνήθως. Ενώ το εξωτερικό μέρος των εμβολιασμένων αλυσίδων, το οποίο είναι πλούσιο σε φορτία, τυλίγει το μικκύλιο και το μετακινεί βαθιά μέσα στη βούρτσα, η κίνηση του τερματίζεται επειδή τα φορτία

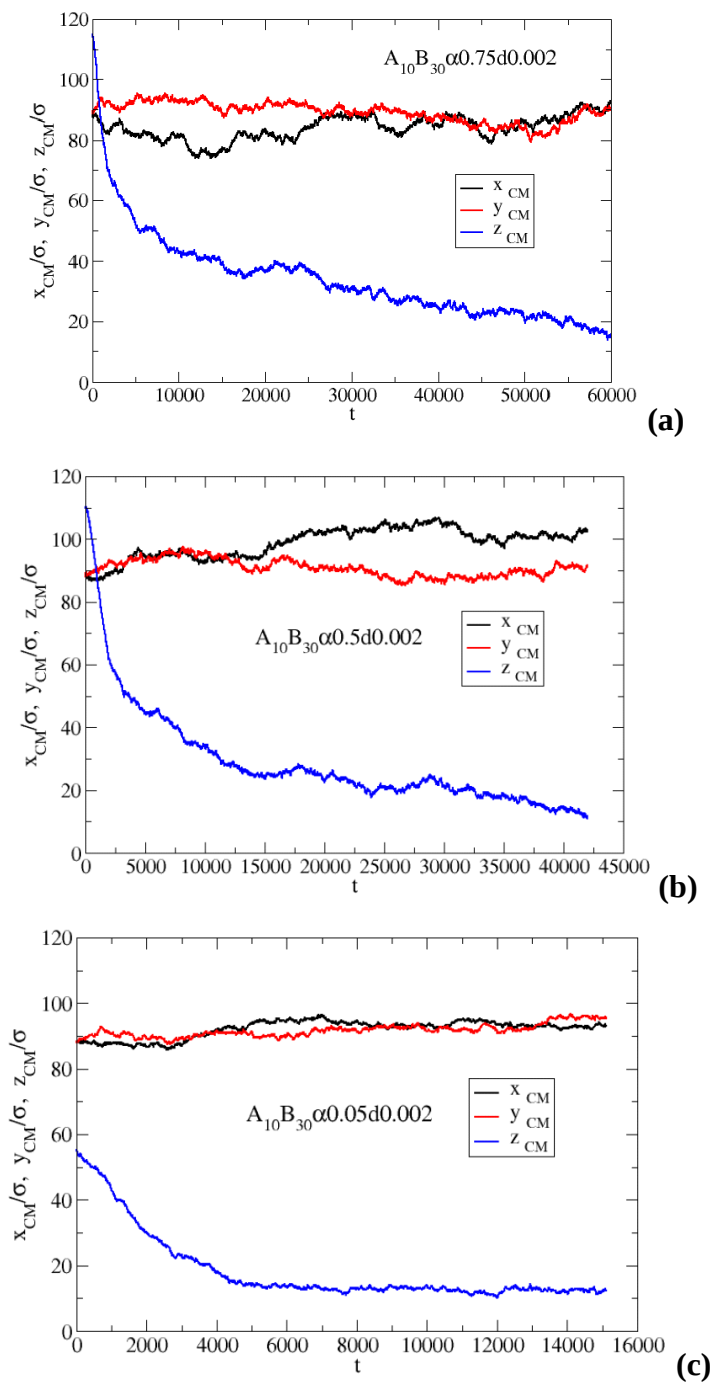
στο υπόλοιπο τμήμα της εμβολιασμένης αλυσίδας (κοντά στην επιφάνεια) είναι πολύ λίγα. Έτσι, είναι δύσκολο για αυτά να τυλίζουν το μικκύλιο προκειμένου να διατηρηθεί η κίνηση του προς την επιφάνεια. Η ακινητοποίηση του μικκυλίου μακριά από την επιφάνεια είναι σημαντική για την αποτελεσματική λειτουργία των τεχνητών ενζύμων. Το μικκύλιο $A_{10}B_{30}$ όταν συμπλέκεται με την βούρτσα $\alpha 0.2(80_20)d0.005$ παγιδεύεται στην εμβολιασμένη επιφάνεια όπου η πυκνότητα των φορτισμένων μονάδων των εμβολιασμένων αλυσίδων είναι μεγαλύτερη (εικόνα 7.6b). Στον πίνακα 7.3, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το μέγεθος του μικκυλίου $A_{10}B_{30}$ και για άλλες ιδιότητες. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι ο αριθμός των εμβολιασμένων αλυσίδων που απορροφώνται στο μικκύλιο $A_{10}B_{30}$ είναι ο ίδιος για τις τρεις βούρτσες $\alpha 0.2(20_80)d0.005$, $\alpha 0.2(80_20)d0.005$ και $\alpha 0.2d0.005$. Ωστόσο, ο συνολικός αριθμός των δομικών μονάδων του μικκυλίου που σχηματίζουν συμπλέγματα στην περίπτωση των ασύμμετρα φορτισμένων βουρτσών, είναι περίπου 44% υψηλότερος σε σχέση με τον αντίστοιχο αριθμό για τη βούρτσα $\alpha 0.2d0.005$. Αυτό είναι λογικό, δεδομένου ότι στην περίπτωση των ασύμμετρα φορτισμένων βουρτσών, το μικκύλιο είναι διπλωμένο από το τμήμα της εμβολιασμένης αλυσίδας που είναι πιο πλούσιο σε φορτία. Ο υψηλότερος αριθμός των δομικών μονάδων του μικκυλίου $A_{10}B_{30}$ που σχηματίζουν συμπλέγματα έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ποιότητας του διαλύτη και μια μικρή μείωση της ακτίνας περιστροφής του μικκυλίου, σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή στη βούρτσα $\alpha 0.2d0.005$.



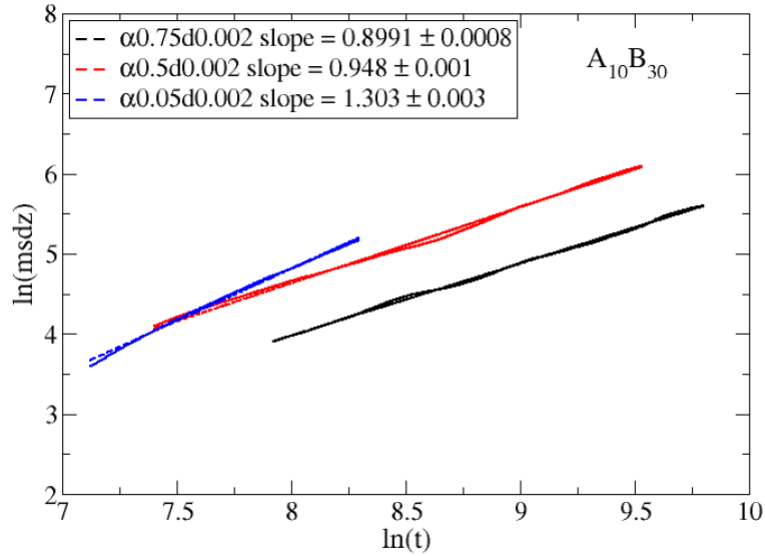
Εικόνα 7.6. Κίνηση του κέντρου μάζας (CM) του μικκυλίου $A_{10}B_{30}$ κατά μήκος των τριών κατευθύνσεων x, y, z ως συνάρτηση του χρόνου για τις βούρτσες **(a)** $\alpha 0.2(20_80)d0.005$ και **(b)** $\alpha 0.2(80_20)d0.005$.

Η τελευταία περίπτωση που μελετήσαμε είναι η σύμπλεξη των μικκυλίων $A_{10}B_{30}$ με βούρτσες που έχουν σταθερή πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.002\sigma^{-2}$ και ποικίλες αναλογίες φορτισμένων μονάδων $\alpha=0.75, 0.5, 0.2$ και 0.05 . Τα αποτελέσματα σχετικά με τη διαμόρφωση των μικκυλίων παρουσιάζονται στον πίνακα 7.3. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι η αύξηση του λόγου των φορτισμένων μονάδων α , οδηγεί στη μείωση του αριθμού των αλυσίδων των βουρτσών που

απορροφώνται στο μικκύλιο. Ωστόσο, ο συνολικός αριθμός των δομικών μονάδων που συμπλέκονται και κατά συνέπεια ο αριθμός των δομικών μονάδων ανά αλυσίδα που συμπλέκονται αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού φόρτισης α . Αυτό αντικατοπτρίζεται στη μείωση της ακτίνας περιστροφής του μικκυλίου καθώς το α αυξάνεται από $\alpha=0.2$ σε 0.75 . Στην περίπτωση της βούρτσας $\alpha 0.05d0.002$ με $\alpha=0.05$, ωστόσο, οι τιμές της ακτίνας περιστροφής του μικκυλίου και της παραμέτρου ανισοτροπίας του σχήματος κ^2 είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του απομονωμένου μικκυλίου στην ίδια θερμοκρασία. Το ύψος της βούρτσας $\alpha 0.05d0.002$ είναι μικρό και είναι μόλις διπλάσιο από το μήκος της διαμέτρου του απομονωμένου μικκυλίου (πίνακες 7.1 και 7.2). Έτσι, οι 12 εμβολιασμένες αλυσίδες που συμπλέκονται με το μικκύλιο έχουν τα σημεία εμβολιασμού τους μακριά από το κέντρο μάζας του. Οι έλξεις μεταξύ των διαφορετικών αλυσίδων και του μικκυλίου οδηγούν στη διόγκωσή του και στη συνέχεια στη διάσπασή του. Δύο μικρότερα μικκύλια σχηματίζονται με αριθμούς συσσωμάτωσης $N_p=10$ και 13 , αντίστοιχα. Η κίνηση του κέντρου μάζας του μικκυλίου μέσα στις διάφορες βούρτσες απεικονίζεται στην εικόνα 7.7. Μπορεί να φανεί ότι ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το μικκύλιο στην περιοχή όπου παγιδεύεται, πολύ κοντά στην εμβολιασμένη επιφάνεια, αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού φόρτισης α της βούρτσας. Από την γραφική παράσταση της MSD με το χρόνο t (εικόνα 7.8), είναι σαφές ότι η κίνηση του μικκυλίου $A_{10}B_{30}$ γίνεται υποδιαχυτική (subdiffusion) καθώς αυξάνεται το ποσοστό φόρτισης α της βούρτσας. Ο λόγος είναι διπλός. Όταν το α αυξάνεται, οι αλυσίδες της βούρτσας γίνονται πιο άκαμπτες και είναι δύσκολο να τυλίξουν το μικκύλιο. Από την άλλη πλευρά, καθώς το ποσοστό φόρτισης α αυξάνεται, υπάρχουν πολλές φορτισμένες μονάδες σε ένα μικρό μέρος της αλυσίδας που σχηματίζουν συμπλέγματα με το μικκύλιο. Έτσι, είναι πιο δύσκολο για τις άλλες φορτισμένες μονάδες στην υπόλοιπη εμβολιασμένη αλυσίδα να βρουν και να προσεγγίσουν τις μονάδες του μικκυλίου που δεν έχουν σχηματίσει συμπλέγματα.



Εικόνα 7.7. Κίνηση κέντρου μάζας (CM) του μικκυλίου $A_{10}B_{30}$ κατά μήκος των τριών κατευθύνσεων x, y, z ως συνάρτηση του χρόνου για βούρτσες **(a)** $\alpha 0.75d0.002$ **(b)** $\alpha 0.5d0.002$ **(c)** $\alpha 0.05d0.002$.



Εικόνα 7.8. Λογάριθμος της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης των μικκυλίων $A_{10}B_{30}$ μέσα σε διάφορες βούρτσες κατά μήκος του άξονα z ως συνάρτηση του λογάριθμου του χρόνου. Σχεδιάζονται οι διακεκομμένες γραμμές βελτιστοποίησης και εμφανίζονται οι κλίσεις που προκύπτουν.

7.5. Συμπεράσματα

Με τη βοήθεια προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής με θερμοστάτη Langevin, μελετήθηκε η σύμπλεξη ενός πολυηλεκτρολυτικού μικκυλίου με αντίθετα φορτισμένες αλυσίδες βουρτσών, σε μήκος Bjerrum $l_B=1\sigma$. Συγκεκριμένα, μικκύλια που σχηματίστηκαν από πλήρως φορτισμένα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$ με αριθμούς συσσωμάτωσης $N_p=29, 23$ και 25 , αντίστοιχα, δημιούργησαν συμπλέγματα με βούρτσες που αποτελούνται από αντίθετα φορτισμένες γραμμικές αλυσίδες με 160 δομικές μονάδες. Οι αλυσίδες αυτές έχουν αναλογία φορτισμένων μονάδων $\alpha=0.2$ και βρίσκονται σε ποικίλες πυκνότητες εμβολιασμού, με $d=0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.008, 0.014$ και $0.031\sigma^{-2}$. Διαπιστώσαμε ότι όλα τα μικκύλια εκτελούν μια κατευθυνόμενη κίνηση κατά μήκος του κατακόρυφου στην εμβολιασμένη επιφάνεια άξονα z , όπου και παγιδεύονται, ενώ στους άλλους άξονες η κίνηση περιορίζεται σε έναν κύκλο. Η διάμετρος του κύκλου μειώνεται με την αύξηση του μήκους της υδρόφιλης συστάδας του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς. Η κίνηση όλων των μικκυλίων μέσα στις βούρτσες στην περιοχή διάχυσης χαρακτηρίζεται ως υπερδιάχυση (superdiffusion). Μόνο στην βούρτσα με την υψηλότερη πυκνότητα εμβολιασμού, η κίνηση όλων των μικκυλίων γίνεται

διάχυση Fickian. Για την ίδια βούρτσα, βρήκαμε ότι οι τιμές του εκθέτη του χρόνου ω της σχέσης $MSD=2Dt^\omega$ μειώνονται καθώς αυξάνεται το μήκος της υδρόφιλης συστάδας του δισυσταδικού συμπολυμερούς. Ο αριθμός των απορροφημένων αλυσίδων των βουρτσών στη κορώνα του μικκυλίου κυρίως αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού των βουρτσών. Ωστόσο, ο συνολικός αριθμός των δομικών μονάδων του μικκυλίου που σχηματίζουν συμπλέγματα με τις αντίθετα φορτισμένες δομικές μονάδες των βουρτσών παραμένει σταθερός με την αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού. Βρήκαμε ότι ο λόγος μεταξύ του αριθμού των δομικών μονάδων, που σχηματίζουν συμπλέγματα, δύο διαφορετικών τύπων μικκυλίων A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ ή $A_{20}B_{30}$ σε οποιαδήποτε πυκνότητα βούρτσας είναι ίσος με τον λόγο των συνολικών φορτίων των απομονωμένων μικκυλίων. Επιπλέον, εξετάστηκε η σύμπλεξη του μικκυλίου $A_{10}B_{30}$ με βούρτσες με διαφορετικές αναλογίες φορτισμένων μονάδων $\alpha=0.05$, 0.5 και 0.75 . Βρήκαμε ότι η κίνηση του μικκυλίου γίνεται ελαφρώς υποδιάχυση (subdiffusion) καθώς αυξάνεται ο λόγος των φορτισμένων μονάδων α της βούρτσας. Για τη βούρτσα χαμηλής φόρτισης με $\alpha=0.05$, το μικκύλιο διαλύεται κατά τη διάρκεια της σύμπλεξης και σχηματίζονται δύο μικρότερα μικκύλια. Η απόσταση από την επιφάνεια στην οποία παγιδεύεται το μικκύλιο μπορεί να ελεγχθεί από την ασυμμετρία της πυκνότητας φορτίου κατά μήκος της εμβολιασμένης πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας.

Πίνακας 7.1. Οι ακτίνες περιστροφής $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$, $\langle Rg_z^2 \rangle$, η επέκταση $\langle R \rangle$, το ύψος H και το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων για βούρτσες με διάφορα ποσοστά φόρτισης α και σε διάφορες πυκνότητες εμβολιασμού d . Όλες οι εμβολιασμένες αλυσίδες περιέχουν 160 δομικές μονάδες.

Βούρτσα	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle / \sigma^2$	$\langle Rg_z^2 \rangle / \sigma^2$	$\langle R \rangle / \sigma$	H / σ	Confined Counterions (%)
<i>$\alpha 0.2d0.002$</i>	40 ± 1	271 ± 7	55 ± 1	60 ± 1	92.7 ± 0.3
<i>$\alpha 0.2d0.003$</i>	42 ± 1	273 ± 7	55.5 ± 0.8	59.7 ± 0.5	93.9 ± 0.6
<i>$\alpha 0.2d0.004$</i>	39 ± 2	274 ± 14	55 ± 2	60 ± 1	95.0 ± 0.9
<i>$\alpha 0.2d0.005$</i>	38 ± 2	281 ± 16	56 ± 1	60 ± 1	95.9 ± 0.9
<i>$\alpha 0.2d0.008$</i>	36 ± 2	280 ± 13	55 ± 1	60 ± 1	97.2 ± 0.7
<i>$\alpha 0.2d0.014$</i>	33 ± 2	292 ± 16	56 ± 2	62 ± 2	98.2 ± 0.5
<i>$\alpha 0.2d0.031$</i>	31 ± 1	330 ± 13	59 ± 1	65 ± 1	99.0 ± 0.2
<i>$\alpha 0.75d0.002$</i>	40 ± 1	691 ± 19	88 ± 3	92 ± 2	97.4 ± 0.1
<i>$\alpha 0.5d0.002$</i>	37 ± 1	541 ± 17	77 ± 2	81 ± 2	96.7 ± 0.1
<i>$\alpha 0.05d0.002$</i>	56 ± 2	92 ± 3	34.3 ± 0.8	35 ± 1	79 ± 2
<i>$\alpha 0.2(80_20)d0.005$</i>	42 ± 2	248 ± 11	51 ± 2	61 ± 2	96.1 ± 0.6
<i>$\alpha 0.2(20_80)d0.005$</i>	52 ± 4	260 ± 18	53 ± 2	52 ± 2	96.4 ± 0.7

Πίνακας 7.2. Ο αριθμός συσσωμάτωσης N_p , οι ακτίνες περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle_{micelle}$, $\langle Rg^2 \rangle_{core}$, η παράμετρος ανισοτροπίας σχήματος κ^2 , και το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στο στρώμα Stern μικκυλίων σε διαφορετικές ανοιγμένες θερμοκρασίες T^* . Όλες οι υδρόφιλες μονάδες A είναι φορτισμένες, $\alpha=1$.

Μικκύλιο	N_p	$\langle Rg^2 \rangle_{micelle}/\sigma^2$	$\langle Rg^2 \rangle_{core}/\sigma^2$	$\kappa^2_{micelle}$	κ^2_{core}	C.C(%)	T^*
A_5B_{30}	29	43.8	36.2	0.07	0.09	70	1.8
$A_{10}B_{30}$	23	52.5	28.4	0.06	0.09	70	1.8
$A_{20}B_{30}$	25	80.9	29.2	0.01	0.05	92	1.8
A_5B_{30}	29	35.2 ± 0.2	26.7 ± 0.2	0.024 ± 0.003	0.031 ± 0.005	42	1.1
$A_{10}B_{30}$	23	51 ± 1	25.3 ± 0.8	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.02	50	1.1
$A_{20}B_{30}$	25	123 ± 4	31 ± 2	0.02 ± 0.01	0.09 ± 0.05	49	1.1

Πίνακας 7.3. Το μέγεθος και η παράμετρος ανισοτροπίας του σχήματος του πυρήνα και ολόκληρου του μικκυλίου για τα A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$, ο αριθμός των απορροφημένων αλυσίδων της βούρτσας στο μικκύλιο και ο αριθμός των μονάδων του μικκυλίου που σχηματίζουν συμπλέγματα μέσα σε βούρτσες με διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού d και με διαφορετικό ποσοστό φόρτισης α .

Μικκύλιο	$\langle Rg^2 \rangle_{micelle}/\sigma^2$	$\langle Rg^2 \rangle_{core}/\sigma^2$	$\kappa^2_{micelle}$	κ^2_{core}	Number of Absorbed Chains	Number of Complexed Units
A_5B_{30}						
$\alpha 0.2d0.002$	32.8 ± 0.6	25.5 ± 0.4	0.017 ± 0.005	0.022 ± 0.005	7.0	25.4
$\alpha 0.2d0.003$	32.8 ± 0.6	25.5 ± 0.4	0.017 ± 0.004	0.022 ± 0.005	8.0	25.5
$\alpha 0.2d0.004$	32.6 ± 0.5	25.3 ± 0.3	$0.015 \pm$	$0.019 \pm$	7.6	25.7

			0.003	0.004		
<i>$\alpha 0.2d0.005$</i>	32.6 $\pm$ 0.3	25.3 $\pm$ 0.2	0.016 $\pm$ 0.003	0.020 $\pm$ 0.004	9.1	25.7
<i>$\alpha 0.2d0.008$</i>	32.6 $\pm$ 0.4	25.3 $\pm$ 0.2	0.016 $\pm$ 0.003	0.020 $\pm$ 0.004	10.6	25.9
<i>$\alpha 0.2d0.014$</i>	32.5 $\pm$ 0.3	25.4 $\pm$ 0.2	0.017 $\pm$ 0.004	0.022 $\pm$ 0.004	12.1	27.3
<i>$\alpha 0.2d0.031$</i>	32.2 $\pm$ 0.2	25.2 $\pm$ 0.1	0.016 $\pm$ 0.002	0.020 $\pm$ 0.002	20.0	39.0
<i>$A_{10}B_{30}$</i>						
<i>$\alpha 0.2d0.002$</i>	43 $\pm$ 2	22.4 $\pm$ 0.8	0.018 $\pm$ 0.009	0.03 $\pm$ 0.02	10.5	44.3
<i>$\alpha 0.2d0.003$</i>	42 $\pm$ 2	22.3 $\pm$ 0.9	0.016 $\pm$ 0.009	0.03 $\pm$ 0.01	10.2	45.2
<i>$\alpha 0.2d0.004$</i>	42 $\pm$ 2	22.3 $\pm$ 0.7	0.017 $\pm$ 0.009	0.03 $\pm$ 0.02	12	44.6
<i>$\alpha 0.2d0.005$</i>	42 $\pm$ 2	22.3 $\pm$ 0.9	0.02 $\pm$ 0.02	0.03 $\pm$ 0.03	12.2	45.1
<i>$\alpha 0.2d0.008$</i>	42 $\pm$ 1	22.2 $\pm$ 0.4	0.016 $\pm$ 0.004	0.027 $\pm$ 0.006	13.1	46.2
<i>$\alpha 0.2d0.014$</i>	42.0 $\pm$ 0.9	22.2 $\pm$ 0.4	0.017 $\pm$ 0.005	0.03 $\pm$ 0.01	16.8	47.1
<i>$\alpha 0.2d0.031$</i>	41.1 $\pm$ 0.9	21.9 $\pm$ 0.4	0.015 $\pm$ 0.006	0.025 $\pm$ 0.009	26.6	63.9
<i>$A_{20}B_{30}$</i>						
<i>$\alpha 0.2d0.002$</i>	95 $\pm$ 6	24.9 $\pm$ 0.9	0.042 $\pm$ 0.02	0.06 $\pm$ 0.01	18.6	98.5
<i>$\alpha 0.2d0.003$</i>	93 $\pm$ 7	25 $\pm$ 1	0.04 $\pm$ 0.01	0.05 $\pm$ 0.03	19.9	100.2
<i>$\alpha 0.2d0.004$</i>	91 $\pm$ 6	24 $\pm$ 1	0.023 $\pm$	0.04 $\pm$	21.1	102.1

			0.008	0.02		
<i>$\alpha 0.2d0.005$</i>	89 ± 4	23.8 ± 0.6	0.02 ± 0.01	0.04 ± 0.01	22.1	104.1
<i>$\alpha 0.2d0.008$</i>	89 ± 6	23.8 ± 0.9	0.015 ± 0.006	0.03 ± 0.01	23.8	104.4
<i>$\alpha 0.2d0.014$</i>	87 ± 4	23.6 ± 0.7	0.014 ± 0.007	0.03 ± 0.02	29.5	107.4
<i>$\alpha 0.2d0.031$</i>	86 ± 4	24 ± 1	0.014 ± 0.01	0.03 ± 0.03	45.2	145.6
<i>$A_{10}B_{30}$</i>						
<i>$\alpha 0.75d0.002$</i>	36.5 ± 0.7	21.6 ± 0.3	0.021 ± 0.009	0.02 ± 0.01	4.7	132.6
<i>$\alpha 0.5d0.002$</i>	38 ± 2	21.8 ± 0.7	0.02 ± 0.02	0.03 ± 0.02	6.1	95.2
<i>$\alpha 0.05d0.002$</i>	65 ± 11	34 ± 9	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.2	11.8	-
<i>$A_{10}B_{30}$</i>						
<i>$\alpha 0.2(80_20)d0.005$</i>	40 ± 3	22 ± 1	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.02	12.3	64.6
<i>$\alpha 0.2(20_80)d0.005$</i>	38.5 ± 0.4	21.6 ± 0.1	0.014 ± 0.002	0.020 ± 0.003	12.0	66.3

Βιβλιογραφία

1. Y. Lin, J. Ren, X. Qu, Acc. Chem. Res. 47, 1097 (2014)
2. R. Qu, L. Shen, Z. Chai, C. Jing, Y. Zhang, Y. An, L. Shi, ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 19207 (2014)
3. N. R. Mohamad, N. H. C. Marzuki, N. A. Buang, F. Huyop, R. A. Wahab, Biotechnol. Biotechnol. Equip. 29, 205 (2015)
4. R. Qu, H. Shi, R. Wang, T. Cheng, R. Ma, Y. An, L. Shi, Biomater. Sci. 5, 570 (2017)
5. K. Henzler, S. Rosenfeldt, A. Wittemann, L. Harnau, S. Finet, T. Narayanan, M. Ballauff, Phys. Rev. Lett. 100, 158301 (2008)
6. S. Wang, K. Chen, L. Li, X. Guo, Biomacromolecules 14, 818 (2013)
7. W. M. De Vos, P. M. Biesheuvel, A. De Keizer, J. M. Kleijn, M. A. C. Stuart, Langmuir 24, 6575 (2008)
8. F. A. M. Leermakers, M. Ballauff, O. V. Borisov, Langmuir 23, 3937 (2007)
9. N. Gal, M. Schroffenegger, E. Reimhult, J. Phys. Chem. B 122, 5820 (2018)
10. K. Miliou, L. N. Gergidis, C. Vlahos, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 56, 924 (2018)
11. E. A. Lysenko, A. I. Kulebyakina, P. S. Chelushkin, A.M. Rumyantsev, E. Y. Kramarenko, A. B. Zezin, Langmuir 28, 17108 (2012)
12. Y. Lauw, F. A.M. Leermakers, M. A. Cohen Stuart, O. V. Borisov, E. B. Zhulina, Macromolecules 39, 3628 (2006)
13. K. Miliou, L. N. Gergidis, C. Vlahos, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 55, 1110 (2017)
14. O. V. Borisov, E. B. Zhulina, Macromolecules 48, 1499 (2015)
15. A. Kalogirou, L. N. Gergidis, K. Miliou, C. Vlahos, J. Phys. Chem. B 121, 1982 (2017)
16. N. W. Suek, M. H. Lamm, Langmuir 24, 3030 (2008)
17. S. Plimpton, J. Comput. Phys. 117, 1 (1995)
18. R. Ni, D. Cao, W. Wang, A. Jusufi, Macromolecules 41, 5477 (2008)
19. O. Moulτος, L. N. Gergidis, C. Vlahos, Macromolecules 45, 2570 (2012)
20. O. Moulτος, L. N. Gergidis, A. Kalogirou, C. Vlahos, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 53, 442 (2015)
21. Z. Li, A. K. Van Dyk, S. J. Fitzwater, K. A. Fichthorn, S. T. Milner, Langmuir 32, 428 (2016)
22. Q. Liao, A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, Macromolecules 39, 1920 (2006)

8. Μικτές βούρτσες που αποτελούνται από αντίθετα φορτισμένα πολυμερή σχήματος Y σε διαλύματα δίχως άλας και σε διαλύματα με μονοσθενή και δισθενή άλατα.

8.1. Περίληψη

Η διαμόρφωση και η εσωτερική διαστρωμάτωση των μικτών βουρτσών που σχηματίζονται από αντίθετα φορτισμένες αλυσίδες σχήματος Y(-) και Y(+) σε διαλύματα χωρίς άλας, αλλά και σε διαλύματα με μονοσθενή και δισθενή άλατα, μελετήθηκαν μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής. Βρέθηκαν οι σχέσεις κλιμάκωσης του ύψους της μικτής βούρτσας σε σχέση με την επιφάνεια εμβολιασμού ανά αλυσίδα, με το λόγο του συνολικού θετικού προς το συνολικό αρνητικό φορτίο των πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων και σε σχέση με τις συγκεντρώσεις του άλατος. Με τη βοήθεια των προσομοιώσεων παρατηρήσαμε μια μοναδική απόκριση των μικτών βουρτσών σε διαλύματα δισθενούς αλατιού (1:2). Μελετήθηκαν συμμετρικές και ασύμμετρες βούρτσες. Οι συμμετρικές βούρτσες σχηματίζονται από τον ίδιο αριθμό αντίθετα φορτισμένων αλυσίδων, οι οποίες έχουν το ίδιο μήκος κλάδου και το ίδιο ποσοστό φορτισμένων δομικών μονάδων. Για τις παραπάνω βρήκαμε ότι, η αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος οδηγεί στον εμπλουτισμό της εξωτερικής επιφάνειας της βούρτσας με δομικές μονάδες Y(+) καθώς και στο διαχωρισμό φυλλοειδών μικροφάσεων (lamella). Η ασυμμετρία στις ασύμμετρες βούρτσες αναφέρεται σε τρεις περιπτώσεις. Αρχικά, υπάρχει ασυμμετρία στον λόγο των φορτισμένων δομικών μονάδων των αντίθετα φορτισμένων αλυσίδων. Στη συνέχεια, υπάρχει ασυμμετρία στον αριθμό των θετικά και των αρνητικά φορτισμένων αλυσίδων. Τέλος, υπάρχει ασυμμετρία στο μήκος των κλάδων των αντίθετα φορτισμένων αλυσίδων. Για τις ασύμμετρες βούρτσες της δεύτερης περίπτωσης, σε υψηλή συγκέντρωση άλατος, παρουσιάζεται επίσης διαχωρισμός μικροφάσεων και σχηματίζονται κυλινδρικές περιοχές.

8.2. Εισαγωγή

Οι πολυμερικές βούρτσες σχηματίζονται από πολυμερικές αλυσίδες οι οποίες εμβολιάζονται από το ένα άκρο τους σε μια επιφάνεια. Ο εμβολιασμός γίνεται σε υψηλές πυκνότητες και έτσι οι αλυσίδες είναι συνωστισμένες. Λόγω των αλληλεπιδράσεων εξαιρούμενου όγκου αναγκάζονται να τεντωθούν μακριά από την επιφάνεια, πολύ πιο μακριά από την άκρο σε άκρο απόσταση μιας αδιατάραχτης αλυσίδας. Οι πολυμερικές βούρτσες έχουν γίνει ένας πολύ σημαντικός τομέας έρευνας. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές όπως στις αποκρινόμενες επιφάνειες^{1,2}, στις αντιρρυπαντικές επιστρώσεις³, στην κυτταρική καλλιέργεια⁴, στα τεχνητά ένζυμα^{5,6} κ.ο.κ. Το πάχος της βούρτσας, το οποίο είναι χρήσιμο για ορισμένες εφαρμογές, μπορεί να ρυθμιστεί ελέγχοντας την πυκνότητα εμβολιασμού, την ποιότητα του διαλύτη, το μοριακό βάρος και την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας⁷⁻¹¹. Σε υψηλές πυκνότητες εμβολιασμού η κατανομή πυκνότητας πιθανότητας είναι παρόμοια για όλες τις βούρτσες, ανεξάρτητα από την αρχιτεκτονική της εμβολιασμένης πολυμερικής αλυσίδας¹². Αυτό σημαίνει ότι οι βούρτσες που σχηματίζονται από διακλαδισμένες αλυσίδες, στις οποίες η μάζα του πολυμερούς αυξάνεται κατά μήκος του άξονα z , έχουν διαφορετική εσωτερική διαστρωμάτωση σε σχέση με εκείνες που σχηματίζονται από γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες¹³. Ακόμη και στην περίπτωση των πολυμερών σχήματος Y , που είναι η πιο απλή διακλαδισμένη αρχιτεκτονική, φαίνεται ότι οι εμβολιασμένες αλυσίδες σχηματίζουν δύο διαφορετικούς υποπληθυσμούς^{7,12}. Η επιφάνεια εμπλουτίζεται από τις δομικές μονάδες των πολυμερών που έχουν ελαφρώς εκτεταμένους κλάδους, ενώ ο άλλος πληθυσμός, που χαρακτηρίζεται από εντελώς τεντωμένους κλάδους, σχηματίζει κυρίως την εξωτερική επιφάνεια της βούρτσας¹².

Θεωρητικές¹⁴⁻¹⁹ και πειραματικές μελέτες^{20,21} έδειξαν ότι ο τρόπος με τον οποίο συμπεριφέρεται μια βούρτσα που σχηματίζεται από φορτισμένες αλυσίδες είναι πολύ διαφορετικός από αυτόν μιας όμοιας, αλλά που σχηματίζεται από αφόρτιστες αλυσίδες. Οι αλλαγές στην διαμόρφωση των επιφανειών επηρεάζονται κυρίως από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, την ιοντική ισχύ και την ωσμωτική πίεση που ασκείται από τα αντισταθμιστικά ιόντα, και όχι από την ωσμωτική πίεση του μακρομοριακού τμήματος. Θεωρητικά αποτελέσματα²² με βάση το μοντέλο Alexander - de Gennes καθώς και προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής¹⁶ προέβλεψαν την εξάρτηση του ύψους H της βούρτσας που σχηματίζεται από πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες σε σχήμα Y υπό συνθήκες θήτα διαλύτη. Για

την ωσμωτική περιοχή, όπου όλα τα αντισταθμιστικά ιόντα συμπυκνώνονται εντός του όγκου της βούρτσας, το ύψος της ακολουθεί τον νόμο κλιμάκωσης $H \sim \alpha^{1/2} S$, όπου το α είναι ο λόγος των φορτισμένων δομικών μονάδων της αλυσίδας και το S είναι το μήκος του κάθε κλάδου. Για τη φορτισμένη περιοχή, όπου μόνο ένα ποσοστό αντισταθμιστικών ιόντων βρίσκεται εντός του όγκου της βούρτσας, το ύψος της ακολουθεί τη σχέση κλιμάκωσης $H \sim \alpha^2 l_B S^3 s^{-1}$, όπου l_B είναι το μήκος Bjerrum και s είναι η επιφάνεια ανά αλυσίδα. Η προσθήκη των ιόντων άλατος με συγκέντρωση c_s δημιουργεί μια άλλη περιοχή στο διάγραμμα φάσης, την περιοχή άλατος²³. Η συμπεριφορά της βούρτσας επηρεάζεται και αποκρίνεται στη συγκέντρωση του αλατιού και έτσι το ύψος της κλιμακώνεται ως $H \sim \alpha^{2/3} S c_s^{-1/3} s^{-1/3}$. Το σθένος των ιόντων του αλατιού παίζει επίσης σημαντικό ρόλο για τη δομή των πολυηλεκτρολυτικών βουρτσών. Παρατηρείται μια ισχυρή μείωση του ύψους της βούρτσας με την παρουσία δισθενών ιόντων άλατος^{24,25}. Αυτό προέρχεται από το ότι τα μονοσθενή αντισταθμιστικά ιόντα μέσα στη βούρτσα αντικαθίστανται από τα δισθενή ιόντα άλατος. Το γεγονός αυτό ευνοείται εντροπικά και παρατηρείται μια "ηλεκτροστατική γεφύρωση" ανάμεσα στις αλυσίδες εξαιτίας των δισθενών ιόντων.

Από την ανάμιξη αντίθετα φορτισμένων εμβολιασμένων πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων (εικόνα 8.1) σε διάλυμα δισθενών αλάτων μπορούν να σχηματιστούν βούρτσες, οι οποίες παρουσιάζουν ευαισθησία σε διάφορες μεταβολές και είναι χρήσιμες σε πολλές εφαρμογές. Σε μακροσκοπικό επίπεδο, μια μικτή βούρτσα θα πρέπει να εμφανίζει αλλαγές στην εξωτερική της επιφάνεια ανάλογα με το είδος του δισθενούς ιόντος. Τα δισθενή κατιόντα τείνουν να συρρικνώνουν τις αρνητικά φορτισμένες αλυσίδες, έτσι η εξωτερική επιφάνεια της βούρτσας θα είναι εμπλουτισμένη κυρίως με θετικά φορτισμένες δομικές μονάδες. Η αντίθετη συμπεριφορά θα πρέπει να παρατηρείται εάν αντικαταστήσουμε τα δισθενή κατιόντα με δισθενή ανιόντα. Στην περίπτωση που δεν υπάρχει αλάτι, η εξωτερική επιφάνεια θα πρέπει να είναι εμπλουτισμένη και με τους δύο τύπους δομικών μονάδων.

Ο Linse και οι συνεργάτες του^{26,27} μελέτησαν μικτές βούρτσες που σχηματίζονται από αντίθετα φορτισμένους γραμμικούς πολυηλεκτρολύτες. Η κατανομή πυκνότητας της μικτής βούρτσας για ασύμμετρες φορτισμένες αλυσίδες με διαφορετικό μήκος ή διαφορετικό ποσοστό φόρτισης, έδειξε μια πυκνή, εσωτερική περιοχή, η οποία σχηματίζεται από ένα ηλεκτρικά ουδέτερο σύμπλεγμα και των δύο πολυηλεκτρολυτών, και μια εξωτερική περιοχή. Η περιοχή αυτή αποτελείται από αραιές, τεντωμένες αλυσίδες, και σχηματίζεται από τις πιο μακριές ή τις

περισσότερο φορτισμένες αλυσίδες. Η πυκνότητα στην εξωτερική περιοχή πλησίασε στο μηδέν όταν τα φορτία των δύο πολυηλεκτρολυτών αντισταθμίζουν το ένα το άλλο. Τέτοια αποτελέσματα βρέθηκαν πειραματικά σε μικτές πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες με ιονισμό που εξαρτάται από το pH^{28-30} .

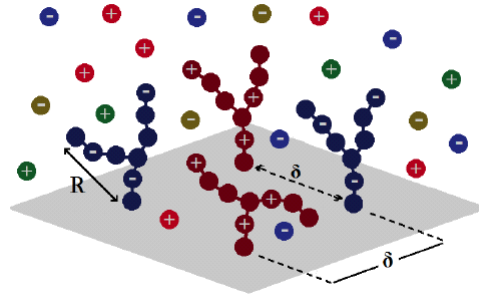
Στην παρούσα μελέτη, πραγματοποιήσαμε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής με θερμοστάτη Langevin. Ο σκοπός είναι να διευκρινίσουμε την επίδραση του ποσοστού φόρτισης των εμβολιασμένων αλυσίδων α , της πυκνότητας εμβολιασμού της βούρτσας d και της συγκέντρωσης μονοσθενούς και δισθενούς άλατος c_s στο ύψος και στην εσωτερική διαστρωμάτωση των μικτών βουρτσών. Οι βούρτσες που αποτελούνται από αντίθετα φορτισμένες πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες σε σχήμα Y, η οποία είναι η πιο απλή αρχιτεκτονική διακλαδισμένης αλυσίδας, παρουσιάζουν μια πλούσια και πολύ ενδιαφέρουσα εσωτερική διαστρωμάτωση.

8.3. Μοντέλο

Εφαρμόσαμε ένα αδροποιημένο (coarse-grained) μοντέλο προκειμένου να μελετήσουμε πολυηλεκτρολυτικά πολυμερή σε σχήμα Y. Ένα σύνολο ατόμων αναπαραστάθηκε από μία δομική μονάδα (bead) με διάμετρο σ . Για τις θετικά φορτισμένες αλυσίδες, που συμβολίζονται ως $Y(+)$, ένα κλάσμα α_+ των δομικών μονάδων της αλυσίδας είναι φορτισμένο τυχαία με στοιχειώδες φορτίο $+1e$. Ομοίως, στις αρνητικά φορτισμένες αλυσίδες, που συμβολίζονται ως $Y(-)$, ένα κλάσμα α_- των δομικών μονάδων φορτίζεται με στοιχειώδες φορτίο $-1e$. Για να είναι ηλεκτρικά ουδέτερο το σύστημα προστέθηκαν αντισταθμιστικά ιόντα με διάμετρο σ τα οποία έχουν αντίθετο στοιχειώδες φορτίο από τις αλυσίδες. Τα μονοσθενή ιόντα του άλατος τύπου 1:1 που προστέθηκαν, μοντελοποιούνται ακριβώς με τον ίδιο τρόπο όπως τα αντισταθμιστικά ιόντα. Τέλος, το δισθενές άλας τύπου 1:2 απελευθερώνει δύο αρνητικά φορτισμένα ιόντα με στοιχειώδες φορτίο $-1e$ και με διάμετρο σ , και ένα θετικά φορτισμένο ιόν με φορτίο $+2e$ επίσης με διάμετρο σ .

Η επιφάνεια για την πολυηλεκτρολυτική μικτή βούρτσα είναι ένα κομμάτι του επιπέδου xy με γραμμικές διαστάσεις $L \times L$ και περιοδικές συνθήκες στη x και y διάσταση. Θεωρούμε n_+ τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων αλυσίδων $Y(+)$ και n_- τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων

αλυσίδων Y(-). Οι αλυσίδες είναι τυχαία εμβολιασμένες στην επιφάνεια. Η απόσταση μεταξύ των εμβολιασμένων αλυσίδων Y είναι ίση με δ στη x και y διεύθυνση, όπως φαίνεται στην εικόνα 8.1. Το εμβαδόν της επιφάνειας για κάθε αλυσίδα Y υπολογίζεται ως $s=\delta^2$ και η πυκνότητα εμβολιασμού καθορίζεται ως $d=1/s=1/\delta^2$.



Εικόνα 8.1. Σχηματική αναπαράσταση μικτής βούρτσας που σχηματίζεται από 2 Y(+) ($n_+=2$) και 2 Y(-) ($n_-=2$) πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες σχήματος Y με μήκος κλάδου $S_+=S_-=3$ και ποσοστό φόρτισης $\alpha_+=\alpha_-=0.33$. Η μέγιστη διαδρομή (longest path, N) είναι ίση με 6, το συνολικό μοριακό βάρος (M_w) είναι ίσο με 9 και το εμβαδόν της επιφάνειας ανά αλυσίδα Y είναι $s=\delta^2$. Φαίνονται επίσης τα αντισταθμιστικά ιόντα (μπλε και κόκκινο χρώμα) και τα μονοσθενή ιόντα άλατος (πράσινο χρώμα).

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο φορτισμένων σωματιδίων q_i και q_j καθορίζονται από το δυναμικό Coulomb³¹

$$U_{\text{Coulomb}}(r_{ij}) = k_B T l_B \frac{q_i q_j}{r_{q_i q_j}}, \quad (8.1)$$

όπου $r_{q_i q_j}$ είναι η απόσταση των κέντρων μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων q_i και q_j , k_B είναι η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία. Το μήκος Bjerrum καθορίζεται ως $l_B = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T)$, όπου ϵ_0 και ϵ_r είναι η διαπερατότητα του κενού και η σχετική διαπερατότητα του διαλύτη αντίστοιχα.

Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονάδων (beads) λήφθηκαν υπόψη με σκοπό να μιμηθούν τις μακροσκοπικές συνθήκες του διαλύτη. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις υπολογίστηκαν βάσει του αποκομμένου (truncated) δυναμικού Lennard-Jones^{32,33}

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_{cij}} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_{cij}} \right)^6 \right], & r_{ij} \leq r_{cij} \\ 0, & r_{ij} > r_{cij} \end{cases} \quad (8.2)$$

όπου ε είναι το βάθος του φρέατος δυναμικού και r_{cij} η ακτίνα αποκοπής του δυναμικού (cutoff radius). Η επιφάνεια θεωρείται ως ανακλαστικό τοίχωμα. Οι διάφορες δομικές μονάδες της αλυσίδας θεωρήθηκαν συνδεδεμένες με δεσμούς τύπου FENE (finitely extensible nonlinear elastic bonds). Το δυναμικό FENE εκφράζεται ως εξής³²

$$U_{\text{Bond}}(r_{ij}) = \begin{cases} -0.5kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right)^2 \right], & r_{ij} \leq R_0 \\ \infty, & r_{ij} > R_0 \end{cases} \quad (8.3)$$

όπου r_{ij} είναι η απόσταση ανάμεσα στις μονάδες i και j και R_0 είναι η μέγιστη επιμήκυνση του δεσμού ($R_0=1.5\sigma$). Αυτές οι παράμετροι³⁴ αποτρέπουν τη διασταύρωση των αλυσίδων (chain crossing) διασφαλίζοντας ένα μέσο μήκος δεσμού ίσο με 0.97σ .

Τα μόρια του διαλύτη είναι ωσεί παρόντα μέσα στο κουτί προσομοίωσης, υπονοείται δηλαδή η ύπαρξή τους (implicit solvent). Το μοντέλο επιτρέπει την στατιστική αντιμετώπιση του διαλύτη, ενσωματώνοντας την επίδρασή του στο πολυμερές σε ένα συνδυασμό τυχαίων δυνάμεων και όρων τριβής. Η εξίσωση κίνησης για κάθε μονάδα i μάζας m μέσα στο κουτί προσομοίωσης περιγράφεται από την εξίσωση Langevin³²

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = -\nabla \sum_j [U_{LJ}(r_{ij}) + U_{\text{Bond}}(r_{ij}) + U_{\text{Coulomb}}(r_{ij})] - m_i \xi \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathbf{F}_i(t), \quad (8.4)$$

όπου m_i , $\mathbf{r}_i$ και ξ είναι η μάζα, το διάνυσμα θέσης και ο συντελεστής τριβής του σωματιδίου i αντίστοιχα. Ο συντελεστής τριβής είναι ίσος με $\xi=0.5\tau^{-1}$, όπου $\tau=\sigma\sqrt{m}/\varepsilon$. Το διάνυσμα της

τυχαίας δύναμης $\mathbf{F}_i$ θεωρείται γκαουσιανό και ικανοποιεί την εξίσωση

$$\langle \mathbf{F}_i(t) \cdot \mathbf{F}_j(t') \rangle = 6k_B T m \xi \delta_{ij} \delta(t-t'). \quad (8.5)$$

όπου k_B είναι η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία.

Οι εμβολιασμένες αλυσίδες Y(+) προσομοιώνονται με μήκη κλάδου $S_+=20, 40, 60$ και 80 δομικές μονάδες και με κλάσμα φορτισμένων μονάδων $\alpha_+=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ και 1 . Οι εμβολιασμένες αλυσίδες Y(-) σε όλες τις προσομοιώσεις έχουν μήκος κλάδου $S_-=80$ δομικές μονάδες και ποσοστό φόρτισης $\alpha_-=0.2$. Το μήκος Bjerrum l_B , το οποίο καθορίζει την ισχύ των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, ορίστηκε σε $l_B=1\sigma$, που αντιστοιχεί σε διαλύτη νερού για το μοντέλο μας. Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής με θερμοστάτη Langevin πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το παράλληλο πακέτο προσομοίωσης, ανοιχτού λογισμικού LAMMPS³⁵. Οι μακράς εμβέλειας ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις πάρθηκαν με αποκοπή (cutoff) $r_{cij}=5\sigma$. Για αποστάσεις μεγαλύτερες της αποκοπής 5σ , οι μακράς εμβέλειας ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις διαχειρίστηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο PPPM (particle-particle particle-mesh)^{6,31}. Για τον υπολογισμό των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ όλων των φορτίων στο σύστημα χρησιμοποιήθηκε ακρίβεια 10^{-4} . Η μέθοδος είναι καλή να χρησιμοποιηθεί για συστήματα τα οποία είναι περιοδικά στους άξονες x,y αλλά όχι στον z.

Όπως και σε προηγούμενη μελέτη μας¹⁶, η ανοιγμένη θερμοκρασία T^* της προσομοίωσης έχει οριστεί ως $T^*=k_B T/\epsilon=3.0$ και με ακτίνα αποκοπής $r_{cij}=2.5\sigma$ στο δυναμικό Lennard-Jones. Υπό αυτές τις συνθήκες, η εξάρτηση του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle$ μιας αφόρτιστης αλυσίδας σχήματος Y, με το συνολικό μοριακό βάρος M_w , σε αραιά διαλύματα, ακολουθεί τη σχέση κλιμάκωσης $\langle Rg^2 \rangle \sim M_w^{2\nu}$, με $\nu=0.5$ (θήτα διαλύτης). Όλες οι άλλες αλληλεπιδράσεις, δηλαδή μεταξύ των αντισταθμιστικών ιόντων, των ιόντων άλατος, μεταξύ των δομικών μονάδων των αλυσίδων Y(+) και Y(-) καθώς και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών, θεωρήθηκαν απωστικές με ακτίνα αποκοπής $r_{cij}=2^{1/6}\sigma$. Χάριν απλότητας, οι δομικές μονάδες των πολυμερών, τα αντισταθμιστικά ιόντα και τα ιόντα άλατος θεωρήθηκαν ότι έχουν την ίδια μάζα ($m=1$) και την ίδια διάμετρο ($\sigma=1$). Σε όλες τις προσομοιώσεις ισχύει ότι $\epsilon=1$.

Μελετήθηκαν πέντε μικτές βούρτσες που περιείχαν $n_+=7, 13, 19, 26$ και 32 θετικά φορτισμένες αλυσίδες Y(+) και $n_-=57, 51, 45, 38$ και 32 αρνητικά φορτισμένες αλυσίδες Y(-). Σε όλες τις περιπτώσεις ο συνολικός αριθμός των αλυσίδων Y (n_+ και n_-) της βούρτσας είναι 64 .

Στις περισσότερες προσομοιώσεις μας, η τιμή της πυκνότητας εμβολιασμού ορίστηκε ως $d=0.0494\sigma^{-2}$. Ωστόσο, προσομοιώθηκαν επίσης μικτές βούρτσες με πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0247, 0.0123, 0.0062, 0.0031$ και $0.0015\sigma^{-2}$. Η συγκέντρωση των μονοσθενών και δισθενών αλάτων ήταν $c_s=0.0017, 0.0163, 0.0320$ και $0.0616\sigma^{-3}$, τα οποία ισοδυναμούν με $c_s=0.1, 0.9, 1.8$ και 3.6 M. Η διάσταση του κουτιού προσομοίωσης κατά μήκος του άξονα z , L_z , ορίστηκε ως 240σ για τις βούρτσες σε διαλύματα που δεν περιέχουν άλας, και μικρότερη (170σ) για τις βούρτσες με αλάτι. Αυτό έγινε επειδή η αύξηση του συνολικού αριθμού των φορτίων αυξάνει και τον υπολογιστικό χρόνο της προσομοίωσης. Το ύψος της βούρτσας και στα δύο κουτιά παραμένει ανεπηρέαστο. Αυτό συμβαίνει διότι στις μικτές βούρτσες οι αντίθετα φορτισμένοι πολυηλεκτρολύτες σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ τους. Έτσι, το ύψος της βούρτσας είναι πολύ μικρό σε σχέση με το αντίστοιχο ύψος μιας πολυηλεκτρολυτικής βούρτσας η οποία αποτελείται μόνο από ένα είδος αλυσίδας (θετικό ή αρνητικό). Το βήμα ολοκλήρωσης είναι $\Delta t=0.006\tau$. Πραγματοποιήθηκαν ένα εκατομμύριο χρονικά βήματα με όλες τις ακτίνες αποκοπής ίσες με $r_{cij}=2^{1/6}\sigma$, έτσι ώστε να εξαλειφθεί οποιαδήποτε ομοιότητα με την αρχική διαμόρφωση. Το σύστημα αφέθηκε να ισορροπήσει για άλλο ένα εκατομμύριο χρονικά βήματα. Στη συνέχεια, η παραγωγική φάση της προσομοίωσης πραγματοποιήθηκε για τουλάχιστον 5 εκατομμύρια χρονικά βήματα. Οι ιδιότητες ενδιαφέροντος υπολογίστηκαν ως μέσες τιμές από 2500 στιγμιότυπα του συστήματος.

8.4. Αποτελέσματα και συζήτηση

8.4.1. Συμμετρικές μικτές βούρτσες

8.4.1.1. Ύψος βούρτσας

Αρχικά προσομοιώθηκαν συμμετρικές, μικτές βούρτσες που αποτελούνται από 32 θετικά φορτισμένες $Y(+)$ και 32 αρνητικά φορτισμένες $Y(-)$ πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες ($n_+=32$ και $n_-=32$), οι οποίες έχουν μήκος κλάδου $S_+=S_-=80$ δομικές μονάδες και λόγο φορτισμένων δομικών μονάδων $\alpha_+=\alpha_-=0.2$. Ο σκοπός της προσομοίωσης είναι να διευκρινιστεί η επίδραση της πυκνότητας εμβολιασμού d και της συγκέντρωσης άλατος c_s τόσο στο συνολικό ύψος της μικτής βούρτσας H όσο και στην εσωτερική διαστρωμάτωσή της. Το ύψος της βούρτσας θεωρείται ίσο³⁶ με $H=2\langle z \rangle$ όπου $\langle z \rangle$ είναι η μέση απόσταση z κάθε πολυμερικής δομικής

μονάδας από την επιφάνεια και ορίζεται ως

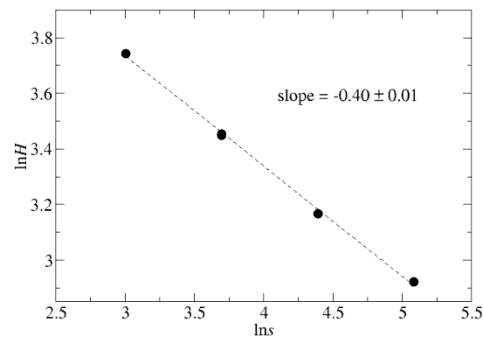
$$\langle z \rangle = \frac{\int_0^\infty zP(z)dz}{\int_0^\infty P(z)dz} . \quad (8.6)$$

όπου $P(z)$ η κατανομή πιθανότητας.

Προσομοιώθηκαν τα μερικά ύψη H_+ και H_- και οι μέσες αποστάσεις $\langle z_+ \rangle$ και $\langle z_- \rangle$ των θετικά φορτισμένων $Y(+)$ και των αρνητικά φορτισμένων $Y(-)$ αλυσίδων αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα των παραπάνω ποσοτήτων παρουσιάζονται στον πίνακα 8.1. Όπως αναμενόταν, οι τιμές του συνολικού ύψους H και των μερικών υψών H_+ και H_- είναι ίδιες, εντός της διακύμανσης, για την ίδια μικτή βούρτσα. Ωστόσο, είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με τις τιμές του ύψους της βούρτσας που αποτελείται από 64 $Y(+)$ ή $Y(-)$ εμβολιασμένες πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες με το ίδιο μήκος κλάδου S , το ίδιο κλάσμα φορτισμένων μονάδων α , την ίδια πυκνότητα εμβολιασμού d και το ίδιο μήκος Bjerrum l_B . Συγκεκριμένα, το ύψος της μικτής βούρτσας είναι ίσο με 42.2σ . Το αντίστοιχο ύψος της βούρτσας που αποτελείται από ένα μόνο είδος αλυσίδας είναι 56% υψηλότερο και ίσο με 66σ για την πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0494\sigma^{-2}$, η οποία είναι η υψηλότερη πυκνότητα που εξετάζεται στις προσομοιώσεις μας. Ο λόγος είναι ότι στις μικτές βούρτσες υπάρχει μια μερική ή ολική εξουδετέρωση των φορτίων που βρίσκονται στις αλυσίδες $Y(+)$ με τα αντίθετα φορτία των αλυσίδων $Y(-)$. Αυτή η σύμπλεξη ευνοείται εντροπικά λόγω της απελευθέρωσης των αντισταθμιστικών ιόντων στο διάλυμα. Τα συμπυκνωμένα αντίθετα φορτία, μπορούν να προκαλέσουν φαινόμενα έλξης³⁷ τα οποία μειώνουν την ποιότητα του διαλύτη. Κατά συνέπεια, μειώνονται οι ακτίνες περιστροφής των δύο τύπων αλυσίδων και το ύψος της βούρτσας. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις προέρχονται από τις ηλεκτροστατικές έλξεις μεταξύ των συμπυκνωμένων φορτίων μέσα σε ένα περιβάλλον που αποτελείται από φορτισμένα μονομερή και άλλα συμπυκνωμένα αντίθετα φορτία. Αντίθετα, οι απωθήσεις μεταξύ των φορτίων ίδιου τύπου στις βούρτσες που σχηματίζονται μόνο από αρνητικά ή μόνο από θετικά φορτισμένες αλυσίδες, οδηγούν στην επέκταση των αλυσίδων και στην αύξηση του ύψους της βούρτσας.

Προηγούμενα αποτελέσματα προσομοιώσεων¹⁶ σχετικά με πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες που αποτελούνται από αρνητικά φορτισμένες αλυσίδες $Y(-)$, με μήκος κλάδου $S=80$, ποσοστό φόρτισης $\alpha=0.2$, μήκος Bjerrum $l_B=1\sigma$ και πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0494\sigma^{-2}$ αποκαλύπτουν

ότι η βούρτσα βρίσκεται στη φορτισμένη περιοχή του διαγράμματος φάσης, από τη στιγμή που το 92% των συνολικών αντισταθμιστικών ιόντων βρίσκεται εντός του όγκου της. Στη φορτισμένη περιοχή το ύψος της βούρτσας ποικίλλει ανάλογα με την επιφάνεια s ανά αλυσίδα Y . Συγκεκριμένα, η αύξηση της επιφάνειας s οδηγεί στη μείωση του ύψους της βούρτσας σύμφωνα με τη σχέση κλιμάκωσης $H \sim s^{-1}$ όπου $s=1/d$. Στη μικτή βούρτσα ο αριθμός των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον όγκο της είναι ακόμη μικρότερος με τιμή περίπου 11% (πίνακας 8.1). Το ύψος της μικτής βούρτσας εξαρτάται επίσης από την επιφάνεια s ανά αλυσίδα Y . Στην εικόνα 8.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ύψους H των μικτών βουρτσών για διαφορετικές επιφάνειες $s=20.24, 40.49, 81.30$ και $161.29\sigma^2$. Η σχέση κλιμάκωσης $H \sim s^{-0.40 \pm 0.01}$, υποδηλώνει μια ασθενέστερη διακύμανση από εκείνη της πολυηλεκτρολυτικής βούρτσας που αποτελείται από ένα μόνο είδος αλυσίδας. Αυτό είναι λογικό, καθώς ακόμη και στην υψηλότερη πυκνότητα εμβολιασμού, η μικτή βούρτσα έχει συρρικνωθεί πολύ περισσότερο από εκείνη του ενός είδους (θετικό ή αρνητικό).



Εικόνα 8.2. $\ln H$ σαν συνάρτηση του $\ln s$ για συμμετρικές μικτές βούρτσες που αποτελούνται από αλυσίδες $Y(+)$ και $Y(-)$ με $n_+=n_-=32$, $S_+=S_-=80$ και $\alpha_+=\alpha_-=0.2$.

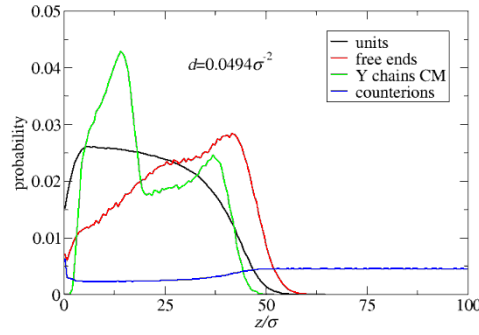
8.4.1.2. Εσωτερική διαστρωμάτωση

Η εσωτερική διαστρωμάτωση των μικτών βουρτσών είναι παρόμοια με αυτή μιας πολυηλεκτρολυτικής βούρτσας που σχηματίζεται από μόνο ένα είδος αλυσίδας¹⁶. Στην εικόνα 8.3a απεικονίζονται οι πιθανότητες εύρεσης των δομικών μονάδων, των ελεύθερων άκρων, του κέντρου μάζας και των αντισταθμιστικών ιόντων σε απόσταση z κάθετα προς την επιφάνεια

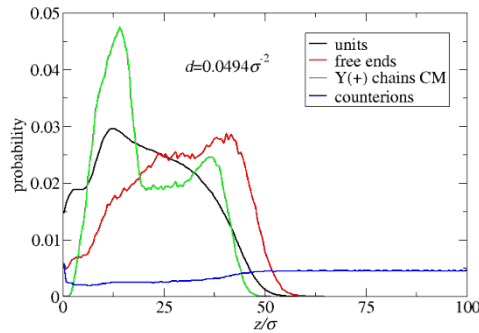
εμβολιασμού, για μικτές βούρτσες στην πυκνότητα $d=0.0494\sigma^{-2}$. Η πιθανότητα εύρεσης οποιασδήποτε δομικής μονάδας των αλυσίδων σε ύψος z από την επιφάνεια εξασθενεί ελαφρώς για ένα ευρύ φάσμα τιμών z , και σταδιακά εξαφανίζεται για υψηλές τιμές, στην τιμή $z=56\sigma$. Η τιμή αυτή είναι μικρή σε σχέση με τη μέγιστη διαδρομή των αλυσίδων, όπου $z=160\sigma$, κάτι που υποδεικνύει ότι οι κλάδοι των εμβολιασμένων αλυσίδων δεν είναι τεντωμένοι. Κοντά στην επιφάνεια υπάρχει μια πολύ μικρή περιοχή εμπλουτισμένη με αντισταθμιστικά ιόντα. Η πυκνότητα των αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον όγκο της βούρτσας είναι μικρότερη από την πυκνότητά τους έξω από αυτόν. Αυτή είναι μια σημαντική διαφορά μεταξύ της εσωτερικής διαστρωμάτωσης των μικτών βουρτσών και της εσωτερικής διαστρωμάτωσης των βουρτσών που σχηματίζονται μόνο από ένα είδος αλυσίδας (θετικό ή αρνητικό). Στις τελευταίες η συντριπτική πλειοψηφία των αντισταθμιστικών ιόντων βρίσκεται μέσα στον όγκο της βούρτσας¹⁶. Αυτό συμβαίνει επειδή η σύμπλεξη μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων μονάδων των αλυσίδων Y προκαλείται από την απελευθέρωση των αντισταθμιστικών ιόντων, η οποία αυξάνει την εντροπία του συστήματος. Στη μικτή βούρτσα μόνο το 11% των συνολικών αντισταθμιστικών ιόντων βρίσκεται μέσα στον όγκο της (πίνακας 8.1). Η κατανομή πιθανότητας των κέντρων μάζας των αλυσίδων Y παρουσιάζει δύο κορυφές, υποδεικνύοντας την ύπαρξη δύο πληθυσμών, δηλαδή των κοντών και των ψηλών αλυσίδων Y . Η ανάλυση των αρχείων μας για τη διαμόρφωση του συστήματος δείχνει ότι υπάρχει μια δυναμική ισορροπία μεταξύ κοντών και ψηλών αλυσίδων Y . Ο πληθυσμός των ψηλών αλυσίδων συμβάλλει με ένα απότομο μέγιστο κοντά στην άκρη της βούρτσας. Οι ψηλές ή κοντές αλυσίδες Y μπορούν να είναι είτε θετικά είτε αρνητικά φορτισμένες. Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί στην εικόνα 8.3b όπου οι προαναφερθείσες κατανομές πιθανότητας αναφέρονται μόνο σε θετικά φορτισμένες αλυσίδες $Y(+)$.

Η υψηλή πυκνότητα της βούρτσας διατηρείται όχι μόνο από την ύπαρξη των διαφόρων τύπων αλυσίδων Y αλλά και από την πιθανότητα αναδίπλωσης (backfolding) των κλάδων της αλυσίδας. Σε προηγούμενη εργασία¹² περιγράφεται λεπτομερώς πώς υπολογίζεται η πιθανότητα αναδίπλωσης ενός κλάδου. Ένας κλάδος λέμε ότι αναδιπλώνεται όταν η γωνία μεταξύ του άκρη εις άκρη διανύσματος του κλάδου και του άξονα z είναι μεγαλύτερη από $\pi/2$. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 8.2 για τις αλυσίδες $Y(+)$ και $Y(-)$ δείχνουν ότι η πιθανότητα αναδίπλωσης ενός κλάδου είναι 31%, η αντίστοιχη πιθανότητα για δύο κλάδους να αναδιπλώνονται είναι 4%, ενώ η πλειοψηφία των κλάδων (65%) δεν αναδιπλώνονται. Όταν μειώνεται η πυκνότητα εμβολιασμού, η απόσταση z του άκρου της βούρτσας από την επιφάνεια

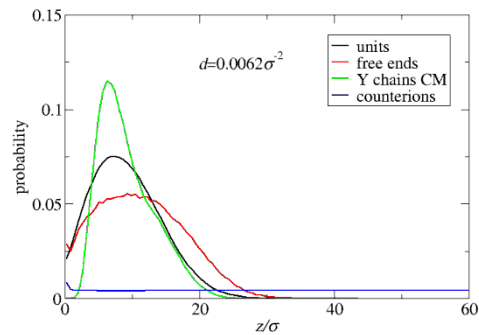
μειώνεται σημαντικά. Αυτό συμβαίνει επειδή οι αλυσίδες Y είναι λιγότερο τεντωμένες λόγω του μεγαλύτερου διαθέσιμου χώρου. Για την πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0062\sigma^{-2}$, η κατανομή πιθανότητας του κέντρου μάζας των αλυσίδων Y έχει μία κορυφή (εικόνα 8.3c), που δείχνει ότι οι πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες σχηματίζουν έναν μόνο πληθυσμό.



(a)



(b)

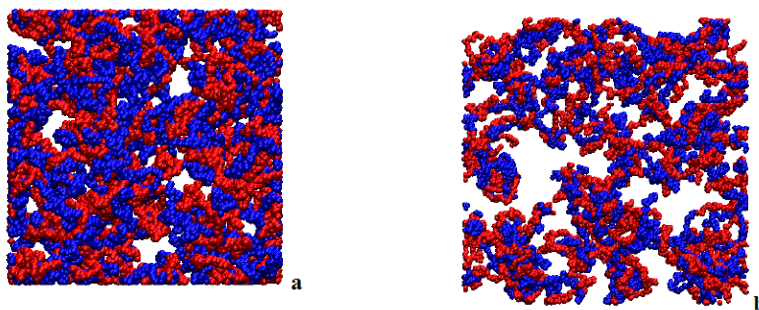


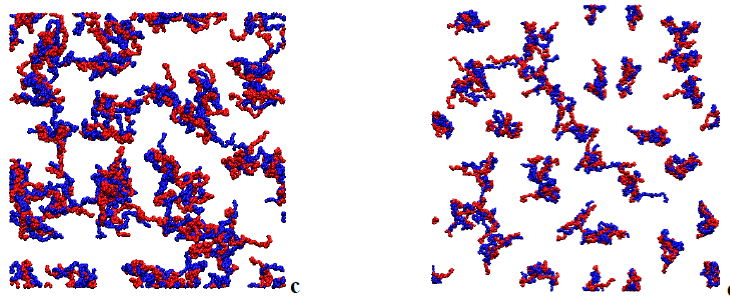
(c)

Εικόνα 8.3. Κατανομές πυκνότητας πιθανότητας (a) του z των δομικών μονάδων, των ελεύθερων άκρων, των αντισταθμιστικών ιόντων και του κέντρου μάζας των αλυσίδων Y σε

πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0494\sigma^{-2}$ **(b)** οι ίδιες ποσότητες μόνο για τις θετικά φορτισμένες αλυσίδες $Y(+)$ **(c)** οι ίδιες ποσότητες για τις συνολικές αλυσίδες Y σε πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0062\sigma^{-2}$.

Οι μικτές βούρτσες μπορούν να υφίστανται ένα μικροφασικό διαχωρισμό σε μέτριες και χαμηλές πυκνότητες εμβολιασμού. Αυτό οφείλεται στην έλξη μεταξύ των δομικών μονάδων των αλυσίδων Y που έχουν αντίθετα φορτία. Σε αντίθεση με τις ελεύθερες αλυσίδες σε ένα διάλυμα, η διαδικασία του εμβολιασμού ενός ελεύθερου άκρου σε μια επιφάνεια, εμποδίζει το σύστημα να διαχωριστεί σε δύο φάσεις. Ο διαχωρισμός των μικροφάσεων είναι εφικτός όταν η μικτή βούρτσα χωρίζεται σε χωρικά ξεχωριστούς τομείς (π.χ. pinned micelles) που είναι εμπλουτισμένοι με τα πολυηλεκτρολυτικά τμήματα. Με τη μείωση της πυκνότητας εμβολιασμού παρατηρήθηκαν μικκύλια διαλύτη (εικόνα 8.4a), φυλλοειδή μικτά μικκύλια (mixed lamellae micelles) (εικόνα 8.4b) και επιμηκυμένα, σφαιρικά, μικτά, πολυηλεκτρολυτικά μικκύλια (εικόνες 8.4c, 8.4d). Παρόμοιες διαμορφώσεις (pinned micelles) παρατηρήθηκαν από τους Γεργίδη και συνεργάτες⁸ σε δένδριτικές βούρτσες κάτω από συνθήκες κακού διαλύτη. Στην περίπτωση μικτών βουρτσών, πολλά σφαιρικά ή φυλλοειδή μικκύλια διασυνδέονται ελαφρώς μεταξύ τους μέσω μίας μόνο πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας. Αντίθετα, στην περίπτωση βουρτσών που σχηματίζονται από ηλεκτρικά ουδέτερα ομοπολυμερή υπό συνθήκες κακού διαλύτη, οι δομές αυτές των μικκυλίων είναι πολύ καλά διαχωρισμένες μεταξύ τους. Αυτή η διαφορά προέρχεται από το γεγονός ότι στις μικτές βούρτσες οι έλξεις εμφανίζονται μόνο μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων, ενώ στην περίπτωση βουρτσών που αποτελούνται από ομοπολυμερή οποιαδήποτε αλυσίδα έλκεται από τις άλλες.





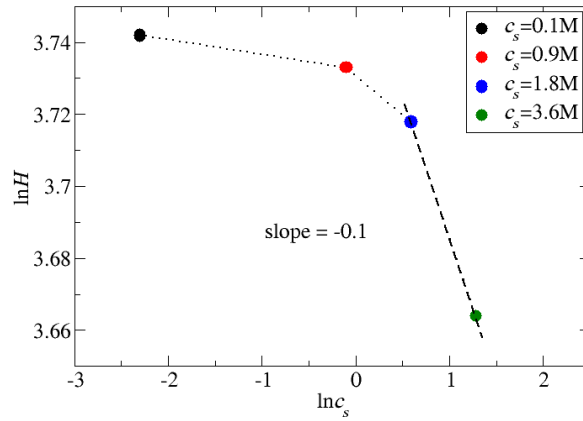
Εικόνα 8.4. Γραφική αναπαράσταση μικτών βουρτσών που αποτελούνται από πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες σχήματος Y(+) και Y(-) με $n_+=n_-=32$, $S_+=S_-=80$ και $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ για διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού $d=$ **(a)** $0.0123\sigma^{-2}$, **(b)** $0.0062\sigma^{-2}$, **(c)** $0.0031\sigma^{-2}$, **(d)** $0.0015\sigma^{-2}$.

8.4.1.3. Η επίδραση του αλατιού

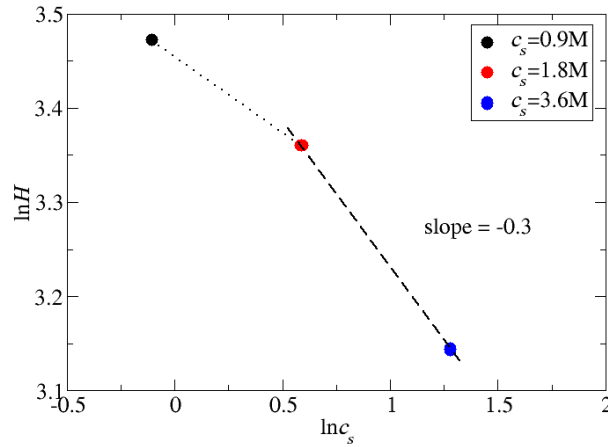
Όπως αναφέραμε σε προηγούμενη ενότητα, η προσθήκη των ιόντων άλατος στο σύστημα αυξάνει υπερβολικά τον αριθμό των φορτισμένων σωματιδίων και κατά συνέπεια τον χρόνο προσομοίωσης. Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί ο χρόνος προσομοίωσης, ειδικά για τις υψηλές συγκεντρώσεις αλατιού, λαμβάνεται υπόψη ένα μικρότερο κουτί προσομοίωσης με διάσταση στον άξονα z ίση με 170σ . Με αυτόν τον τρόπο, για την ίδια συγκέντρωση άλατος χρειάζονται λιγότερα ιόντα για την προσομοίωση. Στους πίνακες 8.1 και 8.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης του μεγέθους του κουτιού. Η επίδραση αναφέρεται στον τρόπο που διαμορφώνεται η μικτή βούρτσα για διαλύματα χωρίς αλάτι και για την υψηλότερη πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0494\sigma^{-2}$. Και για τα δύο κουτιά, με διαστάσεις στην διεύθυνση z 240 και 170σ αντίστοιχα, το ύψος της βούρτσας είναι το ίδιο και ίσο με $H=42.2\sigma$. Επιπλέον, ο αριθμός των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ των αλυσίδων Y(-) και Y(+) (εκείνες οι δομικές μονάδες με αντίθετο φορτίο, που απέχουν λιγότερο από 1.5σ) είναι σχεδόν ο ίδιος και ίσος με 180 και 178 αντίστοιχα για τα δύο κουτιά. Η μόνη αξιοσημείωτη διαφορά εμφανίζεται στο ποσοστό των αντισταθμιστικών ιόντων που απέχουν λιγότερο από 1.5σ από τις φορτισμένες δομικές μονάδες των πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων (εσωτερικά αντισταθμιστικά ιόντα). Στο μικρότερο κουτί τα εσωτερικά αντισταθμιστικά ιόντα είναι το 4.9% των συνολικών ιόντων και το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 3.5% στο μεγαλύτερο κουτί χωρίς να

επηρεάζεται το μέγεθος της βούρτσας. Έτσι, και τα δύο κουτιά προσομοίωσης είναι επαρκή για τη μελέτη των ιδιοτήτων διαμόρφωσης των μικτών βουρτσών.

Εξετάστηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις μονοσθενούς άλατος. Πιο συγκεκριμένα, $c_s=0.0017$, 0.0163 , 0.0320 και $0.0616\sigma^{-3}$ που είναι ισοδύναμα με $c_s=0.1$, 0.9 , 1.8 και 3.6 M. Ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλεται το ύψος της μικτής βούρτσας H με την αλατότητα του διαλύματος φαίνεται στην εικόνα 8.5a. Για συγκεντρώσεις αλατιού έως 0.9 M το ύψος της βούρτσας παραμένει το ίδιο σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα²⁹ για τις μικτές βούρτσες PAA, P2VP σε σταθερό pH. Για υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρείται μια πολύ ασθενής μείωση που τηρεί τη σχέση κλιμάκωσης $H \sim c_s^{-0.1}$. Το γεγονός ότι δεν μεταβάλλεται το ύψος της μικτής βούρτσας με την αλλαγή της συγκέντρωσης άλατος μπορεί να γίνει κατανοητό από την ανάλυση της επίδρασης της ιοντικής ισχύος. Το ποσοστό των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ των αντίθετα φορισμένων πολυηλεκτρολυτικών (PE) αλυσίδων σε διάλυμα χωρίς αλάτι είναι ίσο με 11.6% . Καθώς η ιοντική ισχύς του διαλύματος αυξάνεται, το ποσοστό αυτό μειώνεται ελαφρώς σε 11.4 και 10.31% για $c_s=0.1$ και 0.9 M και πιο απότομα, έως 9.2 και 6.1% για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις άλατος $c_s=1.8$ και 3.6 M αντίστοιχα (πίνακας 8.3). Η μείωση του αριθμού των δομικών μονάδων PE που σχηματίζουν συμπλέγματα οδηγεί στην επέκταση των αλυσίδων. Ωστόσο, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 8.3 δείχνουν ότι τα ιόντα άλατος που σχηματίζουν συμπλέγματα με τις αντίθετα φορισμένες δομικές μονάδες των αλυσίδων (εσωτερικά ιόντα άλατος) αντιπροσωπεύουν το 5% των συνολικών ιόντων άλατος. Το ποσοστό αυτό παραμένει σχεδόν σταθερό για οποιαδήποτε συγκέντρωση άλατος που μελετήθηκε εδώ. Επιπλέον, το ποσοστό των εσωτερικών αντισταθμιστικών ιόντων παραμένει επίσης ανεπηρέαστο από την ιοντική ισχύ του διαλύματος και ισούται με το 5% των συνολικών αντισταθμιστικών ιόντων. Αυτό συμβαίνει διότι δεν υπάρχει εντροπικό κέρδος στην περίπτωση όπου τα ιόντα του αλατιού αντικαταστήσουν τα αντισταθμιστικά ιόντα. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του άλατος υπάρχει και αύξηση της ιοντικής ισχύος και αυτό οδηγεί στην επιδείνωση της ποιότητας του διαλύτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια ασθενή μείωση στο μέγεθος της πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας, καθώς και στο ύψος της βούρτσας. Η προσθήκη μονοσθενών αλάτων, όπως αναμένεται, δεν επηρεάζει την εσωτερική διαστρωμάτωση της βούρτσας.



(a)

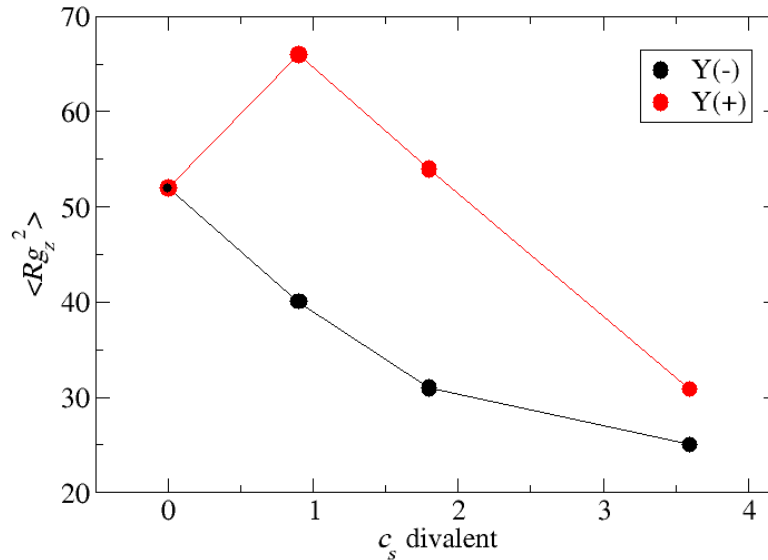


(b)

Εικόνα 8.5. (a) $\ln H$ ως συνάρτηση του $\ln c_s$ της συγκέντρωσης μονοσθενών αλάτων για συμμετρικές μικτές βούρτσες αποτελούμενες από αλυσίδες PE σε σχήμα Y(+) και Y(-) με $n_+ = n_- = 32$, $S_+ = S_- = 80$, $\alpha_+ = \alpha_- = 0.2$ σε $d = 0.0494\sigma^{-2}$, **(b)** ίδιο με το (a) για συγκέντρωση c_s δισθενών αλάτων σε πυκνότητα εμβολιασμού $d = 0.0247\sigma^{-2}$. Οι κλίσεις υπολογίστηκαν από τις διακεκομμένες γραμμές.

Περισσότερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα για τη συμπεριφορά των βουρτσών με την παρουσία των δισθενών αλάτων (τύπου 1:2). Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τόσο το ύψος της

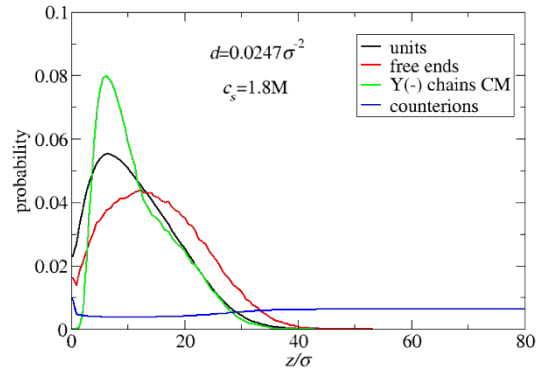
μικτής βούρτσας όσο και η εσωτερική διαστρωμάτωσή της. Το δισθενές κατιόν μπορεί να προκαλέσει συρρίκνωση της αλυσίδας $Y(-)$ ή μπορεί να δράσει ως παράγοντας σύμπλεξης μεταξύ δύο αρνητικά φορτισμένων αλυσίδων $Y(-)$. Αυτό οδηγεί σε μια δραστική αλλαγή της διαμόρφωσης της μικτής βούρτσας καθώς και στον εύκολο έλεγχο των ιδιοτήτων της²⁴. Στην εικόνα 8.6 παρουσιάζονται οι τιμές για τη συνιστώσα στον άξονα z , $\langle Rg_z^2 \rangle$, του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του αλατιού c_s και για τα δύο είδη αλυσίδων $Y(-)$ και $Y(+)$, σε πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0247\sigma^{-2}$. Για τη συγκέντρωση $c_s=0.9M$, η τιμή $\langle Rg_z^2 \rangle$ των αρνητικά φορτισμένων αλυσίδων $Y(-)$ είναι μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή σε διάλυμα χωρίς αλάτι. Αυτό υποδεικνύει ότι οι αλυσίδες $Y(-)$ συστέλλονται λόγω της σύμπλεξής τους με παρόμοιες αλυσίδες μέσω των δισθενών κατιόντων. Αντίθετα, οι αλυσίδες $Y(+)$ είναι πιο τεντωμένες και έχουν μεγαλύτερη τιμή $\langle Rg_z^2 \rangle$ από εκείνη σε διαλύματα χωρίς αλάτι. Αυτό προκύπτει από την μεγάλη μείωση του αριθμού των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ των αλυσίδων $Y(+)$ και $Y(-)$ από το 8.3% στο διάλυμα χωρίς αλάτι σε 2.8% για τη συγκέντρωση $c_s=0.9M$. Αυτό οδηγεί και στην αύξηση της συνιστώσας στον άξονα z του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής $\langle Rg_z^2 \rangle$ των αλυσίδων $Y(+)$ (πίνακες 8.1, 8.4). Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος έως και $c_s=1.8M$ οδηγεί στη μείωση και των δύο ακτίνων περιστροφής, διατηρώντας τη διαφορά στις τιμές $\langle Rg_z^2 \rangle$ και των δύο τύπων αλυσίδων $Y(+)$, $Y(-)$ σχεδόν σταθερή. Στην υψηλότερη συγκέντρωση άλατος, με $c_s=3.6M$, το ποσοστό των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ των αλυσίδων $Y(+)$ και $Y(-)$ γίνεται πολύ μικρό (0.8%) και πρακτικά υπάρχουν μόνο αλυσίδες τύπου $Y(-)$ που σχηματίζουν συμπλέγματα μέσω των δισθενών κατιόντων. Ο αριθμός των εσωτερικών ιόντων άλατος αυξάνεται αρκετά και αμφότερες οι αλυσίδες $Y(-)$ και $Y(+)$ συρρικνώνονται περαιτέρω, λαμβάνοντας παρόμοια μεγέθη, λόγω της επιδείνωσης της ποιότητας του διαλύτη. Για υψηλές συγκεντρώσεις άλατος, η μείωση του ύψους της μικτής βούρτσας είναι πιο απότομη σε σχέση με την αντίστοιχη υπό την παρουσία μονοσθενούς άλατος. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην εικόνα 8.5b προβλέπουν την ακόλουθη σχέση κλιμάκωσης του ύψους της μικτής βούρτσας H σε σχέση με τη συγκέντρωση αλάτων c_s , με $H \sim c_s^{-0.3}$.



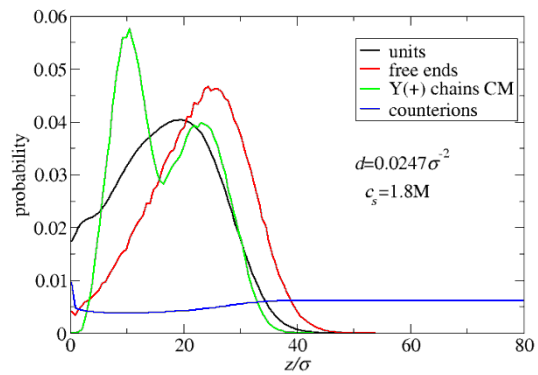
Εικόνα 8.6. Οι ακτίνες περιστροφής $\langle R_{gz}^2 \rangle$ των αλυσίδων PE σε σχήμα Y(+) και Y(-) ως συνάρτηση της συγκέντρωσης δισθενούς άλατος $c_s=0, 0.9, 1.8, 3.6\text{M}$ σε πυκνότητα εμβολιασμού $d = 0.0247\sigma^{-2}$.

Οι επιδράσεις του δισθενούς άλατος στην εσωτερική διαστρωμάτωση των μικτών βουρτσών απεικονίζονται στην εικόνα 8.7 για τη συγκέντρωση $c_s=1.8\text{M}$. Η κατανομή των κέντρων μάζας των αλυσίδων Y(-), κατά μήκος του άξονα z, έχει μόνο μία κορυφή, η οποία εμφανίζεται κοντά στην εμβολιασμένη επιφάνεια. Αυτό δείχνει την παρουσία ενός μόνο πληθυσμού, των "κοντών" αλυσίδων Y(-) με μη τεντωμένους κλάδους (εικόνα 8.7a). Η αντίστοιχη κατανομή των κέντρων μάζας των αλυσίδων Y(+) έχει δύο κορυφές και είναι παρόμοια με αυτήν που βρήκαμε στα διαλύματα χωρίς αλάτι. Αυτή περιέχει δύο πληθυσμούς «κοντών» και «ψηλών» αλυσίδων Y(+) (εικόνα 8.7b). Η σύμπλεξη που προκαλείται από τα δισθενή κατιόντα οδηγεί στη συστολή των «ψηλών» Y(-) αλυσίδων. Η κατανομή του κέντρου μάζας για όλες τις αλυσίδες Y στη μικτή βούρτσα (εικόνα 8.7c) δείχνει μια κορυφή σε απόσταση κοντά στην επιφάνεια που οφείλεται στη συμβολή των κοντών αλυσίδων και των δύο τύπων, Y(+) και Y(-), και μια μικρή κορυφή σε μεγαλύτερες αποστάσεις z, που αντιστοιχεί στη συμβολή μόνο των «ψηλών» αλυσίδων Y(+). Για μικρότερη συγκέντρωση άλατος c_s , λίγες αλυσίδες Y(-) παραμένουν «ψηλές» και η

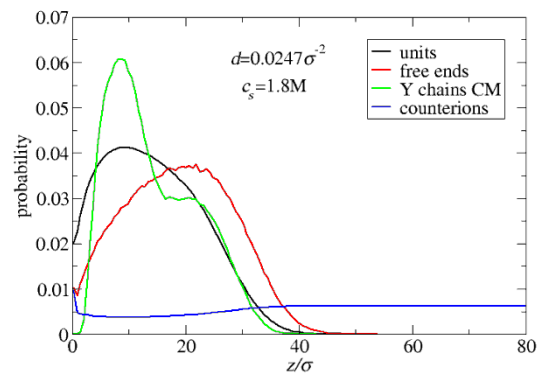
αντίστοιχη κατανομή των κέντρων μάζας των αρνητικά φορτισμένων αλυσίδων είναι σχεδόν παρόμοια με αυτήν της εικόνας 8.7c.



(a)



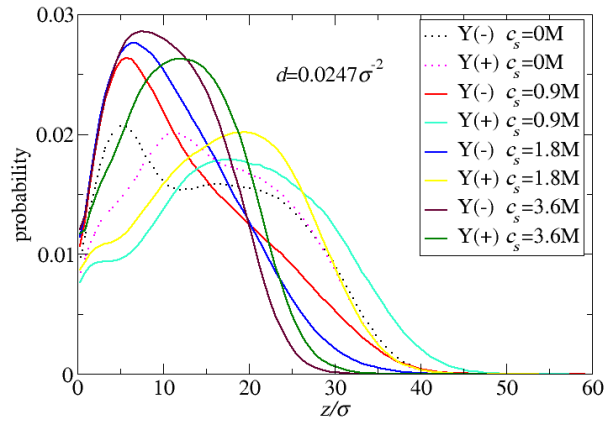
(b)



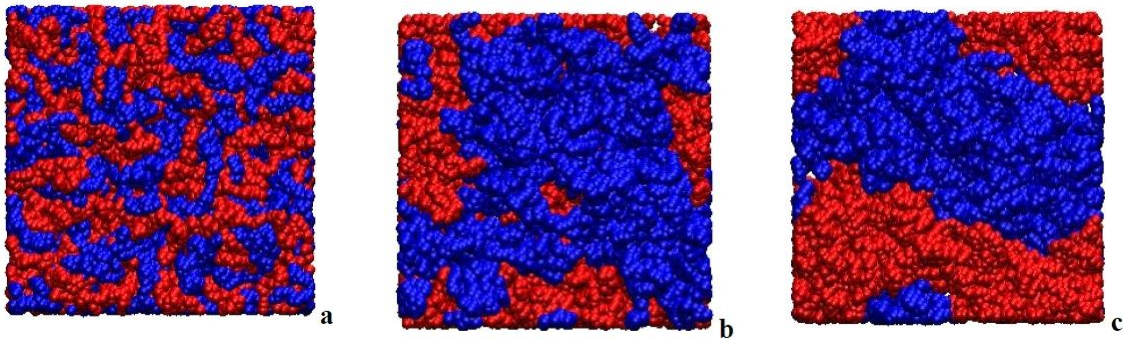
(c)

Εικόνα 8.7. Κατανομές πυκνότητας πιθανότητας **(a)** του z των δομικών μονάδων, των ελεύθερων άκρων, των αντισταθμιστικών ιόντων και του κέντρου μάζας των αρνητικά φορτισμένων αλυσίδων $Y(-)$, **(b)** οι ίδιες ποσότητες για τις θετικά φορτισμένες αλυσίδες $Y(+)$ **(c)** οι ίδιες ποσότητες για τις συνολικές αλυσίδες Y σε πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0247\sigma^{-2}$.

Οι κατανομές πυκνότητας των δομικών μονάδων $Y(+)$ και $Y(-)$ σε διαλύματα χωρίς αλάτι (εικόνα 8.8) συμπίπτουν για μεγάλες τιμές z . Αυτό αποκαλύπτει ότι η πάνω επιφάνεια της μικτής βούρτσας αποτελείται από τυχαία κατανεμημένες δομικές μονάδες και των δύο τύπων αλυσίδων $Y(-)$ και $Y(+)$ (εικόνα 8.9a). Κατά την προσθήκη δισθενούς άλατος με $c_s=0.9$ ή $1.8M$ οι κατανομές πυκνότητας των δομικών μονάδων $Y(+)$ παίρνουν υψηλότερες τιμές από αυτές των $Y(-)$ για υψηλές τιμές z , κάτι που οδηγεί και στην προτιμητέα κάλυψη της επιφάνειας με τις δομικές μονάδες των θετικά φορτισμένων αλυσίδων (εικόνα 8.9b). Περαιτέρω προσθήκη αλατιού, με συγκέντρωση $c_s=3.6M$, οδηγεί σε μικρότερες διαφορές μεταξύ των τιμών του προφίλ της πυκνότητας. Η ανάλυση των στιγμιοτύπων δείχνει ένα διαχωρισμό μικροφάσεων σαν φύλλα στην εξωτερική επιφάνεια (εικόνα 8.9c) με το μέγεθος του φύλλου $Y(+)$ να είναι υψηλότερο από το αντίστοιχο του $Y(-)$. Αυτές οι φυλλοειδείς μικροφάσεις δημιουργούνται επειδή οι αλυσίδες $Y(-)$ σχηματίζουν συμπλέγματα μόνο με τις αλυσίδες του ίδιου τύπου μέσω των κατιόντων άλατος, ενώ οι αλυσίδες $Y(+)$ διαχωρίζονται σχηματίζοντας ένα άλλο φύλλο, λόγω των απώσεων εξαιρούμενου όγκου μεταξύ των αλυσίδων $Y(+)$ και $Y(-)$. Τα φορτία των αλυσίδων $Y(+)$ εξουδετερώνονται αρκετά λόγω της υψηλής ιοντικής ισχύος του διαλύματος.



Εικόνα 8.8. Κατανομές πυκνότητας πιθανότητας της συντεταγμένης z για τις δομικές μονάδες των αλυσίδων $Y(-)$ και $Y(+)$ σε διάλυμα χωρίς αλάτι και σε διάφορες συγκεντρώσεις δισθενούς άλατος.



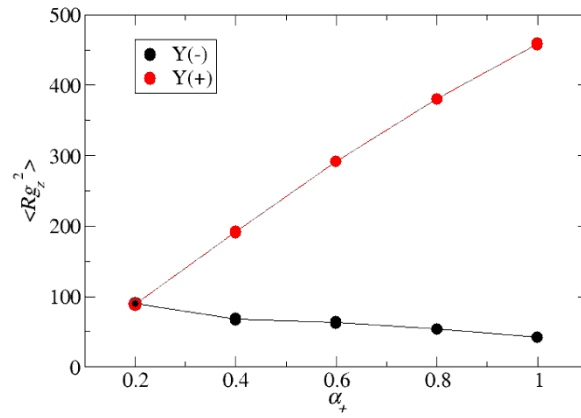
Εικόνα 8.9. Γραφική αναπαράσταση της επιφάνειας των μικτών βουρτσών που αποτελούνται από πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες σχήματος $Y(+)$ και $Y(-)$ με $n_+=n_-=32$, $S_+=S_-=80$ και $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ σε πυκνότητα εμβολιασμού $0.0247\sigma^2$, **(a)** καλυμμένη τυχαία από δομικές μονάδες αλυσίδας $Y(+)$ και $Y(-)$ σε $c_s=0M$ **(b)** κατά προτίμηση καλυμμένη από δομικές μονάδες αλυσίδας $Y(+)$ σε συγκέντρωση δισθενούς άλατος $c_s=1.8M$ **(c)** διαχωρισμένη με μικρο-φάσεις $Y(+)$ και $Y(-)$ σε συγκέντρωση δισθενούς άλατος $c_s=3.6M$.

8.4.2. Ασύμμετρες μικτές βούρτσες

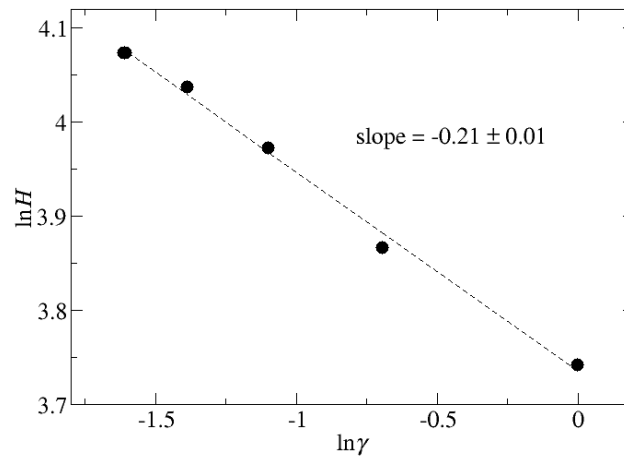
8.4.2.1. Ασυμμετρία του λόγου των φορτισμένων μονάδων α_+

Η ασυμμετρία αναφέρεται στο ποσοστό φόρτισης των θετικά φορτισμένων αλυσίδων $Y(+)$. Επιλέχθηκαν διάφορες μικτές βούρτσες με $\alpha_+=0.2$ και μεταβαλλόμενες τιμές $\alpha_+=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ και 1. Η πυκνότητα εμβολιασμού εδώ είναι $d=0.0494\sigma^{-2}$. Όλες οι άλλες παράμετροι σχετικά με τον αριθμό των αλυσίδων $Y(+)$, $Y(-)$, το μήκος του κλάδου και το μήκος Bjerrum παρέμειναν οι ίδιες με τις παραπάνω για τις συμμετρικές μικτές βούρτσες. Τα αποτελέσματα για το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής στον άξονα z , $\langle Rg_z^2 \rangle$ για τις θετικά και αρνητικά φορτισμένες αλυσίδες Y σε σχέση με την μεταβολή του λόγου των φορτισμένων μονάδων α_+ απεικονίζονται στην εικόνα 8.10a. Η τιμή $\langle Rg_z^2 \rangle$ των θετικά φορτισμένων αλυσίδων $Y(+)$ αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση του α_+ . Για τις πλήρως φορτισμένες αλυσίδες $Y(+)$ γίνεται πέντε φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή $\langle Rg_z^2 \rangle$ των αλυσίδων $Y(+)$ στις συμμετρικές βούρτσες, όπου $\alpha_+=\alpha_-=0.2$. Αντίθετα, οι αλυσίδες $Y(-)$ συστέλλονται ασθενώς και η τιμή του $\langle Rg_z^2 \rangle$ γίνεται η μισή από την αντίστοιχη τιμή στη συμμετρική βούρτσα. Το γεγονός αυτό είναι σε πλήρη συμφωνία με τα θεωρητικά αποτελέσματα του Linse και των συνεργατών του²⁷. Το ποσοστό των φορτισμένων δομικών μονάδων των αλυσίδων $Y(-)$ που σχηματίζουν συμπλέγματα με τις αντίθετα φορτισμένες δομικές μονάδες των αλυσίδων $Y(+)$ αυξάνεται αρκετά από 11.7% για τις συμμετρικές μικτές βούρτσες σε 33.4% στις πολύ ασύμμετρες βούρτσες όπου $\alpha_+=1$ (πίνακας 8.5). Το γεγονός αυτό εξηγεί και τη συστολή αυτών των αλυσίδων. Τα ποσοστά των δομικών μονάδων των αλυσίδων $Y(+)$ που σχηματίζουν συμπλέγματα είναι 11.7% για $\alpha_+=0.2$ και 6.7% για $\alpha_+=1$ αντίστοιχα. Η μείωση του αριθμού των μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα και ο μεγάλος αριθμός των μη αντισταθμισμένων φορτίων, οδηγεί στην μεγάλη επέκταση των αλυσίδων $Y(+)$ και στην αλλαγή του ύψους της μικτής βούρτσας. Σε πειραματικές³⁸ και θεωρητικές³² μελέτες, η σύμπλεξη ασύμμετρων και αντίθετα φορτισμένων πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων μελετάται για διαφορετικές τιμές του λόγου γ . Αυτή η ποσότητα ορίζεται ως το συνολικό αρνητικό φορτίο όλων των αλυσίδων $Y(-)$ διαιρούμενο με το συνολικό θετικό φορτίο όλων των αλυσίδων $Y(+)$ και κυμαίνεται μεταξύ $0 \leq \gamma \leq 1$. Για συστήματα όπου το συνολικό αρνητικό φορτίο είναι μεγαλύτερο από το συνολικό θετικό φορτίο, ο λόγος γ ορίζεται αντίστροφα, έτσι ώστε να είναι πάντα μικρότερος από την μονάδα. Η σχέση κλιμάκωσης του ύψους της βούρτσας σε σχέση με τον λόγο γ λαμβάνεται από την κλίση της λογαριθμικής

γραφικής παράστασης της εικόνας 8.10b και δίνεται από τη σχέση $H \sim \gamma^{-0.21 \pm 0.01}$.



(a)

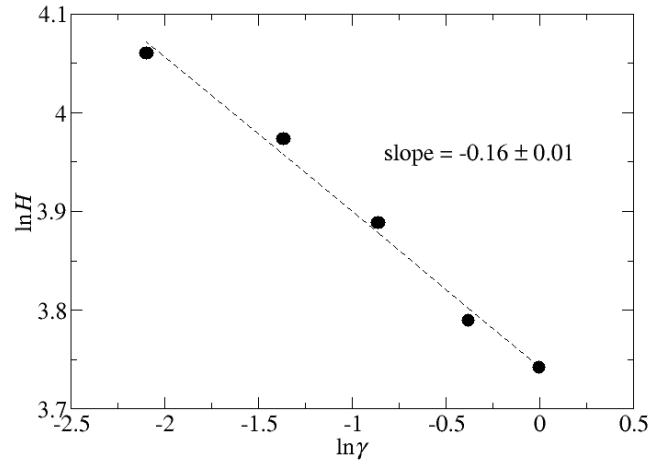


(b)

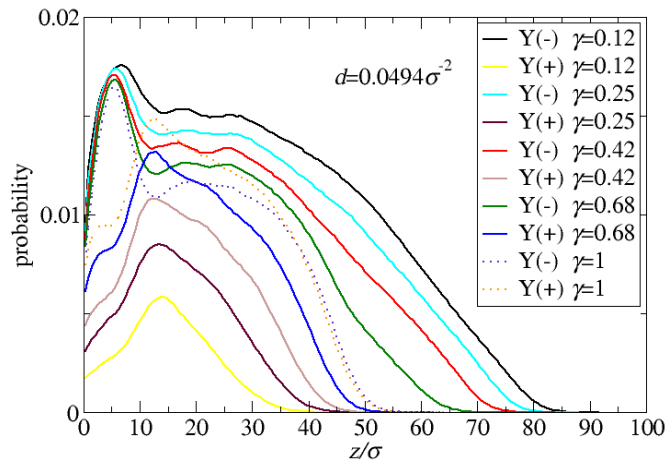
Εικόνα 8.10. (a) Οι ακτίνες περιστροφής $\langle Rg_z^2 \rangle$ των πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων Y(+) και Y(-) σε συνάρτηση με το ποσοστό φόρτισης α_+ των αλυσίδων Y(+), **(b)** $\ln H$ ως συνάρτηση του $\ln \gamma$ για τις βούρτσες με $n_+=n_-=32$, $S_+=S_-=80$ και $\alpha_-=0.2$ με κυμαινόμενο $\alpha_+=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ και 1. Σε όλες τις περιπτώσεις $c_s=0M$ και $d=0.0494\sigma^{-2}$.

8.4.2.2. Ασυμμετρία των αριθμών των αλυσίδων n

Βούρτσες με συνολικό αριθμό αλυσίδων Y ίσο με 64, αλλά με διαφορετικό αριθμό θετικά φορτισμένων αλυσίδων $n_+=7, 13, 19$ και 26 $Y(+)$ που εμβολιάζονται τυχαία σε επιφάνεια 8×8 (εικόνα 8.1) προσομοιώνονται σε πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0494\sigma^{-2}$. Το μήκος του κλάδου για όλους τους τύπους αλυσίδων είναι σταθερό και ίσο με $S_+=S_-=80$. Ο λόγος των φορτισμένων δομικών μονάδων είναι επίσης σταθερός και ίσος με $a_+=a_-=0.2$. Τα αποτελέσματα για το ύψος της βούρτσας έναντι του λόγου γ , του συνολικού θετικού προς το συνολικό αρνητικό φορτίο των αλυσίδων Y , παρουσιάζονται στην εικόνα 8.10. Καθώς ο λόγος γ αυξάνεται, το συνολικό ύψος της βούρτσας μειώνεται. Αυτό συμβαίνει λόγω της αύξησης του ποσοστού των μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα με τις αντίθετα φορτισμένες αλυσίδες Y (πίνακας 8.6). Η σχέση κλιμάκωσης του ύψους της βούρτσας σε σχέση με τον λόγο γ (εικόνα 8.11) δίνεται από τη σχέση $H \sim \gamma^{-0.16 \pm 0.01}$. Ο εκθέτης -0.16 αν και είναι κοντά, είναι διαφορετικός από τον αντίστοιχο εκθέτη -0.21 που πάρθηκε για βούρτσες με ασυμμετρία στο κλάσμα φόρτισης a_+ . Αυτό σημαίνει ότι η διακύμανση του ύψους της μικτής βούρτσας δεν είναι μια σταθερή συνάρτηση του λόγου γ , αλλά εξαρτάται και από τον τρόπο κατανομής των θετικών και αρνητικών φορτίων στη μικτή βούρτσα. Τα προφίλ πυκνότητας των δομικών μονάδων των αλυσίδων $Y(+)$ και $Y(-)$ απεικονίζονται στην εικόνα 8.12 για διάφορες τιμές του γ . Για τη συμμετρική περίπτωση με $\gamma=1$ και τα δύο προφίλ συμπίπτουν για υψηλές τιμές z , όπως αναμένεται. Η μείωση του λόγου γ προκαλεί τη συστολή των θετικά φορτισμένων αλυσίδων και τη διαστολή των αρνητικά φορτισμένων αλυσίδων για παρόμοιους λόγους, όπως αυτούς που περιγράφονται στην προηγούμενη ενότητα για την ασυμμετρία του λόγου φόρτισης. Για την υψηλότερη τιμή ασυμμετρίας ($\gamma=0.12$) οι δομικές μονάδες της αλυσίδας $Y(+)$ κατανέμονται κοντά στην επιφάνεια εμβολιασμού και έτσι η μικτή βούρτσα μοιάζει με τη βούρτσα ενός μόνο τύπου αλυσίδας που σχηματίζεται από αλυσίδες $Y(-)$.



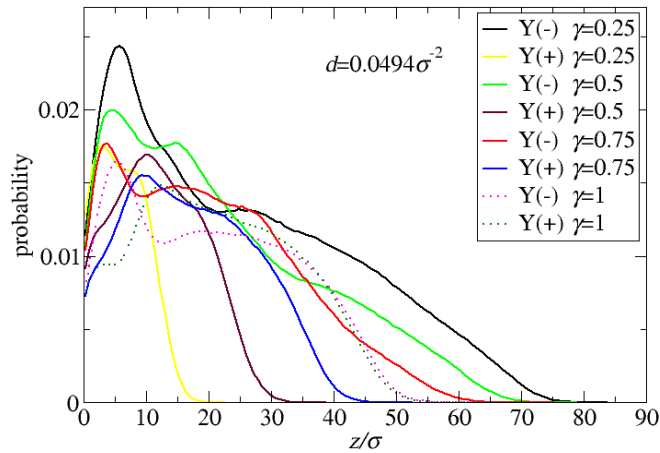
Εικόνα 8.11. $\ln H$ ως συνάρτηση του $\ln \gamma$ για βούρτσες με συνολικό αριθμό 64 αλυσίδες Y με διαφορετικό αριθμό θετικά φορτισμένων αλυσίδων $n_+=7, 13, 19, 26$ και 32 $Y(+)$ σε διάλυμα χωρίς αλάτι.



Εικόνα 8.12. Κατανομές πυκνότητας πιθανότητας της συντεταγμένης z για τις δομικές μονάδες των αλυσίδων σχήματος $Y(-)$ και $Y(+)$ για μικτές βούρτσες με διάφορες τιμές γ . Η πυκνότητα εμβολιασμού είναι $d=0.0494\sigma^2$.

8.4.2.3. Ασυμμετρία του μήκους του κλάδου S_+

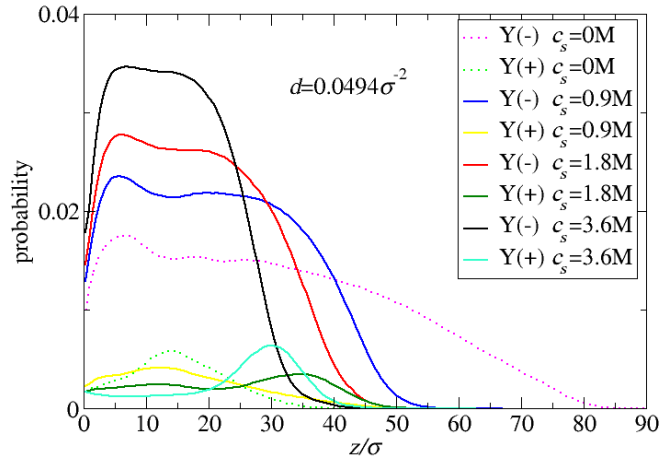
Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για μικτές βούρτσες με $n_+=n_-=32$, $\alpha_+=\alpha_-=0.2$, $S_-=80$ και μεταβαλλόμενο μήκος κλάδου των αλυσίδων $Y(+)$, δηλαδή $S_+=20, 40, 60$ και 80 , σε πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0494\sigma^{-2}$ παρουσιάζονται στον πίνακα 8.7 και απεικονίζονται στην εικόνα 8.13. Ο λόγος γ των συνολικών θετικών φορτίων προς τα συνολικά αρνητικά φορτία στη μικτή βούρτσα είναι $\gamma=S_+/S_-$. Τα προφίλ πυκνότητας των δομικών μονάδων των αλυσίδων $Y(+)$ και $Y(-)$ ακολουθούν τις ίδιες τάσεις με τους άλλους τύπους των ασύμμετρων μικτών βουρτσών. Για την τιμή $\gamma=1$ και τα δύο προφίλ συμπίπτουν σε μεγάλες τιμές του z , ενώ η μείωση του λόγου γ οδηγεί στη συστολή των αλυσίδων $Y(+)$ με το μικρότερο φορτίο και στη διαστολή των αλυσίδων $Y(-)$ με το υψηλότερο φορτίο. Για μικρές τιμές γ η βούρτσα είναι παρόμοια με αυτή που αποτελείται από ένα μόνο είδος, δηλαδή μόνο από αλυσίδες $Y(-)$. Η διακύμανση του ύψους μικτής βούρτσας με το γ δεν είναι μονότονη, κάτι που υποστηρίζει το συμπέρασμα ότι στις μικτές βούρτσες το ύψος τους δεν είναι μια καθολική συνάρτηση του λόγου γ .



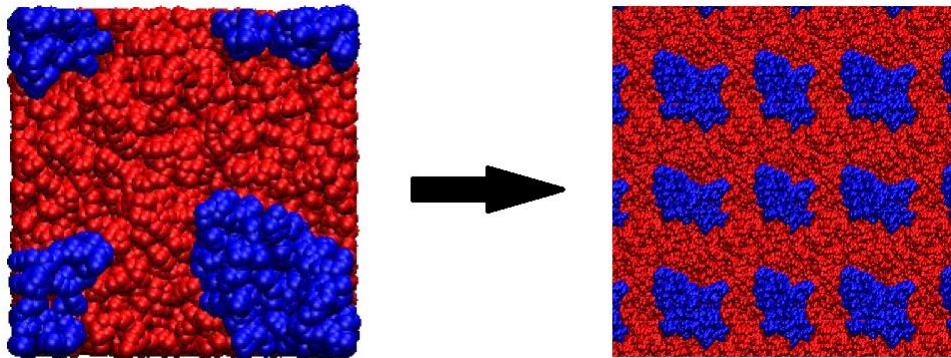
Εικόνα 8.13. Κατανομές πυκνότητας πιθανότητας της συνεταγμένης z για τις δομικές μονάδες των αλυσίδων σχήματος $Y(-)$ και $Y(+)$ για μικτές βούρτσες με διάφορες τιμές γ . Η πυκνότητα εμβολιασμού είναι $d=0.0494\sigma^{-2}$.

8.4.2.4. Η επίδραση του δισθενούς άλατος

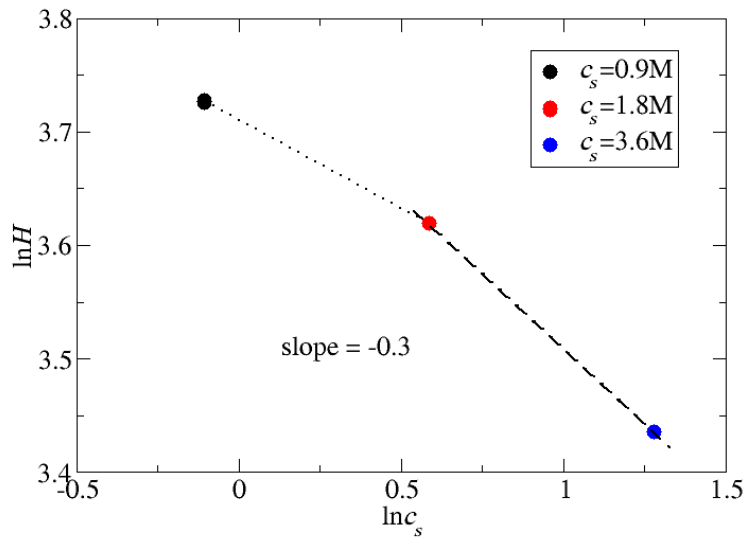
Οι επιδράσεις του δισθενούς άλατος του τύπου 1:2 μελετώνται για την πιο ασύμμετρη μικτή βούρτσα που περιέχει 57 αρνητικά φορτισμένες αλυσίδες $Y(-)$ και 7 θετικά φορτισμένες αλυσίδες $Y(+)$ σε πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0494\sigma^{-2}$. Η κατανομή πυκνότητας των δομικών μονάδων των αλυσίδων $Y(-)$ και $Y(+)$ απεικονίζεται στην εικόνα 8.14 για διάλυμα δίχως άλας καθώς και για διάφορες συγκεντρώσεις άλατος. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση άλατος, η βούρτσα συστέλλεται λόγω της σύμπλεξης των δισθενών κατιόντων με τις δομικές μονάδες της αλυσίδας $Y(-)$. Αντίθετα, οι αλυσίδες $Y(+)$ διαστέλλονται και το μέγιστο στο προφίλ πυκνότητας “κινείται” προς την εξωτερική επιφάνεια της βούρτσας. Στην υψηλότερη συγκέντρωση άλατος $c_s=3.6M$, οι δομικές μονάδες $Y(+)$ αποτελούν το εξωτερικό μέρος της μικτής βούρτσας. Το ποσοστό των μονάδων των αντίθετα φορτισμένων αλυσίδων Y που σχηματίζουν συμπλέγματα σε διάλυμα χωρίς αλάτι είναι ίσο με 15% και μειώνεται ασθενώς σε 11% για $c_s=0.9M$ και πιο απότομα σε 5% για $c_s=1.8M$ (πίνακας 8.8). Η υψηλή περιεκτικότητα σε ιόντα άλατος καθώς και οι απώσεις εξαιρούμενου όγκου μεταξύ των δύο τύπων αλυσίδων PE, όπως εξηγείται στις συμμετρικές βούρτσες, οδηγούν στον διαχωρισμό των μικροφάσεων. Οι αλυσίδες $Y(+)$, που είναι ο πληθυσμός σε μειοψηφία στη μικτή βούρτσα, σχηματίζουν κυλινδρικές περιοχές κάθετες στην εμβολιασμένη επιφάνεια (εικόνα 8.15). Η μικτή βούρτσα είναι διαχωρισμένη σε μικροφάση λόγω της συστολής που προκαλείται από τα δισθενή ιόντα άλατος και την αυξημένη ιοντική ισχύ. Η διάμετρος των κυλινδρικών περιοχών μπορεί ίσως να προσδιορίζεται από την αναλογία του αριθμού των αλυσίδων $Y(+)$ και $Y(-)$. Απαιτούνται περαιτέρω μελέτες για την κατανόηση του διαχωρισμού μικροφάσεων σε μικτές βούρτσες PE που προκαλούνται από πολυσθενή άλατα. Το ύψος της μικτής βούρτσας σε υψηλές συγκεντρώσεις αλατιού, $c_s \geq 1.8M$, ακολουθεί τη σχέση κλιμάκωσης $H \sim c_s^{-0.3}$, που είναι πανομοιότυπη με την αντίστοιχη σχέση κλιμάκωσης για τις συμμετρικές μικτές βούρτσες σε υψηλές συγκεντρώσεις αλατιού (εικόνα 8.16).



Εικόνα 8.14. Κατανομές πυκνότητας πιθανότητας της συντεταγμένης z για τις δομικές μονάδες των αλυσίδων σχήματος $Y(-)$ και $Y(+)$ για διάλυμα δίχως άλας και για διάφορες συγκεντρώσεις δισθενούς άλατος. Το σύστημα αποτελείται από $n_-=57$ και $n_+=7$ αλυσίδες. Η πυκνότητα εμβολιασμού είναι $d=0.0494\sigma^{-2}$.



Εικόνα 8.15. Γραφική αναπαράσταση της επιφάνειας των μικτών βουρτσών αποτελούμενη από αλυσίδες σχήματος $Y(+)$ και $Y(-)$ με $n_+=7$, $n_-=57$, $S_+=S_-=80$, $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ για συγκέντρωση δισθενούς άλατος $c_s=3.6M$ σε πυκνότητα εμβολιασμού $0.0494\sigma^{-2}$. Οι μονάδες αλυσίδας $Y(+)$ σχηματίζουν κυλινδρικές περιοχές.



Εικόνα 8.16. $\ln H$ ως συνάρτηση των $\ln c_s$ της συγκέντρωσης δισθενούς άλατος για μικτές βούρτσες που αποτελούνται από αλυσίδες PE σχήματος Y(+) και Y(-) με $n_-=57$, $n_+=7$, $S_+=S_-=80$, $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ σε πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0494\sigma^{-2}$. Οι κλίσεις υπολογίστηκαν από τις διακεκομμένες γραμμές.

Οι προβλέψεις της προσομοίωσής μας για την επιφάνεια μιας μικτής βούρτσας δείχνουν το σχηματισμό φυλλοειδών και κυλινδρικών μικροφάσεων που θα μπορούσαν να παρακινήσουν και να καθοδηγήσουν νέες πειραματικές προσπάθειες. Η ανάκλαση νετρονίων (neutron reflectometry) είναι μια τεχνική που επιτρέπει τη μέτρηση του προφίλ πυκνότητας, και ως εκ τούτου και το προφίλ της χημικής σύνθεσης^{20,39}. Επιλεκτική εξουδετέρωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να «επισημάνει» τις πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες Y(+) ή Y(-) της μικτής βούρτσας, και έτσι, να βοηθήσει στην ανίχνευση των σχηματισμένων μικροφάσεων.

8.5. Συμπεράσματα

Με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής μελετήθηκαν η διαμόρφωση και η εσωτερική διαστρωμάτωση μικτών βούρτσων. Οι βούρτσες αυτές σχηματίζονται από αντίθετα φορτισμένες αλυσίδες σχήματος Y σε διαλύματα χωρίς άλας, σε μονοσθενή και δισθενή άλατα. Το μήκος Bjerrum ορίστηκε ως $l_B = 1\sigma$, που αντιστοιχεί σε διαλύτη νερού. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν συμμετρικές μικτές βούρτσες που σχηματίζονται από $n_+=32$ θετικά φορτισμένες Y(+) και $n_-=32$ αρνητικά φορτισμένες Y(-) αλυσίδες πολυηλεκτρολύτη (PE) με μήκη κλάδων $S_+=S_-=80$ και κλάσματα φορτισμένων μονάδων $\alpha_+=\alpha_-=0.2$. Βρέθηκε ότι το ύψος της βούρτσας είναι μικρότερο από αυτό της βούρτσας ενός είδους αλυσίδας (θετικό ή αρνητικό) και ποικίλλει με την πυκνότητα εμβολιασμού $d=1/s$ ως $H \sim s^{-0.40}$ σε διαλύματα χωρίς αλάτι. Σε μικτές βούρτσες υψηλής πυκνότητας, η κατανομή πιθανότητας των κέντρων μάζας των αλυσίδων Y αποκαλύπτει την ύπαρξη δύο πληθυσμών αλυσίδων PE, των κοντών και των ψηλών αλυσίδων Y. Οι ψηλές ή κοντές αλυσίδες Y μπορεί να είναι είτε θετικά είτε αρνητικά φορτισμένες. Η μείωση της πυκνότητας εμβολιασμού οδηγεί στο σχηματισμό μικροφάσεων και διαμορφώσεων όπως μικκύλια διαλύτη, φυλλοειδή μικτά μικκύλια (lamellae) και σχεδόν σφαιρικά μικτά μικκύλια. Η προσθήκη μονοσθενούς άλατος για συγκεντρώσεις έως 0.9M αφήνει το ύψος της βούρτσας και την εσωτερική διαστρωμάτωση αμετάβλητα σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα²¹, ενώ για υψηλότερες συγκεντρώσεις αλατιού c_s παρατηρείται μια πολύ ασθενής μείωση που υπακούει στη σχέση κλιμάκωσης $H \sim c_s^{-0.1}$. Πιο δραστική είναι η απόκριση της βούρτσας κατά την προσθήκη δισθενούς άλατος τύπου 1:2. Το δισθενές κατιόν προκαλεί μια συρρίκνωση των αλυσίδων Y(-) ή ενεργεί ως παράγοντας σύμπλεξης μεταξύ δύο αρνητικά φορτισμένων αλυσίδων Y(-). Η ασυμμετρία μεταξύ των αλυσίδων Y(-) και Y(+) οδηγεί στη προτιμητέα κάλυψη της εξωτερικής επιφάνειας της βούρτσας με τις αλυσίδες Y(+). Περαιτέρω προσθήκη άλατος οδηγεί στον διαχωρισμό φυλλοειδών μικροφάσεων της εξωτερικής επιφάνειας, το οποίο μπορεί να είναι σημαντικό για διάφορες εφαρμογές. Το ύψος της βούρτσας κλιμακώνεται ως $H \sim c_s^{-0.30}$ για υψηλές συγκεντρώσεις αλατιού ($1.8M \leq c_s \leq 3.6M$).

Προσομοιώθηκαν επίσης ασύμμετρες μικτές βούρτσες με $n_+=n_-=32$, $\alpha_-=0.2$, $S_+=S_-=80$ και ποικίλες τιμές $\alpha_+=0.4, 0.6, 0.8$ και 1. Βρέθηκε ότι οι θετικά φορτισμένες αλυσίδες Y(+) διαστέλλονται αρκετά κατά μήκος του άξονα z, κάθετα προς την επιφάνεια εμβολιασμού, καθώς το κλάσμα των φορτισμένων μονάδων α_+ αυξάνεται, ενώ οι αλυσίδες Y(-) συρρικνώνονται και

οι δομικές μονάδες τους κατανέμονται κοντά την επιφάνεια εμβολιασμού σε συμφωνία με άλλα θεωρητικά ευρήματα. Το ύψος της βούρτσας σε σχέση με τον λόγο γ του συνολικού αρνητικού προς το συνολικό θετικό φορτίο κλιμακώνεται ως $H \sim \gamma^{0.21 \pm 0.01}$. Τα αποτελέσματα σε μικτές βούρτσες με ασυμμετρία στο μήκος των κλάδων ή με ασυμμετρία στον αριθμό των αλυσίδων n_+ , n_- αποκαλύπτουν ότι η αλλαγή του ύψους των ασύμμετρων βουρτσών δεν είναι καθολική συνάρτηση του λόγου γ . Η προσθήκη δισθενούς άλατος με $c_s=3.6M$ σε μια μικτή βούρτσα με $n_+=57$, $n_-=7$, $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ οδηγεί στον διαχωρισμό μικροφάσεων των αλυσίδων $Y(+)$ και $Y(-)$. Οι αλυσίδες $Y(+)$ σχηματίζουν κυλινδρικές περιοχές κάθετες στην εμβολιασμένη επιφάνεια.

Πίνακας 8.1. Η μέση απόσταση των δομικών μονάδων από την επιφάνεια $\langle z \rangle$, η μακρύτερη διαδρομή της εμβολιασμένης αλυσίδας $\langle R \rangle$, το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στο ύψος της βούρτσας, η ακτίνα περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle$ των αλυσίδων Y και οι συνιστώσες της στον άξονα z, $\langle Rg_z^2 \rangle$, και στο επίπεδο xy, $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$, για μικτές βούρτσες με $n_-=n_+=32$, $S_+=S_-=80$, $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ σε διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού d . Αριθμός των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ αλυσίδων Y(+)-Y(-), των αντισταθμιστικών ιόντων που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες αλυσίδας Y και τα εγκλωβισμένα ανιόντα και κατιόντα μέσα στο ύψος της βούρτσας. Οι αποκλίσεις των μέσων τιμών βρίσκονται εντός των παρενθέσεων.

	$\langle z \rangle$	$\langle R \rangle$	C.C %	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$
$d=0.0494\sigma^{-2}$						
Whole brush	21.09 (0.05)	32.0 (0.4)	11.0 (0.3)	124 (1)	34.9 (0.4)	90 (1)
Y(-) chains	20.73 (0.07)	31.8 (0.4)	10.6 (0.3)	125 (2)	35.3 (0.4)	90 (1)
Y(+) chains	21.46 (0.07)	32.1 (0.4)	11.3 (0.3)	123 (2)	34.4 (0.4)	89 (1)
$d=0.0247\sigma^{-2}$						
Whole brush	15.8 (0.2)	25.5 (0.4)	10.5 (0.3)	93 (1)	41.4 (0.6)	52.0 (0.8)
Y(-) chains	15.5 (0.2)	25.5 (0.4)	10.2 (0.3)	95 (1)	42.3 (0.6)	53.0 (0.7)
Y(+) chains	16.0 (0.2)	25.6 (0.4)	10.8 (0.3)	91 (2)	40.4 (0.8)	51 (1)
$d=0.0123\sigma^{-2}$						
Whole brush	11.8 (0.2)	21.6 (0.3)	9.2 (0.3)	80 (1)	48.7 (0.6)	31.5 (0.4)
Y(-) chains	11.7 (0.2)	21.4 (0.5)	9.0 (0.3)	82 (2)	49 (1)	32.9 (0.7)
Y(+) chains	12.0 (0.2)	21.8 (0.3)	9.4 (0.3)	78 (2)	48.1 (0.9)	30.2 (0.6)
$d=0.0062\sigma^{-2}$						
Whole brush	9.3 (0.2)	20.6 (0.5)	7.9 (0.4)	78 (1)	59 (1)	19.9 (0.3)
Y(-) chains	9.1 (0.2)	21.1 (0.7)	7.8 (0.4)	82 (2)	61 (2)	20.9 (0.5)
Y(+) chains	9.4 (0.2)	20.2 (0.4)	8.1 (0.4)	75.5 (0.7)	56.6 (0.6)	18.9 (0.2)
$d=0.0031\sigma^{-2}$						
Whole brush	8.36 (0.07)	20.9 (0.3)	7.2 (0.1)	77 (2)	61 (1)	16.6 (0.3)
Y(-) chains	8.17 (0.08)	21.7 (0.4)	7.2 (0.1)	82 (2)	64 (1)	17.2 (0.3)
Y(+) chains	8.54 (0.07)	20.1 (0.6)	7.3 (0.1)	73 (2)	57 (2)	15.9 (0.5)

$d=0.0015\sigma^{-2}$						
Whole brush	7.86 (0.08)	23.7 (0.4)	7.1 (0.2)	86 (3)	72 (2)	14.9 (0.5)
Y(-) chains	7.68 (0.09)	24.5 (0.2)	7.0 (0.2)	92 (3)	77 (2)	15.4 (0.5)
Y(+) chains	8.04 (0.08)	22.9 (0.8)	7.2 (0.2)	80 (3)	66 (3)	14.5 (0.6)

complexed	$d=0.0494\sigma^{-2}$	$d=0.0247\sigma^{-2}$	$d=0.0123\sigma^{-2}$	$d=0.0062\sigma^{-2}$	$d=0.0031\sigma^{-2}$	$d=0.0015\sigma^{-2}$
Y(+)-Y(-)	179.5	127.0	102.1	93.3	93.2	93.0
Y(-)-c(+)	52.8	32.5	18.6	10.3	5.4	2.7
Y(+)-c(-)	53.1	33.1	19.6	11.1	5.7	3.2
confined	$d=0.0494\sigma^{-2}$ (H=42.18)	$d=0.0247\sigma^{-2}$ (H=31.54)	$d=0.0123\sigma^{-2}$ (H=23.7)	$d=0.0062\sigma^{-2}$ (H=18.56)	$d=0.0031\sigma^{-2}$ (H=16.72)	$d=0.0015\sigma^{-2}$ (H=15.72)
c(+)	170.91	159.00	139.45	119.75	112.28	107.75
c(-)	171.41	162.20	141.63	121.54	109.32	106.66

Πίνακας 8.2. Πιθανότητες αναδίπλωσης για μικτές βούρτσες με $n_-=n_+=32$, $S_+=S_-=80$, $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ σε διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού d . NN (κανένας από τους δύο κλάδους δεν αναδιπλώνεται), NB ή BN (ο ένας από τους δύο κλάδους αναδιπλώνεται), BB (και οι δύο κλάδοι αναδιπλώνονται).

	NN	NB	BN	BB
$d=0.0494\sigma^{-2}$				
<i>Whole brush</i>	65.13	15.46	15.37	4.05
<i>Y(-) chains</i>	66.03	15.19	14.59	4.19
<i>Y(+) chains</i>	64.23	15.72	16.14	3.91
$d=0.0247\sigma^{-2}$				
<i>Whole brush</i>	53.43	19.92	19.52	7.13
<i>Y(-) chains</i>	55.71	16.73	20.57	7.00
<i>Y(+) chains</i>	51.15	23.11	18.48	7.27
$d=0.0123\sigma^{-2}$				
<i>Whole brush</i>	39.62	22.59	24.91	12.87
<i>Y(-) chains</i>	39.88	20.35	26.75	13.02
<i>Y(+) chains</i>	39.36	24.84	23.07	12.73
$d=0.0062\sigma^{-2}$				
<i>Whole brush</i>	34.64	21.44	24.73	19.19
<i>Y(-) chains</i>	35.49	19.64	27.83	17.04
<i>Y(+) chains</i>	33.79	23.24	21.62	21.35
$d=0.0031\sigma^{-2}$				
<i>Whole brush</i>	31.51	21.32	22.95	24.23
<i>Y(-) chains</i>	32.64	19.45	26.21	21.70
<i>Y(+) chains</i>	30.39	23.18	19.68	26.75
$d=0.0015\sigma^{-2}$				
<i>Whole brush</i>	29.85	21.54	23.86	24.75
<i>Y(-) chains</i>	30.92	19.42	28.15	21.50
<i>Y(+) chains</i>	28.78	23.66	19.57	27.99

Πίνακας 8.3. Η μέση απόσταση των δομικών μονάδων από την επιφάνεια $\langle z \rangle$, η μακρύτερη διαδρομή της εμβολιασμένης αλυσίδας $\langle R \rangle$, η ακτίνα περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle$ των αλυσίδων Y και οι συνιστώσες της στον άξονα z, $\langle Rg_z^2 \rangle$, και στο επίπεδο xy, $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$, για μικτές βούρτσες με $n_+=n_-=32$, $S_+=S_-=80$, $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ σε πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0494\sigma^{-2}$ και σε διάφορες συγκεντρώσεις μονοσθενούς άλατος c_s . Αριθμός των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ αλυσίδων Y(+)-Y(-), των αντισταθμιστικών ιόντων που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες αλυσίδας Y, των ιόντων αλατιού που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες της αλυσίδας Y και τα εγκλωβισμένα αντισταθμιστικά ιόντα και ιόντα άλατος μέσα στο ύψος της βούρτσας. Οι αποκλίσεις των μέσων τιμών βρίσκονται εντός των παρενθέσεων. Μέγεθος κουτιού κατά μήκος του άξονα z $L_z = 170\sigma$.

	$\langle z \rangle$	$\langle R \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$
$c_s=0M$					
Whole brush	21.1(0.2)	32.0(0.4)	125(2)	35.4(0.6)	89(1)
Y(-) chains	20.7(0.2)	31.8(0.5)	125(3)	35.9(0.8)	89(2)
Y(+) chains	21.5(0.2)	32.2(0.4)	124(2)	34.9(0.6)	89(1)
$c_s=0.1M$					
Whole brush	21.1 (0.2)	31.7 (0.3)	123 (1)	33.5 (0.3)	89.4 (0.8)
Y(-) chains	20.7 (0.3)	31.7 (0.4)	125 (2)	35.3 (0.5)	89 (1)
Y(+) chains	21.5 (0.2)	31.7 (0.3)	121 (1)	31.7 (0.4)	89 (1)
$c_s=0.9M$					
Whole brush	20.9 (0.2)	31.5 (0.2)	120 (1)	33.1 (0.3)	87.2 (0.9)
Y(-) chains	20.6 (0.5)	31.1 (0.7)	122 (4)	33 (1)	88 (3)
Y(+) chains	21.3 (0.3)	31.8 (0.7)	119 (4)	33 (1)	86 (3)
$c_s=1.8M$					
Whole brush	20.6 (0.2)	30.8 (0.3)	115 (2)	32.4 (0.6)	83 (2)
Y(-) chains	20.3 (0.8)	31 (1)	120 (6)	34 (2)	86 (4)
Y(+) chains	20.8 (0.5)	30.5 (0.7)	111 (4)	31 (1)	80 (2)

$c_s=3.6M$					
Whole brush	19.5 (0.4)	29.2 (0.4)	105 (2)	30.2 (0.6)	75 (1)
Y(-) chains	20.0 (1)	30 (1)	112 (6)	30 (2)	81 (4)
Y(+) chains	19.2 (0.8)	28 (1)	99 (5)	30 (2)	69 (4)

complexed	$c_s=0M$	$c_s=0.1M$	$c_s=0.9M$	$c_s=1.8M$	$c_s=3.6M$
Y(+)-Y(-)	177.7	175.2	158.4	140.5	94.3
Y(-)-c(+)	75.5	74.4	74.7	71.6	76.7
Y(+)-c(-)	76.2	73.6	73.9	73.6	76.3
Y(-)-s(+)	-	18.6	166.1	318.9	587.3
Y(+)-s(-)	-	19.4	166.6	315.7	583.3
confined	$c_s=0M$	$c_s=0.1M$	$c_s=0.9M$	$c_s=1.8M$	$c_s=3.6M$
	($H=42.16$)	($H=42.2$)	($H=41.86$)	($H=41.12$)	($H=38.96$)
c(+)	244.81	243.45	242.22	224.10	221.02
c(-)	247.23	239.49	240.95	237.17	225.23
s(+)	-	61.27	550.28	1064.48	1921.20
s(-)	-	62.10	556.88	1075.89	1942.64

Πίνακας 8.4. Η μέση απόσταση των δομικών μονάδων από την επιφάνεια $\langle z \rangle$, η μακρύτερη διαδρομή της εμβολιασμένης αλυσίδας $\langle R \rangle$, η ακτίνα περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle$ των αλυσίδων Y και οι συνιστώσες της στον άξονα z, $\langle Rg_z^2 \rangle$, και στο επίπεδο xy, $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$, για μικτές βούρτσες με $n_+=n_-=32$, $S_+=S_-=80$, $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ σε πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0247\sigma^{-2}$ και σε διάφορες συγκεντρώσεις δισθενούς άλατος (1:2) c_s . Αριθμός των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ αλυσίδων Y(+)-Y(-), των αντισταθμιστικών ιόντων που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες της αλυσίδας Y, των ιόντων αλατιού που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες αλυσίδας Y και τα εγκλωβισμένα αντισταθμιστικά ιόντα και ιόντα άλατος μέσα στο ύψος της βούρτσας. Οι αποκλίσεις των μέσων τιμών βρίσκονται εντός των παρενθέσεων. Μέγεθος κουτιού κατά μήκος του άξονα z $L_z = 170\sigma$.

	$\langle z \rangle$	$\langle R \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$
$c_s=0.9M$					
Whole brush	16.1 (0.2)	25.8 (0.5)	91 (2)	37.7 (0.9)	53 (1)
Y(-) chains	13.2 (0.9)	22.4 (0.9)	78 (4)	38 (2)	40 (2)
Y(+) chains	19.0 (0.7)	29 (1)	104 (4)	38 (2)	66 (3)
$c_s=1.8M$					
Whole brush	14.4 (0.2)	23.8 (0.4)	78 (1)	35.7 (0.5)	42.5 (0.6)
Y(-) chains	11.8 (0.9)	21 (1)	67 (4)	36 (2)	31 (2)
Y(+) chains	17.0 (0.6)	26.9 (0.7)	89 (2)	35.7 (0.9)	54 (1)
$c_s=3.6M$					
Whole brush	11.6 (0.4)	21.1 (0.5)	63 (2)	35 (1)	27.8 (0.9)
Y(-) chains	10.8 (0.3)	20.0 (0.7)	59 (3)	34 (2)	25 (1)
Y(+) chains	12.3 (0.5)	22.2 (0.5)	67 (2)	36.3 (0.9)	30.8 (0.8)

complexed	$c_s=0.9M$	$c_s=1.8M$	$c_s=3.6M$
Y(+)-Y(-)	43.5	23.5	13.0
Y(-)-c(+)	34.0	29.5	26.3
Y(+)-c(-)	42.0	37.8	29.9

$Y(-)-s(+2)$	410.9	601.9	835.5
$Y(+)-s(-)$	387.5	615.2	889.1
confined	$c_s=0.9M$ $(H=32.26)$	$c_s=1.8M$ $(H=28.82)$	$c_s=3.6M$ $(H=23.12)$
$c(+)$	201.06	173.34	138.18
$c(-)$	221.42	194.15	135.33
$s(+2)$	1181.31	1880.80	2585.00
$s(-)$	2207.71	3590.87	5132.20

Πίνακας 8.5. Η μέση απόσταση των δομικών μονάδων από την επιφάνεια $\langle z \rangle$, η μακρύτερη διαδρομή της εμβολιασμένης αλυσίδας $\langle R \rangle$, το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στο ύψος της βούρτσας, η ακτίνα περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle$ των αλυσίδων Y και οι συνιστώσες της στον άξονα z, $\langle Rg_z^2 \rangle$, και στο επίπεδο xy, $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$, για μικτές βούρτσες με $n_+ = n_- = 32$, $S_+ = S_- = 80$, $\alpha_- = 0.2$ σε διαφορετικά κλάσματα φορτίου α_+ . Αριθμός των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ αλυσίδων Y(+)-Y(-), των αντισταθμιστικών ιόντων που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες αλυσίδας Y και τα εγκλωβισμένα ανιόντα και κατιόντα μέσα στο ύψος της βούρτσας. $d = 0.0494 \sigma^{-2}$

	$\langle z \rangle$	$\langle R \rangle$	C.C %	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$
$\alpha_+ = 0.2$						
Whole brush	21.09 (0.05)	32.0 (0.4)	11.0 (0.3)	124 (1)	34.9 (0.4)	90 (1)
Y(-) chains	20.73 (0.07)	31.8 (0.4)	10.6 (0.3)	125 (2)	35.3 (0.4)	90 (1)
Y(+) chains	21.46 (0.07)	32.1 (0.4)	11.3 (0.3)	123 (2)	34.4 (0.4)	89 (1)
$\alpha_+ = 0.4$						
Whole brush	23.9 (0.2)	36.7 (0.6)	23.8 (0.4)	167 (2)	37.5 (0.5)	130 (2)
Y(-) chains	18.2 (0.3)	28.2 (0.7)	3.1 (0.3)	103 (2)	35.4 (0.9)	68 (2)
Y(+) chains	29.6 (0.1)	45.3 (0.6)	44.9 (0.3)	231 (3)	39.6 (0.6)	192 (3)

$a_+=0.6$						
Whole brush	26.6 (0.2)	41.0 (0.3)	32.9 (0.3)	214 (2)	36.1 (0.4)	177 (2)
Y(-) chains	18.1 (0.3)	27.3 (0.5)	2.3 (0.2)	97 (3)	34 (1)	63 (2)
Y(+) chains	35.0 (0.1)	54.8 (0.4)	59.0 (0.2)	330 (3)	38.2 (0.4)	292 (3)
$a_+=0.8$						
Whole brush	28.3 (0.2)	44.3 (0.3)	38.4 (0.4)	254 (2)	36.6 (0.4)	217 (2)
Y(-) chains	16.6 (0.4)	25.3 (0.4)	2.0 (0.3)	88 (2)	34.1 (0.9)	54 (1)
Y(+) chains	40.0 (0.1)	63.3 (0.6)	68.4 (0.1)	420 (4)	39.0 (0.4)	380 (4)
$a_+=1.0$						
Whole brush	29.4 (0.3)	46.3 (0.5)	40.6 (0.6)	286 (3)	35.3 (0.4)	250 (3)
Y(-) chains	14.6 (0.6)	22.6 (0.6)	1.5 (0.3)	76 (4)	34 (2)	42 (2)
Y(+) chains	44.2 (0.1)	70.0 (0.4)	74.5 (0.2)	495 (4)	36.4 (0.3)	459 (4)

complexed	$a_+=0.2$	$a_+=0.4$	$a_+=0.6$	$a_+=0.8$	$a_+=1.0$
Y(+)-Y(-)	179.5	317.8	398.7	459.2	513.1
Y(-)-c(+)	52.8	14.0	9.8	8.7	6.3
Y(+)-c(-)	53.1	489.9	1137.5	1911.9	2755.0
confined	$a_+=0.2$	$a_+=0.4$	$a_+=0.6$	$a_+=0.8$	$a_+=1.0$
c(+)	170.91	63.69	57.94	58.02	50.84
c(-)	171.41	1032.30	1952.12	2885.00	3693.82

Πίνακας 8.6. Η μέση απόσταση των δομικών μονάδων από την επιφάνεια $\langle z \rangle$, η μακρύτερη διαδρομή της εμβολιασμένης αλυσίδας $\langle R \rangle$, το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στο ύψος της βούρτσας, η ακτίνα περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle$ των αλυσίδων Y και οι συνιστώσες της στον άξονα z, $\langle Rg_z^2 \rangle$, και στο επίπεδο xy, $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$, για μικτές βούρτσες με $S_+ = S_- = 80$, $\alpha_+ = \alpha_- = 0.2$ σε διαφορετικούς αριθμούς n_- , n_+ των αλυσίδων Y(-), Y(+) $\gamma = (n_+/n_-)$. Αριθμός των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ αλυσίδων Y(+)-Y(-), των αντισταθμιστικών ιόντων που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες αλυσίδας Y και τα εγκλωβισμένα ανιόντα και κατιόντα μέσα στο ύψος της βούρτσας. $d = 0.0494\sigma^{-2}$

	$\langle z \rangle$	$\langle R \rangle$	C.C %	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$
$\gamma=0.12$						
Whole brush	28.99 (0.08)	43.0 (0.3)	68.3 (0.2)	213 (2)	32.0 (0.2)	181 (1)
Y(-) chains	30.7 (0.1)	45.5 (0.3)	79.5 (0.1)	230 (2)	32.0 (0.3)	198 (2)
Y(+) chains	15 (1)	23 (2)	0.5 (0.2)	74 (5)	32 (2)	41 (3)
$\gamma=0.25$						
Whole brush	26.6 (0.1)	39.6 (0.2)	49.4 (0.2)	184 (1)	32.9 (0.2)	151.7 (0.8)
Y(-) chains	29.04 (0.08)	43.1 (0.2)	66.3 (0.2)	210 (1)	32.8 (0.2)	176.9 (0.9)
Y(+) chains	16.9 (0.5)	25.7 (0.6)	0.9 (0.2)	86 (3)	34 (1)	52 (2)
$\gamma=0.42$						
Whole brush	24.41 (0.06)	36.6 (0.2)	32.5 (0.3)	160 (1)	33.0 (0.3)	127 (1)
Y(-) chains	26.8 (0.1)	40.2 (0.3)	50.0 (0.2)	186 (1)	33.1 (0.2)	152.9 (0.9)
Y(+) chains	18.6 (0.2)	27.9 (0.4)	2.0 (0.3)	99 (2)	32.7 (0.8)	66 (2)
$\gamma=0.68$						
Whole brush	22.1 (0.1)	33.2 (0.4)	16.9 (0.3)	135 (1)	34.6 (0.3)	100 (1)
Y(-) chains	23.5 (0.2)	35.3 (0.3)	27.5 (0.3)	151 (1)	34.7 (0.2)	116.7 (0.8)
Y(+) chains	20.1 (0.2)	30.2 (0.7)	4.4 (0.4)	111 (3)	34.4 (0.8)	77 (2)
$\gamma=1$						
Whole brush	21.09 (0.05)	32.0 (0.4)	11.0 (0.3)	124 (1)	34.9 (0.4)	90 (1)
Y(-) chains	20.73 (0.07)	31.8 (0.4)	10.6 (0.3)	125 (2)	35.3 (0.4)	90 (1)
Y(+) chains	21.46 (0.07)	32.1 (0.4)	11.3 (0.3)	123 (2)	34.4 (0.4)	89 (1)

complexed	$\gamma=0.12$	$\gamma=0.25$	$\gamma=0.42$	$\gamma=0.68$	$\gamma=1$
Y(+)-Y(-)	48.8	88.0	124.5	160.0	179.5
Y(-)-c(+)	635.5	464.6	307.3	153.0	52.8
Y(+)-c(-)	0.1	0.9	3.4	15.1	53.1
confined	$\gamma=0.12$ (H=57.98)	$\gamma=0.25$ (H=53.16)	$\gamma=0.42$ (H=48.82)	$\gamma=0.68$ (H=44.22)	$\gamma=1$ (H=42.18)
c(+)	2091.58	1502.82	966.72	457.64	170.91
c(-)	2.63	8.90	22.58	62.41	171.41

Πίνακας 8.7. Η μέση απόσταση των δομικών μονάδων από την επιφάνεια $\langle z \rangle$, η μακρύτερη διαδρομή της εμβολιασμένης αλυσίδας $\langle R \rangle$, το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στο ύψος της βούρτσας, η ακτίνα περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle$ των αλυσίδων Y και οι συνιστώσες της στον άξονα z, $\langle Rg_z^2 \rangle$, και στο επίπεδο xy, $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$, για μικτές βούρτσες με $S_+=80$, $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ σε διαφορετικά μήκη κλάδου S_+ των αλυσίδων Y(+) $\gamma=(S_+/S_-)$. Αριθμός των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ αλυσίδων Y(+)-Y(-), των αντισταθμιστικών ιόντων που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες αλυσίδας Y και τα εγκλωβισμένα ανιόντα και κατιόντα μέσα στο ύψος της βούρτσας. $d = 0.0494 \sigma^{-2}$

	$\langle z \rangle$	$\langle R \rangle$	C.C %	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$
$S_+=20 (\gamma=0.25)$						
Whole brush	21.76 (0.09)		44.8 (0.2)			
Y(-) chains	25.6 (0.1)	39.0 (0.4)	63.9 (0.2)	186 (2)	37.2 (0.3)	149 (1)
Y(+) chains	6.43 (0.06)	10.7 (0.1)	0.6 (0.2)	17.2 (0.2)	7.81 (0.07)	9.44 (0.09)
$S_+=40 (\gamma=0.5)$						
Whole brush	19.0 (0.1)		22.5 (0.2)			
Y(-) chains	22.4 (0.2)	34.7 (0.4)	39.7 (0.3)	154 (2)	37.1 (0.4)	117 (1)
Y(+) chains	12.31 (0.07)	19.1 (0.2)	2.1 (0.3)	47.9 (0.5)	16.8 (0.2)	31.1 (0.3)
$S_+=60 (\gamma=0.75)$						
Whole brush	19.2 (0.1)		13.1 (0.5)			
Y(-) chains	20.7 (0.2)	32.0 (0.4)	21.1 (0.5)	131 (2)	37.2 (0.7)	94 (2)
Y(+) chains	17.4 (0.2)	26.2 (0.4)	5.1 (0.5)	85 (2)	25.4 (0.5)	59 (1)
$S_+=80 (\gamma=1)$						
Whole brush	21.09 (0.05)	32.0 (0.4)	11.0 (0.3)	124 (1)	34.9 (0.4)	90 (1)
Y(-) chains	20.73 (0.07)	31.8 (0.4)	10.6 (0.3)	125 (2)	35.3 (0.4)	90 (1)
Y(+) chains	21.46 (0.07)	32.1 (0.4)	11.3 (0.3)	123 (2)	34.4 (0.4)	89 (1)

complexed	$S_+=20$ $(\gamma=0.25)$	$S_+=40$ $(\gamma=0.5)$	$S_+=60$ $(\gamma=0.75)$	$S_+=80$ $(\gamma=1)$
Y(+)-Y(-)	46.2	98.5	142.8	179.5
Y(-)-c(+)	201.4	145.6	96.3	52.8
Y(+)-c(-)	0.6	4.0	17.5	53.1
confined	$S_+=20$ $(\gamma=0.25)$ $(H=43.52)$	$S_+=40$ $(\gamma=0.5)$ $(H=38.1)$	$S_+=60$ $(\gamma=0.75)$ $(H=38.5)$	$S_+=80$ $(\gamma=1)$ $(H=42.18)$
c(+)	852.25	492.46	286.59	170.91
c(-)	7.23	24.00	68.36	171.41

Πίνακας 8.8. Η μέση απόσταση των δομικών μονάδων από την επιφάνεια $\langle z \rangle$, η μακρύτερη διαδρομή της εμβολιασμένης αλυσίδας $\langle R \rangle$, η ακτίνα περιστροφής $\langle Rg^2 \rangle$ των αλυσίδων Y και οι συνιστώσες της στον άξονα z, $\langle Rg_z^2 \rangle$, και στο επίπεδο xy, $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$, για μικτές βούρτσες με $n_-=57$, $n_+=7$, $S_+=S_-=80$, $\alpha_+=\alpha_-=0.2$ σε πυκνότητα εμβολιασμού $d=0.0494\sigma^{-2}$ και διάφορες συγκεντρώσεις δισθενούς άλατος (1:2) c_s . Αριθμός των δομικών μονάδων που σχηματίζουν συμπλέγματα μεταξύ αλυσίδων Y(+)-Y(-), των αντισταθμιστικών ιόντων που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες της αλυσίδας Y, των ιόντων αλατιού που σχηματίζουν συμπλέγματα με αντίθετα φορτισμένες μονάδες αλυσίδας Y και τα εγκλωβισμένα αντισταθμιστικά ιόντα και ιόντα άλατος μέσα στο ύψος της βούρτσας. Οι αποκλίσεις των μέσων τιμών βρίσκονται εντός των παρενθέσεων. Μέγεθος κουτιού κατά μήκος του άξονα z $L_z = 170\sigma$.

	$\langle z \rangle$	$\langle R \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$
$c_s=0.9M$					
Whole brush	20.8 (0.3)	30.9 (0.4)	118 (2)	32.4 (0.6)	86 (2)
Y(-) chains	21.3 (0.4)	31.6 (0.5)	122 (3)	33.4 (0.7)	89 (2)
Y(+) chains	17 (1)	26 (2)	82 (8)	24 (2)	58 (6)
$c_s=1.8M$					
Whole brush	19 (1)	28 (1)	100 (5)	32 (2)	68 (4)
Y(-) chains	18 (2)	27 (2)	97 (9)	34 (3)	64 (6)
Y(+) chains	24 (5)	34 (7)	125 (32)	22 (6)	103 (27)
$c_s=3.6M$					
Whole brush	16 (1)	24 (2)	79 (6)	32 (3)	47 (4)
Y(-) chains	14 (1)	22 (2)	74 (7)	33 (3)	41 (4)
Y(+) chains	24.9 (0.9)	34.6 (0.9)	118 (6)	24 (1)	94 (5)

complexed	$c_s=0.9M$	$c_s=1.8M$	$c_s=3.6M$
Y(+)-Y(-)	35.8	18.4	15.0
Y(-)-c(+)	228.3	173.6	142.2
Y(+)-c(-)	3.0	3.2	2.9
Y(-)-s(+2)	834.0	1149.5	1491.6
Y(+)-s(-)	61.9	126.0	191.5
confined	$c_s=0.9M$	$c_s=1.8M$	$c_s=3.6M$
	($H=41.56$)	($H=37.3$)	($H=31.02$)
c(+)	555.24	406.79	299.80
c(-)	33.11	28.02	21.76
s(+2)	1213.57	1641.31	2011.88
s(-)	706.44	1242.12	1847.77

Βιβλιογραφία

1. S. Minko, Polym. Rev. 46, 397 (2006)
2. J. Klein, Y. Kamiyama, H. Yoshizawa, J. N. Israelachvili, G. H. Fredrickson, P. Pincus, L. J. Fetters, Macromolecules 26, 5552 (1993)
3. Y. Higaki, M. Kobayashi, D. Murakami, A. Takahara, Polym. J. 48, 325 (2016)
4. D. Li, J. E. Gautrot, Polym. Biopolym. Brushes Mater. Sci. Biotechnol. 557 (2017)
5. N. R. Mohamad, N. H. C. Marzuki, N. A. Buang, F. Huyop, R. A. Wahab, Biotechnol. Biotechnol. Equip. 29, 205 (2015)
6. K. Miliou, L. N. Gergidis, C. Vlahos, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 57, 621 (2019)
7. A. A. Polotsky, F. A. M. Leermakers, E. B. Zhulina, T. M. Birshtein, Macromolecules 45, 7260 (2012)
8. L. N. Gergidis, A. Kalogirou, A. Charalambopoulos, C. Vlahos, J. Chem. Phys. 139, 044913 (2013)
9. M. Kröger, O. Peleg, A. Halperin, Macromolecules 43, 6213 (2010)
10. I. O. Lebedeva, E. B. Zhulina, F. A. M. Leermakers, O. V. Borisov, Langmuir 33, 1315 (2017)
11. E. B. Zhulina, F. A. M. Leermakers, O. V. Borisov, Langmuir 31, 6514 (2015)
12. L. N. Gergidis, A. Kalogirou, C. Vlahos, Langmuir 28, 17176 (2012)
13. A. A. Polotsky, T. Gillich, O. V. Borisov, F. A. M. Leermakers, M. Textor, T. M. Birshtein, Macromolecules 43, 9555 (2010)
14. P. Pincus, Macromolecules 24, 2912 (1991)
15. O. V. Borisov, T. M. Birshtein, E. B. Zhulina, J. Phys. II 1, 521 (1991)
16. K. Miliou, L. N. Gergidis, C. Vlahos, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 55, 1110 (2017)
17. F. Zhang, S. Wang, H. Ding, C. Tong, Soft Matter 15, 2560 (2019)

18. J. D. Willott, T. J. Murdoch, F. A. M. Leermakers, W. M. De Vos, *Macromolecules* 51, 1198 (2018)
19. O. V. Borisov, E. B. Zhulina, T. M. Birshtein, *Macromolecules* 27, 4795 (1994)
20. Y. Tran, P. Auroy, L. T. Lee, *Macromolecules* 32, 8952 (1999)
21. M. M. Elmahdy, A. Drechsler, P. Uhlmann, M. Stamm, *Langmuir* 32, 5451 (2016)
22. O. V. Borisov, E. B. Zhulina, *Macromolecules* 48, 1499 (2015)
23. N. A. Kumar, C. Seidel, *Macromolecules* 38, 9341 (2005)
24. B. Brettmann, P. Pincus, M. Tirrell, *Macromolecules* 50, 1225 (2017)
25. X. Xu, D. Mastropietro, M. Ruths, M. Tirrell, J. Yu, *Langmuir* 35, 15564 (2019)
26. N. P. Shusharina, P. Linse, *Eur. Phys. J. E* 4, 399 (2001)
27. N. P. Shusharina, P. Linse, *Eur. Phys. J. E* 6, 147 (2001)
28. N. Houbenov, S. Minko, M. Stamm, *Macromolecules* 36, 5897 (2003)
29. A. Drechsler, M. M. Elmahdy, P. Uhlmann, M. Stamm, *Langmuir* 34, 4739 (2018)
30. L. Ionov, N. Houbenov, A. Sidorenko, M. Stamm, I. Luzinov, S. Minko, *Langmuir* 20, 9916 (2004)
31. R. Ni, D. Cao, W. Wang, A. Jusufi, *Macromolecules* 41, 5477 (2008)
32. A. Kalogirou, L. N. Gergidis, K. Miliou, C. Vlahos, *J. Phys. Chem. B* 121, 1982 (2017)
33. K. Miliou, L. N. Gergidis, C. Vlahos, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 56, 924 (2018)
34. M. Murat, G. S. Grest, *Macromolecules* 29, 1278 (1996)
35. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* 117, 1 (1995)
36. K. Jalili, F. Abbasi, A. Milchev, *Macromolecules* 45, 9827 (2012)
37. Q. Liao, A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, *Macromolecules* 39, 1920 (2006)

38. C. V. Synatschke, T. I. Löbling, M. Förtsch, A. Hanisch, F. H. Schacher, A. H. E. Müller, *Macromolecules* 46, 6466 (2013)

39. N. Spiliopoulos, A. G. Koutsioubas, D. L. Anastassopoulos, A. A. Vradis, C. Toprakcioglu, A. Menelle, G. Mountrichas, S. Pispas, *Macromolecules* 42, 6209 (2009)

Γενικά Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία έγινε προσομοίωση μοριακής δυναμικής με θερμοστάτη Langevin για την μελέτη πολυηλεκτρολυτικών μικκυλίων και πολυηλεκτρολυτικών βουρτσών. Αρχικά μελετήθηκαν τα δομικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά μικκυλίων, σε διαλύματα δίχως άλας και σε διάφορα μήκη Bjerrum (1σ και 0.1σ). Τα μικκύλια σχηματίζονται από γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή με μία υδρόφιλη (A) και μία υδρόφοβη (B) συστάδα. Το μήκος της συστάδας A κυμαίνεται από 5 σε 10 και σε 20 δομικές μονάδες, ενώ η συστάδα B αποτελείται από 30 δομικές μονάδες. Χάριν απλότητας συμβολίζουμε τα σχηματιζόμενα μικκύλια ως A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$ και $A_{20}B_{30}$. Η συστάδα A είναι αρνητικά φορτισμένη με μεταβαλλόμενο ποσοστό φόρτισης $\alpha=1, 0.4, 0.2$. Οι ιδιότητες ενδιαφέροντος είναι ο μέσος αριθμός συσσωμάτωσης και το σχήμα των μικκυλίων, το ηλεκτρικό δυναμικό σαν συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο μάζας του μικκυλίου και το δυναμικό ζήτα. Επεκτείναμε τον ορισμό του εσωτερικού και εξωτερικού φλοιού Helmholtz προκειμένου να περιγράψουμε επιφάνειες που δεν είναι καλά ορισμένες αλλά διάχυτες όπως η κορώνα των μικκυλίων. Βρήκαμε ότι για μερικώς φορτισμένες, κοντές συστάδες A η κατανομή μάζας των μικκυλίων παρουσιάζει τουλάχιστον δύο κορυφές. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την συνύπαρξη μικρών και μεγάλων μικκυλίων. Βρήκαμε ότι το δυναμικό ζήτα δεν αυξάνεται συνεχώς με την αύξηση του μήκους της υδρόφιλης συστάδας. Από τη σύγκριση των τιμών του μεταξύ των μικκυλίων βρήκαμε ότι εάν ο λόγος των ποσοστών των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων είναι μικρότερος από 1.11, τότε το δυναμικό ζήτα αυξάνεται με την αύξηση του μήκους της συστάδας A. Στην περίπτωση όπου αυτός ο λόγος είναι μεγαλύτερος από 1.11 η συμπεριφορά αντιστρέφεται. Για τα μικκύλια A_5B_{30} και $A_{10}B_{30}$ παρατηρήσαμε ότι το δυναμικό ζήτα μειώνεται με την μείωση του ποσοστού α , ενώ για τα μικκύλια $A_{20}B_{30}$ βρήκαμε ότι η τιμή του δυναμικού που αντιστοιχεί σε $\alpha=0.4$ είναι η μεγαλύτερη και για τις δύο τιμές του μήκους Bjerrum.

Στη συνέχεια μελετήσαμε την κίνηση των παραπάνω μικκυλίων (A_5B_{30} , $A_{10}B_{30}$, $A_{20}B_{30}$ με $\alpha=1$) μέσα σε βούρτσες που σχηματίζονται από γραμμικούς πολυηλεκτρολύτες με αντίθετο φορτίο και μήκος 160 δομικές μονάδες. Η πυκνότητα εμβολιασμού των αλυσίδων στη βούρτσα μεταβάλλεται όπως επίσης και το ποσοστό φόρτισής τους. Βρήκαμε ότι όλα τα μικκύλια εκτελούν μια κατευθυνόμενη κίνηση κατά μήκος του άξονα z, ο οποίος είναι κάθετος στην επιφάνεια εμβολιασμού, και παγιδεύονται κοντά σε αυτή. Η κίνηση των μικκυλίων στους

άλλους άξονες είναι περιορισμένη σε ένα κύκλο του οποίου η διάμετρος μειώνεται με την αύξηση του μήκους της υδρόφιλης συστάδας Α των συμπολυμερών. Η κίνηση των μικκυλίων χαρακτηρίζεται ως υπερδιάχυση μέσα σε βούρτσες με χαμηλές πυκνότητες εμβολιασμού και με χαμηλό ποσοστό φόρτισης. Σε υψηλές πυκνότητες εμβολιασμού η κίνησή τους γίνεται διάχυση Fickian ενώ με την αύξηση του ποσοστού φόρτισης από $\alpha=0.05$ σε $\alpha=0.75$ γίνεται υποδιάχυση. Βρήκαμε ότι στην περίπτωση όπου η βούρτσα έχει ποσοστό φόρτισης $\alpha=0.05$ το μικκύλιο $A_{10}B_{30}$ σπάει κατά τη διάρκεια της σύμπλεξης σε δύο μικρότερα μικκύλια. Ο αριθμός των αλυσίδων της βούρτσας που προσκολλώνται στην κορώνα των μικκυλίων συνήθως αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού ή με τη μείωση του ποσοστού φόρτισης. Επίσης βρήκαμε ότι μπορούμε να ελέγξουμε την απόσταση από την επιφάνεια στην οποία παγιδεύεται το μικκύλιο με την κατανομή του φορτίου κατά μήκος των αλυσίδων της βούρτσας. Η παρατήρηση αυτή έγινε μέσα από τη μελέτη κίνησης του μικκυλίου $A_{10}B_{30}$ σε βούρτσες $\alpha 0.2(80_20)d0.005$ και $\alpha 0.2(20_80)d0.005$. Στην πρώτη βούρτσα, το 80% των φορτίων κατανέμονται τυχαία κατά μήκος του πρώτου μισού των αλυσίδων, ενώ στη δεύτερη το ποσοστό αυτό κατανέμεται τυχαία στο εξωτερικό μέρος τους.

Τέλος, μελετήσαμε μικτές βούρτσες που σχηματίζονται από αντίθετα φορτισμένες αλυσίδες σχήματος Υ σε διαλύματα δίχως άλας και σε διαλύματα με μονοσθενή και δισθενή άλατα. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν βούρτσες που σχηματίζονται από ίδιο τον αριθμό ($n_+=n_-=32$) αντίθετα φορτισμένων αλυσίδων, με το ίδιο ποσοστό φόρτισης ($\alpha_+=\alpha_-=0.2$), με το ίδιο μήκος κλάδων ($S_+=S_-=80$), σε διάφορες πυκνότητες εμβολιασμού. Χάριν απλότητας αυτές τις βούρτσες τις αποκαλούμε συμμετρικές. Βρήκαμε ότι το ύψος της βούρτσας H σε σχέση με την επιφάνεια εμβολιασμού ανά αλυσίδα s σε διαλύματα χωρίς άλας κλιμακώνεται ως $H \sim s^{-0.40}$. Σε υψηλές πυκνότητες εμβολιασμού παρατηρούμε τη συνύπαρξη δύο πληθυσμών αλυσίδων, των κοντών και των ψηλών αλυσίδων. Με τη μείωση της πυκνότητας εμβολιασμού παρατηρούμε το σχηματισμό μικροφάσεων και διαμορφώσεων. Με την προσθήκη μονοσθενούς άλατος δεν παρατηρούμε αλλαγή στο ύψος της βούρτσας παρά μόνο σε πιο υψηλές συγκεντρώσεις που υπακούει τη σχέση κλιμάκωσης $H \sim c_s^{-0.1}$. Μεγαλύτερη είναι η απόκριση της βούρτσας στη παρουσία δισθενούς άλατος. Το δισθενές κατιόν προκαλεί μια συρρίκνωση των αρνητικά φορτισμένων αλυσίδων ή ενεργεί ως παράγοντας σύμπλεξης μεταξύ τους. Αυτό οδηγεί σε μια προτιμητέα κάλυψη της εξωτερικής επιφάνειας της βούρτσας με τις θετικά φορτισμένες αλυσίδες και στη συνέχεια σε ένα διαχωρισμό μικροφάσεων. Έγινε προσομοίωση και σε

ασύμμετρες μικτές βούρτσες. Η ασυμμετρία αρχικά αναφέρεται στο ποσοστό φόρτισης των αντίθετα φορτισμένων αλυσίδων. Οι θετικά φορτισμένες αλυσίδες διαστέλλονται όσο το ποσοστό φόρτισής τους αυξάνεται. Η σχέση κλιμάκωσης που δίνει το ύψος της βούρτσας με το λόγο γ (συνολικό αρνητικό προς συνολικό θετικό φορτίο) βρήκαμε ότι είναι $H \sim \gamma^{-0.21}$. Τα αποτελέσματά μας για την περίπτωση όπου η ασυμμετρία αναφέρεται στο μήκος των κλάδων και στον αριθμό των αλυσίδων αποκαλύπτουν πως η αλλαγή του ύψους της βούρτσας δεν είναι μια καθολική συνάρτηση του λόγου γ αλλά εξαρτάται και από τον τρόπο με τον οποίο κατανέμονται τα θετικά και αρνητικά φορτία. Τέλος, παρατηρήσαμε ότι η προσθήκη δισθενούς άλατος στη βούρτσα που σχηματίζεται από 7 θετικές και 57 αρνητικές αλυσίδες οδηγεί στο σχηματισμό μικροφάσεων και στην εμφάνιση κυλινδρικών περιοχών.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Βλάχο Κωνσταντίνο για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, την καθοδήγηση, την κατανόηση και την υπομονή που επέδειξε σε όλη την διάρκεια της προσπάθειάς μου ως επιβλέπων καθηγητής.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Γεργίδη Λεωνίδα για την ουσιαστική βοήθειά του στο πρόγραμμα επεξεργασίας των αποτελεσμάτων (post processing) καθώς και τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας κ. Μελισσά Βασίλειο, για την πρόθυμη παρουσία τους ως μέλη της τριμελούς επιτροπής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ακόμη τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Αυγερόπουλο Απόστολο, τον Αναπληρωτή καθηγητή Institute of Physics-Polish Academy of Sciences (Πολωνία) κ. Θεοδωράκη Παναγιώτη, τον Αναπληρωτή καθηγητή του Τμήματος Mechanical, Maritime and Materials Engineering, Delft University of Technology (Ολλανδία) κ. Μούλτο Όθωνα και τον Αναπληρωτή καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Παπαγεωργίου Γεώργιο για την μεγάλη τιμή που μου κάνουν να συμμετέχουν ως μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής μου.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ σε φίλους και συγγενείς, ιδιαίτερα στους γονείς μου και στον σύζυγό μου, για την αγάπη και τη συμπαράστασή τους καθώς και για την τεράστια ψυχολογική, ηθική αλλά και οικονομική στήριξή τους.

Η παρούσα εργασία υποστηρίχθηκε με υπολογιστικό χρόνο που προσφέρθηκε στον υπολογιστή ARIS από το Ελληνικό Δίκτυο Έρευνας και Τεχνολογίας (Greek Research & Technology Network, GRNET).

