

УДК 541(13+64):537.22

ВЛИЯНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ НА ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В ЗАРЯЖЕННЫХ НАНОПОРАХ: ПОНИМАНИЕ НА УРОВНЕ ТЕОРИИ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

© 2023 г. Ю. А. Будков^{a,b,*}, Н. Н. Каликин^{a,b}

^aНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”
123458 Москва, ул. Таллинская, 34, Россия

^bИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1, Россия

*e-mail: ybudkov@hse.ru

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 20.07.2023 г.

С помощью теории самосогласованного поля были исследованы механические и электрические свойства заряженных поверхностей находящихся в растворах полиэлектролитов. Такие системы обладают потенциалом для использования в области электрохимии. В данной работе основное внимание уделяется тому, как диэлектрическая неоднородность раствора может влиять на его расклинивающее давление в нанопоре и дифференциальную электрическую емкость двойного электрического слоя. Опираясь на разработанный подход, основанный на применении теоремы Нётер, вычислен тензор напряжений, содержащий член, связанный с конформационной энтропией полимерных цепей. С его помощью рассчитано расклинивающее давление раствора полиэлектролита, находящегося между двумя параллельными заряженными поверхностями, и проведен анализ его поведения как функции расстояния между поверхностями для различных значений параметра диэлектрического рассогласования. Кроме того, вычисляется дифференциальная электрическая емкость двойного электрического слоя и обсуждается влияние на ее значения диэлектрической неоднородности раствора полиэлектролита.

DOI: 10.31857/S230811472370022X, EDN: JTUJNY

ВВЕДЕНИЕ

Описание поведения растворов полиэлектролитов вблизи заряженных поверхностей – непростая задача, обусловленная комплексной взаимосвязью взаимодействий электростатического, стерического и энтропийного характера. Однако понимание физико-химических эффектов, возникающих в пространственно-неоднородных полиэлектролитах, может стимулировать их применение в различных областях – от материаловедения до биофизики [1, 2].

Современные электрохимические устройства, такие как аккумуляторы и суперконденсаторы, активно используют пористые электроды, импрегнированные растворами низкомолекулярного электролита или ионными жидкостями [3–5]. Но, используя длинные полиэлектролитные цепи, можно ожидать большой заряд двойного электрического слоя. Недавно мы предложили теоретическую модель, описывающую поведение заряженных полимерных цепей вблизи заряженной поверхности [6]. Полученные нами теорети-

ческие результаты свидетельствуют о значительном увеличении значений дифференциальной электрической емкости при нахождении таких цепей в растворе полярного органического растворителя.

С точки зрения возможных электрохимических применений [7] стоит выделить не только дифференциальную электрическую емкость двойного электрического слоя, но и такие важные механические величины, как расклинивающее давление, если речь идет о щелевидных порах, или сольватационное давление, используемое для пор произвольной геометрии [8, 9].

Характерной особенностью растворов полиэлектролитов вблизи заряженной поверхности является наличие осцилляций расклинивающего давления при изменении расстояния между стенками. Подобное поведение обнаружено экспериментально в работе [10], где авторы изучали тонкие жидкие пленки, сформированные из полуразбавленного раствора полиэлектролита. Они также наблюдали исчезновение осцилляций при

добавлении соли из-за дополнительного экранирования электростатических взаимодействий. Схожее поведение рассматривалось в работе [11] для растворов катионных полиэлектролитов, помещенных между двумя поверхностями из целлюлозы. Было показано, что поверхностные силы демонстрируют осциллирующее поведение в зависимости от расстояния между плоскостями, на которое также оказывают влияние молекулярная масса и плотность заряда полимеров.

В работе [12] автор проводит теоретическое исследование сил между твердыми стенками, погруженными в раствор полиэлектролита, на основе теории интегральных уравнений. Теория предсказывает осциллирующее поведение поверхностной силы с периодом колебаний, зависящим от концентрации полимера. Изучение влияния количества добавленной в раствор соли на поведение поверхностных сил показало, что оно может приводить к качественному переходу от преимущественно притягивающего режима к режиму чистого отталкивания.

Теория самосогласованного поля, моделирующая “истощение” макроионов полиэлектролита из области между одноименно заряженными взаимодействующими поверхностями, погруженными в растворитель, содержащий также ионы электролита, была предложена в работе [13]. Вытеснение полимера из замкнутого пространства в объемную фазу раствора авторы объясняют конкуренцией между трансляционным и конформационным вкладами в энтропию, а также следствием электростатического отталкивания, вызванного одинаковым зарядом поверхностей и мономерных звеньев полиэлектролита. Авторы предложили выражение для большого термодинамического потенциала системы, которое затем было использовано для расчета равновесных концентраций ионов, расклинивающего давления между поверхностями и эффективной длины экранирования.

При компьютерном моделировании системы, состоящей из двух отрицательно заряженных взаимодействующих поверхностей, погруженных в раствор, содержащий положительно заряженные полиэлектролитные цепи и противоионы, авторы работы [14] обнаружили немонотонное поведение силы, действующей между поверхностями. На рассчитанном профиле осмотического давления наблюдается резкое отталкивание на очень малых расстояниях, сменяющееся притяжением, которое авторы объяснили энтропийным эффектом, обусловленным образованием полиэлектролитных “мостиков” между стенками внутри щели [15, 16].

Следует отметить, что в указанных исследованиях расклинивающее давление определялось путем дифференцирования большого термодина-

мического потенциала по расстоянию между стенками. Недавно [17] мы предложили теорию самосогласованного поля для описания макроскопических сил в пространственно неоднородных равновесных растворах полиэлектролитов и вывели полный тензор напряжений, согласующийся с полученными уравнениями самосогласованного поля. Как было показано, такой тензор включает член, определяемый конформационной энтропией гибких полимерных цепей. Используя выражение для этого тензора, мы рассчитали расклинивающее давление между двумя заряженными поверхностями, погруженными в раствор полиэлектролита. Кроме того, строго говоря, можно ожидать, что раствор полиэлектролита должен проявлять значительную диэлектрическую неоднородность, обусловленную различием диэлектрических проницаемостей полимерного остова, растворителя и противоионов. Можно также ожидать, что данный эффект должен сильно влиять на свойства двойного электрического слоя, а именно на дифференциальную электрическую емкость. Таким образом, в настоящей работе мы исследуем влияние диэлектрической неоднородности раствора полиэлектролита, учитывая влияние диэлектрического рассогласования в рамках простой линейной зависимости локальной диэлектрической проницаемости от концентрации, на расклинивающее давление и дифференциальную емкость, опираясь на ранее разработанный теоретический подход [17].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Уравнения самосогласованного поля и тензор напряжений

Рассмотрим случай раствора полиэлектролита, состоящего из полимеризованных гибких катионов и низкомолекулярных анионов, имеющих положительный $q > 0$ и отрицательный $q < 0$ заряды соответственно. Большой термодинамический потенциал такой системы может быть записан в принятых [17] обозначениях следующим образом:

$$\Omega = \int d\mathbf{r} \omega(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где введена плотность большого термодинамического потенциала

$$\omega = -\frac{\varepsilon(\nabla\psi)^2}{2} + \rho\psi + f + \frac{k_B T b^2}{6} (\nabla n_p^{1/2})^2 - \mu_p n_p - \mu_c n_c. \quad (2)$$

Первые два члена этого выражения представляют собой плотность электростатической энергии в приближении среднего поля с локальной плотностью заряда $\rho(\mathbf{r}) = q(n_p(\mathbf{r}) - n_c(\mathbf{r}))$ и электростати-

ческим потенциалом $\psi(\mathbf{r})$, где $n_{p,c}(\mathbf{r})$ обозначают локальные концентрации мономерных звеньев и противоионов; ϵ – диэлектрическая проницаемость раствора. Учитывая различие в диэлектрических проницаемостях растворителя ϵ_s , полимеризованных катионов ϵ_p и мономерных анионов ϵ_c , введены безразмерные параметры диэлектрического рассогласования $\delta_p = (\epsilon_p - \epsilon_s)/\epsilon_s$ и $\delta_c = (\epsilon_c - \epsilon_s)/\epsilon_s$. Таким образом, представленная выше диэлектрическая проницаемость раствора может быть записана как [18–22]

$$\epsilon = \epsilon_s(1 + \delta_p\phi_p + \delta_c\phi_c), \quad (3)$$

где $\phi_{p,c} = n_{p,c}v$ – локальные объемные доли мономерных звеньев и противоионов. Третий член $f = f(n_p, n_c)$ определяет вклад объемных взаимодействий мономерных звеньев и противоионов в полную плотность свободной энергии, который в данном случае описывается в рамках модели решеточного газа [4, 23, 24] как $f = k_B T v^{-1}(\phi_c \ln \phi_c + (1 - \phi_c - \phi_p) \ln(1 - \phi_c - \phi_p))$; v – объем элементарной ячейки; заметим, что мы рассматриваем только случай очень длинных полиэлектролитных цепей, пренебрегая, таким образом, вкладом их трансляционной энтропии в плотность свободной энергии. Четвертый член – плотность конформационной свободной энергии [25–27] гибких полимерных цепей с длиной связи b , которая определяет объем элементарной ячейки стандартным образом в виде $v = b^3$; k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Последние члены в выражении плотности большого термодинамического потенциала соответствуют химическим потенциалам объемной фазы раствора $\mu_{p,c}$ мономерных звеньев и противоионов.

Уравнения самосогласованного поля можно получить как уравнения Эйлера–Лагранжа для функционала (1)

$$\frac{\partial \omega}{\partial \psi} = \partial_i \frac{\partial \omega}{\partial (\partial_i \psi)}, \quad \frac{\partial \omega}{\partial n_p^{1/2}} = \partial_i \frac{\partial \omega}{\partial (\partial_i n_p^{1/2})}, \quad \frac{\partial \omega}{\partial n_c} = 0 \quad (4)$$

Здесь $\partial_i = \partial/\partial x_i$ – частная производная по декартовым координатам x_i ($i = 1, 2, 3$), и применяется стандартное правило суммирования Эйнштейна. Используя плотность большого термодинамического потенциала (2) и выражение для диэлектрической проницаемости (3), получаем

$$\begin{cases} \bar{\mu}_p(\mathbf{r}) - \frac{k_B T b^2}{6n_p^{1/2}(\mathbf{r})} \nabla^2 n_p^{1/2}(\mathbf{r}) + \\ + q\psi(\mathbf{r}) - \frac{\alpha_p (\nabla \psi(\mathbf{r}))^2}{2} = \mu_p \\ \bar{\mu}_c(\mathbf{r}) - q\psi(\mathbf{r}) - \frac{\alpha_c (\nabla \psi(\mathbf{r}))^2}{2} = \mu_c \\ \nabla(\epsilon \nabla \psi(\mathbf{r})) = -q(n_p(\mathbf{r}) - n_c(\mathbf{r})), \end{cases} \quad (5)$$

где $\alpha_{p,c} = v\delta_{p,c}$ – эффективные поляризуемости частиц, и $\bar{\mu}_c = \partial f/\partial n_c = k_B T \ln(\phi_c/(1 - \phi_c - \phi_p))$, $\bar{\mu}_p = \partial f/\partial n_p = -k_B T \ln(1 - \phi_c - \phi_p)$ – собственные химические потенциалы мономерных звеньев и противоионов соответственно. Первое и второе уравнения системы (5) представляют собой условия химического равновесия [28] для мономерных звеньев и противоионов соответственно. В отличие от нашей предыдущей работы [17] левая часть каждого условия химического равновесия содержит дополнительный член $-\alpha_{p,c}(\nabla \psi)^2/2$, который представляет собой не что иное как потенциальную энергию индуцированного диполя $\mathbf{p}_{p,c} = \alpha_{p,c} \mathcal{E}$ во “внешнем” поле $\mathcal{E} = -\nabla \psi(\mathbf{r})$ [29]. Третье уравнение – это стандартное уравнение Пуассона для локального электростатического потенциала с учетом диэлектрической неоднородности раствора [30]. Учитывая, что в объемной фазе раствора, где $\psi = 0$, выполняется условие локальной электронейтральности $n_p = n_c = n_0$, можно получить выражения для химических потенциалов частиц в объемной фазе раствора $\mu_c = k_B T \ln(\phi_0/(1 - 2\phi_0))$, $\mu_p = -k_B T \ln(1 - 2\phi_0)$, в которых $\phi_0 = n_0 v$ – объемная доля мономерных звеньев и противоионов. Граничные условия на концентрации полимера и электростатический потенциал имеют вид [2, 30]: $n_p|_s = 0$, $\psi|_s = \psi_0$, где символ $|_s$ означает, что переменные вычисляются на поверхностях погруженных в раствор макроскопических проводников. Эти граничные условия означают, что вблизи поверхности проводящей стенки (с фиксированным поверхностным потенциалом ψ_0) мономерные звенья подвержены действию сильной отталкивающей силы [2]. Отметим, что для простоты мы пренебрегаем специфической адсорбцией противоионов. Последняя может быть легко учтена [31].

Ссылаясь на недавно разработанный нами теоретический подход, основанный на применении теоремы Нётер [17, 32, 33], можно записать тензор напряжений в следующем виде:

$$\sigma_{ik} = \omega \delta_{ik} - \partial_i n_p^{1/2} \frac{\partial \omega}{\partial (\partial_k n_p^{1/2})} - \partial_i \psi \frac{\partial \omega}{\partial (\partial_k \psi)}, \quad (6)$$

который после математических преобразований может быть разделен на три вклада

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ik}^{(h)} + \sigma_{ik}^{(M)} + \sigma_{ik}^{(c)} \quad (7)$$

Здесь

$$\sigma_{ik}^{(h)} = -P \delta_{ik}, \quad (8)$$

– стандартный изотропный гидростатический тензор напряжений с локальным осмотическим давлением

$$P = n_p \bar{\mu}_p + n_c \bar{\mu}_c - f = -k_B T v^{-1} (\ln(1 - \phi_p - \phi_c) + \phi_p),$$

$$\sigma_{ik}^{(M)} = \varepsilon \mathcal{E}_i \mathcal{E}_k - \frac{\varepsilon_s}{2} \mathcal{E}^2 \delta_{ik} \quad (9)$$

– электростатический вклад, описываемый стандартным тензором напряжений Максвелла [30] для случая сплошной диэлектрической среды с компонентами электростатического поля $\mathcal{E}_i = -\partial_i \Psi$, и

$$\sigma_{ik}^{(c)} = \frac{k_B T b^2}{3} \left(\frac{1}{2} \nabla \cdot (n_p^{1/2} \nabla n_p^{1/2}) \delta_{ik} - \partial_i n_p^{1/2} \partial_k n_p^{1/2} \right), \quad (10)$$

– вклад в полный тензор напряжений, обусловленный конформационной энтропией полимерных цепей (так называемый *конформационный* тензор напряжений), который впервые был получен в недавней работе [17].

Отметим, что найденный конформационный тензор напряжений (10) может быть использован для оценки поверхностных сил и деформаций в различных полимерных системах с гибкими цепями, включая растворы полимеров, расплавы, гели, мембраны и т.д.

Случай щелевидной поры. Расклинивающее давление

Для случая, когда раствор полиэлектролита заключен в щелевидную наноразмерную пору с одинаково заряженными проводящими стенками, расположенными при $z = 0$ и $z = H$, где H – толщина поры, учитывая равновесие между фазами раствора в поре и в объеме, можно свести уравнения самосогласованного поля к виду

$$\begin{cases} \bar{\mu}_p(z) - \frac{k_B T b^2}{6 \phi_p^{1/2}(z)} \frac{d^2 \phi_p^{1/2}(z)}{dz^2} + q \Psi(z) - \frac{\alpha_p}{2} \left(\frac{d\Psi(z)}{dz} \right)^2 = \mu_p \\ \frac{d}{dz} \left(\varepsilon \frac{d\Psi(z)}{dz} \right) = -\frac{q}{v} (\phi_p(z) - \phi_c(z)), \end{cases} \quad (11)$$

с граничными условиями $\Psi(0) = \Psi(H) = \Psi_0$, $\phi_p(0) = \phi_p(H) = 0$; объемную долю противоионов можно также аналитически выразить так

$$\phi_c = \frac{(1 - \phi_p) e^{-\frac{\mu_c + q\Psi + \frac{\alpha_c \Psi^2}{2}}{k_B T}}}{1 + e^{-\frac{\mu_c + q\Psi + \frac{\alpha_c \Psi^2}{2}}{k_B T}}}, \quad (12)$$

где ' обозначает производную по координате z . В дальнейшем мы полагаем, что параметр диэлектрического рассогласования, определяемый наличием в системе противоионов, много меньше такового, связанного с полимеризованными катионами, что соответствует ситуации растворов полимеризованных ионных жидкостей, т.е. $\alpha_c = 0$.

Используя выражение для тензора напряжений (7), можно определить расклинивающее давление в поре. Для случая щелевидной поры, усло-

вие механического равновесия можно записать как

$$\frac{d\sigma_{zz}}{dz} = 0, \quad (13)$$

что приводит к

$$-\sigma_{zz}(z) = P_b + \Pi = \text{const}, \quad (14)$$

(σ_{zz} – нормальное напряжение, P_b – давление в объемной фазе раствора, Π – расклинивающее давление) [34]. Таким образом, определяя σ_{zz} в середине поры при $z = H/2$, где $n_p'(H/2) = \mathcal{E}(H/2) = 0$, можно получить $\Pi = -\sigma_{zz}(H/2) - P_b = -k_B T b^2 n_p''(H/2)/12 + P_m - P_b$, где введено обозначение давления в середине поры $P_m = P(H/2)$. Последнее уравнение можно переписать в форме, более удобной для использования, исключив вторую производную концентрации полимера [17]. Используя уравнение (11) при $z = H/2$, т.е. $-k_B T b^2 n_p''(H/2)/12 = n_{pm} (\mu_p - \bar{\mu}_{pm} - q\Psi_m)$, можно получить

$$\Pi = P_m - P_b + n_{pm} (\mu_p - \bar{\mu}_{pm} - q\Psi_m), \quad (15)$$

где $\Psi_m = \Psi(H/2)$, $n_{pm} = n_p(H/2)$, $\bar{\mu}_{pm} = \bar{\mu}_p(H/2)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Теперь перейдем к численным результатам для расклинивающего давления и дифференциальной электрической емкости. Основная цель исследования – изучить влияние эффекта диэлектрической неоднородности раствора на профили расклинивающего давления и дифференциальной электрической емкости двойного электрического слоя. Сначала вычислим расклинивающее давление. Для этого необходимо решить уравнения самосогласованного поля (11), найти соответствующие переменные в середине поры и затем воспользоваться уравнением (15) для пор разной ширины. Затем рассмотрим влияние эффекта диэлектрической неоднородности на поведение дифференциальной емкости $C = d\sigma/d\Psi_0$ как функции поверхностного потенциала, где $\sigma = -\varepsilon \Psi'(0)$ – плотность поверхностного заряда стенок пор [4, 35]. Полученные результаты были рассчитаны для температуры $T = 300$ К, элементарного заряда $q = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл, длины сегмента $b = 0.5$ нм, объемной доли $\phi_0 = 0.1$, что представляет случай раствора полиэлектролита, и диэлектрической проницаемости растворителя $\varepsilon_s = 40\varepsilon_0$, что моделирует такие полярные растворители, как диметилсульфоксид или ацетонитрил.

Расклинивающее давление

На рис. 1а показано расклинивающее давление как функция расстояния между поверхностями

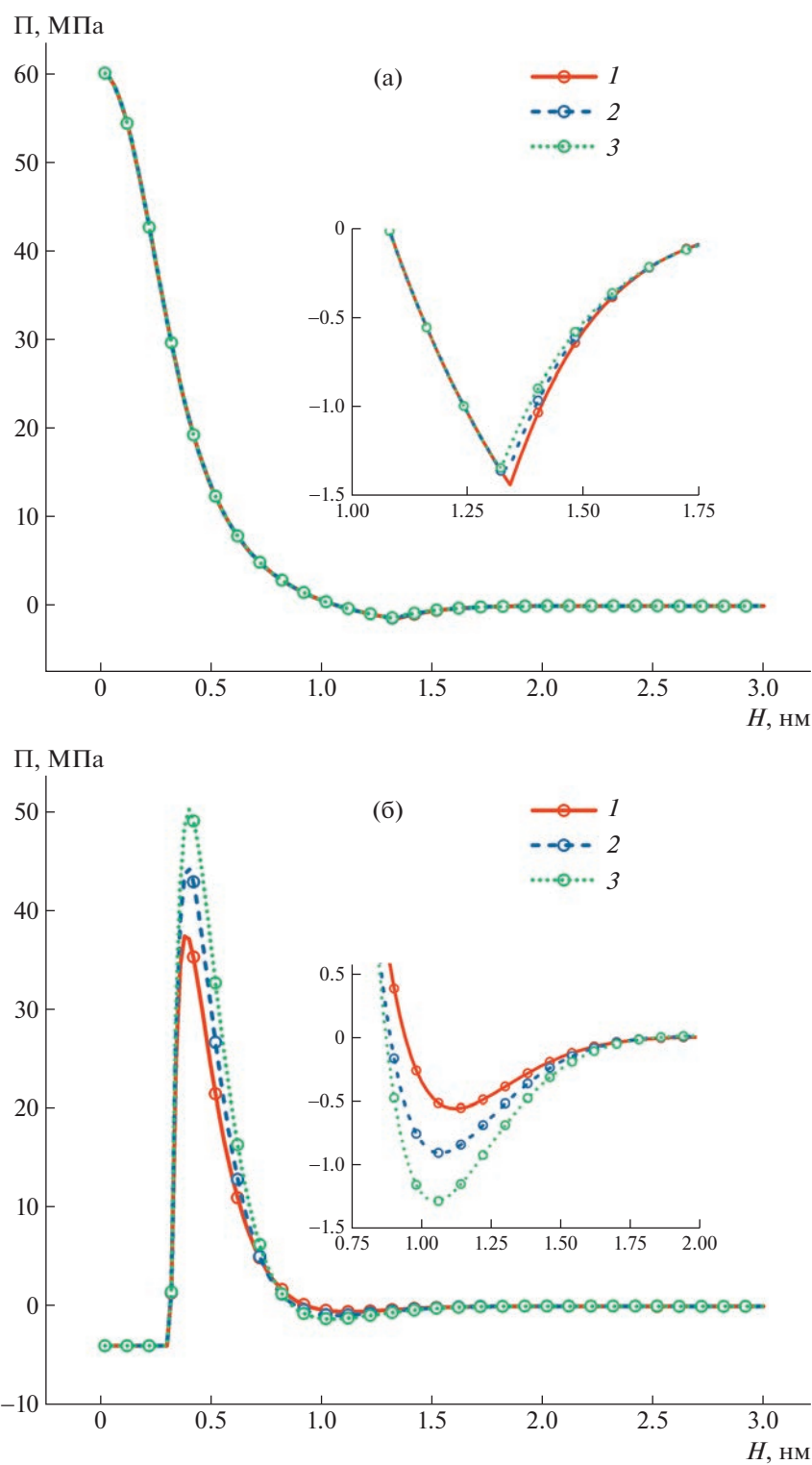


Рис. 1. Расклинивающее давление как функция расстояния между стенками для ряда значений параметра диэлектрического рассогласования $\delta_p = -1$ (1), 0 (2), 1 (3) с положительным $\psi_0 = 0.1$ В (а) и отрицательным $\psi_0 = -0.1$ В (б) поверхностными потенциалами. Данные приведены для $\phi_0 = 0.1$, $\epsilon_s = 40\epsilon_0$, $b = v^{1/3} = 0.5$ нм, $T = 300$ К и $q = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

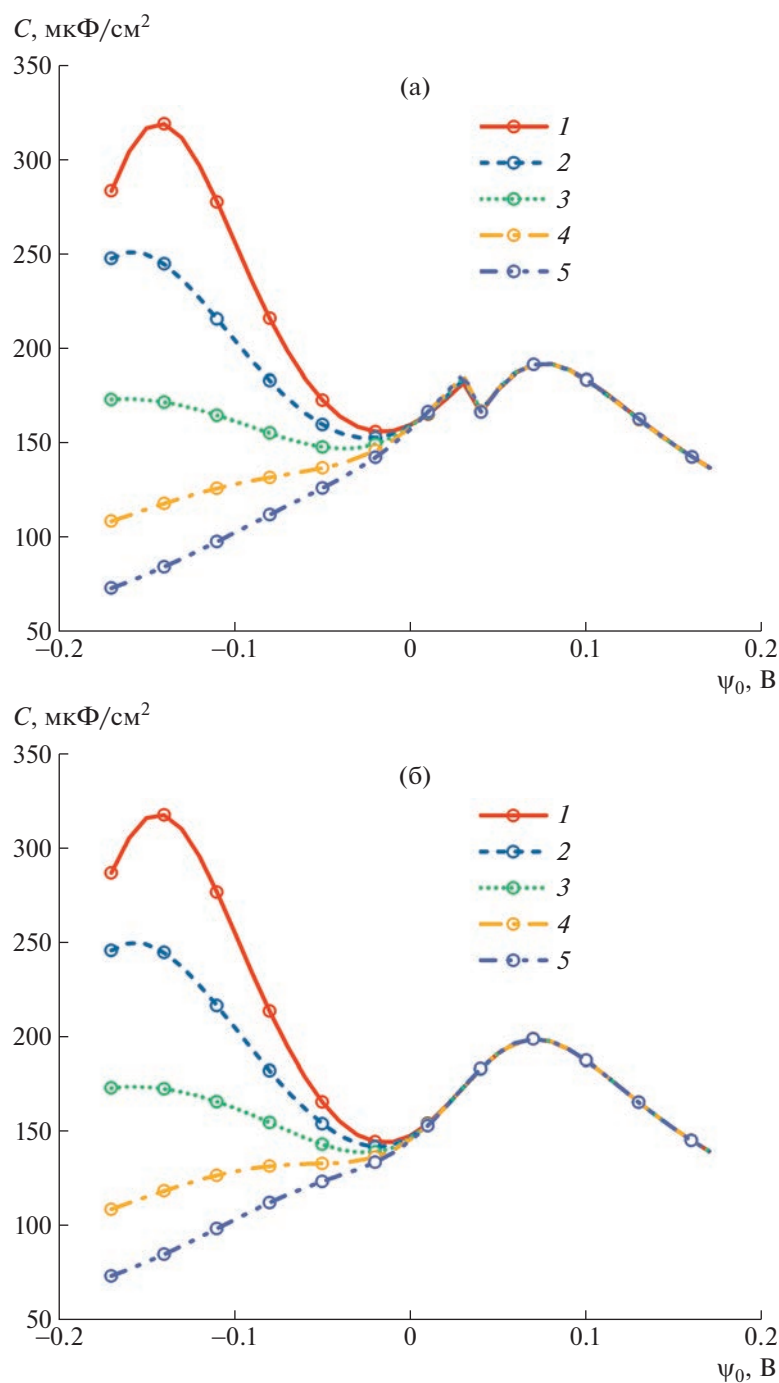


Рис. 2. Профили дифференциальной электрической емкости для поры шириной 1 (а) и 2 нм (б), построенные для различных значений параметра рассогласования $\delta_p = 1$ (1), 0.5 (2), 0 (3), -0.5 (4), -1 (5). Данные приведены для $\phi_0 = 0.1$, $\epsilon_s = 40\epsilon_0$, $b = v^{1/3} = 0.5$ нм, $T = 300$ К и $q = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл.

ми в растворе полиэлектролита для достаточно большого положительного потенциала $\psi = 0.1$ В при различных значениях безразмерного параметра диэлектрического рассогласования $\delta_p = \alpha_p/v$. Как видно, расклинивающее давление ведет себя немонотонно, и положение минимума

определяет ширину, при которой полимерные цепи начинают проникать в поры. Более того, видно, что расклинивающее давление не слишком чувствительно к изменению параметра диэлектрического рассогласования, что приводит к практически незаметному смещению минимума.

Такой же немонотонный вид зависимости расклинивающего давления от ширины поры для случая отрицательного поверхностного потенциала показан на рис. 1б. Как видно, для случая достаточно больших значений отрицательного поверхностного потенциала с увеличением δ_p наблюдается углубление минимума расклинивающего давления. Такое поведение согласуется с результатами упомянутого выше моделирования методом Монте-Карло [14], где противоположно заряженные полиэлектролитные цепи и поверхности стимулируют образование полимерных мостиков [36–38], приводящих к притяжению между поверхностями. Можно заключить, что изменение δ_p от отрицательных к положительным значениям вызывает увеличение концентрации полимера в поре, что объясняет углубление минимума на кривой расклинивающего давления, т.е. рост вызванного наличием мостиков притяжения. Стоит также отметить, что при таких значениях поверхностного потенциала модель предсказывает, что полимеризованные катионы входят в поры при ширине $H \approx 0.25$ нм, что меньше предполагаемой длины связи b . Таким образом, можно считать, что физически значимые значения расклинивающего давления примерно начинаются с расстояния, соответствующего положению максимума кривой. С учетом этого замечания полученное поведение расклинивающего давления согласуется с результатами компьютерного моделирования [14].

Дифференциальная электрическая емкость

Теперь обратимся к результатам расчета профилей дифференциальной электрической емкости. Как следует из рис. 2, значения дифференциальной емкости весьма чувствительны к изменению параметра δ_p . Профили отличаются только в области отрицательных поверхностных потенциалов, так как в области положительных потенциалов полимеризованные катионы практически отсутствуют в поре из-за электростатического отталкивания. При отрицательных поверхностных потенциалах возрастание параметра диэлектрического рассогласования δ_p приводит к увеличению дифференциальной емкости (рост максимума дифференциальной емкости). Такое поведение можно объяснить тем, что большие значения δ_p соответствуют большей диэлектрофоретической силе [31, 39–42], которая в свою очередь приводит к более эффективному “всасыванию” полимеризуемых макромолекул из объемной фазы раствора внутрь заряженной поры. Необходимо отметить, что такое поведение дифференциальной электрической емкости напоминает ситуацию, обнаруженную недавно [42] в рамках теоретических исследований мономерных ионных жидко-

стях. Более того, аналогично нашему предыдущему исследованию [17], в случае достаточно малой поры шириной 1 нм (см. рис. 2а) мы получаем резкий скачок в значениях дифференциальной электрической емкости при переходе к области положительных поверхностных потенциалов. В основе этого поведения лежит то же явление вытеснения полимеризованных катионов из заряженной щелевидной поры. При увеличении расстояния между стенками поры профили дифференциальной электрической емкости становятся гладкими и напоминают профили, полученные для случая изолированного двойного электрического слоя, как показано на рис. 2б для случая поры шириной 2 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью разработанной теории самосогласованного поля мы исследовали влияние диэлектрической неоднородности раствора на механические и электрические свойства заряженных поверхностей, погруженных в раствор полиэлектролита. В частности, мы наблюдали, что переход от отрицательных к положительным значениям параметра диэлектрического рассогласования δ_p для случая противоположно заряженных полимеризованных катионов и стенок пор приводит к более выраженному минимуму на кривой расклинивающего давления. В основе такого поведения лежит повышение концентрации мономерных звеньев внутри поры, что в свою очередь усиливает формирование полиэлектролитных мостиков между стенками щели. Также получено значительное увеличение значений дифференциальной электрической емкости в области отрицательных потенциалов для того же диапазона значений параметра рассогласования δ_p . Объяснение данного эффекта интуитивно ясно: с увеличением параметра диэлектрического рассогласования растет и общая диэлектрическая проницаемость раствора, что приводит к уменьшению экранирования поверхностного потенциала. Это вызывает повышение концентрации мономерных звеньев в поре, что приводит к большему накоплению заряда и наблюдаемому росту значений дифференциальной электрической емкости.

Мы полагаем, что полученные нами теоретические результаты могут быть актуальны для разработки современных суперконденсаторов, использующих в качестве альтернативы растворам низкомолекулярных электролитов и ионным жидкостям полимерные электролиты, такие как полимерные ионные жидкости и полиэлектролитные гели.

Работа посвящена памяти Игоря Яковлевича Ерухимовича, выдающегося физика-теоретика, чьи работы оказали большое влияние на авторов.

Настоящая работа является результатом научного проекта, выполненного в рамках Программы фундаментальных исследований Национального исследовательского университета “Высшая школа экономики” (НИУ ВШЭ). Численные расчеты выполнены на оборудовании суперкомпьютерного комплекса НИУ ВШЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dobrynin A.V., Rubinstein M.* // *Progr. Polym. Sci.* 2005. V. 30. № 11. P. 1049.
2. *Netz R.R., Andelman D.* // *Phys. Rep.* 2003. V. 380. № 1–2. P. 1.
3. *Nishimura N., Ohno H.* // *Polymer.* 2014. V. 55. № 16. P. 3289.
4. *Kornyshev A.A.* // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. № 20. P. 5545.
5. *Fedorov M.V., Kornyshev A.A.* // *Am. Chem. Soc.* 2014. Text : electronic.
6. *Budkov Y.A., Kalikin N.N., Kolesnikov A.L.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24. № 3. P. 1355.
7. *Kalikin N.N., Kolesnikov A.L., Budkov Y.A.* // *Curr. Opinion Electrochem.* 2022. V. 36. P. 101134.
8. *Kolesnikov A.L., Mazur D.A., Budkov Y.A.* // *Epl.* 2022. V. 140. № 1.
9. *Kolesnikov A.L., Budkov Y.A., Gor G.Y.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 2022. V. 34. № 6. P. 63002.
10. *Asnacios A., Espert A., Colin A., Langevin D.* // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. № 26. P. 4974.
11. *Salmi J., Osterberg M., Stenius P., Laine J.* // *Nordic Pulp Paper Res. J.* 2007. V. 22. № 2. P. 249.
12. *Yethiraj A.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. № 5. P. 1797.
13. *Tadmor R., Hern'andez-Zapata E., Chen N., Pincus P., Israelachvili J.N.* // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 6. P. 2380.
14. *Turesson M., Woodward C.E., Åkesson T., Forsman J.* // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. № 16. P. 5116.
15. *Åkesson T., Woodward C., Jönsson B.* // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. № 4. P. 2461.
16. *Podgornik R.* // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 174. № 2. P. 191.
17. *Budkov Y.A., Kalikin N.N.* // *Phys. Rev. E.* 2023. V. 107. № 2. P. 24503.
18. *Khokhlov A.R., Kramarenko E.Y.* // *Macromol. Theor. Simul.* 1994. V. 3. № 1. P. 45.
19. *Khokhlov A.R., Kramarenko E.Y.* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 2. P. 681.
20. *Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R., Yoshikawa K.* // *Macromol. Theor. Simul.* 2000. V. 9. № 5. P. 249.
21. *Kramarenko E.Y., Erukhimovich I.Y., Khokhlov A.R.* // *Macromol. Theor. Simul.* 2002. V. 11. № 5. P. 462.
22. *Budkov Y.A., Kalikin N.N., Kolesnikov A.L.* // *Eur. Phys. J. E.* 2017. V. 40. № 4.
23. *Borukhov I., Andelman D., Orland H.* // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79. № 3. P. 435.
24. *Maggs A.C., Podgornik R.* // *Soft Matter.* 2016. V. 12. № 4. P. 1219.
25. *Lifshitz I.* // *Soviet J. Experim. Theor. Phys.* 1969. V. 28. № 6. P. 1280.
26. *Grosberg A.Y., Khokhlov A.R.* // *Stat. Phys. Macromol., Am. Inst of Physics,* 1994.
27. *Borue V.Y., Erukhimovich I.Y.* // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 15. P. 3625.
28. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* *Statistical Physics.* Oxford: Elsevier, 2013. V. 5.
29. *Hatlo M.M., Van Roij R., Lue L.* // *Epl.* 2012. V. 97. № 2. P. 28010.
30. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* *Электродинамика сплошных сред М.: Физматлит,* 2005.
31. *Budkov Y.A., Kolesnikov A.L., Goodwin Z.A., Kiselev M.G., Kornyshev A.A.* // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 284. P. 346.
32. *Budkov Y.A., Kolesnikov A.L.* // *J. Stat. Mech.: Theory and Experiment.* 2022. V. 2022. № 5. P. 53205.
33. *Brandyshev P.E., Budkov Y.A.* // *J. Chem. Phys.* 2023. V. 158. № 17. P. 174114.
34. *Derjaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M.* // *Surf. Forces.* 1987. P. 293.
35. *Budkov Y.A., Kolesnikov A.L.* // *Curr. Opin. Electrochem.* 2022. V. 33. P. 100931.
36. *Podgornik R., Jönsson B.* // *Europhys. Lett.* 1993. V. 24. № 6. P. 501.
37. *Podgornik R., Åkesson T., Jönsson B.* // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. № 23. P. 9423.
38. *Podgornik R., Livcer M.* // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 11. № 5. P. 273.
39. *Budkov Y.A., Kolesnikov A.L., Kiselev M.G.* // *Europhys. Lett.* 2015. V. 111. № 2. P. 28002.
40. *Budkov Y.A., Kolesnikov A.L., Kiselev M.G.* // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144. № 18. P. 184703.
41. *Budkov Y.A., Sergeev A.V., Zavarzin S.V., Kolesnikov A.L.* // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. № 30. P. 16308.
42. *Budkov Y.A., Zavarzin S.V., Kolesnikov A.L.* // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. № 38. P. 21151.