ISSN: 1999-6691, e-ISSN: 2782-3709 DOI: 10.7242/1999-6691/2026.19.1.9

Научная статья

Моделирование отклика магнитных микрогелевых частиц различной структуры на приложенное магнитное поле

А.В. Рыжков

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Российская Федерация

Модельное описание подробностей отклика магнитополимерных систем на внешние воздействия, часто не доступных при экспериментальном исследовании, является актуальным с точки зрения потенциальных приложений в биомедицине. В гидрогелях с магнитными включениями – феррогелях – отклик на внешнее магнитное поле имеет комплексный магнитный, структурный и механический характер, определяемый конкуренцией взаимодействий между компонентами, что требует желаемой детализации при выборе метода исследования. Для учета отклика методом крупнозернистой молекулярной динамики реализована модель уединенной микрогелевой частицы, содержащей однородно распределенные магнитные наночастицы или организованные в структуры типа «ядро + оболочка». Предложена процедура сборки и соединения частиц, а также получены значения параметров модели, описывающие типичную для магнитных гелей структуру – сшитую полимерную матрицу-носитель, содержащую значительный объем растворителя и химически встроенные наночастицы. Продемонстрировано, что варьирование числа упругих связей между элементами модели и их жесткостей позволяет воспроизводить свойства различных магнитополимерных систем: от слабосшитого прекурсора гидрогеля до жесткой композитной частицы. Исследовано влияние параметров магнитного наполнителя и характера его пространственного распределения по микрогелевой частице на основное состояние изучаемого объекта в отсутствие внешнего магнитного поля и при намагничивании. Показано, что неоднородности концентрации магнитных наночастиц в микрогеле в виде магнитного ядра или оболочки способны оказывать влияние на намагниченность, образование кластеров и изменение объема гидрогелевой матрицы.

Ключевые слова: гидрогель, феррогель, магнитные наночастицы, метод крупнозернистой молекулярной динамики, численное моделирование

Получение: 22.04.2026 / *Публикация онлайн*: 01.06.2026 УДК 519.6

1. Введение

Биосовместимые полимеры, обеспечивающие дистанционное изменение свойств и демонстрирующие предсказуемый отклик на внешние воздействия различной природы, являются перспективными материалами для медицинского применения. Среди них, с точки зрения сочетания физико-механических свойств компонентов, уникальны композитные системы из мягких гидрогелевых матриц с распределенными магнитными наночастицами — магнитные гидрогели, или феррогели [1]. Подобные системы, синтезированные в виде суспензии отдельных субмикронных объектов — микроферрогелей, исследуются с позиции их потенциального приложения как чувствительных к внешнему полю контейнеров для доставки и высвобождения биологически активных веществ в тканях живого организма, при микрохирургии клеток и магнитной биосепарации, в сфере очистки сред. Среди свойств микроферрогелей, важных для практического применения, отмечается способность достигать высокой намагниченности, встраивать в себя функциональные группы и абсорбировать переносимые субстанции. Преимуществом магнитных микрогелей является возможность их дистанционного перемещения, деформирования и инициирования структурных перестроек.

В работе [2] биосовместимые магнитные микрогели получались из магнитных жидкостей в результате выделения кластеров магнитных наночастиц и их последующего встраивания в различные полимеры. Авторы показали, что настройку свойств микрогелей (размера, структуры, поверхностной функциональности, химической и механической стабильности) возможно осуществить, управляя параметрами синтеза. Отмечается, что для успешной подготовки гелей важным является контролируемый и предсказуемый процесс кластеризации магнитных наночастиц. Два типа суспензий магнитных микрогелей создавались путем включения магнитных частиц, имеющих гидрофильное или гидрофобное покрытие. Морфология микрогелей на основе водной магнитной жидкости с последующим встраиванием гидрофильных наночастиц в сферические полимерные структуры, сильно зависели от свойств базовой магнитной жидкости, что делало синтез микрогелей с требуемыми характеристиками достаточно сложной задачей из-за слабой воспроизводимости. В другом случае гидрофобные наночастицы из феррожидкости на основе толуола, покрытые двойным полимерным слоем, образовывали стабильные структуры с высокой намагниченностью, так называемые core-shell, в которых ядро из магнитных частиц было покрыто оболочкой из полимерного геля. Исследование микрогелей, синтезированных из гидрофобных наночастиц магнетита [3], продолжилось в направлении оценки цитотоксичности в процессе проникновения в клетки частиц, несущих противораковое лекарство, и инициации таким образом апоптоза — регулируемого процесса программируемой клеточной гибели. Результаты показали, что нагруженные микрогели являются перспективными структурами для управляемой магнитным полем целенаправленной транспортировки лекарств. Данные малоуглового рентгеновского рассеяния подтвердили, что основу микрогелей составляют предварительно сформированные крупные кластеры из хорошо разделенных неагрегированных наночастиц, что способствует их однородному распределению по гидрогелю в процессе синтеза.

©Авторы 2026 Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

В статье [4] исследуются микрогели и их отклик на внешнее магнитное поле. Показано, что магнитные микрогели демонстрируют удлинение вдоль магнитного поля и изменение объема. В [5] описано такое производство магнитных микрогелей, в результате которого удалось получить стабильную и однородную дисперсию частиц размером 167–193 нм. Экспериментальными методами установлена сферическая морфология частиц и наличие ядра из магнитных наночастиц, окруженного полимерным слоем. Также проверена биосовместимость микрогелей и сделано заключение о возможности их использования для доставки лекарств. Микрогели (в литературе также встречается вариант «наногели» для объектов менее 100 нм) исследовались в качестве системы доставки модельных лекарств, а также как абсорбенты для удаления органических загрязнений из водной среды [6].

В работе [7] микрогели рассматривались как коллоидные контейнеры для гидрофобных магнитных наночастиц. Варьировались два параметра: доля сшивающего агента и доля наночастиц в микрогелях. Экспериментальные данные показали, что взаимосвязь между этими параметрами обеспечивала эффективный контроль за кластеризацией магнитных наночастиц в структуре микрогеля. Выявлено, что настройка сетки микрогеля может быть применена для запуска процесса самосборки внутри микрогелей и создания гибридных коллоидов необычной морфологии и свойств.

В приведенных экспериментальных работах отмечаются особенности строения и распределения магнитных частиц внутри микрочастицы геля, и становится очевидным, что потенциальные сценарии манипулирования такими объектами во многом зависят от архитектуры гелевой матрицы и особенностей взаимодействия полимерной и магнитной подсистем. Восполнить пробел в систематическом построении комплексной теории взаимной зависимости магнитомеханики и структурного отклика магниточувствительных микрогелей предлагается с помощью математического моделирования. В работах, посвященных мягкому магнитному веществу (magnetic soft matter) — термин, который включает в том числе такие магнитополимерные композиты, как феррогели, магнитные эластомеры, магнитные коллоиды, свою эффективность показало компьютерное моделирование методом крупнозернистой молекулярной динамики [8–10]. Путем представления объекта моделирования как совокупности взаимодействующих «эффективных» частиц удается соблюсти баланс между требуемой детализацией и временными затратами на вычисления. Так, в цикле работ [11–13] описаны первые значимые исследования по построению моделей гидрогелевых сеток с наночастицами, химически сшитыми с полимерными цепочками. В обсуждаемых моделях частицы находятся в узлах полимерной сетки, при этом итоговый отклик определяется взаимными ограничениями на степени свободы частиц различного типа, имитирующих магнитные наночастицы и полимерные сегменты сетки геля. В работе [9] применена модель магнитного микрогеля в виде сшитых полимерных цепочек, часть сегментов в которых заменена магнитными наночастицами. При варьировании концентрации магнитных частиц и степени сшивки цепочек проанализирован радиус гирации микрогеля (характеризующий, насколько плотно упакована его полимерная сетка), микроструктура и начальная магнитная восприимчивость; показано влияние указанных параметров на образование структуры и формы в отсутствие магнитного поля. В модификации модели (см. [14]) проведена имитация процесса сшивания в условиях геометрических ограничений. Данный прием позволил получить модельные наногели с неоднородным распределением плотности. Наконец, работа [15] отметилась исследованием влияния концентрации магнитных наногелей и магнитных свойств наполнителя в них на процессы самосборки суспензии при отсутствии внешнего поля.

Тем не менее, вопросы воспроизведения структуры полимерной сетки геля, вида распределения магнитных наночастиц по микрогелевой частице и способа их встраивания остаются дискуссионными. В представляемой работе предлагается гибко настраиваемая модель магнитного микрогеля на основе шаблонов, послойно заполняемых двумя типами частиц. Таким образом устанавливается некоторое предписанное расположение наполнителя из магнитных наночастиц внутри полимерной матрицы-носителя. Рассматриваются микрогели с однородным распределением магнитных включений и два «зеркальных» аналога со структурой типа «ядро + оболочка» (core-shell), в которых магнитные частицы сосредоточены преимущественно либо в центре микрогеля, либо на его периферии. Все элементы модели «сшиваются» упругими связями также настраиваемым образом, что позволяет подобрать модельный аналог за счет оценки равновесного объема микрогеля, а значит, и объема занимаемого растворителем. Наконец, задание магнитных свойств наночастиц позволяет смоделировать основное равновесное состояние микрогеля в отсутствие внешнего магнитного поля и далее провести вычислительный эксперимент по намагничиванию в однородном магнитном поле. В итоге модельный микрогель является предварительно заданным ансамблем магнитных наночастиц со встроенными в них магнитными моментами (то есть рассматривается только их броуновская релаксация), помещенным в «среду» из полимерных частиц, имитирующих сшитую структуру и исключенный объем сетки гидрогеля; а итоговый отклик определяется конкуренцией установленных между частицами взаимодействий.

2. Модель крупнозернистой молекулярной динамики магнитного микрогеля

Магнитный микрогель представляется состоящим из постоянного в процессе расчета количества N сферических частиц двух типов: магнитных включений и полимерных частиц гидрогелевой матрицы, располагающихся в центре кубической области моделирования. Каждой такой частице присваивается уникальный целочисленный идентификатор (номер); все номера магнитных наночастиц (МНЧ) образуют множество $\mathbb{Z}_{\text{MNP}}$, а номера полимерных частиц (ПЧ) — множество $\mathbb{Z}_{\text{PP}}$, так что $N = |\mathbb{Z}_{\text{MNP}}| + |\mathbb{Z}_{\text{PP}}| = N_{\text{MNP}} + N_{\text{PP}}$, где знак модуля $|\cdot|$ обозначает мощность множества. Кроме того, для всех частиц известны начальные поступательные степени свободы (значения положений центров), вращательные степени свободы МНЧ (направления магнитных моментов),

а также прочие неменяющиеся свойства частиц. Следует заметить, что в области моделирования магнитные моменты МНЧ распределены по направлениям случайно, а координаты центров всех частиц удовлетворяют заранее сконструированному шаблону, задающему их взаимное расположение (Рис. 1). Подробности определения начальных положений на основе шаблонов приведены в завершающей части данного раздела.

Также указаны все параметры межчастичных взаимодействий и внешних воздействий: МНЧ и ПЧ преднамеренно связываются с ближайшими соседями так, что пары частиц одного типа взаимодействуют упруго, а ПЧ, оказавшиеся вблизи отдельной МНЧ, к ней жестко прикрепляются, то есть имеет место химически сшитый феррогель. Вся система частиц находится в резервуаре с рассматриваемым неявно растворителем (его влияние учитывается путем введения в уравнения случайных и диссипативных сил) в изотермических условиях и может быть подвергнута воздействию внешнего однородного поля.

Тогда, в соответствии с подходом крупнозернистой молекулярной динамики, для определения последующих состояний необходимо решить уравнения движения Ньютона с учетом потенциальных, диссипативных и случайных сил, а также вводимых ограничений на степени свободы. В любой последующий момент времени t радиус-вектор центра $\mathbf{r}_i$ каждой i-й МНЧ, имеющей массу m_i^{MNP}, находится из уравнения поступательного движения:

$$m_i^{\text{MNP}}\frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2}=-\nabla U_i^{\text{MNP}}+\sum_{m}^{\mathbb{Z}^i_{\text{PP*}}}\mathbf{F}_m-\gamma_i^{\text{MNP}}\frac{d\mathbf{r}_i}{dt}+\sqrt{2\gamma_i^{\text{MNP}}k_{\text{B}}T}\mathbf{f}_i\quad(i\in\mathbb{Z}_{\text{MNP}}),\tag{1}$$

где $\left(-\nabla U_i^{\text{MNP}}\right)$ — равнодействующая потенциальных сил, приложенных к центру i-й МНЧ , в форме антиградиента следующего потенциала:

$$U_i^{\text{MNP}}=-\mu_0\boldsymbol{\mu}_i\cdot\mathbf{H}_0+\sum_{j,j\neq i}^{\mathbb{Z}_{\text{MNP}}}\left(U_{ij}^{\text{dd}}+U_{ij}^{\text{WCA}}\right)+\sum_{k}^{\mathbb{Z}^i_{\text{MNP*}}}U_{ik}^{\text{bond}}+\sum_{l}^{\mathbb{Z}_{\text{PP}}}U_{il}^{\text{WCA}}.\tag{2}$$

Здесь первое слагаемое $(-\mu_0\boldsymbol{\mu}_i\cdot\mathbf{H}_0)$ — энергия взаимодействия магнитного момента i-й МНЧ $\boldsymbol{\mu}_i$ с внешним однородным магнитным полем напряженностью $\mathbf{H}_0$, не создаваемым прочими МНЧ; μ_0 — магнитная постоянная. Градиент этой энергии в однородном поле равен нулю, а она показана здесь как формальный вклад в потенциальную энергию МНЧ.

В выражении (2) сумма $\sum_{j,j\neq i}^{\mathbb{Z}_{\text{MNP}}}\left(U_{ij}^{\text{dd}}+U_{ij}^{\text{WCA}}\right)$ по индексу j из множества $\mathbb{Z}_{\text{MNP}}$ — общая энергия взаимодействий i-й частицы с другими МНЧ, включающих:

– магнитное дипольное взаимодействие точечных магнитных моментов $\boldsymbol{\mu}_i$ и $\boldsymbol{\mu}_j$, находящихся на расстоянии $r_{ij}=|\mathbf{r}_{ij}|=|\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_i|$, с энергией:

$$U_{ij}^{\text{dd}}=\frac{\mu_0}{4\pi}\left(\frac{\boldsymbol{\mu}_i\cdot\boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3}-\frac{3(\boldsymbol{\mu}_i\cdot\mathbf{r}_{ij})\left(\boldsymbol{\mu}_j\cdot\mathbf{r}_{ij}\right)}{r_{ij}^5}\right);\tag{3}$$

– стерическое отталкивание в форме потенциала Уикса–Чендлера–Андерсена U_{ij}^{WCA} [16], свойственное частицам диаметрами d_i и d_j и только тем, у которых расстояние между центрами не превышает полусумму их диаметров:

$$U_{ij}^{\text{WCA}}=4\varepsilon_{ij}\left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}+0.25\right),\quad r_{ij}<0.5(d_i+d_j),\tag{4}$$

при этом в (4) $\varepsilon_{ij}=\sqrt{\varepsilon_i\varepsilon_j}$ и $\sigma_{ij}=2^{-7/6}(d_i+d_j)$ — параметры потенциала.

Следующая в (2) сумма $\sum_{k}^{\mathbb{Z}^i_{\text{MNP*}}}U_{ik}^{\text{bond}}$ — сумма по индексу k из множества номеров $\mathbb{Z}^i_{\text{MNP*}}$, есть общая энергия взаимодействия i-й частицы с МНЧ, центры которых лежат в близкой окрестности, а именно в пределах 1.5 диаметра от ее центра. При формировании шаблона эти частицы подлежат соединению с i-й частицей упругими связями (номера таких МНЧ содержатся во множестве $\mathbb{Z}^i_{\text{MNP*}}$) с энергией:

$$U_{ik}^{\text{bond}}=\frac{1}{2}\kappa(r_{ik}-r_{ik,0})^2,\tag{5}$$

где κ — жесткость связи, r_{ik} — межцентровое расстояние для i-й и k-й частиц; $r_{ik,0}$ — равновесное межцентровое расстояние для i-й и k-й частиц, зафиксированное при формировании начальных положений.

Последнее слагаемое в выражении (2) $\sum_{l}^{\mathbb{Z}_{\text{PP}}}U_{il}^{\text{WCA}}$ — суммарная энергия взаимодействий i-й частицы со всеми ПЧ. Оно представляется в форме потенциала (4), определенного с точностью до замены индекса j индексом l.

Второе слагаемое $\sum_{m}^{\mathbb{Z}^{i}_{\text{PP}*}}\mathbf{F}_m$ в правой части уравнения (1) — суммарная сила, приложенная к центру i-й МНЧ и передаваемая при формировании шаблона от абсолютно жестко прикрепленных к ней ПЧ, центры которых располагаются в окрестности, не выходящей за пределы 1.5 диаметра от центра i-й МНЧ. Номера этих частиц содержит множество $\mathbb{Z}^{i}_{\text{PP}*}$:

$$\mathbf{F}_m = -\nabla U^{\text{PP}}_m - \gamma^{\text{PP}}_m \frac{d\mathbf{r}_m}{dt} + \sqrt{2\gamma^{\text{PP}}_m k_{\text{B}} T}\,\mathbf{f}_m, \tag{6}$$

где потенциал U^{PP}_m равен:

$$U^{\text{PP}}_m = \sum_{n,n\neq m}^{\mathbb{Z}_{\text{PP}}\cup\mathbb{Z}_{\text{MNP}}} U^{\text{WCA}}_{mn} + \sum_{o}^{\mathbb{Z}^{m}_{\text{PP}*}} U^{\text{bond}}_{mo}, \tag{7}$$

а U^{WCA}_{mn} и U^{bond}_{mo} определены выражениями (4) и (5), соответственно, с точностью до замены индекса $i\to m$, $j\to n$, $k\to o$. Два последних слагаемых в правой части (6) $\left(-\gamma^{\text{PP}}_m \frac{d\mathbf{r}_m}{dt}\right)$ и $\sqrt{2\gamma^{\text{PP}}_m k_{\text{B}} T}\,\mathbf{f}_m$ описывают воздействие термостата на ПЧ в том же виде, что и в формуле (1), с точностью до замены индексов $i\to m$ и параметра $\gamma^{\text{MNP}}_i \to \gamma^{\text{PP}}_m$.

Два последних слагаемых формулы (1) отражают взаимодействие с неявно заданным растворителем в форме термостата Ланжевена [17]. Первое из них —диссипативная сила вязкого трения $\left(-\gamma^{\text{MNP}}_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}\right)$ с коэффициентом $\gamma^{\text{MNP}}_i = 3\pi d_i \eta$ для МНЧ диаметром d_i, движущейся в растворителе, характеризующемся динамической вязкостью η, второе слагаемое — случайная сила со статистикой белого шума $\sqrt{2\gamma^{\text{MNP}}_i k_{\text{B}} T}\,\mathbf{f}_i$ (здесь k_{B} — постоянная Больцмана), имитирующая тепловые флуктуации или иначе, столкновения с молекулами растворителя, при температуре T .

Для каждой i-й МНЧ также решаются уравнения вращательного движения для нахождения вектора угла поворота $\boldsymbol{\varphi}_i$ встроенного в частицу, согласно рассматриваемой лишь броуновской релаксации, магнитного момента $\boldsymbol{\mu}_i$:

$$\frac{1}{10} m^{\text{MNP}}_i (d_i)^2 \frac{d^2\boldsymbol{\varphi}_i}{dt^2} = \mathbf{T}^{\text{MNP}}_i + \sum_{k}^{\mathbb{Z}^{i}_{\text{PP}*}} (\mathbf{R}_{ik}\times\mathbf{F}_k) - \varsigma^{\text{MNP}}_i \frac{d\boldsymbol{\varphi}_i}{dt} + \sqrt{2\varsigma^{\text{MNP}}_i k_{\text{B}} T}\,\boldsymbol{\tau}_i, \quad i\in\mathbb{Z}_{\text{MNP}}. \tag{8}$$

Здесь $\mathbf{T}^{\text{MNP}}_i$ — вращательный момент, возникающий при взаимодействии магнитного момента $\boldsymbol{\mu}_i$ с внешним магнитным полем напряженностью $\mathbf{H}_0$ и суммарным полем остальных МНЧ:

$$\mathbf{T}^{\text{MNP}}_i = \boldsymbol{\mu}_i \times \mu_0 \mathbf{H}_0 + \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{j,j\neq i}^{\mathbb{Z}_{\text{MNP}}} \mu_i \times \left(\frac{3\mathbf{r}_{ij}\left(\boldsymbol{\mu}_j\cdot\mathbf{r}_{ij}\right)}{r^5_{ij}} - \frac{\boldsymbol{\mu}_j}{r^3_{ij}} \right).$$

Во втором слагаемом формулы (8) приняты обозначения: $\sum_{k}^{\mathbb{Z}^{i}_{\text{PP}*}}(\mathbf{R}_{ik}\times\mathbf{F}_k)$ — суммарный вращательный момент, приложенный к i-й МНЧ и переданный ей через абсолютно жестко прикрепленные ПЧ, центры которых при формировании шаблона находятся не далее, чем в 1.5 диаметра от центра i-й МНЧ; номера этих ПЧ содержатся во множестве $\mathbb{Z}^{i}_{\text{PP}*}$; $\mathbf{R}_{ik}$ — вектор, проведенный из центра i-й МНЧ в центр k-й ПЧ; $\mathbf{F}_k$ — сила, определяемая выражением (6) с точностью до замены индекса $m\to k$. Два последних слагаемых формулы (8) отражают взаимодействие с неявно заданным растворителем с динамической вязкостью η в форме термостата Ланжевена [17]. Первое слагаемое — момент сил вязкого трения $\left(-\varsigma^{\text{MNP}}_i \frac{d\boldsymbol{\varphi}_i}{dt}\right)$ с коэффициентом $\varsigma^{\text{MNP}}_i = \pi (d_i)^3 \eta$ для МНЧ диаметром d_i, вращающейся в растворителе, второе — случайный вращательный момент $\sqrt{2\varsigma^{\text{MNP}}_i k_{\text{B}} T}\,\boldsymbol{\tau}_i$, по аналогии с поступательным движением имитирующий тепловые флуктуации при температуре T.

Радиус-вектор $\mathbf{r}_i$ центра каждой i-й ПЧ, имеющей массу m^{PP}_i и не прикрепленной жестко к МНЧ (их номера содержатся во множестве $\mathbb{Z}_{\text{PP}}\setminus\bigcup_{j}^{\mathbb{Z}_{\text{MNP}}}\mathbb{Z}^{j}_{\text{PP}*}$), является решением уравнения поступательного движения:

$$m^{\text{PP}}_i \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = -\nabla U^{\text{PP}}_i - \gamma^{\text{PP}}_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \sqrt{2\gamma^{\text{PP}}_i k_{\text{B}} T}\,\mathbf{f}_i, \quad i\in\mathbb{Z}_{\text{PP}}\setminus\bigcup_{j}^{\mathbb{Z}_{\text{MNP}}}\mathbb{Z}^{j}_{\text{PP}*}, \tag{9}$$

где $\left(-\nabla U^{\text{PP}}_i\right)$ — антиградиент потенциала (7), определенного с точностью до замены индексов $m\to i$; два последних слагаемых $\left(-\gamma^{\text{PP}}_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}\right)$ и $\sqrt{2\gamma^{\text{PP}}_i k_{\text{B}} T}\,\mathbf{f}_i$ описывают воздействие термостата на ПЧ в том же виде, что и в формуле (1), но с точностью до замены параметра $\gamma^{\text{MNP}}_i \to \gamma^{\text{PP}}_i$.

Радиус-векторы $\mathbf{r}_i$ центров ПЧ с номерами из множества $\bigcup_{j}^{\mathbb{Z}_{\text{MNP}}} \mathbb{Z}^j_{\text{PP}*}$, жестко скрепленных с j-й МНЧ, не вычисляются из уравнений движения, а полностью зависят от положения центра этой МНЧ и ориентации ее магнитного момента:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j + r_{ij,0}\mathbf{O}\left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{j,0}}{\mu_{j,0}} \to \frac{\boldsymbol{\mu}_j}{\mu_j}\right)\cdot\mathbf{O}\left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{j,0}}{\mu_{j,0}} \to \frac{\mathbf{r}_{ij,0}}{r_{ij,0}}\right)\cdot\frac{\boldsymbol{\mu}_{j,0}}{\mu_{j,0}}, \quad i \in \mathbb{Z}^j_{\text{PP}*}, \quad j \in \mathbb{Z}_{\text{MNP}}. \tag{10}$$

В выражении (10) $\mathbf{r}_j$ — радиус-вектор центра j-й МНЧ; $r_{ij,0}$ — расстояние между центрами i-й ПЧ и j-й частицы МНЧ, определенное из начальных условий; $\mathbf{O}\left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{j,0}}{\mu_{j,0}} \to \frac{\boldsymbol{\mu}_j}{\mu_j}\right)$ — матрица поворота, преобразующая вектор $\frac{\boldsymbol{\mu}_{j,0}}{\mu_{j,0}}$ в вектор $\frac{\boldsymbol{\mu}_j}{\mu_j}$; $\boldsymbol{\mu}_{j,0}$ — начальный магнитный момент j-й МНЧ; $\boldsymbol{\mu}_j$ — текущий магнитный момент j-й МНЧ; $\mathbf{O}\left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{j,0}}{\mu_{j,0}} \to \frac{\mathbf{r}_{ij,0}}{r_{ij,0}}\right)$ — матрица поворота, преобразующая вектор $\frac{\boldsymbol{\mu}_{j,0}}{\mu_{j,0}}$ в вектор $\frac{\mathbf{r}_{ij,0}}{r_{ij,0}}$; $\mathbf{r}_{ij,0}$ — вектор, соединяющий центры i-й ПЧ и j-й МНЧ частиц в момент начала расчета.

Приведенные уравнения движения (1), (8) и (9) решаются численно, методом Velocity Verlet [18]. Сформулированная модель реализована в программном обеспечении ESPResSo [19] с использованием набора назначаемых модельных единиц измерения, связанных с типичными экспериментальными значениями. В качестве единиц измерения удобно выбрать: для длины — характерный диаметр магнитных наночастиц, например $l_0 = 10$ нм; для энергии $E_0 \approx 4.1\cdot10^{-21}$ Дж — энергию тепловых колебаний при температуре в 25 °C; для массы — массу $m_0 = 2.5\cdot10^{-21}$ кг сферической частицы диаметром l_0 из феррита плотностью 4800 кг/м^3. Тогда соответствующей модельной единицей времени будет величина: $t_0 = l_0\sqrt{m_0/E_0} \approx 7.8\cdot10^{-9}$ с.

В процессе расчета у всех МНЧ диаметры и массы одинаковы и равны введенным ранее модельным единицам l_0 и m_0: $d_i = l_0$, $i \in \mathbb{Z}_{\text{MNP}}$ и $m_i^{\text{MNP}} = m_0$, $i \in \mathbb{Z}_{\text{MNP}}$. Диаметры всех ПЧ также одинаковы, но задаются параметром q_{d}: $d_i = q_{\text{d}} l_0$, $i \in \mathbb{Z}_{\text{PP}}$, а массы ПЧ определяются выражением: $m_i^{\text{PP}} = (\rho_{\text{PP}}/\rho_{\text{MNP}})(q_{\text{d}})^3 m_0$, $i \in \mathbb{Z}_{\text{PP}}$, где $(\rho_{\text{PP}}/\rho_{\text{MNP}})$ — отношение плотностей материалов ПЧ и МНЧ, принятое равным 1/5.

Расчеты проводятся в изотермических условиях, соответствующих нахождению частиц в растворителе комнатной температуры: $k_{\text{B}}T = E_0$. Коэффициенты трения термостата зависят от динамической вязкости неявного растворителя (для воды при комнатной температуре равной $8.9\cdot10^{-4}$ Па·с), а в модельных единицах составляющей $\eta = \eta^* m_0/(l_0 E_0)$. Шаг по времени для интегрирования уравнений движения выбран следующим: $\Delta t = 0.1 m_0/\gamma^{\text{MNP}}$.

Чтобы установить параметры взаимодействий в исследуемой системе, необходимо ввести некоторые безразмерные параметры:

– λ, включающий одинаковый и неизменный для всех МНЧ модуль μ магнитного момента $\mu_i = \mu$, $i \in \mathbb{Z}_{\text{MNP}}$,

$$\lambda = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\mu^2}{(l_0)^3 k_{\text{B}}T};$$

– ξ, описывающий взаимодействие дипольного момента μ с внешним магнитным полем напряженностью H_0,

$$\xi = \frac{\mu_0 \mu H_0}{k_{\text{B}}T};$$

– α, с помощью которого вводится жесткость упругих связей (5),

$$\alpha = \frac{\kappa (l_0)^2}{2k_{\text{B}}T}.$$

Тогда параметры потенциала (4) для учета исключенного объема частиц должны следовать правилу: $\varepsilon_i = \lambda k_{\text{B}}T$, $i \in \mathbb{Z}_{\text{MNP}}$ и $\varepsilon_i = k_{\text{B}}T$, $i \in \mathbb{Z}_{\text{PP}}$.

Так, микрогелю, содержащему 10-нм МНЧ с намагниченностью насыщения их материала около 387.5 кА/м, помещенному в поле напряженностью ≈ 16 кА/м при комнатной температуре, будет соответствовать моделируемая система с $\lambda = 1$ и $\xi = 1$.

Начальные положения частиц двух типов, необходимые для старта расчета методом молекулярной динамики, укладываются в предварительно сформированные послойно сферические шаблоны. Основными параметрами для заполнения шаблона являются число слоев N_{layers} и диаметр частицы d (в шаблоне он одинаков для МНЧ и ПЧ). По известным N_{layers} и d определяются диаметры сфер, на которых будут располагаться центры частиц: $D_i = 2id$, $i = 0, ..., (N_{\text{layers}} - 1)$. Нулевым слоем считается единственная частица в центре шаблона. Если известно количество частиц n_i^{full}, при котором они достаточно плотно заполняют i-й слой, тогда для шаблона с однородно распределенными МНЧ с долей ϕ^{MNP} их количество в каждом слое будет следующим: $n_i^{\text{MNP}} = \left[\phi^{\text{MNP}} n_i^{\text{full}}\right]$. Квадратные скобки здесь и далее обозначают округление. Для ПЧ, соответственно: $n_i^{\text{PP}} = \left[\left(1 - \phi^{\text{MNP}}\right) n_i^{\text{full}}\right]$.

При создании структуры типа «магнитное ядро + полимерная оболочка» количество ПЧ следует правилу:

$$n_i^{\mathrm{PP}} = \begin{cases} \left[n_i^{\mathrm{full}} \left(1 - \phi_{\mathrm{in}}^{\mathrm{MNP}} \left(1 - \left(\dfrac{i}{p_{\mathrm{in}}^{\mathrm{core}} N_{\mathrm{layers}}} \right)^{\delta} \right) \right) \right], & i \leqslant p_{\mathrm{in}}^{\mathrm{core}} N_{\mathrm{layers}}, \\ n_i^{\mathrm{full}}, & i > p_{\mathrm{in}}^{\mathrm{core}} N_{\mathrm{layers}}, \end{cases} \quad i = 0, \ldots, (N_{\mathrm{layers}} - 1), \tag{11}$$

где $\phi_{\mathrm{in}}^{\mathrm{MNP}}$ — доля МНЧ в самом концентрированном внутреннем слое (в нулевом); $p_{\mathrm{in}}^{\mathrm{core}}$ — доля внутренних слоев, которые считаются магнитным ядром; δ — показатель степенного закона, который определяет, как быстро уменьшается концентрация МНЧ при заполнении слоев в направлении от внутренних к внешним. Соответственно, количество МНЧ по слоям составляет: $n_i^{\mathrm{MNP}} = n_i^{\mathrm{full}} - n_i^{\mathrm{PP}}$, $i = 0, \ldots, (N_{\mathrm{layers}} - 1)$.

Для создания структуры типа «полимерное ядро + магнитная оболочка» количество ПЧ в каждом слое удовлетворяет зависимости:

$$n_i^{\mathrm{PP}} = \begin{cases} \left[n_i^{\mathrm{full}} \left(1 - \phi_{\mathrm{out}}^{\mathrm{MNP}} \left(\dfrac{i + N_{\mathrm{layers}} \left(p_{\mathrm{out}}^{\mathrm{shell}} - 1 \right) + 1}{p_{\mathrm{out}}^{\mathrm{shell}} N_{\mathrm{layers}}} \right)^{\chi} \right) \right], & i \geqslant \left(1 - p_{\mathrm{out}}^{\mathrm{shell}} \right) N_{\mathrm{layers}}, \\ n_i^{\mathrm{full}}, & i < \left(1 - p_{\mathrm{out}}^{\mathrm{shell}} \right) N_{\mathrm{layers}}, \end{cases} \quad i = 0, \ldots, (N_{\mathrm{layers}} - 1). \tag{12}$$

Здесь $\phi_{\mathrm{out}}^{\mathrm{MNP}}$ — доля МНЧ в самом концентрированном внешнем слое (в слое $N_{\mathrm{layers}} - 1$); $p_{\mathrm{out}}^{\mathrm{shell}}$ — доля внешних слоев, которые считаются магнитной оболочкой; χ — показатель степенного закона, который определяет скорость уменьшения концентрации МНЧ при заполнении слоев в направлении от внешнего к внутренним. Соответственно, количество МНЧ по слоям равняется: $n_i^{\mathrm{MNP}} = n_i^{\mathrm{full}} - n_i^{\mathrm{PP}}$, $i = 0, \ldots, (N_{\mathrm{layers}} - 1)$.

Для задания начального расположения частиц сгенерированы 8-слойные шаблоны ($N_{\mathrm{layers}} = 8$) с количественной долей МНЧ, равной 5%. Следовательно, для шаблонов с однородным распределением МНЧ величина ϕ^{MNP} составляла 0.05; для создания аналогичных структур типа «ядро + оболочка» (то есть с тем же количеством МНЧ) значения параметров в законах (11) и (12) равнялись: $p_{\mathrm{in}}^{\mathrm{core}} = 0.75$, $\phi_{\mathrm{in}}^{\mathrm{MNP}} = 1$, $\delta = 0.325$; $p_{\mathrm{out}}^{\mathrm{shell}} = 0.25$, $\phi_{\mathrm{out}}^{\mathrm{MNP}} = 0.082$, $\chi = 0$. При этом центр частицы нулевого слоя устанавливался в центр области моделирования, а количество центров частиц в последующих слоях распределяется случайно по соответствующим сферическим поверхностям диаметрами D_i.

Поскольку указанный способ никак не учитывает размеры частиц, решалась вспомогательная задача методом молекулярной динамики. Частицам в слоях предписывалось взаимодействие в виде потенциала Уикса–Чендлера–Андерсена (4), имитирующего отталкивание мягких сфер так, что перекрывание объемов частиц (иначе, сближение на межцентровое расстояние, меньшее полусуммы диаметров) оказывалось энергетически невыгодным. Частицы в слое соединялись упругими связями (5) с частицей, расположенной в центре шаблона, причем равновесная длина связи соответствовала радиусу шаблонной сферы. Далее для взаимодействующих указанным образом частиц в пакете ESPResSo методом force-capping решались уравнения движения с учетом искусственного приведения к задаваемому и постепенно увеличивающемуся в процессе расчета значению экстремально больших сил, возникающих при взаимном перекрывании частиц. Процесс останавливался при достижении минимального расстояния между частицами в слое согласно задаваемому критерию. Таким образом, за счет установленных взаимодействий частицы «расталкивались» и равномерно покрывали сферы, к которым они «привязаны».

Изображения созданных 8-слойных шаблонов, содержащих 95 МНЧ, распределенных тремя способами, приведены на рисунке 1. Последние получены при помощи программного обеспечения VMD [20].

Для определения номеров частиц, входящих во множества $\mathbb{Z}^i_{\mathrm{MNP}^*}$ и $\mathbb{Z}^i_{\mathrm{PP}^*}$ для $i \in \mathbb{Z}_{\mathrm{MNP}} \cup \mathbb{Z}_{\mathrm{PP}}$, используется следующая процедура. Для частицы любого типа устанавливаются кандидаты для последующего присоединения,

(*а*) (*б*) (*в*)

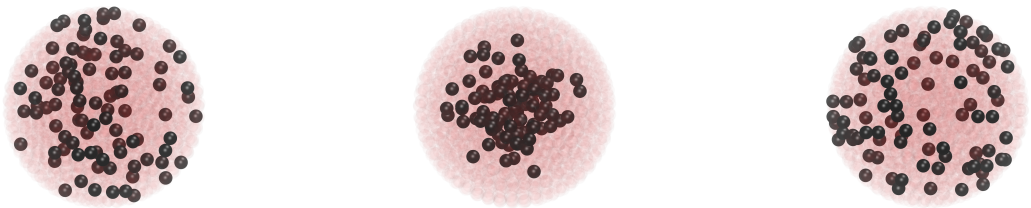


Рис. 1. Шаблоны микрогеля с однородным распределением МНЧ (*а*); со структурой «магнитное ядро + полимерная оболочка» (*б*); со структурой «полимерное ядро + магнитная оболочка» (*в*); полупрозрачный вид имеют ПЧ, черные – МНЧ

то есть те частицы, чьи центры удалены от ее центра не более чем на $1.5d$. Затем среди кандидатов случайным образом отбираются частицы в количестве, не превышающем заданное число присоединений — N_c, при этом проверяется, не достигнуто ли оно для частиц-кандидатов. В результате для каждой частицы становятся известными те, которые подлежат присоединению. В среднем в пересчете на одну частицу число присоединенных не превосходит $N_\mathrm{c}/2$. Далее частицы одного типа (то есть ПЧ + ПЧ или МНЧ + МНЧ) соединяются связью (5), а в парах ПЧ + МНЧ полимерная частица жестко прикрепляется к поверхности магнитной (см. формулу (10)).

3. Модели магнитополимерных систем различной структуры

Запуск моделирования с разными значениями N_c позволяет получить семейство магнитополимерных структур: от разреженных ансамблей пар частиц до целостных жестких агрегатов. Для системы на основе 8-слойного шаблона ($N_\mathrm{layers}=8$, $q_\mathrm{d}=1$) с однородно распределенными МНЧ ($\phi^\mathrm{MNP}=0.05$) в отсутствие магнитных взаимодействий ($\lambda=0$, $\xi=0$) с фиксированным значением жесткости связей ($\alpha=10$) проведен ряд расчетов для значений $1\leqslant N_\mathrm{c}\leqslant 6$. Моделирование выполнено с последующим осреднением результатов по 8 реализациям шаблонов. Вследствие конкуренции стерических и упругих взаимодействий в изотермических условиях система приходит к равновесному состоянию, которое можно оценить по значению объема V, занимаемого совокупностью частиц:

$$V=\frac{4}{3}\pi R_\mathrm{g}^3=\frac{4}{3}\,\pi\left(\frac{\sum_i^{\mathbb{Z}_\mathrm{PP}\cup\mathbb{Z}_\mathrm{MNP}} r_i^2}{N}\right)^{3/2},$$

где R_g — радиус гирации совокупности центров частиц, r_i — расстояние от центра масс совокупности всех частиц до центра i-й частицы. На рисунке $2a$ приведены зависимости величины относительного изменения объема $\Delta V=(V-V_0)/V_0$ от количества шагов интегрирования уравнений движения N_steps, где V_0 — объем совокупности частиц в шаблоне.

Отмечено, что при $N_\mathrm{c}=1$ и $N_\mathrm{c}=2$ объем растет практически неограниченно, то есть получаются слабосвязанные пары или цепочки частиц, еще не являющиеся целостной гидрогелевой матрицей. При больших значениях N_c из исследуемого диапазона увеличение времени расчета не сказывается значительно на изменении объема, следовательно, сформировалась структура сшитых с МНЧ полимерных цепочек в виде единой

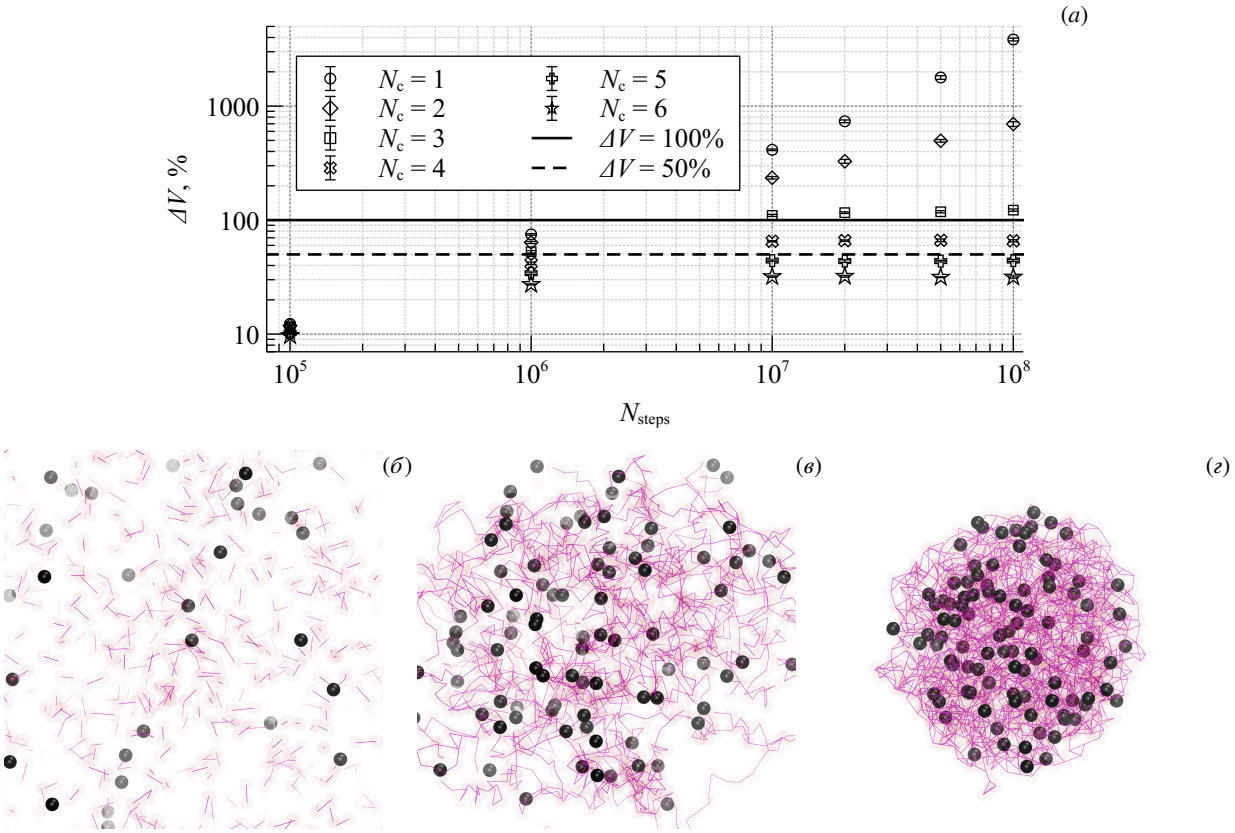


Рис. 2. Зависимости относительного изменения объема шаблона микрогеля ΔV (сплошная линия – 100%, штриховая линия – 50%) от количества шагов интегрирования N_steps для разных значений числа присоединений N_c (*а*); снимки состояния шаблона микрогеля после 10^8 шагов интегрирования при разном N_c: 1 (*б*), 2 (*в*), 3 (*г*), 4 (*д*), 5 (*е*), 6 (*ж*); полупрозрачный вид имеют ПЧ, черные – МНЧ; отрезками обозначены упругие связи, описанные соотношением (5)

(*д*) (*е*) (*ж*)

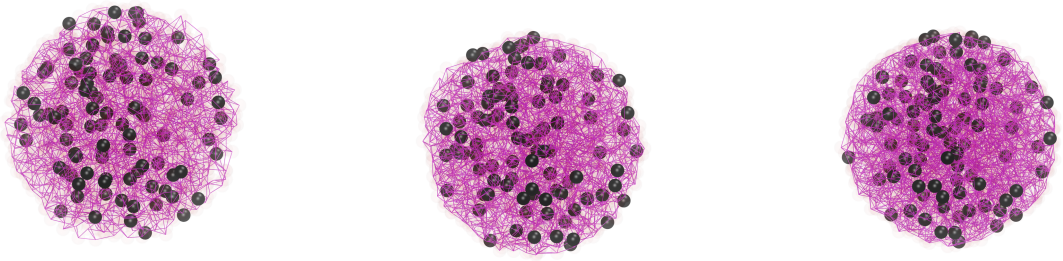


Рис. 2. *Продолжение*

гидрогелевой частицы. Примеры итоговых конфигураций микрогелей с разными значениями параметра N_c приведены на рисунке 2*б–ж*.

Далее рассматривался микрогель с числом присоединений $N_c = 3$ (при этом минимальном значении система имеет типичную для гелей «сшитую» структуру) при разных параметрах жесткости упругих связей α с целью найти условия, при которых ΔV окажется максимально близким к 100%. Зависимость относительного изменения объема ΔV от числа шагов интегрирования N_{steps} в этом случае приведена на рисунке 3. Расчет состояния микрогеля осуществлен при параметре $\alpha = 100$, на порядок большем, чем в расчетах выше. Затем отрезок значений α делился пополам для определения новой расчетной величины. Таким образом, установлено, что $\alpha = 21.25$, при котором объем микрогеля отличается приблизительно на 100% от шаблонного.

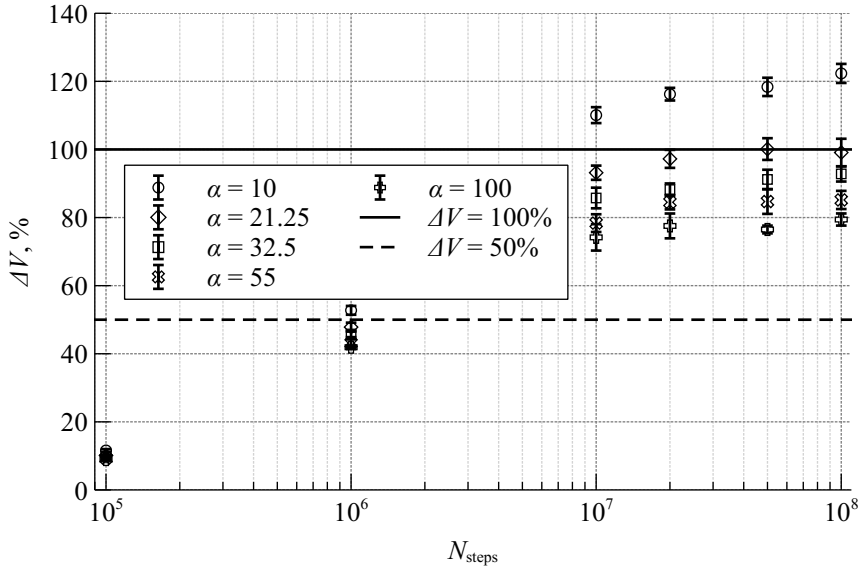


Рис. 3. Зависимости относительного изменения объема шаблона микрогеля ΔV от количества шагов интегрирования N_{steps} для разных значений параметра упругих взаимодействий α; сплошной и штриховой линиями отмечены значения $\Delta V = 100\%$ и 50% соответственно

При задании равного диаметра ПЧ и МНЧ ($q_d = 1$) вклад упругих взаимодействий при сжатии минимален, соответственно, для получения меньшего равновесного объема микрогеля требуется уменьшить диаметр ПЧ при сохранении прежних значений прочих параметров. Зависимость относительного изменения объема от числа шагов интегрировании при варьировании q_d приведена на рисунке 4*а*. Получено, что при $q_d = 0.8$, то есть при диаметре ПЧ, составляющем 80% от диаметра МНЧ, равновесный объем, занимаемый микрогелем, на 50% больше шаблонного. Примеры итоговых конфигураций микрогелей с различными q_d представлены на рисунке 4*б*, *в*.

Продемонстрированный подход позволяет сформулировать модельный аналог микрогелевой частицы по известным значениям компонентного состава гидрогеля, числа сшивок полимерных цепочек, степени набухания (доли растворителя в объеме), количества МНЧ и способа их встраивания в гель. С учетом исключенного объема, занимаемого ПЧ и МНЧ, полученный микрогель содержит около 57% растворителя, а размер микрогелевой частицы в равновесном состоянии, оцененный по радиусу гирации, составляет около 143 нм.

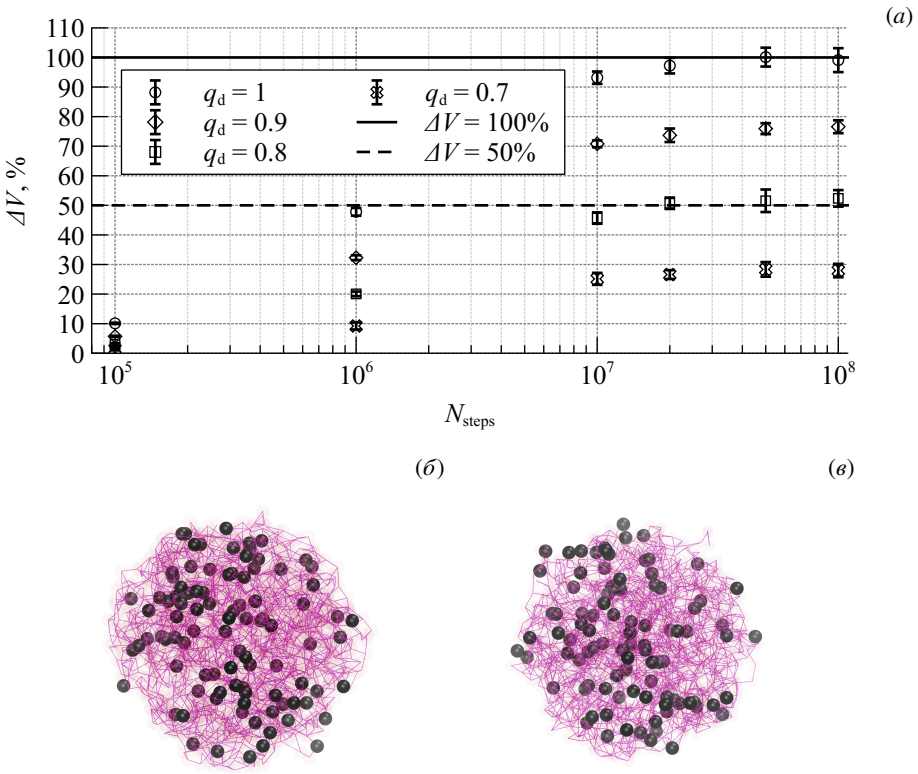


Рис. 4. Зависимости относительного изменения объема шаблона микрогеля ΔV от количества шагов интегрирования N_{steps} для различных значений q_d, сплошной и штриховой линией отмечены значения $\Delta V = 100\%$ и 50% (*а*); снимок состояния шаблона микрогеля после 10^8 шагов интегрирования при разном параметре q_d: 1 (*б*), 0.8 (*в*); полупрозрачный вид имеют ПЧ, черные – МНЧ; отрезками обозначены упругие связи, описанные соотношением (5)

4. Моделирование намагничивания микрогеля

Далее микрогели с указанными параметрами трех типов (с однородным распределением МНЧ — MFG-u, «магнитное ядро + полимерная оболочка» — MFG-m, «полимерное ядро + магнитная оболочка» — MFG-p) исследуются с учетом межчастичных магнитных взаимодействий во внешнем магнитном поле. Дипольное магнитное взаимодействие МНЧ задается параметром $\lambda = 1$, параметр взаимодействия с внешним магнитным полем ξ меняется от 0 до 10. Моделирование происходит в два этапа: на первом — вычисляется состояние микрогеля в отсутствие поля ($\xi = 0$) в течение 10^8 шагов интегрирования; на втором — параметр ξ равномерно увеличивается до 10 за такое же число шагов алгоритма. Такая постановка соответствует намагничиванию микрогеля с 10-нм МНЧ в течение 300 мкс в поле напряженностью до 161 кА/м. Для оценки влияния дипольного взаимодействия на отклик микрогеля в магнитном поле смоделированы случаи со значениями $\lambda = 0.1$ (при этом взаимодействие (3) не учитывается) и $\lambda = 5$ (при котором МНЧ образуют цепочечные агрегаты).

На рисунке 5 изображены зависимости средней проекции на направление внешнего поля магнитного момента МНЧ в системе $\langle m_y \rangle = \sum_i^{\mathbb{Z}_{MNP}} \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{H}_0}{\mu_i H_0}$ от растущего в процессе расчета параметра ξ. Во всех случаях графики лежат ниже кривой, описываемой функцией Ланжевена $L(\xi) = \mathrm{cth}(\xi) - 1/\xi$, которая соответствует системе невзаимодействующих неподвижных МНЧ во внешнем магнитном поле. Это свидетельствует о том, что намагничивание МНЧ затруднено в присутствии гидрогелевой матрицы, так как упругие связи между частицами накладывают ограничения на поступательные и вращательные степени свободы МНЧ. Графики на рисунке 5*а*, *б* для обсуждаемых типов микрогелей не имеют отличий, соответственно, для столь малых значений λ и заданной концентрации МНЧ магнитное дипольное взаимодействие не вносит значительного вклада в характер намагничивания системы. Ситуация меняется при моделировании микрогеля с параметром $\lambda = 5$ (см. Рис. 5*в*). В этом случае на начальных этапах намагничивания при $\xi = 1 \to 5$ сказывается конкуренция магнитного дипольного взаимодействия и воздействия на частицы внешнего поля. Вместе с затратами энергии на выстраивание вдоль поля образовавшихся цепочек из МНЧ она приводит к меньшим значениям намагниченности системы в относительно малых полях. Следует обратить внимание на микрогель типа MFG-m: за счет большей локальной концентрации МНЧ в «магнитном ядре» все эффекты, связанные с межчастичным магнитным взаимодействием, становятся более выраженными, что и затрудняет отклик микрогеля на приложенное магнитное поле.

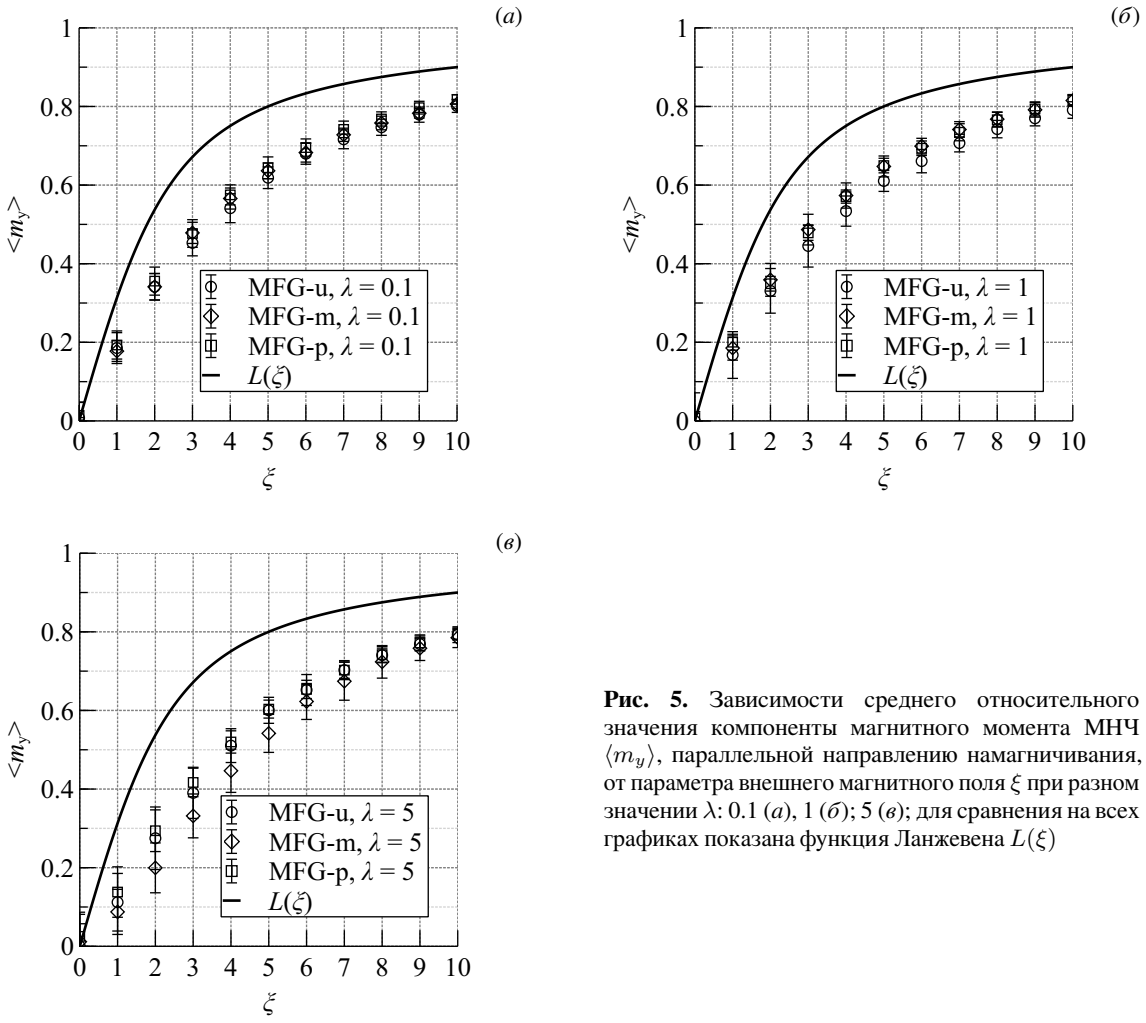


Рис. 5. Зависимости среднего относительного значения компоненты магнитного момента МНЧ $\langle m_y \rangle$, параллельной направлению намагничивания, от параметра внешнего магнитного поля ξ при разном значении λ: 0.1 (*а*), 1 (*б*); 5 (*в*); для сравнения на всех графиках показана функция Ланжевена $L(\xi)$

Присутствие интенсивно взаимодействующих МНЧ сказывается на равновесном объеме микрогеля. На рисунке 6 относительное изменение объема ΔV (определенное также как и ранее) приведено для рассмотренных микрогелей при увеличении параметра ξ. Поскольку для $\lambda = 0.1$ и $\lambda = 1$ зависимости принципиально не отличаются, дальнейшие результаты приводятся лишь для одного из этих значений. На рисунке 6*а* показано, что объем микрогеля MFG-m со слабо взаимодействующими МНЧ в среднем больше, чем в микрогелях при $\lambda = 1$ с однородно распределенными МНЧ и структурах с полимерным ядром. Это объясняется локализацией более крупных МНЧ в центре микрогеля и, как результат, преобладанием стерических отталкиваний над

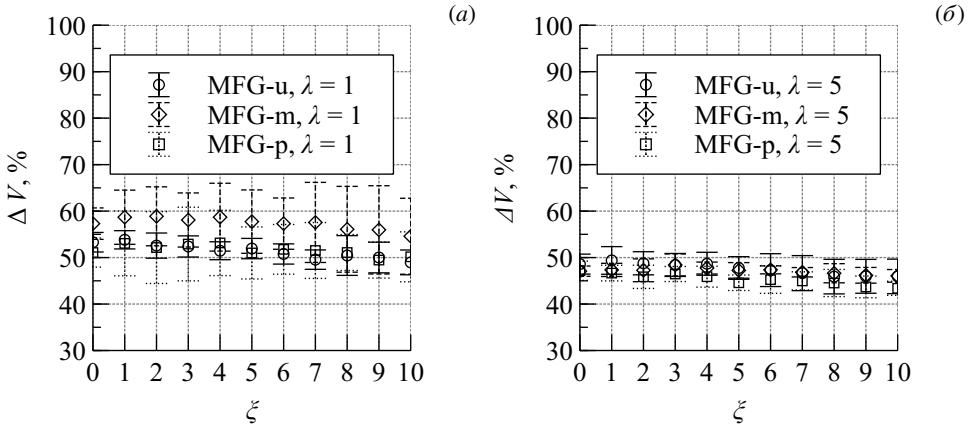


Рис. 6. Зависимости относительного изменения объема микрогеля ΔV от параметра внешнего магнитного поля ξ при разных значениях λ: 1 (*а*), 5 (*б*)

прочими энергетическими вкладами, что в свою очередь приводит к набуханию гидрогеля. В микрогелях с параметром $\lambda = 5$ (Рис. 6*б*) объем заметно меньше и слабо зависит от структуры шаблона, что является следствием образования цепочечных агрегатов, «стягивающих» гидрогелевую матрицу.

Характер образующихся кластеров (агрегатов, цепочек из МНЧ) описывается двумя величинами: c_S — средним количеством МНЧ в кластере, и c_N — средним числом кластеров в микрогеле. Результаты анализа количества кластеров на рисунке 7*а* подтверждают, что для трех типов микрогелей с параметром $\lambda = 1$ агрегаты из МНЧ, если они и есть, являются в основном парами частиц ($c_S \approx 2$), оказавшихся вблизи друг друга на этапе построения шаблона. Для микрогелей MFG-u и MFG-p с параметром $\lambda = 5$ среднее количество МНЧ в кластерах оказывается чуть большим из-за образовавшихся цепочек; в микрогеле с магнитным ядром образуются еще более длинные кластеры, среднее число МНЧ в них около 4 и в процессе намагничивания незначительно снижается из-за перестроений агрегатов. Число же самих агрегатов (Рис. 7*б*) в микрогелях MFG-m при $\lambda = 1$ больше, чем у аналогов, вследствие большей в среднем локальной концентрации МНЧ. Все микрогели с параметром $\lambda = 5$ демонстрируют

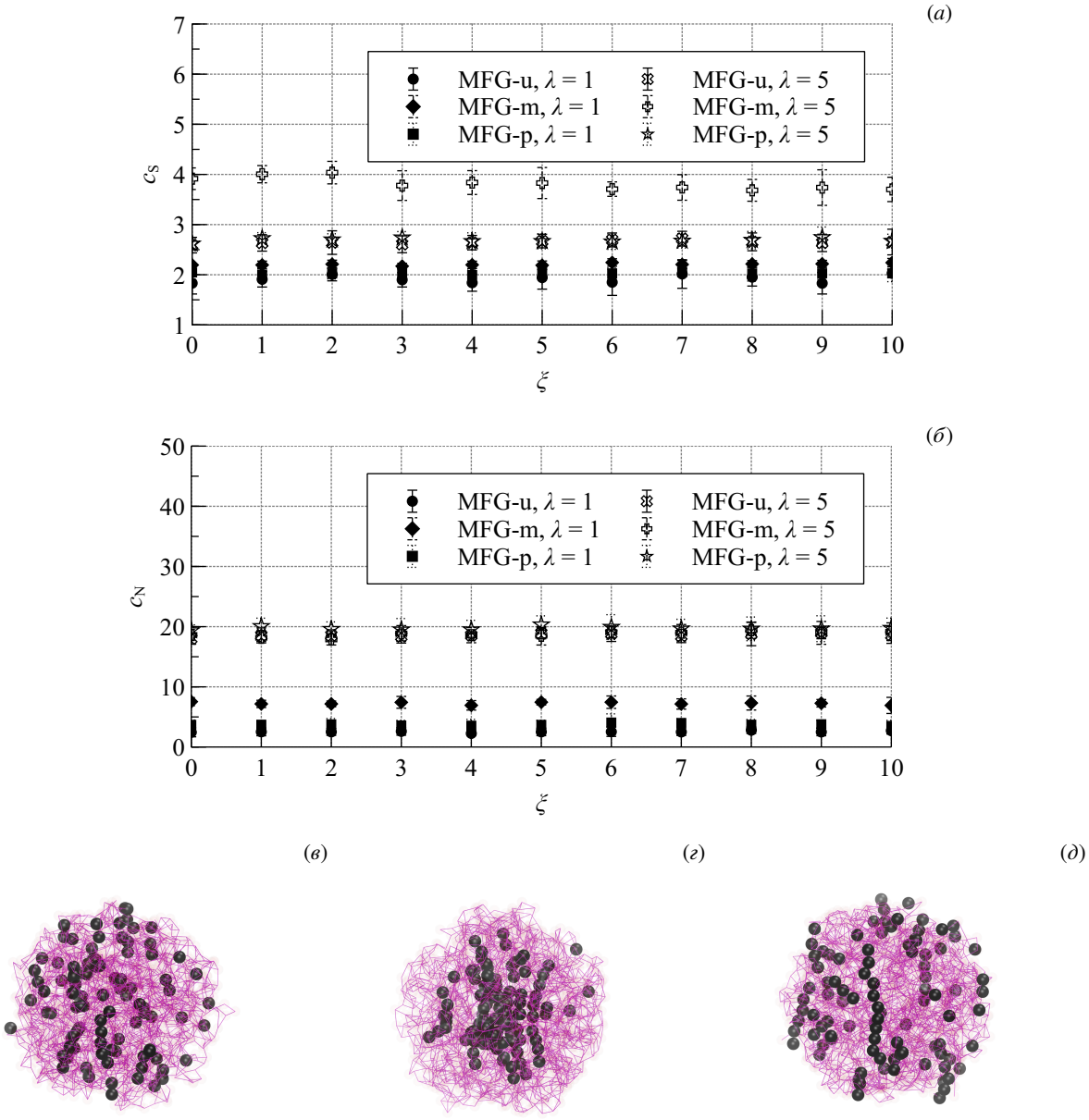


Рис. 7. Зависимости среднего количества частиц в кластере c_S (*а*) и среднего количества кластеров из МНЧ c_N (*б*) от параметра внешнего магнитного поля ξ для микрогелей при разном значении λ; снимки намагниченного состояния при $\xi = 10$ в поле, направленом вертикально вверх в плоскости рисунка, после 2×10^8 шагов интегрирования при $\lambda = 5$ для микрогелей различных типов: MFG-u (*в*), MFG-m (*г*), MFG-p (*д*); полупрозрачный вид имеют ПЧ, черные – МНЧ; отрезками обозначены упругие связи, описанные соотношением (5)

устойчиво большое количество кластеров (в среднем чуть менее 20), таким образом, в них от 60% до 80% МНЧ (в зависимости от типа распределения по гидрогелевой частице) участвуют в формировании и перестроении цепочечных агрегатов. Рисунок 7*в–д* иллюстрирует итоговые намагниченные конфигурации микрогелевых частиц различной структуры с образовавшимися цепочками. На рисунке 6*б* видно незначительное изменение объема микрогеля при намагничивании, инициированное указанными перестройками. Можно предположить, что эффекты окажутся сильнее в микрогелях с большей долей МНЧ, но их изучение — предмет отдельного исследования.

5. Заключение

Сформулирована и реализована методом крупнозернистой молекулярной динамики модель, позволяющая оценить отклик широкого класса магнитополимерных частиц на приложенные воздействия, в частности, на однородное магнитное поле. Разработанные схемы начального расположения по композитной частице полимерной и магнитной компонент, а также последующей настройки межчастичных взаимодействий, способны воспроизвести геометрию и свойства синтезируемых систем, известные из экспериментальных работ. Для магнитополимерной системы «магнитный гидрогель» (микроферрогель) удалось описать свойства, перспективные для приложений в биомедицине, а именно: наличие сшитой гелевой матрицы, заполненной растворителем или переносимой субстанцией в виде ПЧ; присутствие встроенных и распределенных заданным образом МНЧ; взаимные ограничения на поступательные и вращательные степени свободы; специфический отклик на приложенное поле.

Для микрогеля с фиксированной объемной долей растворителя 57%, содержащего около 4% по объему МНЧ, проанализировано влияние интенсивности взаимодействия МНЧ и способа их распределения по объему микрогелевой частицы на отклик в растущем однородном магнитном поле. Показано, что при сравнимых с внешним полем межчастичных взаимодействиях магнитный отклик (намагниченность) становится меньше, и этот эффект может быть усилен путем увеличения локальной концентрации МНЧ в центре микрогеля, то есть за счет синтезирования структуры с магнитным ядром. Встраивание МНЧ различными способами влияет на равновесный объем гидрогеля и его изменение в процессе намагничивания. Для рассмотренной концентрации МНЧ объем меняется довольно незначительно, но отмечена тенденция к его всестороннему сжатию при увеличении напряженности внешнего магнитного поля. Предполагается, что зависимость объясняется перестроением и поворотом как отдельных МНЧ, так и цепочек из них, и она оказывается сильнее при увеличении количества магнитных включений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-71-00055, https://rscf.ru/project/24-71-00055/.

Литература

1. *Li Y.*, *Huang G.*, *Zhang X.*, *Li B.*, *Chen Y.*, *Lu T.*, *Lu T.J.*, *Xu F.* Magnetic Hydrogels and Their Potential Biomedical Applications // Advanced Functional Materials. 2013. Vol. 23, no. 6. P. 660–672. DOI: 10.1002/adfm.201201708
2. *Turcu R.*, *Craciunescu I.*, *Nan A.* Magnetic Microgels: Synthesis and Characterization // Upscaling of Bio-Nano-Processes: Selective Bioseparation by Magnetic Particles / ed. by H. Nirschl, K. Keller. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. P. 57–76. DOI: 10.1007/978-3-662-43899-2_4
3. *Turcu R.*, *Craciunescu I.*, *Garamus V.M.*, *Janko C.*, *Lyer S.*, *Tietze R.*, *Alexiou C.*, *Vekas L.* Magnetic microgels for drug targeting applications: Physical–chemical properties and cytotoxicity evaluation // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. Vol. 380. P. 307–314. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.08.041
4. *Backes S.*, *Witt M.U.*, *Roeben E.*, *Kuhrts L.*, *Aleed S.*, *Schmidt A.M.*, *von Klitzing R.* Loading of PNIPAM Based Microgels with $CoFe_2O_4$ Nanoparticles and Their Magnetic Response in Bulk and at Surfaces // The Journal of Physical Chemistry B. 2015. Vol. 119, no. 36. P. 12129–12137. DOI: 10.1021/acs.jpcb.5b03778
5. *Medeiros S.F.*, *Filizzola J.O.C.*, *Oliveira P.F.M.*, *Silva T.M.*, *Lara B.R.*, *Lopes M.V.*, *Rossi-Bergmann B.*, *Elaissari A.*, *Santos A.M.* Fabrication of biocompatible and stimuli-responsive hybrid microgels with magnetic properties via aqueous precipitation polymerization // Materials Letters. 2016. Vol. 175. P. 296–299. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.04.004
6. *Sengel S.B.*, *Sahiner N.* Poly(vinyl phosphonic acid) nanogels with tailored properties and their use for biomedical and environmental applications // European Polymer Journal. 2016. Vol. 75. P. 264–275. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.01.007
7. *Herman K.*, *Lang M.E.*, *Pich A.* Tunable clustering of magnetic nanoparticles in microgels: enhanced magnetic relaxivity by modulation of network architecture // Nanoscale. 2018. Vol. 10, issue 8. P. 3884–3892. DOI: 10.1039/C7NR07539A
8. *Weeber R.*, *Kreissl P.*, *Holm C.* Studying the field-controlled change of shape and elasticity of magnetic gels using particle-based simulations // Archive of Applied Mechanics. 2019. Vol. 89. P. 3–16. DOI: 10.1007/s00419-018-1396-4
9. *Minina E.S.*, *Sánchez P.A.*, *Likos C.N.*, *Kantorovich S.S.* The influence of the magnetic filler concentration on the properties of a microgel particle: Zero-field case // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2018. Vol. 459. P. 226–230. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.10.107
10. *Рыжков А.В.*, *Райхер Ю.Л.* Моделирование отклика микроферрогеля на внешнее магнитное поле // Вычислительная механика сплошных сред. 2018. Т. 11, № 1. С. 111–119. DOI: 10.7242/1999-6691/2018.11.1.9

ISSN: 1999-6691, e-ISSN: 2782-3709 DOI: 10.7242/1999-6691/2026.19.1.9

11. *Weeber R.*, *Kantorovich S.*, *Holm C.* Deformation mechanisms in 2D magnetic gels studied by computer simulations // Soft Matter. 2012. Vol. 8, issue 38. P. 9923–9932. DOI: 10.1039/C2SM26097B

12. *Weeber R.*, *Kantorovich S.*, *Holm C.* Ferrogels cross-linked by magnetic particles: Field-driven deformation and elasticity studied using computer simulations // The Journal of Chemical Physics. 2015. Vol. 143, no. 15. 154901. DOI: 10.1063/1.4932371

13. *Weeber R.*, *Kantorovich S.*, *Holm C.* Ferrogels cross-linked by magnetic nanoparticles—Deformation mechanisms in two and three dimensions studied by means of computer simulations // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. Vol. 383. P. 262–266. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.01.018

14. *Minina E.S.*, *Sánchez P.A.*, *Likos C.N.*, *Kantorovich S.S.* Studying synthesis confinement effects on the internal structure of nanogels in computer simulations // Journal of Molecular Liquids. 2019. Vol. 289. 111066. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111066

15. *Novikau I.S.*, *Minina E.S.*, *Sánchez P.A.*, *Kantorovich S.S.* Suspensions of magnetic nanogels at zero field: Equilibrium structural properties // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. Vol. 498. 166152. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.166152

16. *Weeks J.D.*, *Chandler D.*, *Andersen H.C.* Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids // The Journal of Chemical Physics. 1971. Vol. 54, no. 12. P. 5237–5247. DOI: 10.1063/1.1674820

17. *Berendsen H.J.C.*, *Postma J.P.M.*, *van Gunsteren W.F.*, *DiNola A.*, *Haak J.R.* Molecular dynamics with coupling to an external bath // The Journal of Chemical Physics. 1984. Vol. 81, no. 8. P. 3684–3690. DOI: 10.1063/1.448118

18. *Rapaport D.C.* The Art of Molecular Dynamics Simulation. 2nd ed. Cambridge University Press, 2004. 549 p. DOI: 10.1017/CBO9780511816581

19. *Weeber R.*, *Grad J.-N.*, *Beyer D.*, *Blanco P.M.*, *Kreissl P.*, *Reinauer A.*, *Tischler I.*, *Košovan P.*, *Holm C.* ESPResSo, a Versatile Open-Source Software Package for Simulating Soft Matter Systems // Comprehensive Computational Chemistry (First Edition) / ed. by M. Yáñez, R.J. Boyd. Oxford: Elsevier, 2024. P. 578–601. DOI: 10.1016/B978-0-12-821978-2.00103-3

20. *Humphrey W.*, *Dalke A.*, *Schulten K.* VMD: Visual molecular dynamics // Journal of Molecular Graphics. 1996. Vol. 14, no. 1. P. 33–38. DOI: 10.1016/0263-7855(96)00018-5

Сведения об авторах:

Рыжков Александр Владимирович, кфмн, нс, Институт механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614018, г. Пермь, ул. Академика Королёва, д. 1; e-mail: ryzhkov.a@icmm.ru; ORCID: 0000-0003-4584-1113

Research article

Modeling of the response of magnetic microgel particles of different structures to an applied magnetic field

A.V. Ryzhkov

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russian Federation

A comprehensive model description of the response of magnetopolymer systems to external stimuli that is usually unfeasible in experimental studies is an urgent problem from the viewpoint of potential applications in biomedicine. The response of hydrogels with magnetic inclusions – ferrogels – to an external magnetic field is of a complex magnetic, structural, and mechanical character determined by competing interactions between the components. Therefore it is necessary to provide the desired level of detalization in the selection of a research method . To describe this response by the coarse-grained molecular dynamics method it is suggested to implement the model of a single microgel particle, containing uniformly distributed magnetic nanoparticles, or nanopaerticles organized as core-shell structures. A procedure for particles assembly and bonding is proposed, and the values of the model parameters are determined. They are used to describe the structure, which is typical for magnetic gels – a cross-linked polymer matrix-carrier containing a significant volume of solvent and chemically embedded nanoparticles. It is demonstrated that by varying the number of elastic bonds between model elements and their stiffness one can reproduce the properties of different magnetopolymer systems: from a weakly cross-linked hydrogel precursor to a rigid composite particle. The influence of the magnetic filler parameters and the form of its spatial distribution in the microgel particle on the ground state of the examined object is investigated in the absence of an external magnetic field and under magnetization. It has been shown that non-uniformities of the concentration of magnetic nanoparticles in the microgel in the form of a magnetic core or shell can influence magnetization, cluster formation, and volume changes in the hydrogel matrix.

Keywords: hydrogel, ferrogel, magnetic nanoparticles, coarse-grained molecular dynamics, numerical simulation

Received: 22.04.2026 / *Published online*: 01.06.2026

©Authors 2026 Translation of the original article in Russian This is an open access article under the CC BY 4.0 license

Acknowledgements

The research was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 24-71-00055.

References

1. *Li Y.*, *Huang G.*, *Zhang X.*, *Li B.*, *Chen Y.*, *Lu T.*, *Lu T.J.*, *Xu F.* Magnetic Hydrogels and Their Potential Biomedical Applications. Advanced Functional Materials. 2013. Vol. 23, no. 6. P. 660–672. DOI: 10.1002/adfm.201201708
2. *Turcu R.*, *Craciunescu I.*, *Nan A.* Magnetic Microgels: Synthesis and Characterization. Upscaling of Bio-Nano-Processes: Selective Bioseparation by Magnetic Particles / ed. by H. Nirschl, K. Keller. Springer Berlin Heidelberg, 2014. P. 57–76. DOI: 10.1007/978-3-662-43899-2_4
3. *Turcu R.*, *Craciunescu I.*, *Garamus V.M.*, *Janko C.*, *Lyer S.*, *Tietze R.*, *Alexiou C.*, *Vekas L.* Magnetic microgels for drug targeting applications: Physical–chemical properties and cytotoxicity evaluation. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. Vol. 380. P. 307–314. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.08.041
4. *Backes S.*, *Witt M.U.*, *Roeben E.*, *Kuhrts L.*, *Aleed S.*, *Schmidt A.M.*, *von Klitzing R.* Loading of PNIPAM Based Microgels with $CoFe_2O_4$ Nanoparticles and Their Magnetic Response in Bulk and at Surfaces. The Journal of Physical Chemistry B. 2015. Vol. 119, no. 36. P. 12129–12137. DOI: 10.1021/acs.jpcb.5b03778
5. *Medeiros S.F.*, *Filizzola J.O.C.*, *Oliveira P.F.M.*, *Silva T.M.*, *Lara B.R.*, *Lopes M.V.*, *Rossi-Bergmann B.*, *Elaissari A.*, *Santos A.M.* Fabrication of biocompatible and stimuli-responsive hybrid microgels with magnetic properties via aqueous precipitation polymerization. Materials Letters. 2016. Vol. 175. P. 296–299. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.04.004
6. *Sengel S.B.*, *Sahiner N.* Poly(vinyl phosphonic acid) nanogels with tailored properties and their use for biomedical and environmental applications. European Polymer Journal. 2016. Vol. 75. P. 264–275. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.01.007
7. *Herman K.*, *Lang M.E.*, *Pich A.* Tunable clustering of magnetic nanoparticles in microgels: enhanced magnetic relaxivity by modulation of network architecture. Nanoscale. 2018. Vol. 10, issue 8. P. 3884–3892. DOI: 10.1039/C7NR07539A
8. *Weeber R.*, *Kreissl P.*, *Holm C.* Studying the field-controlled change of shape and elasticity of magnetic gels using particle-based simulations. Archive of Applied Mechanics. 2019. Vol. 89. P. 3–16. DOI: 10.1007/s00419-018-1396-4
9. *Minina E.S.*, *Sánchez P.A.*, *Likos C.N.*, *Kantorovich S.S.* The influence of the magnetic filler concentration on the properties of a microgel particle: Zero-field case. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2018. Vol. 459. P. 226–230. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.10.107
10. *Ryzhkov A.V.*, *Raikher Y.L.* Simulation of the response of microferrogel to external magnetic field. Computational Continuum Mechanics. 2018. Vol. 11, no. 1. P. 111–119. DOI: 10.7242/1999-6691/2018.11.1.9
11. *Weeber R.*, *Kantorovich S.*, *Holm C.* Deformation mechanisms in 2D magnetic gels studied by computer simulations. Soft Matter. 2012. Vol. 8, issue 38. P. 9923–9932. DOI: 10.1039/C2SM26097B
12. *Weeber R.*, *Kantorovich S.*, *Holm C.* Ferrogels cross-linked by magnetic particles: Field-driven deformation and elasticity studied using computer simulations. The Journal of Chemical Physics. 2015. Vol. 143, no. 15. 154901. DOI: 10.1063/1.4932371
13. *Weeber R.*, *Kantorovich S.*, *Holm C.* Ferrogels cross-linked by magnetic nanoparticles—Deformation mechanisms in two and three dimensions studied by means of computer simulations. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. Vol. 383. P. 262–266. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.01.018
14. *Minina E.S.*, *Sánchez P.A.*, *Likos C.N.*, *Kantorovich S.S.* Studying synthesis confinement effects on the internal structure of nanogels in computer simulations. Journal of Molecular Liquids. 2019. Vol. 289. 111066. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111066
15. *Novikau I.S.*, *Minina E.S.*, *Sánchez P.A.*, *Kantorovich S.S.* Suspensions of magnetic nanogels at zero field: Equilibrium structural properties. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. Vol. 498. 166152. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.166152
16. *Weeks J.D.*, *Chandler D.*, *Andersen H.C.* Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids. The Journal of Chemical Physics. 1971. Vol. 54, no. 12. P. 5237–5247. DOI: 10.1063/1.1674820
17. *Berendsen H.J.C.*, *Postma J.P.M.*, *van Gunsteren W.F.*, *DiNola A.*, *Haak J.R.* Molecular dynamics with coupling to an external bath. The Journal of Chemical Physics. 1984. Vol. 81, no. 8. P. 3684–3690. DOI: 10.1063/1.448118
18. *Rapaport D.C.* The Art of Molecular Dynamics Simulation. 2nd ed. Cambridge University Press, 2004. 549 p. DOI: 10.1017/CBO9780511816581
19. *Weeber R.*, *Grad J.-N.*, *Beyer D.*, *Blanco P.M.*, *Kreissl P.*, *Reinauer A.*, *Tischler I.*, *Košovan P.*, *Holm C.* ESPResSo, a Versatile Open-Source Software Package for Simulating Soft Matter Systems. Comprehensive Computational Chemistry (First Edition) / ed. by M. Yáñez, R.J. Boyd. Elsevier, 2024. P. 578–601. DOI: 10.1016/B978-0-12-821978-2.00103-3
20. *Humphrey W.*, *Dalke A.*, *Schulten K.* VMD: Visual molecular dynamics. Journal of Molecular Graphics. 1996. Vol. 14, no. 1. P. 33–38. DOI: 10.1016/0263-7855(96)00018-5