

УДК 532.74

ЭФФЕКТИВНЫЙ ЗАРЯД МАКРОИОНОВ И УСТОЙЧИВОСТЬ СИЛЬНО АСИММЕТРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ СОЛИ

В. А. Лобаскин¹, Х. Камхieh², Н. Г. Гусейн-заде

Исследуются электростатические механизмы дестабилизации сильно асимметричных электролитов. Для этого методом Монте Карло моделируется система заряженных макроионов, погруженных в раствор многовалентной соли. При низкой концентрации соли эффективный заряд макроионов, а также их электрофоретическая подвижность, снижаются из-за адсорбции многовалентных противоионов. При высоких концентрациях соли избыточная адсорбция противоионов приводит к изменению знака эффективного заряда макроионов и их подвижности. Инвертированный заряд увеличивается до некоторой предельной величины при дальнейшем повышении содержания соли. Система остается устойчивой как при низких, так и при очень высоких концентрациях соли. В промежуточной области, близкой к изоэлектрической точке макроиона, наблюдается агрегация макроионов. Показано, что поведение такого асимметричного электролита аналогично флокуляции коллоидных дисперсий, вызванной добавлением противоположно заряженного полимера.

¹Челябинский государственный университет, физический факультет, Челябинск 454021, ул. Бр. Кашириных, 129.

²College of Science and Technology, Physics Department, Al-Quds University, Jerusalem, Palestine.

Электростатические взаимодействия в коллоидных суспензиях и их влияние на фазовую устойчивость всегда привлекали внимание вследствие их распространенности во многих биологических и технологических объектах. Присутствие противоположно заряженных полиионов значительно снижает устойчивость коллоидных дисперсий. В литературе неоднократно отмечалась тесная связь между положением областей быстрой агрегации на диаграмме устойчивости дисперсии и положением изоэлектрической точки коллоида при явлениях флоккуляции, вызванной полиэлектролитом [1 – 4]. Более того, была установлена тесная связь электрофоретической подвижности коллоидных частиц, отражающей эффективный заряд частицы, с устойчивостью системы. Было высказано предположение, что гетерогенно заряженные поверхности частиц притягиваются и, следовательно, усиливают агрегацию коллоида в системах коллоид-полиэлектролит (“флоккуляция” из-за зарядовых пятен) [1, 2, 4]. Лишь недавно стало понятно, что не только специфические взаимодействия между коллоидными объектами и силы Ван-дер-Ваальса, но и сами электростатические взаимодействия могут приводить к неожиданным эффектам в системах, содержащих противоположно заряженные полиионы, например, гигантскую инверсию заряда или короткодействующее притяжение между одноименно заряженными полиионами (подразумеваются либо коллоиды, либо полиэлектролиты) [5 – 20]. Компьютерное моделирование и теоретические работы показали, что соответствующее индуцированное притяжение может вызвать коллоидную агрегацию даже при наличии мнововалентных ионов малого размера [8, 12, 13, 16, 21]. Было показано, что универсальность этих явлений основана на доминирующем энергетическом вкладе кулоновских взаимодействий в свободную энергию раствора, который преобладает над энтропией и делает систему нечувствительной к внутренней структуре противоионов [10, 13, 22 – 25]. Фазовая диаграмма, содержащая область фазового расслоения вблизи изоэлектрической точки макроиона и область последующей рестабилизации была предсказана для системы с чисто кулоновским взаимодействием, содержащей полиионы и достаточное количество мнововалентных противоионов [15, 26, 27].

В данной работе методом компьютерного моделирования изучается инверсия заряда и фазовая неустойчивость в асимметричных электролитах при добавлении мнововалентной соли. Эта модель представляет собой простейшую реализацию раствора, содержащего два типа противоположно заряженных полиионов. В модели отражен только основной минимум свойств подобной системы, а именно электростатические свойства и поступательные степени свободы растворенных веществ. Таким образом, наш чи-

сленный эксперимент воспроизводит ситуацию, когда изначально устойчивая суспензия дестабилизируется посредством добавления противоположно заряженных многовалентных ионов (или полиэлектролита), и нацелен на изучение эффектов ионной корреляции (или “притяжения зарядовых пятен”) в чистом виде [1, 2, 4], а также оценку теоретических предсказаний, сделанных для фазового поведения асимметричных кулоновских систем [15, 26, 28] при разных амплитудах электростатического взаимодействия. Данная работа также дополняет недавние компьютерные имитации [21, 24, 25, 29] исследованием влияния соли и роли эффективного заряда макроиона.

Модель и методы. Рассматриваемые системы являются асимметричными электролитами, описываемыми в рамках примитивной модели. Асимметричный электролит содержит два типа сферических заряженных частиц: (i) макроионы с диаметром $\sigma_M = 40 \text{ \AA}$ и зарядом $Z_M = -60$ и (ii) малые ионы с диаметром $\sigma_I = 4 \text{ \AA}$ и зарядом $Z_I = +1$, представляющие противоионы, в то время как растворитель представлен в модели только своей относительной диэлектрической проницаемостью ϵ_r . Добавленная соль состоит из малых ионов диаметром 4 \AA : одновалентных анионов $Z_a = -1$ и катионов разной валентности. Моделированные системы классифицировались по заряду добавленных катионов: серия А содержит катионы с $Z_c = +1$, серия В – $Z_c = +3$, и серия С – $Z_c = +5$. Два последних значения соответствуют зоне фазовой неустойчивости системы [12, 29]. Исходная система 60:3 ранее изучалась в работах [29, 30], где было обнаружено фазовое расслоение в бессолевой системе с трехвалентными противоионами [12, 21]. Количество добавленной соли характеризуется отношением полного заряда добавленных катионов к полному заряду макроионов, $\beta = Z_c \rho_c / (Z_M \rho_M)$, где ρ_i это численные плотности соответствующих ионов. Взаимодействие между частицами в модели попарно аддитивно и задается кулоновским потенциалом.

Амплитуда электростатических корреляций между противоионами на поверхности характеризуется параметром $\Gamma = Z_I^2 l_b / a_Z$, где $l_b = (e^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT)$ – бьеррумовская длина, e – элементарный заряд, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, $a_Z = [Z_I / (\sigma/e)]^{1/2}$ – среднее расстояние между двумя соседними противоионами на заряженной поверхности, выраженное через плотность поверхностного заряда σ . Известно, что притяжение, вызванное корреляцией противоионов, возникает при $\Gamma > \Gamma^* \approx 2$ [7, 21, 29]. Системы А, В и С соответствуют $\Gamma = 0.8, 4.1$ и 8.8 .

Все образцы рассматриваются при одной и той же численной плотности макроионов $\rho_M = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ \AA}^{-3}$, соответствующей объемной доле макроионов $\phi_M = 0.0084$. Темпера-

тура $T = 298$, а относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_r = 78.4$. Для каждой из трех серий изучались 11 значений β от 0.1 до 10.

В данной работе используется метод моделирования Монте Карло (МК) с кластерными шагами, который был развит в наших предыдущих работах [30, 31]. Были использованы канонический NVT ансамбль с периодическими граничными условиями и метод суммирования Эвальда для расчета электростатических взаимодействий. Образцы состояли из 20 макроионов, 1200 одновалентных противоионов и различного количества добавленных ионов соли. Обычно проводилось $(0.5 - 1) \cdot 10^5$ пробных МК шагов на частицу для измерительного прогона, тогда как для расчетов при $\beta \approx 1$ было проведено до $1 \cdot 10^7$ шагов. В моделировании растворов с большим количеством соли трансляционные кластерные МК шаги [30] были скомбинированы с "обменными" шагами, представляющими собой модификацию трансляционных шагов [32].

Моделирование электрофореза коллоидной частицы выполнено с использованием комбинированного метода ланжевенской динамики для ионов и решеточного уравнения Больцмана для растворителя [33, 34], где коллоидная частица, равно как малые ионы, представлены леннард-джонсовскими частицами соответствующих размеров. Моделирование растворителя включено для учета гидродинамических взаимодействий макроиона с ионным облаком.

Для оценки эффективного заряда макроиона и осмотического коэффициента была использована сферическая модель ячейки Вигнера-Зейтца (ВЗ). Модель решалась в рамках канонического метода МК для одного макроиона, расположенного в центре ячейки, с соответствующим количеством малых ионов, тогда как остальные параметры были такими же, как при объемном моделировании. Всюду использовался пакет моделирования МОЛСИМ v3.1 Пера Линсе и др. С дополнительными подробностями моделирования можно ознакомиться в работах [30, 31].

Результаты. Начнем представление результатов со свойств единичного макроиона, а затем перейдем к коллективным свойствам. Для определения эффективного заряда макроиона использовались разные определения для разных видов ионов из-за качественно различного поведения интегрированного бегущего заряда в зависимости от валентности соли. МК моделирование было использовано нами для решения ячеечной модели [30], и затем эффективный заряд определялся из кривых интегрированного бегущего заряда. Для серии А и серий В, С при малом количестве соли используется метод точки перегиба [37]. При $\beta > 1$, где точка перегиба не определялась, эффективный заряд

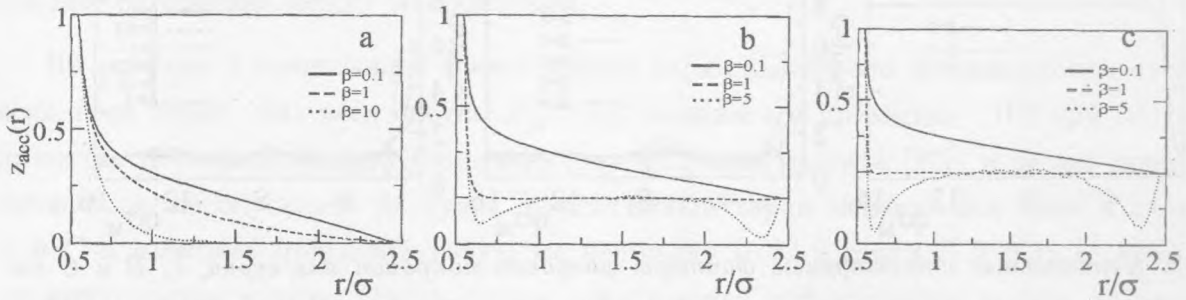


Рис. 1. Накопленный бегущий заряд в зависимости от расстояния от центра макроиона, полученный из МК решения ячеечной модели, а) серии А, б) серии В, с) серии С.

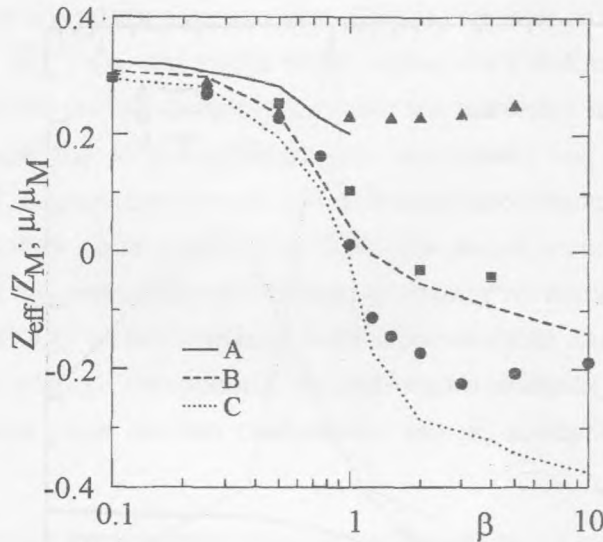


Рис. 2. Зависимость эффективного заряда макроиона в сериях А, В и С от концентрации добавленной соли $\beta = Z_c \rho_c / (Z_M \rho_M)$, полученная решением ячеечной модели методом МК (кривые) и электрофоретическая подвижность макроионов для серии А (треугольники), В (квадраты) и С (круги).

оценивался по первому экстремуму кривых бегущего заряда. Кривые интегрированного бегущего заряда представлены на рис. 1. Имеется четкое качественное различие между системой А и двумя другими системами В, С. В то время как в первой общий заряд монотонно снижается и обращается в ноль только на границе ячейки, в двух последних системах заряд резко падает до нуля в очень узком интервале $r < 1.2\sigma_M$. При $\beta = 1$

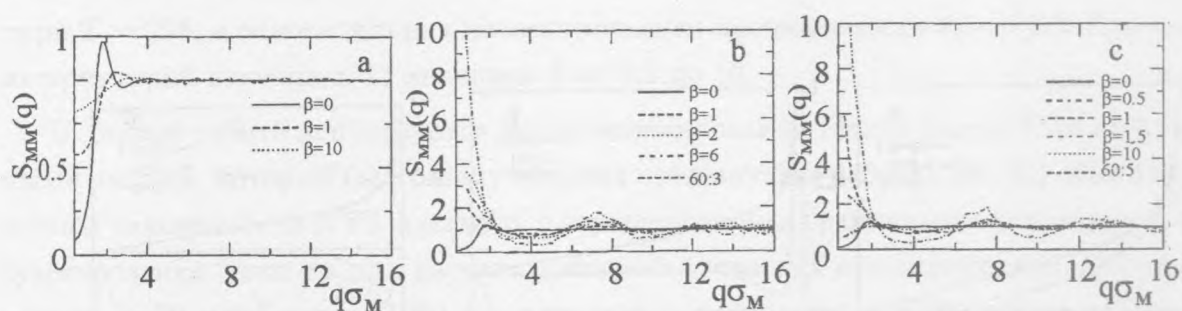


Рис. 3. Парциальные структурные факторы макроион-макроион для серий А, В и С соответственно, при указанных концентрациях добавленной соли, заданных в единицах $\beta = Z_{rc}/(Z_{MрM})$ по данным МК моделирования с 20 макроионами. Кривые, полученные для асимметричных электролитов 60 : 3 и 60 : 5 без одновалентных ионов, приведены для сравнения (см. обсуждение в одноименном разделе).

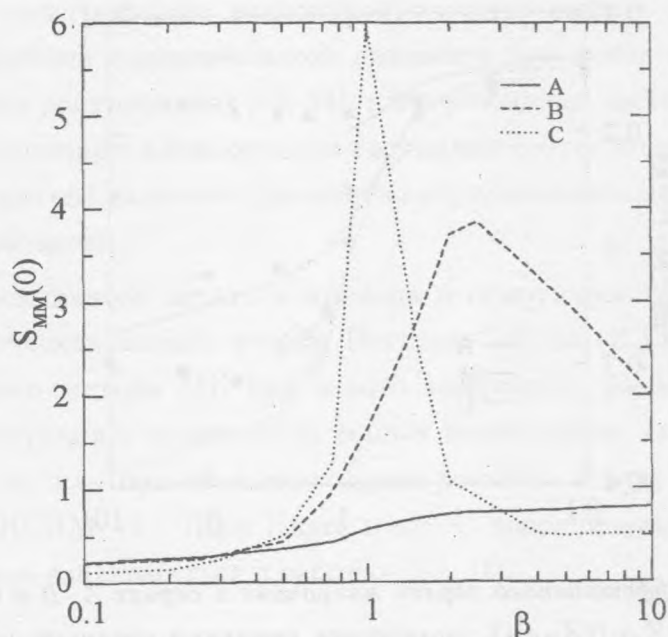


Рис. 4. Длинноволновой предел парциального структурного фактора для макроионов ($S_{MM}(0)$) для серий А, В и С по МК моделированию с 20 макроионами.

бегущий заряд остается близким к нулю вплоть до границы ячейки. При более высоких β заряд меняет свой знак и после этого медленно уменьшается. Вблизи границы ячейки можно наблюдать накопление катионного заряда (заметим, что заряд поделен на отрицательное число Z_M), что происходит из-за отталкивания между инвертированно заряженными макроионами и катионами. Накопленный заряд в серии А при больших

концентрациях соли обращается в ноль уже при $r = 3\sigma_M$, что гораздо меньше, чем среднее расстояние между макроионами.

На рисунке 2 представлен эффективный заряд макроиона в зависимости от β для всех трех серий. Для всех систем Z_M^{eff}/Z_M начинается примерно с 0.3 при малом количестве добавленной соли (величина для 60:1 электролита [30]) и затем монотонно снижается, не опускаясь до нуля. Эффективный заряд меняет свой знак в системах В и С и набирает примерно такую же величину (0.17 в серии В и 0.36 в серии С) с отрицательным знаком. Очень слабая зависимость эффективного заряда от содержания соли при $\beta > 1$ следует из логарифмического увеличения энтропии противоионов с ростом их численной плотности [26]. Следует заметить, что уменьшение эффективного заряда с понижением концентрации соли, как видно для $\beta < 1$, характерно для разбавленных и бессолевых систем, где эффективный заряд далек от своей величины насыщения [37]. При большем содержании одновалентной соли, $\beta > 1$, двойной ионный слой насыщается и Z_M^{eff}/Z_M начинает приближаться к единице [37, 38]. Электрофоретическая подвижность частиц (нормированная на значение подвижности макроиона со структурным зарядом $\mu_M = EZ_M/(6\pi\eta\sigma_M l)$) повторяет ход кривых эффективного заряда до точки $\beta = 1$, и инвертируется при избытке многовалентных противоионов. При больших концентрациях соли кривые загибаются вверх, отклоняясь от кривых эффективного заряда, что обусловлено, по-видимому, присутствием большого числа коионов. Хорошее согласие между статическими и динамическими данными говорит о том, что гидродинамический радиус макроиона, окруженного ионным облаком, приблизительно совпадает с радиусом слоя сильно связанных ионов, который также называют слоем Штерна.

В данной работе нас интересует главным образом устойчивость суспензии макроионов. Поэтому остановимся только на анализе распределений макроион-макроион и тех данных, которые характеризуют флуктуации плотности макроионов. А именно, рассмотрим длинноволновое предельное значение структурного фактора для макроионов $S_{MM}(q)$, которое соответствует безразмерной осмотической сжимаемости, аналогичной однокомпонентной жидкости, состоящей только из макроионов. Следует заметить, что из-за малого размера использованного образца нам доступны лишь относительно коротковолновые значения ($q\sigma_M > 0.01$), и поэтому возможна лишь грубая оценка $S_{MM}(0)$. Для истинной $S_{MM}(0)$ следует ожидать более сильного отклонения от единицы, т.е. более низких значений для устойчивых растворов и более высоких для агрегирующих систем.

Распределение макроионов в объеме раствора качественно меняется в зависимости от содержания многовалентной соли. Добавление одновалентной соли в системе А лишь ослабляет пространственные корреляции в положении макроионов. В системах В и С, начиная с концентрации $\beta = 0.5$, можно наблюдать агрегацию макроионов. Уже при $\beta = 1$ в системе С все макроионы находятся в агрегированном состоянии. Наконец, при высоком содержании соли $\beta \geq 5$ в системе В и $\beta \geq 3$ в системе С, большие агрегаты распадаются, и раствор возвращается в относительно устойчивое состояние. Повторное растворение кластеров согласуется с теоретическими предсказаниями [26] и результатами недавних работ по моделированию агрегации коллоидов, глобулярных белков и цепочек ДНК, индуцированной электролитом [24, 25, 27]. Следует отметить, что даже при больших значениях β формируются макроионные агрегаты конечного размера, что указывает на возможность микрофазного расслоения в этой области. Дальнейший рост кластеров сдерживается ростом их заряда. На рис. 3 представлены графики парциальных структурных факторов макроион-макроион для разных концентраций соли. Изменение структурных факторов в серии А указывает на ослабление упорядочения макроионов с ростом β . В двух других сериях структурные факторы вначале имеют пик при $q\sigma_M = 2$, что соответствует обратному среднему расстоянию между макроионами, и низкое значение в длинноволновом пределе. С ростом количества соли этот пик исчезает и взамен появляются два новых при $q\sigma_M \rightarrow 0$ и $q\sigma_M \approx 7$. Первый пик отображает средний размер кластера макроионов, который растет с добавлением соли до $\beta \approx 1$ в сериях В и С. После чего при дальнейшем добавлении соли высота длинноволнового пика снижается, что указывает на растворение кластеров. Второй широкий пик при $q\sigma_M \approx 7$ соответствует повышению количества макроионов, находящихся в контакте друг с другом.

На рисунке 4 представлены значения длинноволнового предельного значения структурного фактора $S(0)$ для всех трех серий. Кривая серии А монотонно растет между $\beta = 0$ и 6, тогда как кривые в сериях В и С имеют явно выраженный максимум около $\beta = 1$. Пик в системе В сдвинут к более высокой концентрации соли из-за соревнования между энергией адсорбции и энтропией катионов, что приводит к неполной компенсации заряда макроиона при $\beta = 1$. В серии С величина $S(0)$ возвращается к значениям меньшим единицы, как и при $\beta \ll 1$. Общая тенденция системы С соответствует ее неустойчивости при $\beta \approx 1$ и последующей повторной стабилизации при высоком содержании соли, которая происходит благодаря восстановлению отталкивания между макроионами (см. поведение эффективного заряда на рис. 2) [15, 26].

Обсуждение. Как видно из данных, приведенных ранее, соленость раствора является особенно важным параметром, контролирующим устойчивость асимметричных электролитов. Два важных параметра взаимодействия макроионов изменяются вдоль оси концентрации соли: дебаевская длина экранирования и эффективный заряд макроионов. Влияние первого проявляется лишь в ослаблении взаимодействия при добавлении соли. Чувствительность асимметричного электролита к добавленной соли также зависит от относительного количества “собственных” и “добавленных” ионов. Выделенной точкой в этом смысле является точка компенсации заряда $\beta = 1$, в которой происходит переход от преимущественно противоионного ($\beta < 1$) к преимущественно солевому экранированию ($\beta > 1$).

Другой параметр взаимодействия, эффективный заряд, влияет преимущественно на свойства, относящиеся к макроионам, такие как распределение макроионов и их агрегативная устойчивость. В условиях противоионного экранирования эффективный заряд изменяется почти линейно с концентрацией соли. Это делает системы чрезвычайно чувствительными к добавлению соли. Напротив, при большей солености эффективный заряд увеличивается логарифмически с увеличением концентрации добавленной многовалентной соли. То же самое касается электрофоретической подвижности макроионов, где полученные нами кривые (особенно для серии С) в точности воспроизводят поведение в системах с добавленным полиэлектролитом [3, 4]. Можно отметить приблизительную симметрию кривых на рис. 1 относительно изоэлектрической точки, что позволяет формулировать выводы симметричным образом. Можно сказать, что на правой стороне диаграммы макроионы перезаряжены вследствие избытка многовалентных противоионов, а на левой стороне уже избыток самих макроионов приводит к перезарядке многовалентных ионов. Такая формулировка имеет уже более общий физический смысл, и становится применимой к системам, содержащим молекулы полиэлектролита вместо многовалентных ионов. Влияние внутренней структуры противоионов ранее обсуждалось в [22, 24]. Как было показано для асимметричных электролитов без добавленной соли [29], наиболее важными параметрами, определяющими устойчивость, являются асимметрия заряда между противоположно заряженными видами ионов и параметр корреляции ионов Γ . Развивая эту идею, можно ожидать, что сильно заряженные системы с одинаковыми энергетическими параметрами имеют общие свойства независимо от внутренней структуры полиионов, являются ли они полиэлектролитами или коллоидами.

В то время как изменение валентности соли ведет к незначительному изменению свойств системы, таких как внутренняя энергия, осмотический коэффициент или эффективный заряд макроиона в условиях избытка соли вдали от изоэлектрической точки, взаимодействия и структура существенно меняются от серии к серии при $\beta = 1$. Данные подтверждают, что неустойчивость появляется при определенном значении валентности противоионов и становится более выраженной при более высоком заряде противоионов (или параметре взаимодействия конденсированных противоионов Γ). Поэтому при большей величине Γ можно ожидать, с одной стороны, более сильной агрегации макроионов в точке $\beta = 1$ и, с другой стороны, гораздо более выраженных явлений перезарядки и повторного растворения. Таким образом, три выбранных системы соответствуют (i) зоне слабого взаимодействия и преобладания энтропии противоионов (серия А), (ii) пограничной зоне, в которой сосуществуют конденсированные и свободные противоионы (серия В) и (iii) зоне сильной электростатики (или “низкой температуры”) с полностью конденсированными многовалентными противоионами (серия С). Последний случай был детально проанализирован в работе [26]. В то же время неустойчивость реальных растворов должна быть значительно усилена силами Ван-дер-Ваальса, которые, вследствие своего близкодействующего характера, обнаруживают себя только вблизи изоэлектрической точки, т.е. вся последовательность должна смещаться к более низким значениям Γ [25].

Заключение. Было проведено численное исследование раствора асимметричного электролита, содержащего сильно заряженные макроионы и различные количества соли. Добавление простой одновалентной соли постепенно понижает эффективный заряд макроиона и его электрофоретическую подвижность и уменьшает устойчивость раствора. Добавление малых количеств многовалентной соли дает схожий эффект. Количество многовалентной соли, которое превышает изоэлектрическую концентрацию макроиона, вызывает инверсию заряда макроиона, инверсию его подвижности и электростатически индуцированную агрегацию макроионов. В изоэлектрической точке макроионов наблюдается формирование больших макроионных кластеров. Когда инвертированный заряд макроиона становится достаточно большим, кластеры частично растворяются. Увеличение валентности противоионов усиливает неустойчивость в изоэлектрической точке, но стабилизирует раствор в условиях избытка многовалентной соли. Полученная диаграмма устойчивости напоминает коллоидную агрегацию, вызванную добавлением полиэлектролита, хотя механизм агрегации обусловлен исключительно электростатическими корреляциями, а не силами притяжения Ван-дер-Ваальса.

Авторы выражают благодарность Борису Шкловскому, Михалу Борковцу, Кристиану Хольму, Перу Линсе за плодотворные дискуссии и критические замечания по тексту статьи. Работа частично финансировалась проектом SFB TR6 Национального научного фонда ФРГ (Deutsche Forschungsgemeinschaft).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Gregory J. J. *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 448 (1973).
- [2] Miclavic S. J., Chan D. Y. C., White L. R., Healy T. W. *Langmuir*, **98**, 902 (1994).
- [3] Walter H. W., Grant S. B. *Colloids Surf. A*, **119**, 229 (1996).
- [4] Bouyer F., Robben A., Yu W. L., Borkovec M. *Langmuir*, **17**, 5225 (2001).
- [5] Guldbrand L., Jönsson Bo, Wennerström H., Linse P. *J. Chem. Phys.*, **80**, 2221 (1984).
- [6] Gronbech-Jensen N., Beardmore K. M., Pincus P. *Physica A*, **261**, 74 (1998).
- [7] Rouzina I., Bloomfield V. A. *J. Phys. Chem.*, **100**, 9977 (1996).
- [8] Hribar B., Vlachy V. *Biophys. J.*, **78**, 694 (2000).
- [9] Allahyarov E., D'Amico I., Löwen H. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1334 (1998).
- [10] Kjellander R. *Chem. Phys. Lett.*, **112**, 49 (1984).
- [11] Wu J., Bratko D., Blanch H. W., Prausnitz J. M. *J. Chem. Phys.*, **111**, 7084 (1999).
- [12] Linse P., Lobaskin V. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4208 (1999).
- [13] Shklovskii B. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3268 (1999).
- [14] Netz R. R., Orland H. *Europhys. Lett.*, **45**, 726 (1999).
- [15] Nguyen T. T., Rouzina I., Shklovskii B. I. *J. Chem. Phys.*, **112**, 2562 (2000).
- [16] Messina R., Holm C., Kremer K. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 87 (2000); *Phys. Rev. E*, **64**, 021405 (2001).
- [17] Grosberg A. Yu., Nguyen T. T., Shklovskii B. I. *Rev. Mod. Phys.*, **74**, 329 (2002).
- [18] Levin Y. *Physica A*, **265**, 432 (1999); *Rep. Prog. Phys.*, **65**, 1577 (2002).
- [19] Vlachy V. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **50**, 145 (1999).

- [20] Hansen J.-P., Löwen H. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **51**, 209 (2000).
- [21] Linse P., Lobaskin V. *J. Chem. Phys.*, **112**, 3917 (2000).
- [22] Reščič J., Linse P. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7852 (2000).
- [23] Skerö M., Linse P. *Macromolecules*, **36**, 508 (2003).
- [24] Jonsson M., Linse P. *J. Chem. Phys.*, **115**, 10975 (2001).
- [25] Carlsson F., Malmsten M., Linse P. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3140 (2003).
- [26] Nguyen T. T., Shklovskii B. I. *J. Chem. Phys.*, **115**, 7298 (2001).
- [27] Аллахьяров Э., Гусейн-заде Н. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 6, 49 (2004).
- [28] Harrau L., Hansen J.-P. *J. Chem. Phys.*, **116**, 9051 (2002).
- [29] Linse P. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **359**, 853 (2001); *J. Chem. Phys.*, **113**, 4359 (2000).
- [30] Lobaskin V., Linse P. *J. Chem. Phys.*, **111**, 4300 (1999).
- [31] Lobaskin V., Linse P. in: *Simulation and visualization on the grid of the Lecture notes in computational science and engineering series*; Springer: Berlin, 2000; vol. 13, p. 165.
- [32] Lobaskin V., Qamhieh Kh. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 8022 (2003).
- [33] Lobaskin V., Dünweg B. *New J. Phys.*, **6**, 54 (2004).
- [34] Lobaskin V., Dünweg B., Holm C. *J. Phys.: Condensed Matter*, **16**, S4063 (2004).
- [35] Manning G. *J. Chem. Phys.*, **51**, 924 (1969).
- [36] Oosawa F. *Biopolymers*, **6**, 1633 (1968).
- [37] Belloni L. *Colloids and Surfaces A*, **140**, 227 (1998).
- [38] Bocquet L., Trizac E., Aubouy M. *J. Chem. Phys.*, **117**, 8138 (2002).
- [39] Deserno M., Holm C., May S. *Macromolecules*, **33**, 199 (2000).
- [40] Tanaka M., Grosberg A. Yu. *J. Chem. Phys.*, **115**, 567 (2001).
- [41] Nguyen T. T., Shklovskii B. I. *Phys. Rev. E*, **65**, 031409 (2002).
- [42] Lobaskin V., Lyubartsev A., Linse P. *Phys. Rev. E*, **63**, 020401 (2001).

Институт общей физики
им. А.М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 15 декабря 2004 г.