

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Н.Э. БАУМАНА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

На правах рукописи

**КОМАРОВ КИРИЛЛ АЛЕКСЕЕВИЧ**

Регулируемое взаимодействие коллоидных частиц во внешних полях

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук



Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
Юрченко Станислав Олегович

Москва – 2021

# Оглавление

	Стр.
<b>Введение</b> . . . . .	5
<b>Глава 1. Взаимодействия в коллоидных системах</b> . . . . .	16
1.1. Классификация базовых стабилизирующих взаимодействий в коллоидных дисперсиях . . . . .	17
1.1.1. Взаимодействия в ближней зоне . . . . .	19
1.1.2. Взаимодействия в средней зоне . . . . .	23
1.1.3. Взаимодействие в дальней зоне . . . . .	24
1.2. Центральные мультипольные взаимодействия . . . . .	26
1.2.1. Дипольное взаимодействие частиц на границе фаз . . . . .	26
1.2.2. Коллоидные дисперсии во внешних полях . . . . .	28
1.2.3. Анизотропные частицы во внешнем поле . . . . .	36
1.3. Методы расчета дипольного взаимодействия . . . . .	37
1.3.1. Модель самосогласованных диполей . . . . .	37
1.3.2. Методы сплошных сред . . . . .	39
1.4. Цель и задачи диссертации . . . . .	41
<b>Глава 2. Метод интегральных уравнений</b> . . . . .	43
2.1. Обобщенный метод интегральных уравнений для коллоидных частиц во внешних полях . . . . .	44
2.2. Метод граничного элемента и детали численных расчетов . . . . .	49
2.3. Однородные сферически-симметричные частицы . . . . .	50
2.3.1. Интегральное уравнение для однородных сферически- симметричных частиц . . . . .	50
2.3.2. Парное взаимодействие в направленных полях . . . . .	52
2.3.3. Парное взаимодействие в плоских вращающихся полях . . . . .	56

2.3.4. Парное взаимодействие в конических вращающихся полях	57
2.3.5. Многочастичные эффекты регулируемого взаимодействия.	60
2.4. Выводы к Главе 2 . . . . .	64
<b>Глава 3. Диаграммная техника регулируемого взаимодействия .</b>	<b>66</b>
3.1. Теория возмущений для взаимодействия дипольного типа . . . . .	67
3.1.1. Разложение дипольного момента . . . . .	67
3.1.2. Разложение энергии взаимодействия . . . . .	68
3.2. Диаграммная техника для дипольного взаимодействия . . . . .	70
3.2.1. Правила диаграммной техники . . . . .	70
3.2.2. Свертка и преобразования диаграмм . . . . .	75
3.3. Анализ регулируемого взаимодействия в системах самосогласованных диполей . . . . .	77
3.3.1. Виды энергий регулируемого взаимодействия . . . . .	77
3.3.2. Потенциал регулируемого взаимодействия . . . . .	82
3.4. Выводы к Главе 3 . . . . .	86
<b>Глава 4. Регулируемый потенциал взаимодействия сферически-симметричных частиц . . . . .</b>	<b>87</b>
4.1. Простые и комплексные годографы управляющих полей . . . . .	88
4.2. Взаимодействие сферически-симметричных частиц . . . . .	95
4.3. Построение эффективных потенциалов на основе модели возмущенных самосогласованных диполей . . . . .	101
4.3.1. Базис регулируемого взаимодействия . . . . .	101
4.3.2. Регулируемый потенциал взаимодействия в плоских полях	104
4.3.3. Регулируемые потенциалы взаимодействия в обобщенных годографах . . . . .	108
4.4. Анализ регулируемого взаимодействия с точки зрения теории межмолекулярного взаимодействия . . . . .	111

4.5. Выводы к Главе 4 . . . . .	115
<b>Глава 5. Регулируемое взаимодействие анизотропных частиц в плоских вращающихся полях . . . . .</b>	<b>117</b>
5.1. Поляризуемость анизотропных коллоидных частиц . . . . .	118
5.2. Регулируемое взаимодействие анизотропных частиц . . . . .	123
5.2.1. Асимптотика парного взаимодействия . . . . .	128
5.2.2. Парное взаимодействие в системах ротаторов . . . . .	131
5.3. Анализ анизотропного регулируемого взаимодействия . . . . .	134
5.4. Выводы к Главе 5 . . . . .	137
<b>Глава 6. Комплексные системы . . . . .</b>	<b>139</b>
6.1. Интегральные уравнения для поляризуемости композитных частиц . . . . .	140
6.2. Поляризуемость слоистых частиц . . . . .	143
6.3. Расчеты энергии взаимодействия композитных частиц . . . . .	147
6.3.1. Взаимодействие слоистых частиц . . . . .	147
6.3.2. Влияние размера ядра слоистой частицы на характер взаимодействия . . . . .	153
6.3.3. Неаддитивная часть взаимодействия слоистых частиц . . . . .	154
6.3.4. Область отталкивания в дальней зоне . . . . .	154
6.3.5. Взаимодействие частиц с нановкраплениями . . . . .	156
6.4. Выводы к Главе 6 . . . . .	161
<b>Общие выводы и заключение . . . . .</b>	<b>164</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>166</b>



## Введение

**Актуальность.** Теоретическое исследование физических свойств неупорядоченных дисперсных систем различной природы, включая такие виды мягкой конденсированной материи, как коллоидные суспензии и эмульсии, а также исследование механизмов управления коллективными явлениями в мягкой материи при помощи внешних электрических и магнитных полей представляет собой актуальную научную проблему физики конденсированного состояния.

Коллоидная мягкая материя с регулируемым взаимодействием между частицами открывает широкие возможности для фундаментальных исследований явлений в классической физике конденсированного состояния [1], а также для приложений в области фотоники [2, 3, 4, 5, 6, 7] и новых материалов [8, 9, 10]. Контроль над взаимодействиями между отдельными частицами позволяет изменять ландшафт свободной энергии в сильно взаимодействующих системах, тогда как визуализация коллоидных систем в реальном времени позволяет установить связь между межчастичными взаимодействиями и наблюдаемым коллективным поведением [11, 12]. Примеры таких исследований с разрешением отдельных частиц включают плавление и кристаллизацию [13, 14], исследования явления упругих деформаций в кристаллах [15, 16], управление микропотоками [17, 18, 19, 20], самосборку сложных материалов [21, 22, 23, 23], исследование стеклования [24, 25, 26] и гелеобразования [27, 28, 29, 30].

Технологичный и перспективный способ конструирования регулируемых взаимодействий в коллоидных системах может быть обеспечен при помощи переменных электрических [31, 14, 32, 13, 33, 34] и магнитных полей [35, 36, 37, 38, 21, 39, 40, 41, 42, 43]. Механизм регулируемых взаимодействий, например, во вращающихся электрических полях, можно объяснить следующим образом [13]: Внешнее поле поляризует микрочастицы частицы и индуцирует их

взаимодействие, дипольное на больших расстояниях. Если внешнее поле вращается достаточно быстро по сравнению со временем диффузии отдельных частиц и релаксацией ионных облаков в сольвенте, возникает усредненное регулируемое взаимодействие, дополнительное к стабилизирующим силам. Регулируемые взаимодействия можно настраивать в режиме реального времени, изменяя амплитуду и годограф вращающегося поля. Аналогичный механизм обеспечивает регулируемые взаимодействия в магнитных системах.

Сложность расчета регулируемых взаимодействий обусловлена самосогласованностью задачи: существенной ролью взаимной переполаризации частиц одновременно с их взаимодействием с внешним полем. Отсюда возникает ряд научных задач, связанных с (i) разработкой эффективных теоретических методов расчета регулируемых взаимодействий; (ii) детальным анализом механизмов, управляющих регулируемым взаимодействием, и сравнением регулируемых и молекулярных взаимодействий с целью поиска сходства и различия; (iii) развитием гибридных методов, сочетающих численные и аналитические исследования, для расчета физических интерполяций реальных потенциалов регулируемого взаимодействия; (iv) выявлением роли геометрии, композитной структуры и динамики движения микрочастиц в регулируемых взаимодействиях; (v) поиском возможности конструирования регулируемых взаимодействий посредством изменения годографов внешних вращающихся полей.

**Цель диссертационной работы** – разработка методов расчета регулируемого межчастичного взаимодействия в коллоидных суспензиях во внешних вращающихся электрических и магнитных полях.

**Задачи диссертации:**

1. Разработка численного метода расчета регулируемого взаимодействия между частицами в коллоидной суспензии, позволяющего учитывать эффекты переполаризации в ближней зоне.

2. Разработка диаграммного метода для расчета регулируемых взаимодействий в дипольном приближении и выявление основных поляризационных механизмов, обеспечивающих регулируемые взаимодействия в коллоидных системах во внешних полях.
3. Систематическое исследование регулируемого взаимодействия сферически-симметричных коллоидных частиц в зависимости от типа материала дисперсной фазы и сольвента, а так же внутреннего (композитного) строения частиц.
4. Построение модельного потенциала регулируемого взаимодействия для случая сферически-симметричных частиц коллоидной суспензии, находящейся во внешних полях со сложными пространственными топографами.
5. Изучение влияния анизотропии коллоидной частицы на характер взаимодействия в зависимости от ориентации частиц в пространстве для случая двумерных систем в плоских вращающихся полях.

#### **Научная новизна диссертационной работы:**

1. Впервые разработана и программно реализована численная физическая модель регулируемого взаимодействия между коллоидными частицами произвольной формы. Построено численное решение задачи взаимодействия таких частиц во внешних направленных, плоских и конических электрических полях, которое учитывает переполаризацию частиц в ближней зоне.
2. Впервые построена теория возмущений для модели самосогласованных точечных диполей применительно к регулируемым коллоидным системам и разработана диаграммная техника для дипольного взаимодействия общего вида.
3. Впервые построен модельный многочастичный потенциал регулируемого

взаимодействия для случая сферически-симметричных коллоидных частиц.

4. Впервые установлено влияние вида пространственного годографа вращающегося поля на профиль регулируемого взаимодействия и предложен способ генерации эквивалентных взаимодействий при помощи различных пространственных годографов.
5. Впервые построен парный потенциал регулируемого взаимодействия для случая анизотропных коллоидных частиц и найден способ расчета неаддитивности взаимодействия в таких системах с помощью диаграммного подхода.
6. Впервые показано, что изменение внутреннего строения коллоидных частиц является перспективным способом для дополнительного регулирования характера регулируемых взаимодействий во вращающихся электрических и магнитных полях.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Диаграммная техника для регулируемого взаимодействия дипольного типа, а также результаты построения на ее основе общих разложений регулируемого потенциала в ряд теории возмущений.
2. Потенциал регулируемого взаимодействия для случая сферически-симметричных частиц в обобщенных внешних вращающихся электрических и магнитных полях.
3. Потенциал регулируемого взаимодействия для случая двумерных систем анизотропных частиц (по типу эллипсоида вращения) в плоских внешних вращающихся электрических и магнитных полях.
4. Метод интегральных уравнений для коллоидных частиц во внешних полях, а также результат вычислений с помощью этого подхода потенциаль-

ной энергии сферически-симметричных частиц во внешних электрических полях.

5. Модельные потенциалы, найденные с помощью численных расчетов с помощью метода интегральных уравнений, для случая сферических коллоидных частиц в сложных внешних вращающихся электрических и магнитных полях.

**Методология и методы исследования.** Основу решений сформулированных задач составляют современные методы вычислительной физики, физики конденсированного состояния и физики мягкой материи, химической физики. Расчеты взаимодействий методом граничного элемента выполнены с использованием программных кодов, реализованных на C++/Python автором настоящей диссертации.

**Достоверность** результатов подтверждается корректностью использования методов физики конденсированного состояния и методов вычислительной физики; полученные результаты согласуются с ранее известными результатами, представленными в литературе. Кроме того, достоверность подтверждается согласием результатов, полученных на основе разных подходов, включающих теоретические и вычислительные методы решения поставленных задач.

**Личный вклад автора** состоит в разработке моделей и подготовке программных кодов, а также в проведении расчетов и сопоставлении аналитических и численных результатов. Все основные результаты получены автором лично или при его непосредственном участии.

**Теоретической значимостью** обладает ряд результатов настоящей диссертации. Разработанный диаграммный метод позволяет изучать характер взаимодействий и строить модельные потенциалы, в частности для регулируемых коллоидных систем различной природы. Другим важным результатом является разработка единого теоретического подхода к регулируемым взаимодействиям

между частицами в коллоидных суспензиях во внешних полях. Разработанные методы позволяют проводить детальный анализ типа взаимодействия в коллоидных системах, проводя сравнение с молекулярными системами. Результаты диссертации вносят вклад в разработку теории конструирования регулируемых взаимодействий с заданными свойствами в различных коллоидных и эмульсионных системах.

**Практическая значимость.** С практической точки зрения ценностью обладает рассчитанный модельный потенциал для экспериментально-релевантных систем, а также метод аппроксимации мягких численных методов, основанный на решении уравнения Лапласа с высокой вычислительной точностью. Найденные потенциалы, учитывающие неаддитивность регулируемого взаимодействия, позволяют проводить моделирование с помощью методов молекулярной динамики и методов Монте-Карло, для анализа коллективной динамики и явлений фазовых переходов в коллоидных структурах при изменении внешнего поля. Практической значимостью обладает решение задачи о влиянии типа географа внешнего поля на форму потенциала регулируемых взаимодействий. Полученные результаты позволяют проектировать режимы работы экспериментальных установок для создания управляемых взаимодействий, используя как электрические, так и магнитные поля.

**Результат диссертационной работы** представляет собой решение актуальной задачи физики конденсированного состояния – разработки новых методов расчета регулируемых межчастичных взаимодействий в коллоидных суспензиях во внешних вращающихся электрических и магнитных полях.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях, симпозиумах и семинарах:

1. Международная конференция «Физика.СПб» (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, (Россия, г. Санкт-Петербург, 24-26 октября 2017 г.);

2. Международная конференция «16th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists» (Нидерланды, г. Роттердам, 2018 г.);
3. XVII-ая Школа-конференция молодых ученых «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений» (Россия, г. Туапсе, 18-24 сентября 2018 г.);
4. XVI-ая Международная конференция «Поверхностные силы» (Россия, г. Казань, 20-25 августа 2018 г.);
5. XVIII-ая Школа-конференция молодых ученых «Идеи и методы физики конденсированного состояния» (Россия, г. Туапсе, 18-24 сентября 2019 г.);
6. Международный молодежный семинар «Коллективная динамика и парные корреляции в атомных и коллоидных системах», (Великобритания, г. Лондон, 3-5 Сентября 2019 г.)

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 5 научных работах в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных результатов научных работ, все публикации индексируются в Web Of Science и Scopus.

Среди научных изданий, в которых опубликованы результаты диссертации – ведущие мировые журналы (входящие в Q1, WoS/Scopus), как Scientific Reports [13], The Journal of Chemical Physics [44, 45], Soft Matter [46, 47]. О высоком интересе научного сообщества и актуальности результатов диссертации свидетельствует то, что статья [45] вошла в коллекцию “Editors’ Choice 2019” журнала The Journal of Chemical Physics. Всего соискатель имеет 7 научных публикаций, индексируемых в Scopus и Web Of Science.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения, содержит 190 страниц, 40 рисунков, 2 таблиц. Список литературы включает 136 источников.

Во **введении** обсуждается актуальность работы, формируется цель, перечисляются положения, выносимые на защиту, описывается научная новизна, достоверность, фундаментальная и практическая значимость результатов работы, личный вклад автора, апробация работы и краткое содержание по главам.

**Глава 1** представляет собой аналитический обзор в области диссертации. Раздел 1.1. посвящен классификации взаимодействий в коллоидных суспензиях и основным видам базовых межчастичных потенциалов для случая зарядовой и стерической стабилизации. В разделе 1.2. последовательно описываются системы с дипольным регулируемым взаимодействием, полученных на границе фаз, либо под действием внешнего поля. В разделе 1.3. вкратце описываются основные подходы к расчету базовых и регулируемых взаимодействий в коллоидных суспензиях. В завершении главы формируется цель и задачи диссертации.

**Глава 2** посвящена задаче численного расчета регулируемого взаимодействия в системе сферически-симметричных частиц, находящихся во внешних полях. В разделе 2.1. вводится интегральное уравнение простого поляризованного слоя, адаптированное для случая кластеров коллоидных частиц. На основании адиабатического приближения строится метод расчета потенциальной энергии взаимодействия в системе, регулируемой внешними полями. Раздел 2.2. посвящен преобразованию интегрального уравнения к системе линейных алгебраических уравнений, а именно применению метода граничного элемента. В разделе 2.3. приводятся результаты расчета регулируемого взаимодействия для сферически-симметричных коллоидных частиц во внешних электрических полях. Сравнивается три модели: (i) модель фиксированных точечных диполей, (ii) модель самосогласованных точечных диполей и (iii) модель сплошной среды, основанная на решении интегрального уравнения простого поляризованного слоя. Эти подходы учитывают поляризацию отдельных частиц с различной точностью. Для методической ясности методы описываются таким образом, чтобы



их можно было применить к системе с произвольным числом коллоидных частиц. Затем анализируются парные потенциалы и многочастичные эффекты в кластерах частиц. В завершающем разделе формируются основные выводы к настоящей главе.

**Глава 3** посвящена построению теории возмущений и диаграммной технике для модели самосогласованных точечных диполей. В разделе 3.1. вводится теория возмущений для самосогласованного дипольного момента, где возмущением на каждой частице является дополнительная поляризация, индуцированная поляризационным полем остальных частиц. Из соотношения для полной энергии системы самосогласованных диполей выводится разложение для энергии регулируемого взаимодействия. В разделе 3.2. продемонстрирована разработанная диаграммная техника для дипольного взаимодействия, позволяющая проиллюстрировать механизмы взаимной переполаризации и выявить причины различия в форме потенциалом взаимодействия между коллоидными частицами с различными типами поляризуемости. В разделе 3.3. представлен анализ и проведена классификация регулируемого взаимодействия с точки зрения теории межмолекулярных взаимодействия. В последнем разделе 3.4. приводится краткое обобщение всех результатов и выводов, полученных в настоящей главе.

**Глава 4** описывает применение диаграммного метода к системе сферически-симметричных коллоидных частиц, регулируемой внешним обобщенным полем. В разделе 4.1. вводятся основные типы годографов внешних полей, двумерных и трехмерных, и проводится обобщение дипольной корреляционной матрицы. В разделе 4.2. модель возмущенных самосогласованных точечных диполей применена к случаю сферически-симметричных частиц для расчета многочастичного потенциала регулируемого взаимодействия, включающего в себя парную и неаддитивную части. Далее в разделе 4.2. строится базис такого взаимодействия, основанный на полученном ранее потенциале, с целью построения фи-

зичных аппроксимаций результатов, полученных с помощью метода граничных элементов. Анализ многочастичного потенциала в рамках теории межмолекулярных взаимодействий, приводится в Главе 4.4.. В разделе 4.5. представлены основные выводы главы.

**Глава 5** посвящена применению модели возмущенных самосогласованных точечных диполей и диаграммного метода для теоретического описания регулируемого взаимодействия анизотропных коллоидных частиц. В разделе 5.2. построен потенциал регулируемого взаимодействия для случая анизотропных частиц с фиксированной ориентацией в пространстве, а также для быстро вращающихся анизотропных микрочастиц (ротаторов). Вводятся угловые базисные функции для парного взаимодействия и обсуждается форма неаддитивного взаимодействия. В разделе 5.3. проводится анализ анизотропного регулируемого взаимодействия в коллоидных суспензиях и последующее его сравнение с взаимодействием между молекулами той же симметрии. В заключительном разделе обобщаются основные результаты главы.

**Глава 6** посвящена численному решению задачи расчета регулируемого взаимодействия в системе сферически-симметричных композитных частиц, находящихся во внешних электрических полях. В разделе 6.1. вводится система интегральных уравнений для расчета поляризуемости композитных частиц. В частности, рассмотрен случай слоистых частиц, когда существует дополнительная граница перехода между средами внутри частицы, и случая частиц с нановкраплениями. Раздел 6.3. посвящен описанию результатов расчетов регулируемого взаимодействия слоистых частиц и частиц с нано-вкраплениями. Вводится поляризуемость таких частиц и показана аналогия с обычными частицами. Особое внимание уделяется сравнению результатов, полученных с помощью метода граничных элементов и при помощи модели возмущенных самосогласованных точечных диполей. Дополнительно, раздел включает в себя анализ основных ре-

зультатов с точки зрения теории молекулярных взаимодействий. В разделе 6.4. обобщаются основные результаты главы.

В **заключении** обобщаются основные результаты диссертации.

## Глава 1. Взаимодействия в коллоидных системах

Ключевой проблемой для коллоидных систем (твердых микрочастиц-коллоидов в молекулярной жидкости, называемой сольвентом) является их *устойчивость*, то есть возможность наблюдать диспергированную фазу в виде отдельных частиц довольно длительное время. Образование кластеров частиц в дисперсиях известно как *коагуляция*, и в случае ее подавления для обеспечения *агрегативной устойчивости* дисперсии считаются *стабилизированными* [1]. На устойчивость дисперсий влияет два важных фактора: (i) физическое состояние поверхности коллоида, а именно строение его границы и электростатический заряд, а также (ii) химический состав сольвента. Все это определяет характер взаимодействия между частицами и стабилизацию коллоидной дисперсии. С физической точки зрения устойчивость системы возникает как особенность взаимодействия частиц дисперсии друг с другом: Преобладание притяжения над отталкиванием ведет к коагуляции, обратное же положение приведет к стабилизации [11]. Динамика отдельных частиц в коллоидных системах является броуновской, в общем случае, описывается уравнением Ланжевена. Стохастическое блуждание коллоида тесно связано с его термостатированием, и в среднем частица обладает энергией  $\langle E_k \rangle = (3/2)k_B T$ , которая соответствует средней кинетической энергии молекулы в сольвенте [48]. Состояние коллоидных систем можно изменять путем регулирования потенциальной энергии взаимодействия между частицами, даже при постоянной температуре.

Настоящий раздел посвящен обзору основных взаимодействий в коллоидных системах и регулированию межчастичных взаимодействий при помощи внешних поляризующих полей. В разделе 1.1. приводится классификация взаимодействий в коллоидных суспензиях и описываются основные виды базовых межчастичных потенциалов для случая зарядовой и стерической стабилизации.

В разделе 1.2. последовательно вводятся системы с дипольным регулируемым взаимодействием, полученными либо на границе фаз, либо под действием внешнего поля. В разделе 1.3. вкратце описываются основные подходы к расчету базовых и регулируемых взаимодействий в коллоидных суспензиях. В завершении главы формируется цель и задачи диссертации.

### 1.1. Классификация базовых стабилизирующих взаимодействий в коллоидных дисперсиях

Поведение системы взаимодействующих частиц определяется потенциальной энергией. Для коллоидных дисперсий, в адиабатическом приближении, можно считать, что энергия представляется в виде следующего разложения [49]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{U}, \quad \mathcal{U} = \frac{1}{2} \sum_{\beta_1 \beta_2} \mathcal{U}_{(\beta_1 \beta_2)} + \frac{1}{3} \sum_{\beta_1 \beta_2 \beta_3} \mathcal{U}_{(\beta_1 \beta_2 \beta_3)} + \dots \quad (1.1)$$

Здесь, первое слагаемое определяет сумму энергий уединенных частиц (невозмущенная энергия), а второй – межчастичную потенциальную энергию взаимодействия (возмущение), представляющую собой разложение по всевозможным комбинациям частиц. Чаще всего ряд (1.1) можно оборвать на втором слагаемом, и тогда энергия системы представляется как сумма энергий всех парных конфигураций (*парная энергия*). В случае же дальнедействующей природы взаимодействия необходимо учитывать слагаемые и более высокого порядка, описывающие *неаддитивную составляющую* межчастичной энергии. Функция, задающая энергию взаимодействия любой конфигурации частиц, известна как *потенциал взаимодействия*.

Одна из базовых моделей взаимодействия, свойственного всем твердым коллоидным частицам – это упругое взаимодействие, которое связано с касанием стенок коллоидов. Детальная форма потенциала, определяется материалом и

физическим состоянием поверхности дисперсной фазы, но в самом простом приближении рассматривают модельный *потенциал твердых сфер*:

$$\varphi_{hs}(r) = \begin{cases} \infty, & r < 1, \\ 0, & r \geq 1. \end{cases} \quad (1.2)$$

Здесь, и далее, все расстояния отнормированы на характерный диаметр частицы  $d$ , а энергия в системе – на  $\beta_T^{-1} = k_B T$ . Упругое взаимодействие всегда является парным.

Коллоидная частица, помещенная в дисперсную среду, испытывает влияние окружающего сольвента. Чаще всего ее поверхность заряжается и приобретает поверхностный потенциал  $\Phi_s$ , порядка 10-50 мВ в зависимости от природы сольвента [50]. Такой эффект связан либо с адсорбцией ионов с образованием тонкого моноатомного заряженного слоя, либо с химической реакцией материала самого коллоида (например, гидротация) с последующим высвобождением заряженных групп. Если частица погружена в электролит или полярный сольвент, то дисперсная среда стремится локально экранировать поверхностный заряд, что приводит к образованию вокруг твердых коллоидных частиц *двойного электрического слоя*, или *диффузионного слоя Гуи-Чепмена*, довольно сильно связанного с частицей [1]. Поэтому даже при движении коллоида поверхностная ионная оболочка не исчезает, вследствие чего возникает отличие гидродинамического и механического диаметра частицы. Толщина этого слоя характеризуется *длиной Дебая*  $\lambda_D$ , определение которой связано с химическим составом дисперсной среды, а когда частицы подходят на расстояния, сравнимые с этой длиной, говорят о перекрытии диффузионных слоев. Описанные выше поверхностные явления приводят к появлению комбинированного взаимодействия коллоидных частиц, который можно классифицировать по зо-

нам, делящих расстояние  $r$  между центрами частиц на ближнюю, среднюю и дальнюю. Такое разделение согласуется с теорией межмолекулярных взаимодействий и схематически проиллюстрировано на Рис. 1.1.

### 1.1.1. Взаимодействия в ближней зоне

*Ближняя зона*, или область коротких расстояний, включает в себя короткодействующие взаимодействия, проявляющиеся при близком сведении частиц. Обозначим ее как  $r \approx (d + 2\lambda_D)$ , то есть когда частицы подходят на расстояния близкие к соприкосновению. В этой зоне обычно наблюдается отталкивание, связанное с нарушением термодинамического равновесия поверхности коллоида.

В случае, если поверхность частиц заряжена и на ней не существует адсорбированных полимерных макромолекул, то в этой зоне первостепенную позицию занимают процессы, связанные с нарушением равновесия в диффузионном слое частицы. При их перекрытии возникает *расклинивающее давление*, приводящее к отталкиванию. Так, для больших сферических коллоидов, погруженных в симметричный электролит с валентностью  $Z$ , потенциальная энергия в рамках модифицированной модели Гуи-Чепмена описывается потенциалом вида [51]:

$$\varphi_r(r) = \epsilon_r e^{-\kappa r}, \quad \epsilon_r = 8\gamma^2 \left( \frac{d}{\lambda_B} \right) e^{2\kappa}. \quad (1.3)$$

Для определения такого взаимодействия обычно вводят две характерные длины, а именно длину Бьеррума  $\lambda_B = e^2\beta_T/\epsilon_S$  и длину Дебая  $\lambda_D = (4\pi\beta_T e Z n)^{-1/2}$ , где  $e$  – элементарный заряд,  $\epsilon_M$  – проницаемость сольвента. Параметр  $\gamma = \tanh(\beta_T e Z \Phi_s/4)$  определяет соотношение энергии заряженной поверхности к характерной тепловой энергии электролита, а  $\kappa = \lambda_D^{-1}$  является обратной величиной длины экранирования. Потенциалы подобного вида задают

отталкивание в зарядово-стабилизированных коллоидных системах.

Часто взаимодействие двойных электрических слоев записывают в приближении модели Дебая-Хюккеля. Такая модель применима для слабо заряженных частиц, поведение которых описывается в рамках модели большого иона, а поверхностный потенциал  $\Phi_s < 25$  мВ [50]. Парную энергию взаимодействия при таких допущениях можно записывать в форме потенциала Юкавы:

$$\varphi_Y(r) = \epsilon_Y \left( \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right), \quad \epsilon_Y = \frac{4\lambda_B Z^2}{d} \left( \frac{e^{\kappa/2}}{\kappa d + 2} \right)^2 \quad (1.4)$$

Потенциал вида (1.4) популярен для учета взаимодействия диффузионных оболочек [52, 53, 54].

В случае стерической стабилизации, когда на поверхности частиц адсорбированы полимерные группы, отталкивание дополняется эффектами совсем иной природы. Между двумя сближающимися поверхностями возникает взаимодействие, когда расстояние становится меньше чем  $2L$ , где  $L$  – среднеквадратичное расстояние от конца до конца гидрофильной части цепи. Наиболее простой способ учесть упругое взаимодействие полимерных групп это использование модельных потенциалов мягких сфер, или обратно-степенных потенциалов (*inverse power-law potentials – IPL*). Чтобы избежать разрыва функции потенциальной энергии при учете его обрезки при  $h > L$ , так же был предложен обобщенный потенциал Вика-Чендлера-Андерсена (или потенциал псевдо-твердых сфер), который учитывает упругую силу (отталкивание) и поверхностные дисперсионные силы (притяжение):

$$\varphi_{sp}(r) = \begin{cases} \epsilon k \left( \frac{k}{k-1} \right)^{k-1} \left[ \left( \frac{1}{r} \right)^k - \left( \frac{1}{r} \right)^{k-1} \right] + \epsilon, & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases}, \quad (1.5)$$

В работе [44] было показано, что взаимодействие между частицами, описываю-



щееся потенциалами такого вида, приводит к сильному влиянию ангармонизма на стабилизацию колебательных мод. В частности, в этих системах должно наблюдаться аномальное поведение теплоемкости. Однако, у модельных потенциалов имеется важная проблема: они не имеют точной физической интерпретации, а описывают стерическое взаимодействие только качественно. Такое обстоятельство требует, для более детального описания стерической стабилизации, использовать модели, созданные на основе физически-обоснованных гипотез.

Взаимодействие поверхностных полимерных групп является локальным, то есть не центральным относительно самих частиц. Поэтому в данном случае используют приближение Дерягина для расклинивающего давления в области касания, а взаимодействие определяется с помощью интегрирования по расстоянию [50]:

$$\varphi_{st}(r) = \int_{r-d}^{\infty} dh \int_h^{\infty} dx \Pi(x) \quad (1.6)$$

причем функцию расклинивающего давления  $\Pi(h)$  следует выбирать исходя из типа материала полимерной оболочки. На вид такой функции влияет тип полимерного материала, используемый для стабилизации системы, а также состав сольвента. Так, в приближении Доллана-Эдвартса [55], выражение для расклинивающего давления между тонкими полимерными оболочками, при  $h < 2L_g$ , имеет следующий вид [56]:

$$\Pi(h) = \epsilon_{st} \left[ \left( \frac{2L_g}{h} \right)^{9/4} - \left( \frac{h}{2L_g} \right)^{3/4} \right], \quad \epsilon_{st} = \Gamma \beta_T, \quad (1.7)$$

где величина  $L_g = N(\Gamma l^5)^{1/3}$  – это длина полимерной цепочки в хорошем растворителе. Первое слагаемое в соотношении (1.7) соответствует осмотическому отталкиванию, а второе (упругому) притяжению, связанному с молекулярным взаимодействием хвостов полимерных групп.

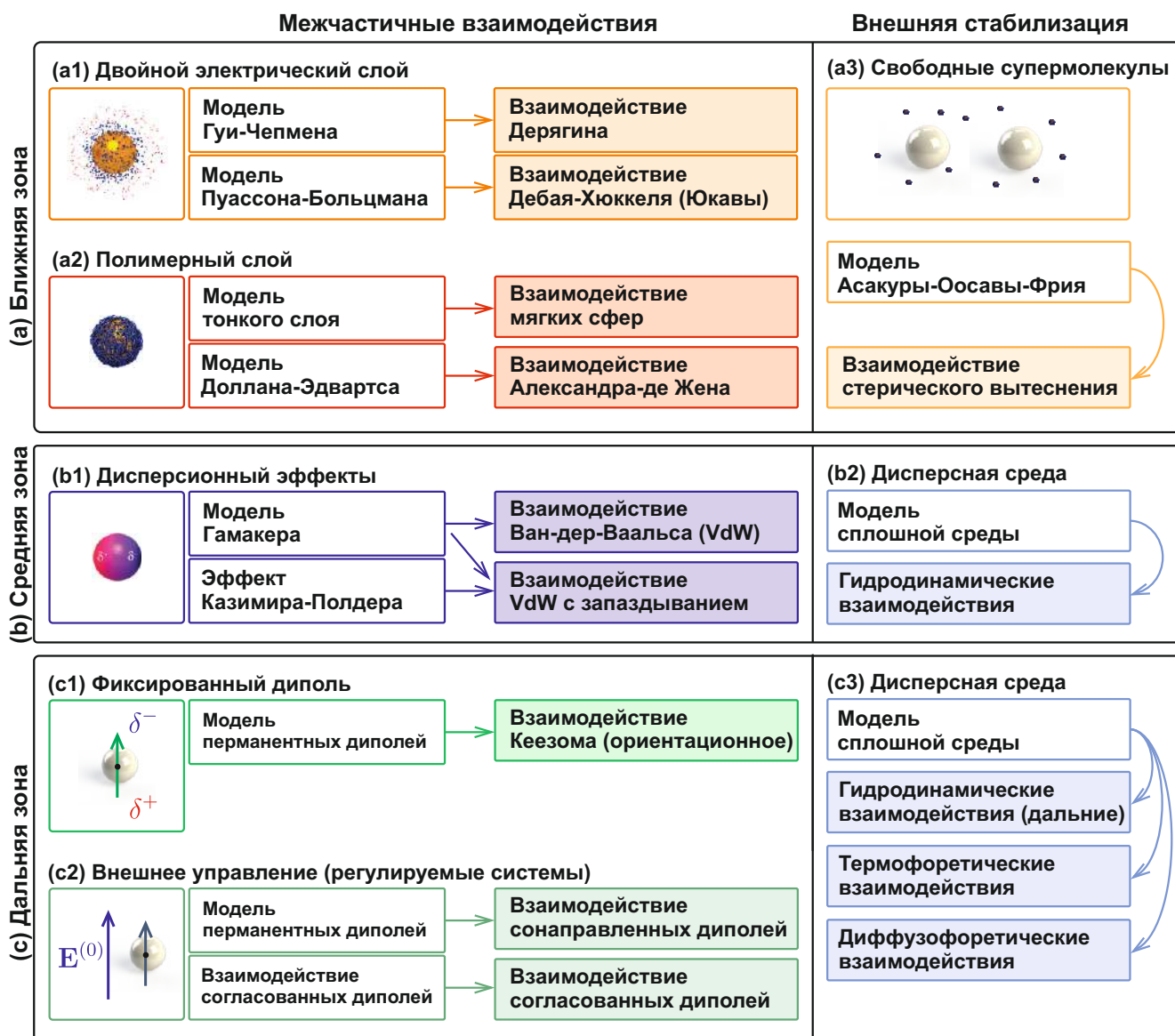


Рис. 1.1. Классификация основных взаимодействий коллоидных частиц в дисперсной среде. (а) Основные взаимодействия в ближней зоне, а именно (i) случай перекрытия двойного электрического слоя и связанные с ним взаимодействия, и (ii) случай стерического взаимодействия. (b) Взаимодействия, ответственные за образование потенциальной ямы в средней зоне. (с) Дальнодействующие взаимодействия, формирующие асимптотику парного потенциала: (i) взаимодействия фиксированных диполей – ориентационное взаимодействие; (ii) взаимодействия, появляющиеся при включении внешнего поля – регулируемые взаимодействия.

В случае адсорбции на поверхности частиц цепочек полиэлектролита взаимодействие усложняется сильной зарядовой стабилизацией (*электростериче-*

*ская стабилизация*) [57]. При этом в отличии от частиц заряженных простым электролитом, потенциал для мягких частиц нельзя представить в форме центрального взаимодействия. Этот факт очень важен, поскольку в этом случае говорят о взаимодействии их поверхностей в зоне соприкосновения, что и отличает коллоидные потенциалы от молекулярных. Если же полимерные группы не смогут прикрепиться к поверхности частицы, они будут находится в свободном состоянии в сольвенте. Это приведет к тому, что при сближении частиц такие свободные группы будут вытесняться из объема между ними, а сами частицы начнут притягиваться. В этом случае нельзя говорить о межчастичном взаимодействии, так как оно осуществляется через диспергированную среду, поэтому принято выделять такие эффекты стабилизации в отдельный класс, когда частицы *взаимодействуют через дисперсную среду*. В литературе подобные взаимодействия называются *взаимодействием вытеснения* [57].

Таким образом, в ближней зоне можно выделить характерные для коллоидных систем типы взаимодействия, связанные с поверхностными силами и являющиеся базовыми (стабилизирующими) для коллоидных систем:

- (i) процессы стабилизации, связанные с взаимодействием поверхностных слоев коллоидных частиц;
- (ii) процессы стабилизации, связанные с взаимодействием через дисперсную среду, в которой в свободном виде находятся полимерные группы.

### 1.1.2. Взаимодействия в средней зоне

Взаимодействия в *средней зоне*, или области средних расстояний, определяют положение минимума (или максимума) потенциальной ямы [58]. Определяющим взаимодействием в средней зоне, как правило, является взаимодействие Лондона-Ван-дер-Ваальса, которое имеет поверхностное происхождение и является проявлением суммарного эффекта флуктуации электронной плот-

ности молекул материала дисперсной фазы (*макроскопическое дисперсионное взаимодействие*). В случае сферически-симметричных частиц потенциал такого взаимодействия имеет следующий вид [50]:

$$\varphi_V(r) = -\epsilon_V \left[ \frac{1}{r^2 - 1} + \frac{1}{r^2} + \ln \left( 1 - \frac{1}{r^2} \right)^2 \right], \quad \epsilon_V = \frac{\beta_T A}{12}. \quad (1.8)$$

Здесь величина  $A = (3/4)\pi I_M \chi_M^2 n^2$  является константой Гамакера [51], где в ее определении  $n$  – концентрация молекул вещества дисперсной фазы,  $I_M$  – их энергия ионизации, а  $\chi_M$  – статическая поляризуемость. Взаимодействие Лондона-Ван-дер-Ваальса также является базовым и вместе с расклеивающим взаимодействием, входит в теорию Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛ-ФО), которая объясняет устойчивость коллоидных дисперсий с зарядовым типом стабилизации. С другой стороны, этот тип взаимодействия присущ всем коллоидным частицам, поэтому даже в случае стерической стабилизации он может проявляться на больших расстояниях.

### 1.1.3. Взаимодействие в дальней зоне

Взаимодействия в *дальней зоне* определяют общую форму потенциала и асимптотику потенциальной энергии при удалении частицы на бесконечность [58]. В случае частиц, поляризованных внешним полем, в первом приближении можно считать, что потенциальная энергия системы определяется только суммой парных потенциалов и представляется в виде [59]:

$$\mathcal{U} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mathbf{p}_{\alpha}^{(0)} \delta \mathbf{E}_{\alpha} \quad \left( \mathcal{U} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mathbf{m}_{\alpha}^{(0)} \delta \mathbf{H}_{\alpha} \right), \quad (1.9)$$

где  $\delta \mathbf{E}_{\alpha}$  – возмущение электрического поля (магнитного поля  $\delta \mathbf{H}_{\alpha}$ ) в центре  $\alpha$ -ой частицы, создающееся диполями окружающих частиц (соседями), а  $\mathbf{p}_{\alpha}^{(0)}$  – индуцированный на ней перманентный электрический дипольный момент (маг-

нитный момент  $\mathbf{m}_\alpha^{(0)}$ ). Для описания такого поля, обычно вводится диадный оператор электрического поля точечного диполя, или *оператор Кихары*,  $\hat{T}$  [60], представляемый в виде:

$$\hat{T}(\mathbf{r}) = -\hat{A}(\mathbf{r}) \left( \frac{1}{r^3} \right), \quad (1.10)$$

и являющийся функцией от расстояния до точки наблюдения, где амплитуда,  $\hat{A}(\mathbf{r}) = \hat{1} + \hat{a}(\mathbf{r})$ , выражается через диадное произведение,  $\hat{a}(\mathbf{r}) = -3(\mathbf{n} \otimes \mathbf{n})$ , нормированных единичных векторов,  $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ . Сам оператор  $\hat{T}$  является симметричным относительно знака вектора  $\mathbf{r}$ , то есть  $\hat{T}(\mathbf{r}) = \hat{T}(-\mathbf{r})$ . Здесь использована операция тензорного произведения для того, чтобы вынести вектор диполя и записать возмущение поля следующим образом:

$$\delta \mathbf{E}_\alpha = \sum_{\beta} \hat{T}_{\alpha\beta} \mathbf{p}_\beta^{(0)} \quad \left( \delta \mathbf{H}_\alpha = \sum_{\beta} \hat{T}_{\alpha\beta} \mathbf{m}_\beta^{(0)} \right), \quad (1.11)$$

где для сокращения записи оператор межчастичной поляризации сразу определяется в матричном виде  $\hat{T}_{\alpha\beta} = \hat{T}(\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta)$ . Знак суммирования указывает пробегание по всем частицам системы (полагая  $\hat{T}(0) = 0$ , чтобы не указывать на отсутствие суммирования по  $\alpha$ -ой частице).

Таким образом, подставляя определение (1.11) в (1.9) и оберазмеривая все величины, входящие в получившееся соотношение, получаем преобразование:

$$\mathcal{U} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \mathbf{p}_\alpha^{(0)} \left( -\epsilon_p \hat{T}_{\alpha\beta} \right) \mathbf{p}_\beta^{(0)} \quad \left( \mathcal{U} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \mathbf{m}_\alpha^{(0)} \left( -\epsilon_p \hat{T}_{\alpha\beta} \right) \mathbf{m}_\beta^{(0)} \right), \quad (1.12)$$

откуда следует определение *оператора дипольного взаимодействия*  $\hat{V}_{\alpha\beta} = -\epsilon_p \hat{T}_{\alpha\beta}$ , где *магнитуда дипольного взаимодействия*,  $\epsilon_p = \beta_T p_0^2 / (2d^3)$  (в случае магнитных систем  $\epsilon_p = \beta_T m_0^2 / (2d^3)$ ), определяет соотношение между потенциальной энергией взаимодействия и тепловой энергией движения в термостате при заданной температуре. Подставляя в (1.12) определение оператора Кихары,

парный потенциал можно записать в “традиционном” виде:

$$\varphi(r_{\alpha\beta}) = -2\epsilon_d \left( \frac{3(\mathbf{m}_\alpha^{(0)}, \mathbf{n})(\mathbf{m}_\beta^{(0)}, \mathbf{n}) - (\mathbf{m}_\alpha^{(0)}, \mathbf{m}_\beta^{(0)})}{r^3} \right). \quad (1.13)$$

Потенциал такого типа является анизотропным и зависит от направления диполя в пространстве.

## 1.2. Центральные мультипольные взаимодействия

В дополнение к базовым взаимодействиям, которые по природе своей являются локальными [61], на коллоидных частицах можно создать центральные мультипольные моменты. Природа таких моментов может быть различной, поэтому можно отделять соответствующее им взаимодействие от базовых и стабилизирующих, как отдельный класс. Ввиду того, что образующим мультипольного разложения является дипольный момент, который может создавать в системе частиц дальнедействующее как притяжение, так и отталкивание, считается, что мультипольное взаимодействие определяет форму парного потенциала в дальней зоне. На Рис. 1.1 оно отмечено в последней строке таблицы.

### 1.2.1. Дипольное взаимодействие частиц на границе фаз

Гидрофобные коллоидные частицы при диспергировании в масле с относительно высокой диэлектрической проницаемостью становятся сильно заряженными. В присутствии границы раздела с проводящей водной фазой на этой границе может возникнуть электрический момент в связи с тем, что частица, находящаяся в масляной фазе заряжается положительным зарядом  $q$ , а в области водной фазы образуется его зеркальное отражение [62, 63], так как показано на Рис. 1.2.

Для описания таких систем обычно используют дипольное приближение

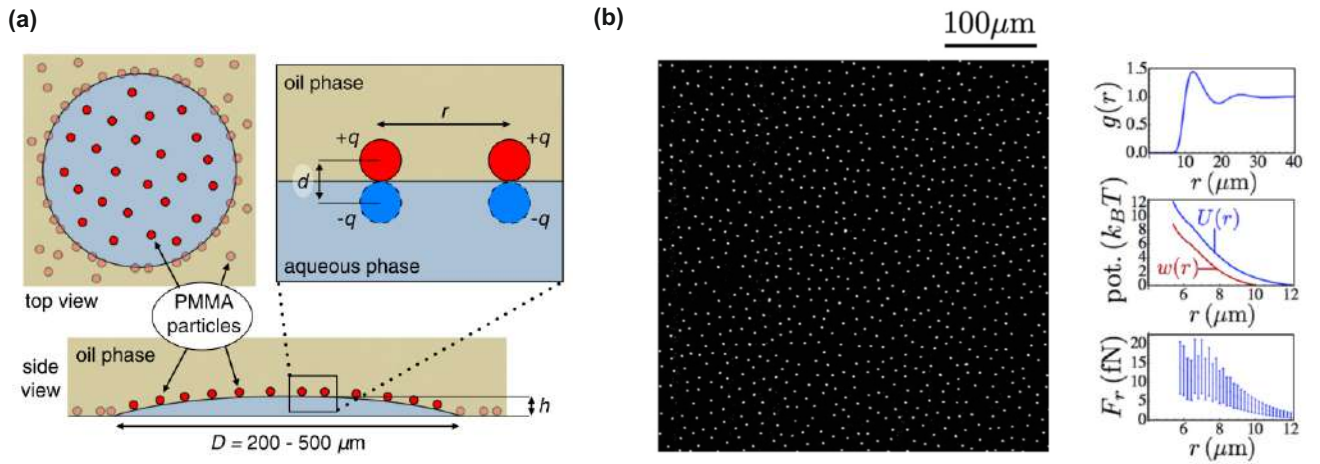


Рис. 1.2. Гидрофобные коллоидные частицы, диспергированные в масле на границе разделе с водой. (а) Схематически показано образование диполя, связанного с частицей. Так как момент направлен перпендикулярно границе раздела, в системе возникает дипольное отталкивание. (б) Представлен снимок системы частиц полиметилметакрилата на границе раздела масло/вода. Справа от снимка продемонстрированы результаты измерения радиальной части парной корреляционной функции, потенциала взаимодействия и радиальной силы. Результаты взяты из работы [64]

[65, 66, 64], причем считают, что зарядовые плотности на различных частицах не взаимодействуют друг с другом, то есть  $\mathbf{p}^{(0)} = q\ell$ , где  $\ell$  – длина реального диполя (расстояние между центрами зарядов). В таком случае парный потенциал взаимодействия записывается в виде

$$\varphi_p(r) = 2\epsilon_p \left( \frac{1}{r^3} \right), \quad (1.14)$$

где величина  $\epsilon_p = \beta_T q^2 \ell^2 / (2d^3)$  является магнитудой дипольного взаимодействия.

Другим способом генерации такого типа взаимодействия является включение внешнего постоянного магнитного поля  $\mathbf{H}^{(0)}$ , направленного перпендикулярно к плоскости границы фаз. Для этого необходимо использовать суперпарамагнитные частицы, обладающие ярко выраженными магнитными свойствами. Каждая такая частицы описывается некоторым тензором магнитной поляри-

зуюмости,  $\widehat{\chi}$ , отсюда наведенный магнитный дипольный момент,  $\mathbf{m}^{(0)} = \widehat{\chi} \mathbf{H}^{(0)}$  задает отталкивание в плоскости системы с потенциалом в форме (1.14), для которого  $\epsilon_p = \beta_T \chi^2 H_0^2 / (2d^3)$ . Использование переменных полей выгодно с точки зрения балансировки двумерной системы, в частности, и на границе раздела фаз. В работе [67] обсуждались различия агрегации коллоидных суспензий в переменных и статических полях. Экспериментально показано, что в статических полях двумерные системы, не локализованные на границе раздела фаз, способны собираться в многослойную структуру, в то время как в переменных полях система остается монослойной.

На основании модели перманентных диполей в таких система подробно исследовано плавление и установлено, что переход осуществляется согласно теории Березинского-Костерлица-Таулеса для XY-моделей [68, 69, 70, 71, 72]. Благодаря использованию распознавания отдельных частиц, стало возможно экспериментально исследовать динамику дислокаций [73] с разрешением отдельных частиц и сравнивать результаты с моделированием методом Монте-Карло. Таким же образом были изучены бинарные системы [74] и установлены механизмы стеклования [75]. Развитие методов исследования систем с разрешением отдельных частиц позволило изучить упругие свойства таких кристаллов [15, 16] и коллективную динамику [76, 77, 78].

### 1.2.2. Коллоидные дисперсии во внешних полях

Взаимодействие по типу (1.14), индуцированное внешнем полем, является частным случаем более общего взаимодействия, полученного управлением системой частиц посредством внешнего поля, у которых вектор напряженности лежит в плоскости системы. Частицы агрегируются, взаимодействуя через индуцированные дипольные моменты, и собираются в вытянутые вдоль силовых линий структуры – “струны”. В случае магнитных систем, внешние поля могут



быть как переменными, так и статическими, в то время как для систем, управляемых посредством электрического поля, как правило, они могут быть только переменными, т.к. даже слабой проводимости достаточно, чтобы экранировать внешнее поле.

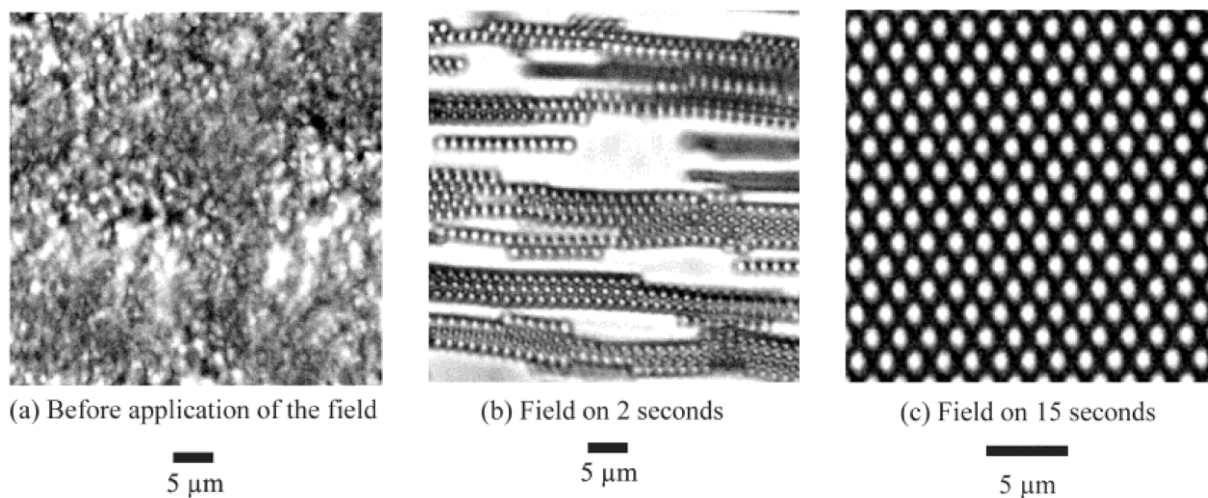


Рис. 1.3. Коллоидная суспензия под действием направленного переменного электрического поля. На рисунке слева показана равновесная система, в отсутствие внешнего поля. На центральном рисунке показана фаза, при которой образуются направленные нити частиц. В итоге такая система приходит в равновесие и собирается в плотную квазидвумерную гексагональную упаковку, как показано на снимке справа. Результаты взяты из работы [79]

Одна из первых экспериментальных работ по управлению взаимодействием между монодисперсными сферически-симметричными частицами двумерной суспензии была выполнена с помощью внешних статических магнитных полей [80], где сами частицы были намагничены, то есть обладали фиксированным магнитным моментом. Был рассмотрен механизм взаимодействия частицы с полем, заставляющий ее поворачиваться собственным моментом вдоль силовой линии, с дальнейшим взаимодействием частиц между собой через этот фиксированный магнитный момент. Полную потенциальную энергию такой системы

в первом приближении можно записать в следующем виде:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\alpha} \left( \epsilon_f \mathbf{m}_{\alpha}^{(0)} \mathbf{H}^{(0)} + \epsilon_p \sum_{\beta} \mathbf{m}_{\alpha}^{(0)} \widehat{T}_{\alpha\beta} \mathbf{m}_{\beta}^{(0)} \right), \quad (1.15)$$

где величина  $\epsilon_f = \beta_T m_0 H_0$  определяет магнитуду взаимодействия частицы с внешним полем. Здесь, первое слагаемое отвечает за взаимодействие с внешним полем, естественная минимизация которого обеспечивает выстраивание фиксированных моментов на частицах вдоль поля.

Дипольное взаимодействие в коллоидных системах, индуцированное направленными переменными электрическими полями, было впервые экспериментально получено в полях частотой порядка 30 кГц между полистероловыми сферически-симметричными частицами с диаметром 1,27 мкм взвешенными в деионизованной воде [81]. Было установлено, что частицы двумерной суспензии также собираются в вытянутые вдоль силовых линий струны, за исключением того, что механизм дипольного взаимодействия имеет иную природу. В таких системах дипольный момент на частице полностью индуцирован внешним полем [82, 83].

Для описания дипольного взаимодействия в направленных полях в первом приближении обычно используют модель перманентных (фиксированных) диполей. В действительности, эта модель является некорректной, т.к. не учитывает собственной энергии диполей (детали будут рассмотрены в Главе 2 настоящей диссертации). Предполагается, что непроводящие частицы с относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_P$  расположены в горизонтальной плоскости (*плоскость системы*) на расстоянии  $r$  друг от друга в непроводящем растворителе с относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_S$ . Здесь, можно сразу использовать нормировку на проницаемость частицы, тогда для сольвента  $\epsilon_S \rightarrow \epsilon$ , а для частицы  $\epsilon_P \rightarrow 1$ . Тогда дипольный момент, наведенный внешним

полем, определяется соотношением:

$$\mathbf{p}^{(0)} = \widehat{\chi} \mathbf{E}^{(0)} \quad \left( \mathbf{m}^{(0)} = \widehat{\chi} \mathbf{H}^{(0)} \right), \quad (1.16)$$

где вектор  $\mathbf{p}^{(0)}$ , так же как и для магнитных систем, является *перманентным дипольным моментом*, индуцированным на частице с поляризуемостью описываемой оператором  $\widehat{\chi} = \lambda d^3 \widehat{I}$ . Здесь введен *малый параметр*,  $\lambda = \xi(\varepsilon)/8$ , определенный с помощью функции Клаузиуса-Моссотти,  $\xi(x) = (x-1)/(x+2)$ . Подставляя определение момента (1.16) в соотношение для потенциальной энергии дипольной (1.12) системы, парный потенциал определяется в следующем виде:

$$\varphi(r) = 2\epsilon_p \left( \frac{1}{r^3} \right) (1 - 3 \cos^2 \phi) \quad (1.17)$$

где  $\phi$  является углом между вектором внешнего поля и вектором между частицами  $\mathbf{r}_{\alpha\beta} = \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta$ . Экспериментально было установлено [84], что такая модель действительно качественно описывает дипольное взаимодействие в дальней зоне, но в ближней зоне оказывается некорректной из-за сильного проявления мультипольных эффектов более высокого порядка. Взаимодействие вида (1.17) определяется в литературе как *регулируемое дипольное взаимодействие*. Такое название связано с возможностью регулировать потенциальную энергию системы, меняя напряженность внешнего поля, что позволяет влиять на коллективную динамику и состояние коллоидной суспензии. Поэтому двумерные системы с вектором напряженности внешнего поля, лежащим в плоскости системы, стали использоваться в качестве модельных систем, получивших название — *регулируемые системы*. Такое взаимодействие в направленных полях является пространственно-анизотропным [35, 85], однако экспериментально было показано [79], что в сильных электрических полях образуется плотная гексагональная упаковка.

Следующий этап развития регулируемых систем был связан с применением полей, у которых вектор напряженности внешнего поля совершает вращение вокруг оси, перпендикулярной к плоскости двумерной системы, – *вращающиеся поля*. Такой подход позволил уйти от анизотропного взаимодействия в плоскости системы к двумерному изотропному и получить усредненное дипольное притяжение в дальней зоне. Впервые такое взаимодействие наблюдалось в коллоидной суспензии взвешенных в 4-метилциклогексаноле частиц кукурузной пыльцы с диаметром порядка 90 мкр при частоте вращения электрического поля  $\omega_f = 1$  кГц [86]. Концепция таких экспериментов впоследствии была существенно развита для других коллоидных суспензий [31, 14, 32]. Как правило, использовались системы четырех плоских электродов, на каждую пару из которых подавался сдвинутый на пол периода высокочастотный сигнал, что приводило к закручиванию вектора напряженности внешнего поля вслед за бегущей фазой сигнала. Двумерная коллоидная суспензия располагается при этом между электродами. В работе [13] была впервые предложена восьмиэлектродная схема, позволившая получить поля высокой однородности на площадке порядка 400 мкм, а также было установлено, что существует наиболее оптимальное расстояние для расположения плоскости коллоидной самосборки (с точки зрения однородности распределения полей в горизонтальной плоскости).

Усредненное регулируемое взаимодействие возможно получить и в магнитных коллоидных суспензиях, заменив систему плоских электродов на две пары катушек с осевыми линиями сходящимися к центру и перпендикулярными друг к другу [35, 36]. В случае магнитного регулируемого взаимодействия обычно используются частоты от 1 до 100 Гц, что влияет на динамику системы и приводит к ее деформации и сильному вращению кластеров вслед за вращением поля [88, 89, 90, 91, 92, 93]. В случае вращающихся электрических полей этот эффект остается слабоизученным.

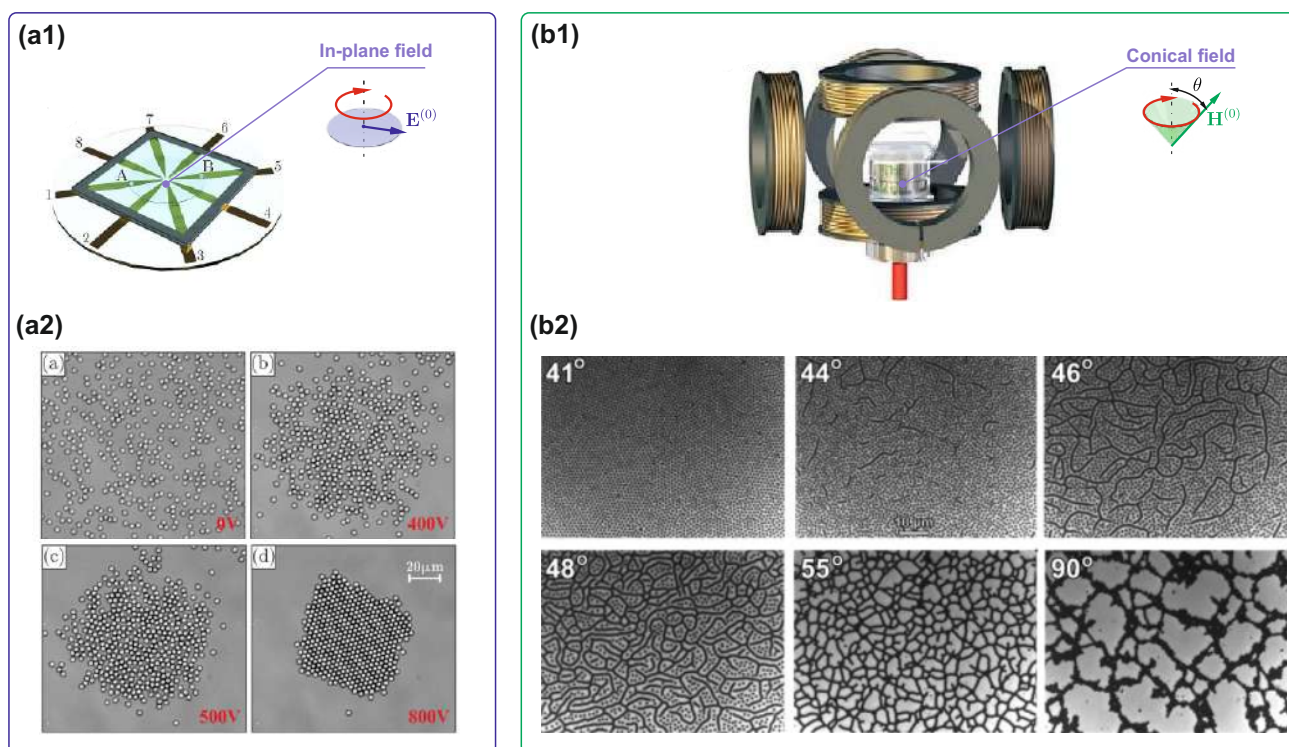


Рис. 1.4. Коллоидные суспензии во вращающихся полях. (a1) Схематически показана ячейка для изучения самосборки двумерных суспензий во внешних вращающихся электрических полях. Представлена 8-ми электродная схема с высокой однородностью полем на участке 400 мкр. (a2) Показаны снимки с конфокального микроскопа, иллюстрирующие процесс самосборки суспензии при различных магнитудам поля. Результаты взяты из работы [13]. (b1) Представлена схема установки для изучения магнитной самосборки коллоидных систем, во вращающихся полях. В отличие от электрических схем, в случае магнитного поля можно получать поля вращающиеся в конусе – конические поля. (b2) Представлены снимки экспериментальных наблюдений самосборки суспензий при различных углах прецессии вектора напряженности магнитного поля. Результаты взяты из работы [87]

Для расчета усредненного взаимодействия используется квазиклассическое приближение и потенциальную энергию усредняют по периоду обращения внешнего поля. По сути, такой подход эквивалентен усреднению Кеезома в теории межмолекулярных взаимодействий, где все направления вектора внешнего поля равновероятны [49]:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_f = \int d\Omega w(\Omega) \mathcal{A}(\Omega), \quad (1.18)$$

где вес  $w(\Omega)$  обозначает нормированную функцию распределения ориентаций поля (годограф),  $\Omega(\phi, \theta)$  – телесный угол, в котором лежит вектор внешнего поля, а индекс  $f$  указывает, что усреднение проводится по периоду обращения внешнего поля. Отсюда следует, что к потенциальной энергии регулируемого взаимодействия (1.17) необходимо применить усреднение вида (1.18), чтобы получить среднюю потенциальную энергию в системе. В случае плоских полей, потенциальная энергия переписывается в следующем виде:

$$\varphi_p(r) = -\epsilon_p \left( \frac{1}{r^3} \right), \quad (1.19)$$

откуда следует дальнедействующее дипольное притяжение в плоскости системы.

Экспериментально образование и динамика кластеров во вращающихся магнитных полях изучалась в работах [37, 41, 94], фазовые диаграммы исследовались в работах [36, 95, 39]. Также была проведена серия расчетов для систем с парным дипольным притяжением в дальней зоне с различными взаимодействиями в ближней зоне [31, 94, 96, 97, 87, 53].

В случае магнитных систем, добавление пары катушек, дает возможность создавать вертикальную составляющую магнитного поля и закручивать его в конусе – *конические поля* с углом прецессии  $\theta$  (половина угла раствора конуса) [38]. В таком случае вектор напряженности внешнего поля определяется коническим годографом,  $\mathbf{H}^{(0)} = (\sin \theta \cos \omega_f t, \sin \theta \sin \omega_f t, \cos \theta)$ , причем при угле раствора  $\theta = \pi/2$ , коническое поле переходит в плоское. После усреднения по такому годографу выражения (1.12) для пары частиц можно получить потенциал, у которого амплитуда зависит от угла прецессии поля:

$$\varphi_p(r) = \epsilon_p \left( \frac{1}{r^3} \right) (1 - 3 \cos^2 \theta), \quad (1.20)$$

который отличается от соответствующего потенциала (1.17) для направленных полей с коэффициентом  $1/2$ , при условии замены угла  $\phi$  на угол  $\theta$ . Важным свойством потенциала (1.20) является то, что при приложении вращающихся полей к монослойным суспензиям оно приводит к изотропному взаимодействию между частицами. Поэтому такие комплексные системы с динамически регулируемой формой потенциала и магнитудой взаимодействия подходят в качестве модельных, где коллективные эффекты можно наблюдать с пространственным разрешением отдельных частиц [33]. В таком случае угол прецессии становится параметром регулируемого взаимодействия, а его предельные значения приводят к дальнедействующему дипольному отталкиванию между коллоидами при  $\theta = 0$  и дальнедействующему дипольному притяжению при  $\theta = \pi/2$ , что указывает на возможность обобщения двумерных регулируемых коллоидных систем двумерными суспензиями в конических полях [36].

Еще одним важным свойством потенциала (1.20) является существование нуля функции при варьировании угла прецессии внешнего поля. Величина  $(1 - 3 \cos^2 \theta)$ , определяющая амплитуду регулируемого взаимодействия, пропорциональна полиному Лежандра второго порядка,  $P_2(\cos \theta)$ , причем при  $\theta_m = \arccos(1/\sqrt{3})$  получаем  $P_2(\cos \theta_m) = 0$ . Соответствующий угол  $\theta_m \approx 54.7^\circ$  известен, как *магический угол*. Приближение перманентных диполей в данном случае уже даже качественно не описывает взаимодействия, и необходимо учитывать переполяризацию частиц [98]. Базовым слагаемым при магическом угле прецессии внешнего поля становится Ван-дер-Ваальсово притяжение, поэтому принято считать, что такие системы имитируют поведение реальных материалов. В частности было показано, что трехмерные коллоидные суспензии в магических полях могут собираться в сложные мембранные структуры [21, 22, 23]. В работе [99] был объяснен механизм образования этих структур и показано, что регулируемые системы обладают особенной формой неаддитивного взаимодей-

ствия. Установлено, что главным отличием дисперсных систем, помещенных во внешние поля от систем с фиксированными моментами, является корреляция индуцированных диполей с вектором напряженности поля [98].

### 1.2.3. Анизотропные частицы во внешнем поле

В случае приложения внешнего поля, на уединенную анизотропную частицу начинает действовать вращательный момент, который, как правило, стремится вытянуть ее вдоль вектора напряженности  $\mathbf{E}^{(0)}$ . Если поле вращается, то и частицы могут увлекаться за ним, что ведет к извне вращательной динамике. Уравнение вращения частицы описывается процессом диффузионного типа с управлением, где функцией управления является внешнее поле:

$$\begin{aligned}\dot{\boldsymbol{\theta}}_{\alpha} &= \gamma^{(r)-1} \left( \mathbf{M}_z^{(s)}(t) - [\mathbf{p}_{\alpha} \times \mathbf{E}_{\alpha}] \right), \\ \mathbf{p}_{\alpha} &= \hat{\chi}_{\alpha} \mathbf{E}_{\alpha}.\end{aligned}\tag{1.21}$$

Здесь,  $\gamma^{(r)}$  – коэффициент вращательного трения, а  $\mathbf{E}_{\alpha} = \mathbf{E}^{(0)} + \delta\mathbf{E}_{\alpha}$  – поле в центре частицы, которое теперь уже локально и равно сумме напряженности внешнего поля и поляризаационного поля окружающих частиц;  $\mathbf{p}_{\alpha}$  – дипольный момент частицы в системе, для которой необходимо ввести собственный тензор поляризуемости  $\hat{\chi}_{\alpha} = \hat{\chi}(\theta_{\alpha})$  из-за индивидуального направления каждой частицы в пространстве. В правой части уравнения присутствует слагаемое связанное со стохастическим моментом  $\mathbf{M}_z^{(s)}(t) = (0, 0, M_z^{(s)}(t))$ :

$$\begin{aligned}\langle M_z^{(s)}(t) \rangle &\equiv 0 \\ \langle M_z^{(s)}(t') M_z^{(s)}(t'') \rangle &= 2\gamma^{(r)} k_B T \delta(t' - t''),\end{aligned}$$

то есть среднее значение равно нулю, а ковариационный момент пропорционален коэффициенту сопротивления среды (в силу флуктационно-диссипативной



теоремы). Для коллоидных систем при нормировке слагаемых в этом уравнении обычно вводят два характерных времени релаксации [100]: (i) время релаксации Дебая,  $\tau_D = \beta_T \gamma^{(r)} / 2$ , где  $\gamma^{(r)}$  является коэффициентом вращательного сопротивления частицы, и (ii) время релаксации дипольного момента,  $\tau_p = \gamma^{(r)} / \epsilon \chi_2 E^{(0)2}$ , которое характеризует инертность частицы по отношению к этому внешнему управлению [101]. В случае быстро вращающихся электрических полей частота вращения поля много больше времени релаксации индуцированного им момента,  $\omega_f \tau_p \gg 1$ . Поэтому процессы вращения поля и частиц можно считать независимыми друг от друга. В работах [102, 101, 103, 104] была подробно изучена управляемая динамика коллоидных частиц и показано, что для такого движения существует характерный переход в области критической частоты вращения внешнего поля,  $\omega_c$ , выше которой вращение частиц становится практически равномерным, при условии, что  $\tau_p \ll \tau_D$ , то есть влиянием термостата можно пренебречь.

### 1.3. Методы расчета дипольного взаимодействия

#### 1.3.1. Модель самосогласованных диполей

Для объяснения эффектов, связанных с регулируемым взаимодействием, чаще всего используется обычная дипольная модель, основанная на предположении, что во внешнем поле сферическая коллоидная частица поляризуется как перманентный (постоянный или фиксированный) диполь [97, 105, 106, 107, 39, 108]. Однако для объяснения эффектов, происходящих при магическом угле прецессии внешнего поля необходимо учитывать переполяризацию коллоидных частиц, что указывает на неполноту модели перманентных диполей. Учет переполяризации частиц приводит к системе самосогласованных индуцированных дипольных моментов, на которых поправка определяется локальным поляризационным полем, созданном самой системой поляризованных частиц

[109, 110, 30]:

$$\mathbf{p}_\alpha = \hat{\chi} \mathbf{E}_\alpha, \quad \mathbf{E}_\alpha = \mathbf{E}^{(0)} + \sum_{\beta} \hat{T}_{\alpha\beta} \mathbf{p}_\beta, \quad (1.22)$$

где  $\mathbf{E}_\alpha$  – это уже локальное электрическое поле в центре  $\alpha$ -ой частицы. При учете условий нормировки предложенной ранее, систему (1.22) можно переписать в виде:

$$\mathbf{p}_\alpha = \hat{\chi} \mathbf{E}^{(0)} + \lambda \sum_{\beta} \hat{T}_{\alpha\beta} \mathbf{p}_\beta, \quad (1.23)$$

где, как мы видим, уравнение определяется только геометрией самой системы – конфигурацией частиц и малым параметром,  $\lambda$ , который в случае электрических регулируемых суспензий может изменяться в малом интервале,  $-1/16 < \lambda < 1/8$ .

Перепишем оператор электрического поля в компонентном виде:

$$(T_{\alpha\beta})_{ij} = \tilde{\delta}_{\alpha\beta} \left( \frac{3 (n_{\alpha\beta})_i (n_{\alpha\beta})_j - \delta_{ij}}{(r_{\alpha\beta})^3} \right), \quad (1.24)$$

где  $i, j = \overline{xyz}$  обозначают пространственные компоненты,  $\tilde{\delta}_{\alpha\beta} = (1 - \delta_{\alpha\beta})$ , а  $\delta_{\alpha\beta}$  является оператором Кронекера. Таким образом, соотношение (1.24) представляет собой матрицу размерностью  $(3N \times 3N)$ , которая описывает всю систему частиц.

Используя компонентную запись и определение тензора поляризации поля (1.24), мы можем представить уравнение (1.23) в виде линейной системы:

$$C \mathbf{p} = \mathbf{e}^{(0)}, \quad (1.25)$$

где  $\mathbf{p} = [p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots, p_{Nx}, p_{Ny}, p_{Nz}]$  – это вектор строки, пространственные компоненты диполей, а  $\mathbf{e}^{(0)} = [E_x^{(0)}, E_y^{(0)}, E_z^{(0)}, \dots, E_x^{(0)}, E_y^{(0)}, E_z^{(0)}]$  – вектор-столбец внешних компонентов электрического поля, матрица же системы запи-

сывается в следующем виде:

$$C = \sum_{j,\beta} \left[ \hat{\chi}^{-1} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} - (T_{\alpha\beta})_{ij} \right],$$

причем такая матрица имеет блочную форму:

$$C = \lambda^{-1} I - \begin{pmatrix} 0 & T_{12} & \cdots & T_{1N} \\ T_{21} & 0 & \cdots & T_{2N} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ T_{N1} & T_{N2} & \cdots & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.26)$$

где  $I$  – единичная матрица, а блоки  $T_{\alpha\beta}$  являются матрицами оператора электрического поля точечного диполя, связывающие между собой все частицы.

Для расчета энергии взаимодействия в системе самосогласованных точечных диполей соотношение (1.9) уже не подходит, и для ее определения необходимо учитывать изменение потенциальной энергии частицы при внесении ее из бесконечно-удаленного расстояния:

$$\mathcal{U} = \mathcal{H} - \mathcal{H}_0, \quad (1.27)$$

где введена полная потенциальная энергия  $\mathcal{H}$  и потенциальная энергия этих частиц на бесконечном удалении друг от друга,  $\mathcal{H}_0$  описывает энергию основного состояния поляризованных частиц.

### 1.3.2. Методы сплошных сред

Взаимодействия однородных сферически-симметричных частиц можно рассчитать с использованием методов вычислительной физики и электродинамики сплошных сред, что дает возможность построить численное решение с заданной точностью [111]. В работе [110] использовался *метод конечных элементов*

(МКЭ) для расчета потенциальной энергии регулируемого взаимодействия парамагнитных частиц во внешнем магнитном поле. В таких моделях для расчета сил взаимодействия используют тензор напряжения электромагнитного поля [59]:

$$\boldsymbol{\sigma}_m = \frac{1}{4\pi} \left( \mathbf{H} \otimes \mathbf{H} - \frac{1}{2} H^2 \mathbf{I} \right) \quad (1.28)$$

откуда, интегрируя по объему  $\alpha$ -ой частицы,  $\Omega_\alpha$ , получаем силу, действующую на нее со стороны системы:

$$\mathbf{F}_\alpha = \int_{\Omega_\alpha} dV \nabla \boldsymbol{\sigma}_m, \quad (1.29)$$

где распределение результирующего поля определяется с помощью МКЭ. Такой метод показал, что модель СТД корректно описывает взаимодействие в дальней зоне, однако в ближней зоне уже сказывается рост отклонения силы взаимодействия от адаптированного МКЭ. Помимо регулируемых систем МКЭ использовался и для расчета неаддитивных взаимодействий в рамках модели ДЛФО [112].

Альтернативным численным подходом к решению задач электродинамики является *метод граничного элемента* (МГЭ), который изначально использовался для расчета сольватации сложных молекул и белков [113, 114, 115, 116, 117, 118, 119]. В последнее время он нашел свое применение и для расчета различных эффектов в коллоидных дисперсиях [120, 121, 122, 123, 124]. Главной идеей МГЭ является численная адаптация *метода интегральных уравнений* для решения внутренней краевой задачи с граничными условиями записанными не только на границе расчетной области, но и на внутренних границ между областями с различными электрическими (магнитными) свойствами. Это все-

гда возможно сделать, что следует из третьей формулы Грина [59]:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Gamma} d\mathbf{S}' \left[ G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla \varphi(\mathbf{r}') - \varphi(\mathbf{r}') \nabla G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right], \quad (1.30)$$

где  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  – является функцией Грина для соответствующего типа дифференциального уравнения (например, можно записать краевую задачу для уравнения Пуассона-Больцмана и сопоставить ему соответствующую функцию экранированного кулоновского потенциала [59], тем самым посчитать взаимодействие в системе экранированных частиц [124]). Для расчета поляризации диэлектрика интегральное уравнение (1.30) можно упростить, оставив только первое слагаемое, которое известно как *потенциал простого слоя* [59]. Поэтому для систем частиц во внешних полях решение краевой задачи ищут в таком представлении, которое по существу является интегральным уравнением Фредгольма с симметричным ядром [120, 121, 122, 123].

Методы электродинамики сплошных сред хорошо описывают плотные коллоидные системы, ввиду того, что учитывают геометрию поверхности и особенности дисперсной среды. К недостаткам следует отнести вычислительную сложность, что ограничивает их применение для расчета даже небольших кластеров. Также эти модели не позволяют проводить детальный анализ поляризационных механизмов, обеспечивающих регулируемые взаимодействия. Для случая регулируемых взаимодействий модель интегральных уравнений не обобщалась и не использовалась для расчета парных и неаддитивных потенциалов, насколько нам известно.

#### 1.4. Цель и задачи диссертации

**Цель диссертационной работы** – разработка методов расчета регулируемого межчастичного взаимодействия в коллоидных суспензиях во внешних

вращающихся электрических и магнитных полях.

**Задачи диссертации:**

1. Разработка численного метода расчета регулируемого взаимодействия между частицами в коллоидной суспензии, позволяющего учитывать эффекты переполаризации в ближней зоне.
2. Разработка диаграммного метода для расчета регулируемых взаимодействий в дипольном приближении и выявление основных поляризационных механизмов, обеспечивающих регулируемые взаимодействия в коллоидных системах во внешних полях.
3. Систематическое исследование регулируемого взаимодействия сферически-симметричных коллоидных частиц в зависимости от типа материала дисперсной фазы и сольвента, а так же внутреннего (композитного) строения частиц.
4. Построение модельного потенциала регулируемого взаимодействия для случая сферически-симметричных частиц коллоидной суспензии, находящейся во внешних полях со сложными пространственными годографами.
5. Изучение влияния анизотропии коллоидной частицы на характер взаимодействия в зависимости от ориентации частиц в пространстве для случая двумерных систем в плоских вращающихся полях.

## Глава 2. Метод интегральных уравнений

В настоящей главе рассматриваются регулируемые взаимодействия, индуцированные (относительно) слабыми электрическими полями, когда специфическими эффектами, связанными со сложным поведением двойного слоя коллоидных частиц в сильных электрических полях, можно пренебречь. Более того, предполагалось, что диэлектрические (магнитные) свойства растворителя и частиц не зависят от величины электрического (магнитного) поля. В приближении линейной поляризации, поляризационное электрическое (магнитное) поле отдельной коллоидной частицы на больших расстояниях соответствует полю точечного диполя.

В разделе 2.1. вводится интегральное уравнение простого поляризационного слоя, адаптированное для случая кластеров коллоидных частиц. На основании адиабатического приближения строится метод расчета потенциальной энергии взаимодействия между частицами, регулируемой внешними полями. Раздел 2.2. посвящен преобразованию интегрального уравнения к системе линейных алгебраических уравнений, лежащему в основе метода граничного элемента. Далее в разделе 2.3. приводятся результаты расчета регулируемого взаимодействия сферически-симметричных коллоидных частиц во внешних электрических полях. Сравниваются три модели: (i) модель перманентных точечных диполей, (ii) модель самосогласованных точечных диполей и (iii) модель, основанная на решении интегрального уравнения простого поляризационного слоя. Эти подходы включают поляризацию отдельных частиц с различной точностью. Для методической ясности методы описываются таким образом, чтобы их можно было применить к системе с произвольным числом коллоидных частиц. Затем анализируются парные потенциалы и многочастичные эффекты в кластерах частиц. В завершающем разделе формируются основные выводы к настоящей

главе.

## 2.1. Обобщенный метод интегральных уравнений для коллоидных частиц во внешних полях

Квазиэлектростатическая задача для вектора напряженности электрического поля  $\mathbf{E}$  (магнитного поля  $\mathbf{H}$ ) в случае непроводящих сред, может быть сформулирована следующим образом:

$$\nabla(\varepsilon\mathbf{E}) = 0, \quad \nabla \times \mathbf{E} = 0 \quad (\nabla(\mu\mathbf{H}) = 0, \quad \nabla \times \mathbf{H} = 0), \quad (2.1)$$

где на границе раздела между сольвентом и частицей граничные условия определены как:

$$E_{St} = E_{Pt}, \quad (H_{St} = H_{Pt}), \quad (2.1, ( ))$$

$$\varepsilon_S E_{Sn} = \varepsilon_P E_{Pn} \quad (\mu_S H_{Sn} = \mu_P H_{Pn}). \quad (2.1, ( ))$$

Здесь индексы  $S$  и  $P$  обозначают область сольвента и частицы, а индексами  $n$  и  $t$  описываются нормальные и тангенциальные компоненты поля, соответственно. Отсюда следует, что электростатическая и магнитостатическая задачи эквивалентны, поэтому, не теряя общности, в дальнейшем мы обсуждаем электрические системы.

Вводя потенциал электрического поля  $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ , система (2.1) может быть сведена к *уравнению Лапласа* с соответствующими граничным условием на бесконечности:

$$\nabla^2\Phi = 0, \quad \nabla\Phi|_{r \rightarrow \infty} = -\mathbf{E}^{(0)}, \quad (2.2)$$

и полученными из (2.1) условиями на границе раздела

$$\Phi(\mathbf{r})|_{\Gamma_S} = \Phi(\mathbf{r})|_{\Gamma_P}, \quad \varepsilon_S \frac{\partial\Phi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{n}} \Big|_{\Gamma_S} = \varepsilon_P \frac{\partial\Phi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{n}} \Big|_{\Gamma_P}. \quad (2.2a)$$



Для расчета поляризации коллоидных частиц во внешнем электрическом поле необходимо решить уравнение (2.2). В задачах, где существует границы раздела диэлектрических сред, при помощи третьего тождества Грина (1.30) задача сводится к интегральному представлению [59].

В пространственно однородных диэлектриках поляризационный заряд отсутствует [59], и поэтому решение уравнения Лапласа (2.2) представляется в виде интегрального соотношения [59]:

$$\Phi(\mathbf{r}) = -\mathbf{r} \mathbf{E}^{(0)} + \widehat{\mathcal{S}}_{\mathbf{r}} \sigma(\Gamma). \quad (2.3)$$

Здесь второе слагаемое представляет собой *оператор потенциала простого слоя* поверхностного поляризационного заряда с плотностью  $\sigma(\mathbf{r}) = -\nabla\Phi(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}/4\pi$ , записанный через соответствующий интегральный оператор [116]:

$$\widehat{\mathcal{S}}_{\mathbf{r}} \sigma(\Gamma) = \int_{\Gamma} dS' \sigma(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (2.4)$$

где  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}$  является симметричной функцией Грина, а  $\Gamma$  – некоторой гладкой поверхностью (границей перехода между средами в нашем случае).

Для определения поляризационного заряда необходимо учесть условия на внутренних границах выделенной области:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{n}}\right)_{\Gamma_S} = \frac{\partial\Phi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{n}} - 2\pi\sigma(\mathbf{r}), \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{n}}\right)_{\Gamma_P} = \frac{\partial\Phi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{n}} + 2\pi\sigma(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

откуда, комбинируя соотношения, получаем уравнение для описания плотности поляризационного заряда коллоидной частицы во внешнем поле:

$$\sigma(\mathbf{r}) + \varkappa(\varepsilon) \frac{\partial\Phi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{n}} = 0, \quad (2.6)$$

где величина  $\varkappa(x) = (2\pi)^{-1}(x - 1)/(x + 2)$  является собственным значением

интегрального уравнения, характеризующим границу перехода, а производная по направлению нормали к поверхности имеет вид:

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{n}} = -\widehat{\mathcal{D}}_{\mathbf{r}}^* \sigma(\Gamma) + \mathbf{n}(\mathbf{r}) \left( \mathbf{E}^{(0)} + \widetilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) \right). \quad (2.7)$$

Здесь первое слагаемое определяет проекцию поля от поляризационного заряда, индуцированного на всех внутренних границах на нормаль в точке  $\mathbf{r}$  границы перехода, а вектор  $\widetilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r})$  задает напряженность поля от других источников (заряды, диполи и т.д.). Также введен интегральный оператор [116]:

$$\widehat{\mathcal{D}}_{\mathbf{r}}^* \mu(\Gamma) = \int_{\Gamma} dS' \mu(\mathbf{r}') \mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \nabla G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (2.8)$$

сопряженный к оператору *потенциала двойного слоя*:

$$\widehat{\mathcal{D}}_{\mathbf{r}} \mu(\Gamma) = - \int_{\Gamma} dS' \mu(\mathbf{r}') \mathbf{n}(\mathbf{r}') \cdot \nabla G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (2.9)$$

где  $\mu(\mathbf{r}) = -\varphi(\mathbf{r})/4\pi$  является плотностью двойного слоя на той же границе, которая в случае однородного диэлектрика в каждой точке поверхности раздела тождественна нулю [59].

Все границы внутренней области краевой задачи включают переходы между диэлектрическими средами, которые в общем случае являются границами коллоидных частиц. Обозначим совокупность границ  $\beta$ -ой частицы через  $\Gamma_{\beta}$ , тогда обобщенная многосвязная область,  $\Gamma = \bigcap_{\beta} \Gamma_{\beta}$ , является объединением всех частиц и описывает границы решаемой задачи. Подставляя соотношение (2.7) в уравнение простого слоя (2.6) и учитывая определение границ для системы коллоидных частиц, получаем обобщенное уравнение для простого слоя в виде интегрального уравнения Фредгольма:

$$\widehat{\mathcal{K}}_{\mathbf{r}}(\varepsilon) \sigma(\Gamma_{\alpha}) = \mathbf{n}(\mathbf{r}) \left( \mathbf{E}^{(0)} + \widetilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) \right), \quad \widehat{\mathcal{K}}_{\mathbf{r}}(\varepsilon) = \varkappa^{-1}(\varepsilon) \widehat{\mathcal{I}}_{\mathbf{r}} + \widehat{\mathcal{D}}_{\mathbf{r}}^*, \quad (2.10)$$

где использовано единичное преобразование  $\widehat{\mathcal{I}}_{\mathbf{r}} = \int dS' \dots \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ , которое удобно для выделения интегрального оператора,  $\widehat{\mathcal{K}}_{\mathbf{r}}$ . В качестве  $\widetilde{\mathbf{E}}_{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$  могут выступать любые сторонние и связанные заряды, в частности, и поляризационное поле металлических вкраплений внутри коллоидных частиц.

Зная значение поверхностной плотности заряда на ядрах и оболочках соответствующих частиц, можно определить мгновенную потенциальную энергию системы следующим образом [59]:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int_{\Gamma_{\alpha}} \sigma \Phi dS \quad (2.11)$$

причем потенциал в точке пространства  $\mathbf{r}$  представляется суммой

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi^{(0)} + \widehat{\mathcal{S}}_{\mathbf{r}} \sigma(\Gamma_{\alpha}) + \widetilde{\Phi}(\mathbf{r}). \quad (2.12)$$

Здесь так же как и ранее, первое слагаемое описывает потенциал внешнего поля (создаваемого системой электродов), второе слагаемое задает потенциал простого слоя на границе  $\Gamma_{\alpha}$  (собственное поле), и, наконец, последнее слагаемое является потенциальным полем сторонних источников системы (зарядов, диполей и т.д.). Отсюда следует, что энергию взаимодействия (2.11) всегда можно записать, как сумму аналогичных составляющих:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(e)} + \mathcal{H}^{(s)} + \mathcal{H}^{(i)}, \quad (2.13)$$

где  $\mathcal{H}^{(e)}$  – энергия взаимодействия с внешним полем,  $\mathcal{H}^{(s)}$  – собственная энергия частиц, связанных с их поляризацией, а  $\mathcal{H}^{(i)}$  – энергия взаимодействия  $\alpha$ -ой

частицы с окружающей системой:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}^{(e)} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int_{\Gamma_{\alpha}} dS \sigma(\Gamma_{\alpha}) \Phi^{(0)}, \\ \mathcal{H}^{(s)} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sigma(\Gamma_{\alpha}) \widehat{\mathcal{S}}_{\Gamma_{\alpha}} \sigma(\Gamma_{\alpha}), \quad \mathcal{H}^{(i)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int_{\Gamma_{\alpha}} dS \sigma(\Gamma_{\alpha}) \tilde{\Phi}.\end{aligned}\tag{2.14}$$

Заметим, что помимо электрически индуцированного взаимодействия, силы, связанные с коллоидной стабилизацией, должны вступать в игру на малых расстояниях между частицами [1, 11]. Однако в приближении малой напряженности вращающегося электрического поля, уместно аддитивное приближение для стабилизирующих и регулируемых потенциалов взаимодействия. Для расчета энергии взаимодействия в регулируемой коллоидной системе соотношение (1.12) становится неприменимым, и для ее определения необходимо учитывать изменение потенциальной энергии частицы при внесении ее в систему из бесконечно удаленной точки, с помощью соотношения (1.27).

С точки зрения классической электростатики на поверхности каждой частицы системы  $\Gamma_{\alpha}$  возникает заряд, распределенный с поверхностной плотностью  $\sigma$ . Объемного заряда в такой частице не возникает [59]. Тогда представляя энергию всей системы через поверхностный заряд и учитывая приближение точечного диполя, можно записать следующее преобразование:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int_{\Gamma_{\alpha}} \sigma \varphi dS \approx -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \tilde{\mathbf{E}}_{\alpha} \int_{\Gamma_{\alpha}} \mathbf{r} \sigma dS \rightarrow -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mathbf{p}_{\alpha} \tilde{\mathbf{E}}_{\alpha}\tag{2.15}$$

здесь  $\tilde{\mathbf{E}}_{\alpha}$  является результирующим напряжением электрического поля в частице, причем  $\tilde{\mathbf{E}}_{\alpha} = \mathbf{E}_{\alpha} + \mathbf{E}_{\alpha\alpha}$ , где  $\mathbf{E}_{\alpha}$  – локальное поле в центре  $\alpha$ -ой частицы, а  $\mathbf{E}_{\alpha\alpha} = -4\pi\mathbf{P}_{\alpha}/3$  – поле внутри  $\alpha$ -ой частицы, созданное собственной зарядовой плотностью ( $\mathbf{P}_{\alpha} = \mathbf{p}_{\alpha}/V$ ). Отсюда, используя определение поляризационного

поля, можно переписать (2.13) в приближении модели СТД:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left( \mathbf{p}_{\alpha} \mathbf{E}_{\alpha} - \frac{8\mathbf{p}_{\alpha}^2}{d^3} \right), \quad (2.16)$$

где для определения последнего слагаемого, называемого *собственной энергией*  $\mathcal{H}^{(s)}$ , использовалась подстановка  $\mathbf{E}_{\alpha\alpha} = (4\pi/3)\mathbf{p}_{\alpha}/V \rightarrow -8\mathbf{p}_{\alpha}/d^3$ . Первое слагаемое в соотношении (2.16) является базовым слагаемым для описания потенциальной энергии системы – оно представляется в виде суммы *внешней энергии*  $\mathcal{H}^{(e)}$  и *межчастичной энергии*  $\mathcal{H}^{(i)}$ . Используя нормировку расстояний на диаметр частицы, а полей на магнитуду внешнего поля, получаем в безразмерном виде:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\alpha} \left( \lambda^{-1} \mathbf{p}_{\alpha} \mathbf{E}_{\alpha} - 8\mathbf{p}_{\alpha}^2 \right), \quad (2.17)$$

и для энергии основного состояния:

$$\mathcal{H}^{(0)} = - \sum_{\alpha} \left( \lambda^{-1} \mathbf{p}_{\alpha}^{(0)} \mathbf{E}^{(0)} - 8\mathbf{p}_{\alpha}^{(0)2} \right). \quad (2.18)$$

Подставляя эти соотношения в определение (1.27), можно рассчитать энергию межчастичного взаимодействия в системе самосогласованных точечных диполей. В частности, для системы фиксированных диполей, пренебрегая поправками дипольного момента, приходим к соотношению (1.12).

## 2.2. Метод граничного элемента и детали численных расчетов

Решение системы интегральных уравнения вида (2.10) в общем аналитическом виде не представляется возможным, поэтому для нахождения плотности поверхностного заряда  $\sigma(\Gamma)$ , необходимо совершить переход от интегрального уравнения к системе линейных уравнений. Для осуществления такого переход использовался метода граничного элемента [125]. Суть метода заключается в

сведении непрерывной гладкой границы частиц  $\Gamma$ , за счет разбиения, к дискретному набору симплексов  $\Delta\Gamma_i$  (элементов) и дальнейшему численному решению задачи относительно такого набора. Для этого необходимо переписать оператор Фредгольма в дискретном виде, как сумму интегралов по каждому элементу,  $\int_{\Gamma} dS \sigma(\mathbf{r}) \dots \rightarrow \sum_i \sigma_i \int_{\Delta\Gamma_i} dS \dots$ , где  $\sigma_i$  – значение плотности поверхностного заряда на  $i$ -ом элементе. Для интегрирования по элементу используется численный метод квадратур Гаусса-Лежандра адаптированный для простого симплекса [125]:

$$\int_{\Gamma} g(\xi, \eta) d\xi d\eta \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_g} w_i g(\xi_i, \eta_i). \quad (2.19)$$

Таким же образом проводится интегрирование с целью расчета поляризованного поля, уже после решение краевой задачи.

Для интегрального оператора  $\widehat{\mathcal{K}}_{\mathbf{r}}$  переход к методу граничного элемента запишется в следующем виде:

$$\sum_{\beta} \widehat{\mathcal{K}}_{\mathbf{r}}(\varepsilon) \sigma(\Gamma_{\beta}) \rightarrow \sum_{\beta} \sum_j K_{\alpha_i \beta_j} \sigma_{\beta_j}, \quad (2.20)$$

где использовано разбиение для границы каждой частицы  $\Gamma_{\beta} = \bigcup_j \Delta\Gamma_{\beta,j}$ , на систему из  $N_p$  граничных элементов  $\{\Delta\Gamma_{\beta,j}\}_1^{N_p}$ .

## 2.3. Однородные сферически-симметричные частицы

### 2.3.1. Интегральное уравнение для однородных сферически-симметричных частиц

В случае, однородных частиц граница  $\Gamma_{\beta}$  представляет собой обычную односвязную поверхность с центром в точке  $\mathbf{r}_{\beta}$ . Тогда учитывая соотношение (2.10), систему интегральных уравнений, описывающей поляризацию коллоид-

ного кластера, можно записать в следующем виде:

$$\sum_{\beta} \hat{\mathcal{K}}_{\mathbf{r}}(\varepsilon_P) \sigma(\Gamma_{\beta}) = E_n^{(0)}. \quad (2.21)$$

Такая система имеет блочный вид, причем диагональные блоки описывают воздействие границы частицы саму на себя, а внедиагональные представляют собой операторы  $\hat{\mathcal{D}}_{\mathbf{r}}^*$ , которые, при удалении частиц друг от друга на бесконечное расстояние, становятся тождественны нулю. Отсюда следует, что в случае, если для уединенной коллоидной частицы известно аналитическое решение (как для случая сферически-симметричных частиц), решение для каждой частицы можно представить в виде суммы невозмущенной частицы и поправки, вызванной переполаризацией,  $\sigma = \sigma^{(0)} + \tilde{\sigma}$ . Перепиcывая уравнение (2.21) относительно возмущенной части  $\tilde{\sigma}$ , получаем:

$$\sum_{\beta} \hat{\mathcal{K}}_{\mathbf{r}}(\varepsilon_P) \tilde{\sigma}(\Gamma_{\beta}) = - \sum_{\beta \neq \alpha} \hat{\mathcal{D}}_{\mathbf{r}}^* \sigma^{(0)}(\Gamma_{\beta}). \quad (2.22)$$

Для простой сферической частицы с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_P$  невозмущенная плотность поверхностного заряда  $\sigma^{(0)} = \mathbf{P}^{(0)} \mathbf{n}$ , где  $\mathbf{P}^{(0)} = (6\lambda/\pi) \mathbf{E}^{(0)}$  – вектор поляризации внутри частицы. Главное преимущество интегрального уравнения (2.22) заключается в требовании выполнения условия на бесконечном удалении частиц друг от друга. В частности, из-за малой величины  $\tilde{\sigma}(\Gamma_{\beta})$ , для такого уравнения можно построить теорию возмущений.

Используя метод граничного элемента, в настоящей работе было построено численное решение задачи переполаризации системы коллоидных частиц. Было использовано разбиение для границы каждой частицы  $\Gamma_{\beta} = \bigcup_j \Delta\Gamma_{\beta,j}$ , на систему из  $N_p$  граничных элементов  $\{\Delta\Gamma_{\beta,j}\}_1^{N_p}$ . Таким образом, интегральное уравнение (2.10) было сведено к системе линейных уравнений (здесь, опуска-

лось поле объемных свободных источников):

$$K \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{e}_n, \quad (2.23)$$

где  $\boldsymbol{\sigma} = \left[ \{\sigma_k^1\}_1^{N_p}, \dots, \{\sigma_k^N\}_1^{N_p} \right]$  – вектор-строка поверхностных зарядов граничных элементов у всех частиц,  $\{\dots\}_1^{N_p}$  обозначает вектор строки, состоящий из значений величины на граничных элементах,  $k = \overline{1, N_p}$ ,  $\mathbf{e}_n = \left[ \{\mathbf{n}_k^1 \cdot \mathbf{E}_0\}_1^{N_p}, \dots, \{\mathbf{n}_k^N \cdot \mathbf{E}_0\}_1^{N_p} \right]$  – вектор столбца проекций электрического поля на нормалях к внешней поверхности таких элементов, а также:

$$K = \sum_{l, \beta} \left[ \varkappa^{-1}(\epsilon) \delta_{kl} \delta_{\alpha\beta} + \widehat{\mathcal{D}}_{\mathbf{r}_{\alpha, k}}^* \sigma(\Delta \Gamma_{\beta, l}) \right].$$

Эту матрицу удобно записать в блочном виде:

$$K = \varkappa^{-1}(\epsilon) I + \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & \cdots & D_{1N} \\ D_{21} & D_{22} & \cdots & D_{2N} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ D_{N1} & D_{N2} & \cdots & D_{NN} \end{pmatrix}, \quad (2.24)$$

где единичное преобразование  $I$  имеет размерность  $(N_p N) \times (N_p N)$ , а блоки  $D_{\alpha\beta}$  описывают взаимодействие между  $\alpha$ -ой и  $\beta$ -ой частицами, причем диагональные блоки ( $\alpha = \beta$ ) задают взаимодействия (поляризованных) зарядов на одних и тех же частицах (“самовзаимодействие”).

### 2.3.2. Парное взаимодействие в направленных полях

Физический механизм, определяющий регулируемые взаимодействия во внешнем поле, связан с различными электрическими или магнитными свойствами дисперсной фазы и среды, что приводит к индукции поверхностного заряда на границах раздела. Поэтому взаимодействие зависит от поляризуемо-



сти частиц, которая в случае однородной сферически-симметричной частицы пропорциональна малому параметру системы  $\lambda$ . Отсюда следует, что при  $\lambda > 0$  ( $\varepsilon_S < \varepsilon_P$ ), поляризуемость является положительной, а при  $\lambda < 0$  ( $\varepsilon_S > \varepsilon_P$ ), становится отрицательной, что указывает на экранирование поля сольвентом сильнее, чем частицей, и, как результат, поверхностный заряд на границе раздела между частицей и сольвентом в основном связан с поляризацией сольвента. Примером такой системы является суспензия частиц диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) в деионизированной воде ( $\text{H}_2\text{O}$ ). В случае же положительной поляризуемости, поверхностный заряд связан прежде всего с поляризацией самих частиц. Такая ситуация имеет место в суспензиях на основе неполярного сольвента, например, частиц полиметилкрилата (PMMA) в циклогексане (Cy).

Одним из важных типов регулируемых коллоидных систем является двумерная система, управляемая переменными или статическими направленными внешними полями, с вектором напряженности, лежащим в плоскости системы, либо перпендикулярным ей. В первом случае получается анизотропное взаимодействие, причем частицы стараются вытянуться вдоль линий поля, чтобы минимизировать энергию системы, и при этом образуют структуры в виде “струн”. Расчеты энергии взаимодействия двух частиц, принадлежащих одной такой струне, соответствуют случаю, представленном на Рис. 2.1 (а) и (с), для  $\lambda < 0$  и  $\lambda > 0$ , соответственно. Здесь парный потенциал описывает дипольное притяжение. Расчеты энергии взаимодействия двух частиц, принадлежащих разным струнам и лежащим в плоскости, перпендикулярной направлению поля, с различными типами поляризации, показаны на Рис. 2.1 (b) и (d). Такой парный потенциал также соответствует случаю перпендикулярной ориентации вектора напряженности по отношению к плоскости системы и описывает дипольное отталкивание. Схематические иллюстрации на рисунках показывают ориентацию приложенного внешнего поля  $\mathbf{E}^{(0)}$  и перманентного дипольно-

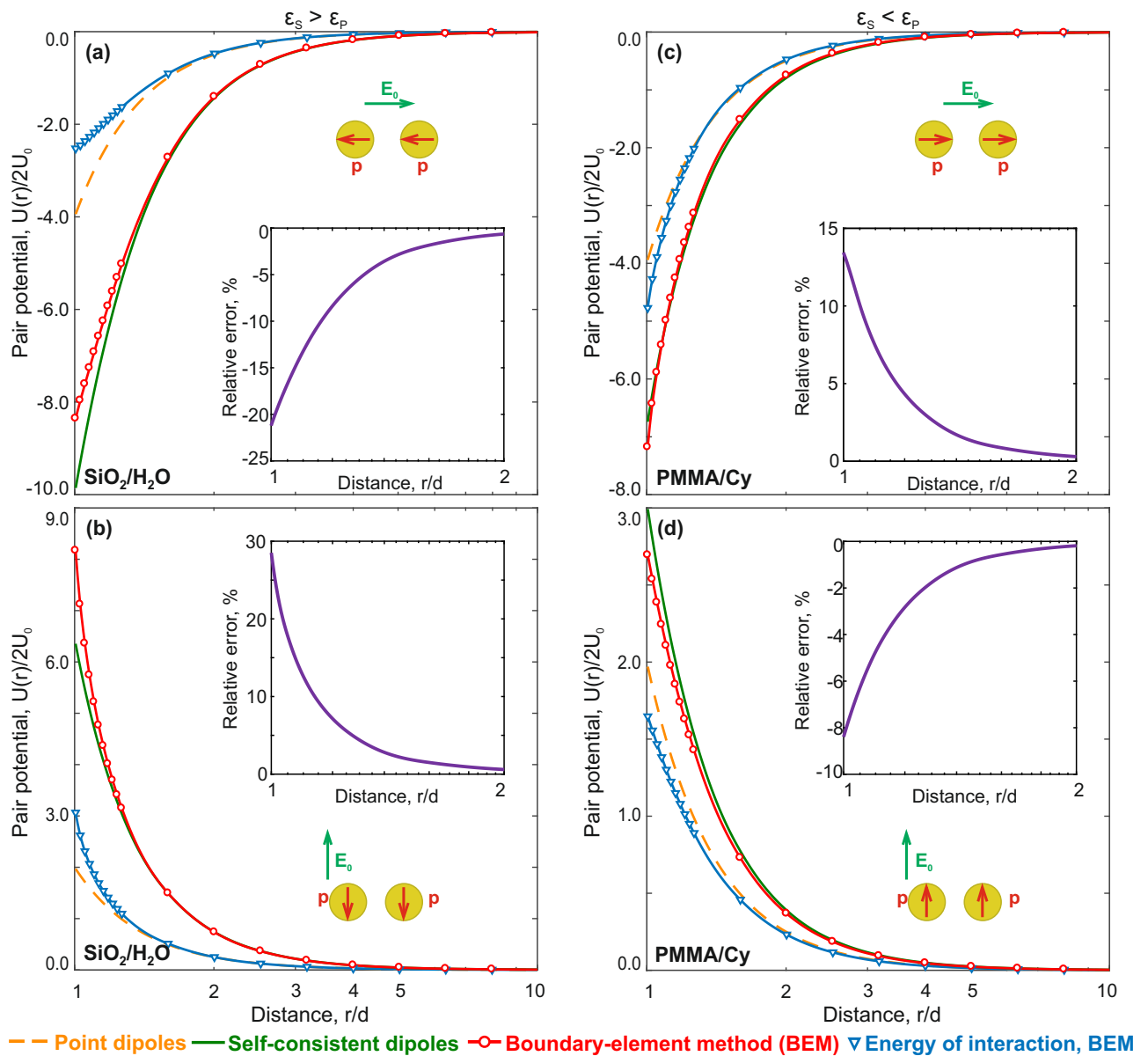


Рис. 2.1. Парный потенциал, регулируемый внешним направленным переменным (или статическим) электрическим полем. (а, б) частицы диоксида кремния в деионизированном водном растворителе и (в, г) частицы ПММА в циклогексане. Панели (а, с) и (б, д) соответствуют  $\theta = 90^\circ$  и  $\theta = 0^\circ$ , соответственно. Представленные парные потенциалы соответствуют результатам, полученным в рамках модели ПДМ (оранжевая пунктирная линия), модели СТД (зеленая сплошная линия) и методом МГЭ (красные символы, красные сплошные линии соответствуют полиномиальным аппроксимациям). Синие треугольники представляют внутреннюю энергию взаимодействия (без учета собственной и внешней энергии) рассчитанную с помощью МГЭ. Схематические вставки на рисунках иллюстрируют приложенное поле  $\mathbf{E}^{(0)}$  и индуцированные дипольные моменты частиц  $\mathbf{p}$ .

го момента  $\mathbf{p}^{(0)}$ . Красные кружки демонстрируют полный парный потенциал, рассчитанный с помощью МГЭ, а красная линия, соответственно, является полиномиальной аппроксимацией численных результатов. Голубые треугольники и линия описывают такие же расчеты, только без учета внешней энергии  $\mathcal{U}^{(e)}$  и собственной энергии  $\mathcal{U}^{(s)}$ , то есть только внутреннюю энергию межчастичного взаимодействия. Зеленая сплошная линия иллюстрирует аналитическое решение, полученное с помощью модели СТД, а оранжевая пунктирная линия – модельный потенциал, полученный в приближении перманентных дипольных моментов (ПДМ).

Из рисунка видно, что парный потенциал ПДМ в дальней зоне асимптотически приближается к внутренней энергии межчастичного взаимодействия, в связи с тем, что модель ПДМ не учитывает изменение собственной и внешней энергии диполя при сближении с другой частицей. Это приводит к важному результату: потенциал ПДМ *никогда не сходится* к строгому решению, даже при больших  $r$ , так как слагаемое  $\mathcal{H}^{(e)} \propto \mathbf{p}^{(0)} \delta \mathbf{E}$  имеет такое же асимптотическое поведение  $\propto 1/r^3$ , которое ренормирует амплитуду в определении парного потенциала (1.17). Использование таких (некорректных) потенциалов с некорректным описанием энергии в дальней зоне приводит к систематической ошибке в описании термодинамических свойств систем с регулируемым взаимодействиями между частицами.

Гораздо более точные результаты, чем модель ПДМ, могут быть получены с помощью модели СТД, которая правильно описывает асимптотическое поведение в дальней зоне (оно совпадает с расчетами МГЭ) из-за предположения о согласованности между локальными электрическими полями и дипольными моментами. Однако можно заметить, что ошибка нарастает в ближней зоне взаимодействия, где проявляются эффекты локальной переполаризации, описываемые мультипольными моментами более высокого порядка, радиальное

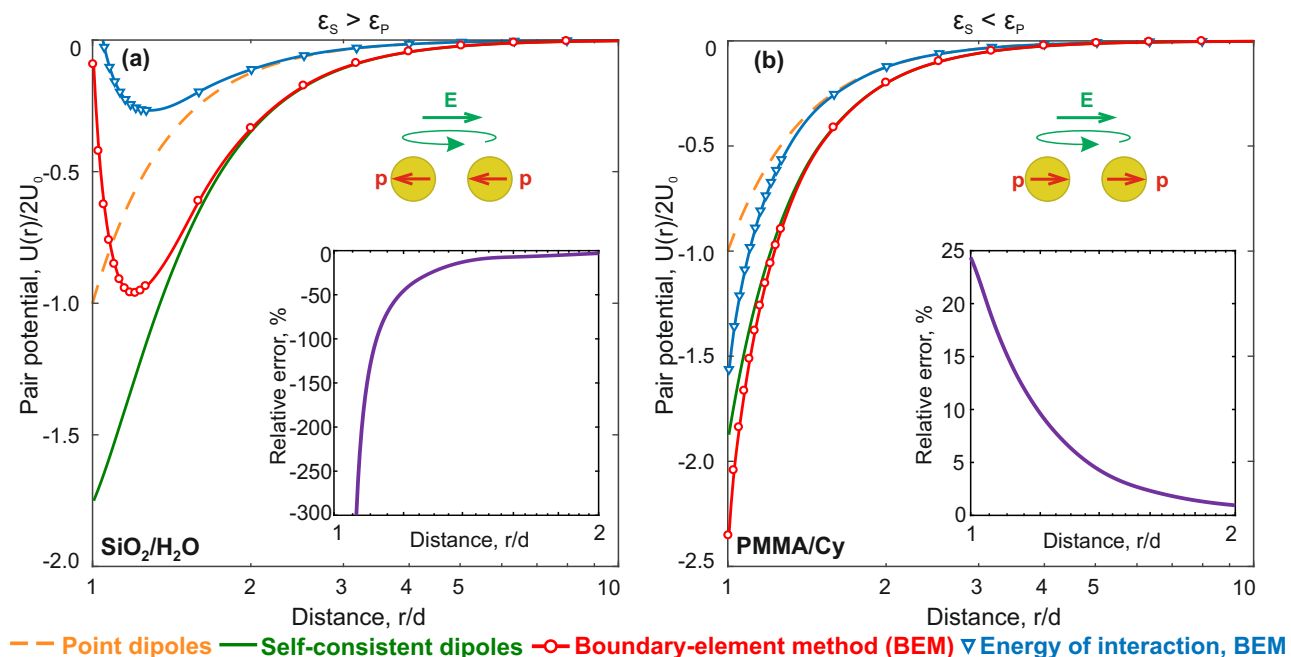


Рис. 2.2. Парный потенциал, регулируемый внешним электрическим полем, вращающемся в плоскости системы. Потенциалы парного взаимодействия между (а) частицами из диоксида кремния в деионизированной воде и (б) частицами ПММА в циклогексане, рассчитанные различными методами при  $\theta = 90^\circ$ . Обозначения аналогичны представленным на Рис. 2.1.

асимптотическое поведение которых имеет асимптотики  $\propto 1/r^n$  с  $n > 3$ . В случае положительной поляризуемости частиц знак такой ошибки противоположен знаку ошибки при отрицательной поляризуемости. Поведение ошибки расчетов с помощью модели СТД относительно МГЭ показаны на внутренних вставках Рис. 2.1.

### 2.3.3. Парное взаимодействие в плоских вращающихся полях

На Рис. 2.2 представлены результаты расчетов регулируемого взаимодействия для случая полей, вращающихся в (горизонтальной) плоскости системы. Результаты представлены в тех же терминах, что для расчетов энергии взаимодействия в направленных полях.

Расчеты проведены для аналогичных комбинаций материалов, приводящих

в первом случае к отрицательной поляризуемости, а во втором к положительной. Из расчетов, проведенных с помощью МГЭ, следует, что в случае парного взаимодействия в дальней зоне потенциал описывается дипольным притяжением  $\propto 1/r^3$ , в то время как в ближней зоне имеется важное различие, так как здесь потенциальная энергия зависит от знака малого параметра  $\lambda$ . Для случая  $\lambda < 0$  у регулируемого потенциала появляется потенциальная яма, откуда следует, что во взаимодействии проявляется мультипольный момент, приводящий к регулируемому отталкиванию в ближней зоне. В случае положительной поляризуемости частиц, представленной на Рис. 2.2(b), такого эффекта нет.

Так же как и в случае направленных полей, модель СТД слишком грубо описывает зависимость потенциальной энергии в ближней зоне. Однако из Рис. 2.2(a) следует, что для отрицательной поляризуемости его отклонение от расчетов, проводимых при помощи МГЭ, приводит к существенным погрешностям и сильно искажает форму потенциала. Это связано с пределом применимости модели СТД, которая ограничена зоной  $r \gtrsim 2$  (в безразмерных единицах). Для случая положительной поляризуемости модель СТД дает не такую большую ошибку и, тем не менее, модель здесь тоже оказывается неприменима в ближней зоне. По этой причине этот метод имеет ограниченную точность (или даже может оказаться непригодным) для анализа плотных коллоидных систем во внешних электрических и магнитных полях.

#### 2.3.4. Парное взаимодействие в конических вращающихся полях

Применяя МГЭ таким же образом, как и для статических и полей, вращающихся в плоскости системы, были рассчитаны регулируемые парные потенциалы для случая конических вращающихся полей. На Рис. 2.3 представлены результаты для разных углов прецессии  $\theta$ , от  $0^\circ$  (вектор напряженности поля перпендикулярен плоскости системы) до  $90^\circ$  (вектор напряженности поля

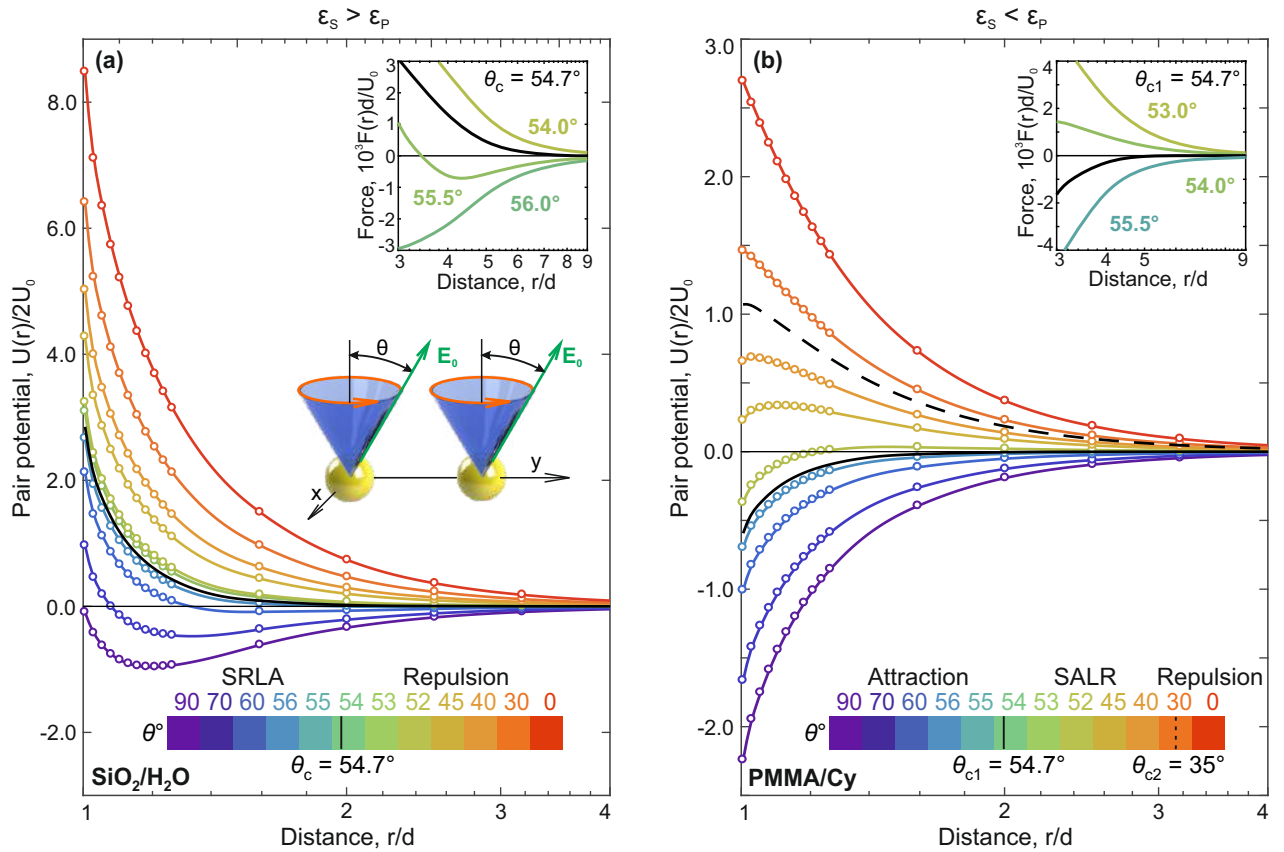


Рис. 2.3. Регулируемые взаимодействия в конических электрических полях. (а) Результаты расчетов взаимодействия для частиц диоксида кремния в деионизированной воде ( $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ),  $\epsilon_S > \epsilon_P$  ( $\lambda < 0$ ). Кривые окрашены в соответствии с углом  $\theta$ , согласно цветовой схеме, показанной на рисунке. На вставке демонстрируются зависимости сил  $F(r) = -\partial U(r)/\partial r$ , вычисленные вблизи магического угла  $\theta_c = 54.7^\circ$ , при котором отталкивание изменяется на короткодействующее отталкивание и дальнедействующее притяжение. (б) Результаты расчетов взаимодействия для парного взаимодействия частиц ПММА в растворе циклогексана (ПММА/Су),  $\epsilon_S < \epsilon_P$  ( $\lambda > 0$ ). На внутреннем рисунке представлены радиальные силы под углами  $\theta$  вблизи магического угла. Сплошные линии – аппроксимация.

лежит в плоскости системы). Наблюдаемое разнообразие потенциалов, индуцированных внешним вращающимся полем, обеспечивается вкладом различных мультиполей.

Рис. 2.3(а) наглядно иллюстрирует, что при отрицательной поляризуемости уменьшение угла прецессии ниже магического угла  $\theta_m$  приводит к изменению отталкивания на комбинацию короткодействующего отталкивания с дальнедей-

ствующим притяжением. Такое взаимодействие может быть хорошо аппроксимировано обобщенным потенциалом Леннарда-Джонса  $U(r) \propto (d/r)^a - b(d/r)^c$  с параметрами  $a, b, c$ , зависящими от угла  $\theta$ . Значение  $\theta_m$  следует из модели СТД, что дает точные результаты на больших расстояниях. При  $\theta = \theta_m$  дальнедействующее дипольное притяжение исчезает.

Парное взаимодействие при положительной поляризуемости представлено на Рис. 2.3(b). Видно, что с увеличением угла прецессии при критическом угле  $\theta_{c1} \simeq 35^\circ$  отталкивание меняется на ближнее притяжение и дальнейшее отталкивание (*взаимодействие барьерного типа* или так называемое «взаимодействие русалки» [126]). Дальнее притяжение исчезает при том же магическом угле  $\theta_{c2} = 54.7^\circ$ , как и в случае отрицательной поляризуемости. Вставки на Рис. 2.3(a) и (b) показывают изменение радиальной силы,  $F = -\partial U(r)/\partial r$  (нормированные на значение  $U_0/d$ ) в области, где сила меняет свое асимптотическое поведение при углах  $\theta$ , близких к магическому углу. Результаты наших расчетов показывают, что потенциал при  $\theta = \theta_m$  уменьшается при  $U(r) \propto 1/r^n$  с  $n \simeq 6.4$ , что хорошо согласуется с моделью СТД для магнитных суспензий [21, 22, 23].

Для обоих случаев, показанных на Рис. 2.3, изменение асимптотического поведения на больших расстояниях соответствует диапазону, в котором метод СТД согласуется с МГЭ. Сравнивая результаты, полученные методами МГЭ и СТД, было обнаружено, что критический угол и дальнедействующее асимптотическое поведение практически одинаковы, а ближние взаимодействия отличаются. Однако эти (короткодействующие) отклонения ведут себя одинаково под разными углами  $\theta$ , без каких-либо примечательных особенностей вблизи магического угла  $\theta_m$ .

На Рис. 2.3(b) видно, что парный потенциал при  $\theta \simeq 30^\circ \dots 35^\circ$  имеет форму взаимодействия типа «ядро-мягкая оболочка» [127, 128, 129, 130, 131, 132], который имеет двухмасштабный характер. Аналогичным образом, потенциа-

лы с короткодействующим притяжением и дальнедействующим отталкиванием также имеют два масштаба, связанных с отталкиванием и притяжением. Двух-масштабные взаимодействия в этих случаях возникают из-за разного асимптотического поведения высших мультипольных моментов.

### 2.3.5. Многочастичные эффекты регулируемого взаимодействия

Суммарный поляризованный заряд частиц равен нулю, а потому определяющим мультипольным моментом является момент второго порядка (диполь). Из-за дальнедействующего характера диполь-дипольных взаимодействий неаддитивные эффекты в коллоидных суспензиях, регулируемых внешними полями, должны проявляться довольно сильно и сказываться на термодинамических характеристиках системы [58].

В многочастичных системах, потенциальная энергия взаимодействия может быть представлена в виде бесконечного ряда:

$$\begin{aligned} \mathcal{U} &= \mathcal{U}_{(2)} + \mathcal{U}_{(3)} + \mathcal{U}_{(4)} + \dots, \\ \mathcal{U}_{(2)} &= \sum_{i < j} \mathcal{U}_{(2)ij}, \quad \mathcal{U}_{(3)} = \sum_{i < j < k} \mathcal{U}_{(3)ijk}, \quad \mathcal{U}_{(4)} = \sum_{i < j < k < l} \mathcal{U}_{(4)ijkl}, \end{aligned} \quad (2.25)$$

где слагаемые  $\mathcal{U}_{(n)}$  описывают вклады  $n$ -частичных взаимодействий. Как и в случае парного взаимодействия, для начала рассматриваются поля, вращающиеся в плоскости системы.

На Рис. 2.4 представлены результаты расчетов проведенные с помощью МГЭ для трехчастичной энергии,  $\mathcal{U}_{(3)}$ . Для конфигурации из трех частиц такое слагаемое можно рассчитать как разность между полной и парной энергиями,  $\mathcal{U}_{(3)} = \mathcal{U} - \mathcal{U}_{(2)}$ . Так же, как и для парного взаимодействия, рассматривалось два характерных типа суспензий, а именно, (а) система частиц диоксида кремния в деионизированной воде ( $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\varepsilon_S > \varepsilon_P$ ,  $\lambda < 0$ ) и (б) частицы РММА в рас-



творе Су (РММА/Су,  $\varepsilon_S < \varepsilon_P$ ,  $\chi > 0$ ). Чтобы проанализировать трехчастичную энергию, были рассмотрены триплеты в виде равнобедренного треугольника с различными углами  $\gamma$ , дополняющими угол между равными сторонами, которые имеют длину  $r$ , как показано на Рис. 2.4(b). Два предельных случая  $\gamma = 0$  и  $120^\circ$  соответствуют линейной цепочке и равностороннему треугольнику, соответственно. Результаты МГЭ представлены на рисунке в виде кругов, поверх которых наложены сплошные линии, соответствующие полиномам. Также показаны зависимости потенциальной энергии, полученные с помощью модели СТД для углов  $\gamma = 0$  и  $120^\circ$ , чтобы продемонстрировать, что самосогласованный дипольный подход непригоден для анализа неаддитивного взаимодействия в кластерах.

Анализируя Рис. 2.4, можно увидеть, что эффекты неаддитивности становятся значительными на расстояниях  $r \lesssim 2$ . Тогда поведение  $\mathcal{U}_{(3)}$  при разных  $\gamma$  коррелирует со знаком  $\lambda$ :  $\mathcal{U}_{(3)}$  падает с увеличением  $\gamma$  при  $\lambda < 0$  и растет в противоположном случае. При  $\lambda < 0$  ( $\lambda > 0$ ) взаимодействие  $\mathcal{U}_{(3)}$  способствует образованию равносторонних треугольников (линейных цепочек). Хотя парные взаимодействия доминируют в полной энергии, наблюдаемое поведение  $\mathcal{U}_{(3)}$  должно приводить к разной динамике и термодинамике суспензий.

Для количественного анализа неаддитивного взаимодействия, удобно оценить скорость убывания разложения с помощью соотношения:

$$\delta_{(n)}(c) = \max \left| \mathcal{U}_{(n)}(c) / \sum_{p=2}^{n-1} \mathcal{U}_{(p)}(c) \right|, \quad (2.26)$$

которое определяет вклад слагаемого в суммарную потенциальную энергию комбинации. Здесь, символом «с» обозначена такая комбинация.

Зависимости  $\delta_{(3)}$  от угла раствора треугольной комбинации,  $\gamma$ , рассчитанные с помощью МГЭ, изображены на вставках Рис. 2.4, чтобы проиллюстрировать

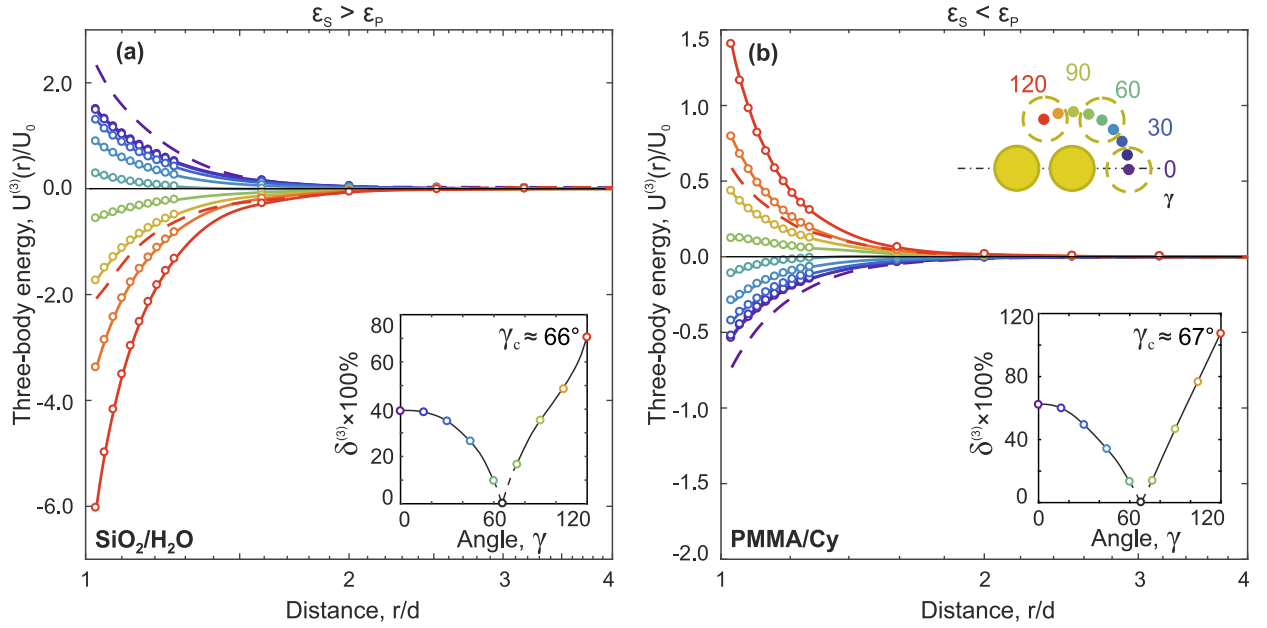


Рис. 2.4. Энергия неаддитивного регулируемого взаимодействия двумерного кластера из трех коллоидных частиц в плоском вращающемся электрическом поле. Зависимости неаддитивной энергии представлены для двух систем: (a)  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\chi < 0$  и (b)  $\text{PMMA}/\text{Cy}$ ,  $\chi > 0$ . Составляющая  $\mathcal{U}_{(3)}(r)$  вычисляется для триплетов в виде равнобедренного треугольника с углом  $\gamma$ , дополняющим угол между равными сторонами длины  $r$ , так как показано (b). Символы и сплошные линии описывают результаты, полученные с помощью МГЭ, а пунктирные линии - в рамках модели СТД для  $\gamma = 0$  и  $120^\circ$ . На внутренних рисунках представлены соответствующие параметры  $\delta^{(3)}$ .

роль трехчастичного взаимодействия  $\mathcal{U}_{(3)}$  в потенциальной энергии регулируемых систем. Оказалось, что существует угол  $\gamma \approx 66^\circ.. 67^\circ$ , когда энергия взаимодействия полностью определяется парными вкладами. Заметим, что для тех же расчетов с помощью модели СТД были получены другие значения таких критических углов,  $\gamma \approx 54^\circ.. 57^\circ$ .

Неаддитивные эффекты высших порядков гораздо менее выражены, чем трехчастичные взаимодействия. Чтобы проиллюстрировать этот вывод, была рассчитана потенциальная энергия в кластерах из четырех и пяти частиц для двух типов коллоидных суспензий. Для систем  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{PMMA}/\text{Cy}$  результаты представлены на Рис. 2.5(a), 2.6(a) и Рис. 2.5(b), 2.6(b), соответственно.

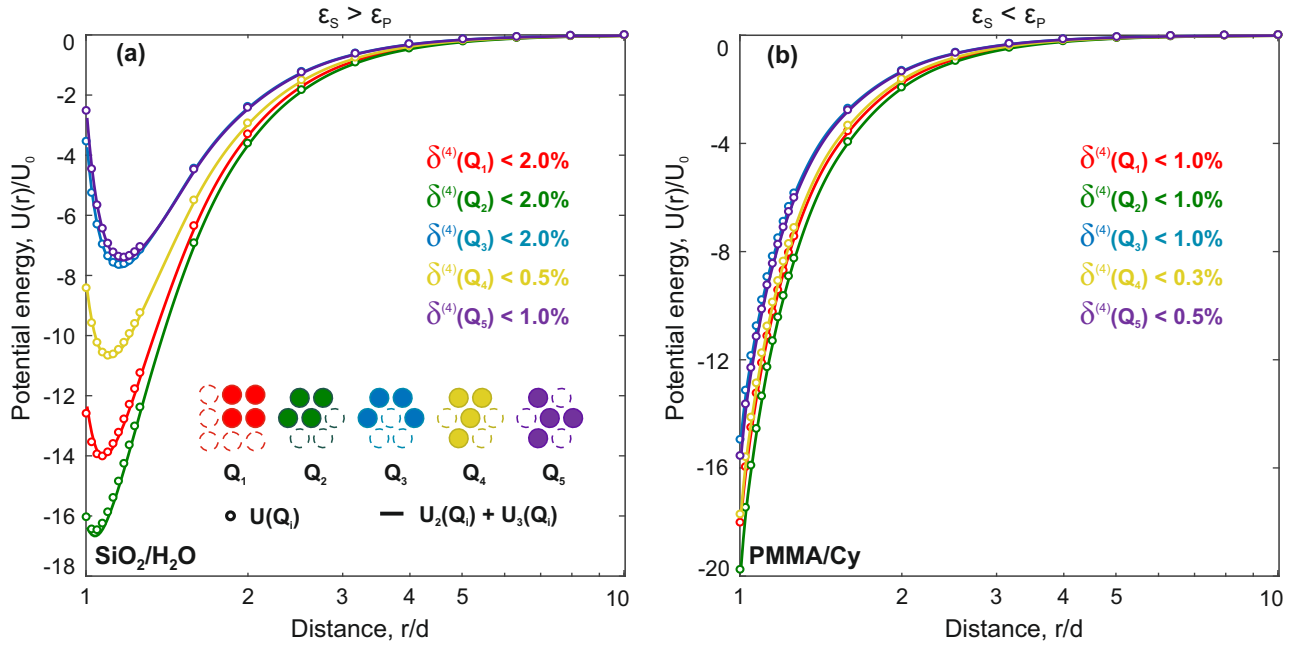


Рис. 2.5. Регулируемые взаимодействия в четырехчастичных кластерах, в случае плоских вращающихся электрических полей. Энергии рассчитанные для двух систем (a)  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\lambda < 0$  и (b)  $\text{PMMA}/\text{Cy}$ ,  $\lambda > 0$ . Кружками обозначены результаты для полной энергии  $\mathcal{U}$ , рассчитанные с помощью МГЭ, а линиями – суммы парных и трехчастичных членов взаимодействия,  $\mathcal{U}_{(2)} + \mathcal{U}_{(3)}$ . Кружки и линии окрашены в соответствии с конфигурациями, как показано на схеме на рисунке (a). Максимальные значения параметра  $\delta_{(4)}$  также выписаны внутри рисунков и окрашены согласно конфигурациям.

Используя результаты для пар и триплетов, вычислены  $\mathcal{U}_{(4)} = \mathcal{U} - \mathcal{U}_{(2)} - \mathcal{U}_{(3)}$  для кластеров из четырех частиц, а затем и  $\mathcal{U}_{(5)} = \mathcal{U} - \mathcal{U}_{(2)} - \mathcal{U}_{(3)} - \mathcal{U}_{(4)}$  для пятичастичных кластеров. Символами Q (четырёхчастичные) и F (пятичастичные) с указанием номеров представлены различные комбинации частиц. Конфигурации кластеров, показанные на Рис. 2.5 (a) и 2.6 (a), соответствуют локальному расположению частиц в квадратных и треугольных решетках, как показано пунктирными линиями на схематических рисунках. Энергии рассчитывались для кластеров с равными расстояниями между ближайшими частицами. Символы, показанные на Рис. 2.5 и 2.6, являются результатами расчета энергии взаимодействия с помощью МГЭ, а сплошные линии представляют собой сумму

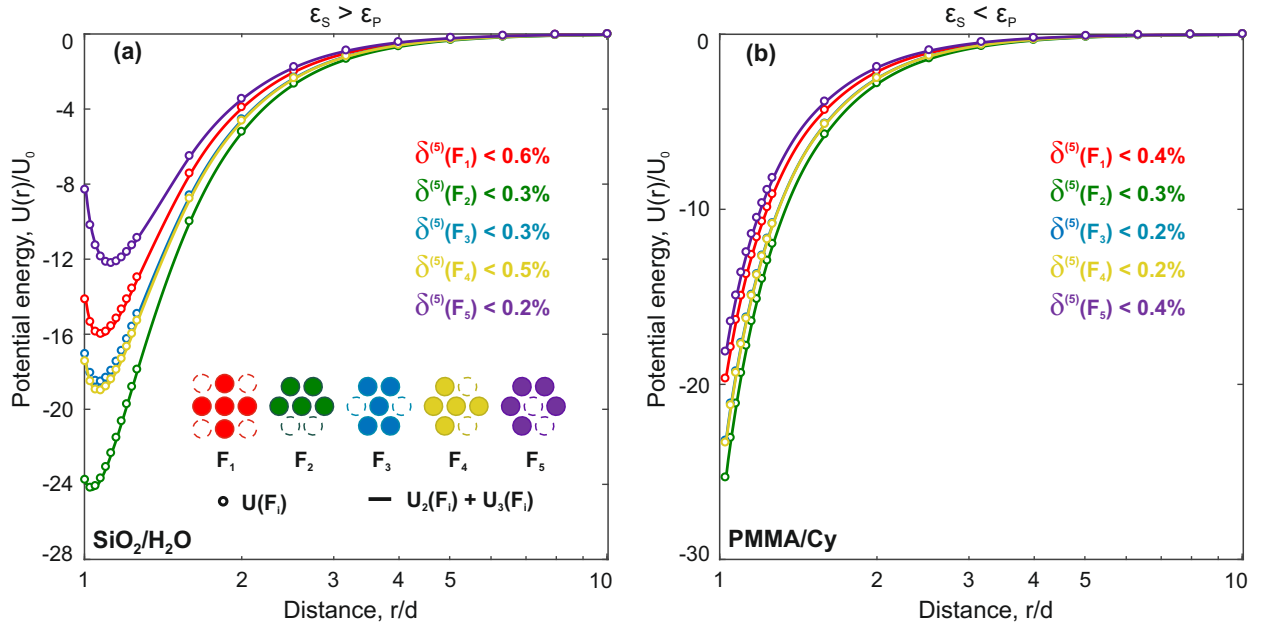


Рис. 2.6. Регулируемые взаимодействия в пятичастичных кластерах, в случае плоских вращающихся электрических полей. Описание такое же, как и на Рис. 2.5 для случая четырехчастичных кластеров. Максимальные значения  $\delta^{(5)}$  выписаны внутри рисунков и также окрашены согласно различным конфигурациям.

только комбинаций пар и триплетов,  $U_{(2)} + U_{(3)}$ , соответственно. Анализ неаддитивности показывает, что взаимодействие пар и триплетов вносит основной вклад в энергию взаимодействия, а вклады слагаемых более высоких порядков пренебрежимо малы. Например, четырехчастичный вклад составляет менее 2%, что видно из значений  $\delta_{(4)}$  для кластеров  $Q_1$ ,  $Q_2$  и  $Q_3$ . В пятичастичных кластерах вклад еще меньше (вклад кластера  $F_1$  имеет значение меньше 0,6%). Отсюда следует, что разложение (2.25) для регулируемого эффективного межчастичного потенциала можно обрывать уже на втором слагаемом – слагаемом трехчастичного взаимодействия.

## 2.4. Выводы к Главе 2

В настоящей главе были численно изучены регулируемые взаимодействия между частицами в парах, триплетах и более сложных кластерах во внешних

вращающихся электрических полях. Для регулируемых систем было обобщено интегральное уравнение простого слоя для случая кластеров коллоидных частиц во внешнем поле, в частности вращающегося поля. В адиабатическом приближении была корректно рассчитана энергия межчастичного взаимодействия и установлена форма потенциальной энергии для модели СТД. Проведено сравнение различных моделей, описывающих такие системы, включая модель ПТД, модель СТД и модель сплошной среды, основанное на численном решении задачи Лапласа с помощью МГЭ.

Показано, что МГЭ является наиболее подходящим методом для расчета регулируемых взаимодействий, поскольку корректно описывает эффекты локальных полей на малых расстояниях между частицами. Обнаружено, что в случае, когда относительная диэлектрическая проницаемость частиц меньше проницаемости растворителя ( $\lambda < 0$ , как в суспензии  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ), модель СТД становится неприменима, и следует использовать МГЭ. Когда же  $\lambda > 0$ , модель СТД дает парные потенциалы с относительной погрешностью около 10-20 % на малых расстояниях между частицами, что обусловлено влиянием мультиполей более высоких порядков. Расчет парных потенциалов для разных конических углов вращения поля показал, что посредством изменения угла прецессии поля можно «конструировать» взаимодействия, включая отталкивание, притяжение, дальнейшее притяжение и близкое отталкивание, взаимодействия барьерного типа и двойное отталкивание, подобное тому, что наблюдается в системе частиц «ядро-оболочка».

### Глава 3. Диаграммная техника регулируемого взаимодействия

Знание потенциала межчастичного взаимодействия определяет коллективную динамику и термодинамику конденсированных систем. В то же время, в случае коллоидных систем, численные методы электродинамики сплошных сред оказываются затратны с вычислительной точки зрения и не дают возможности рассчитывать энергию даже в небольших кластерах. В этой связи, разработка универсальной модели, учитывающей с одной стороны физические механизмы, приводящие к регулируемому взаимодействию между коллоидами во внешних полях и, с другой стороны, корректно описывающей потенциальную энергию в различных зонах, является актуальной задачей. Из-за дипольной природы поляризационного заряда коллоидной частицы во внешнем поле можно обратиться к методам, нашедшим свое применение в теории молекулярных взаимодействий. Так, для построения дальнодействующих потенциалов между многоэлектронными системами использовался подход теории возмущений, когда гамильтониан представляется в виде степенного ряда по малому параметру [49]. Развитие таких методов с последующей адаптацией для коллоидных суспензий может решить задачу расчета и детального анализа регулируемых взаимодействий во вращающихся электрических и магнитных полях. Этой задаче посвящена настоящая глава.

В разделе 3.1. разработана теория возмущений для самосогласованного дипольного момента, где возмущением на каждой частице является дополнительная поляризация, индуцированная поляризационным полем соседей. Из соотношения для полной энергии системы самосогласованных диполей выводится разложение для энергии регулируемого взаимодействия. В разделе 3.2. показано, каким образом различные процессы, вносящие вклад в регулируемые взаимодействия, можно визуализировать и разработана соответствующая *диаграмм-*

ная техника. В разделе 3.3. представлен анализ и проведена классификация регулируемого взаимодействия с точки зрения теории межмолекулярных систем. В разделе 3.4. приводится обобщение результатов и выводов, полученных в настоящей главе.

### 3.1. Теория возмущений для взаимодействия дипольного типа

#### 3.1.1. Разложение дипольного момента

Как уже обсуждалось ранее, уравнения (1.12), определяющие модель STD, можно решить точно, как линейную систему. Однако, такой подход не дает возможности провести детального анализа различных поляризационных процессов и построить аналитические асимптотики для парной и неаддитивной частей энергии взаимодействия. Ввиду того, что малый параметр регулируемой системы, определяющий распределение поправок зарядовой плотности, по модулю меньше единицы,  $|\lambda| \leq 1/8$ , для индуцированного дипольного момента можно построить ряд теории возмущений [49]:

$$\mathbf{p}_\alpha = \mathbf{p}_\alpha^{(0)} + \mathbf{p}_\alpha^{(1)} + \dots + \mathbf{p}_\alpha^{(n)} + \dots, \quad (3.1)$$

где индексу каждой поправки соответствует степень малого параметра:

$$\mathbf{p}_\alpha^{(0)} = \hat{\chi}_\alpha \mathbf{E}^{(0)}, \quad \mathbf{p}_\alpha^{(n)} = \lambda^n \sum_{\beta_1 \dots \beta_n} \hat{\mathcal{T}}_{\alpha\beta_1} \dots \hat{\mathcal{T}}_{\beta_{n-1}\beta_n} \mathbf{p}_{\beta_n}^{(0)}. \quad (3.2)$$

Здесь введен оператор межчастичной поляризации  $\hat{\mathcal{T}}_{\alpha\beta} = \hat{\chi}_\alpha \hat{T}_{\alpha\beta}$ , который в общем случае не является симметричным относительно перестановки индексов частиц  $\alpha$  и  $\beta$  (частицы в общем случае могут быть анизотропными). Также необходимо ввести транспонированный оператор  $\hat{\mathcal{T}}_{\beta\alpha}^\dagger = \hat{T}_{\beta\alpha} \hat{\chi}_\alpha$ , чтобы опреде-

литель скалярное произведение вида:

$$(\mathbf{p}_\alpha \mathbf{p}_\beta) = \mathbf{p}_{\beta''}^{(0)} \dots \widehat{\mathcal{T}}_{\beta''\alpha}^\dagger \widehat{\mathcal{T}}_{\beta\beta'} \dots \mathbf{p}_{\beta'}^{(0)},$$

где транспонирование необходимо для преобразования вектор-столбца в вектор-строку.

### 3.1.2. Разложение энергии взаимодействия

Представление дипольного момента в виде ряда теории возмущений дает возможность получить аналитическое решение в виде ряда для описания поляризуемости всей системы частиц. Подставляя решение (3.1) в соотношение для энергии взаимодействия между частицами (1.27) с учетом (2.16), можно записать энергию межчастичного взаимодействия в виде ряда относительно малого параметра:

$$\mathcal{U} = \sum_{n>0} \mathbf{p}_\alpha^{(n)} \widehat{V}_{\alpha f} \mathbf{E}^{(0)} + \sum_{n,m} \mathbf{p}_\alpha^{(m)} \widehat{V}_{\alpha\beta} \mathbf{p}_\beta^{(n)} + \sum_{n>0} \mathbf{p}_\alpha^{(n)} \widehat{V}_{\alpha\alpha} \left( \mathbf{p}_\alpha^{(0)} + \sum_m \mathbf{p}_\alpha^{(m)} \right), \quad (3.3)$$

где опущены знаки суммирования по частицам системы, а оператор взаимодействия,  $\widehat{V}_{\alpha\beta}$ , обобщен для каждого вида энергии следующим образом:

$$\widehat{V}_{\alpha\beta} = \begin{cases} -\lambda^{-1} \widehat{1}, & \beta \equiv \text{field}, & \text{(i)} \\ -\widehat{T}_{\alpha\beta}, & \alpha \neq \beta, & \text{(ii)} \\ 8 \widehat{\chi}_\alpha, & \alpha = \beta. & \text{(iii)} \end{cases} \quad (3.4)$$

Первое слагаемое в соотношении (3.3) представляет собой энергию взаимодействия поправки дипольного момента с внешним полем (внешняя энергия), второе – энергия взаимодействия поляризационных диполей между собой (внутренняя межчастичная энергия), а последнее слагаемое описывает упругую энер-



гию диполя (собственная энергия). Собирая слагаемые собственной энергии, содержащие перманентные дипольные моменты, энергию взаимодействия с внешним полем, а также энергию межчастичного взаимодействия с оставшейся частью собственной энергии, из (3.3) можно получить следующее представление:

$$\mathcal{U} = \sum_{n>0} \mathbf{p}_\alpha^{(0)} \left( \widehat{V}_{\alpha f} + \widehat{V}_{\alpha\alpha} \right) \mathbf{p}_\alpha^{(n)} + \sum_n \mathbf{p}_\alpha^{(n)} \left[ \widehat{V}_{\alpha\beta} \sum_m \mathbf{p}_\beta^{(m)} + \widehat{V}_{\alpha\alpha} \sum_{m>0} \mathbf{p}_\alpha^{(m)} \right]. \quad (3.5)$$

Учитывая определение поправки для поляризационного диполя,  $\mathbf{p}_\alpha^{(n)} = \lambda \widehat{T}_{\alpha\beta} \mathbf{p}_\beta^{(n-1)}$ , потенциальная энергия системы переписывается через оператор вида  $\widehat{V}_{\alpha\beta}$ :

$$\mathcal{U} = \sum_n \mathbf{p}_\alpha^{(0)} (1 - 8\lambda\chi_\alpha) \widehat{V}_{\alpha\beta} \mathbf{p}_\beta^{(n)} + \sum_{n,m} \mathbf{p}_\alpha^{(n)} (1 - 8\lambda\chi_\alpha) \widehat{V}_{\alpha\beta} \mathbf{p}_\beta^{(m)}. \quad (3.6)$$

Вводя определение *оператора регулируемого взаимодействия*  $\widehat{\mathcal{V}}_{\alpha\beta} = (1 - 8\lambda\chi_\alpha) \widehat{V}_{\alpha\beta}$ , можно получить:

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}^{(0)} + \mathcal{U}^{(1)} + \mathcal{U}^{(2)} + \dots + \mathcal{U}^{(p)} + \dots, \quad (3.7)$$

где каждое слагаемое записывается в виде:

$$\mathcal{U}^{(p)} = \mathbf{p}_\alpha^{(0)} \widehat{\mathcal{V}}_{\alpha\beta} \mathbf{p}_\beta^{(p)} + \sum_{n+m=p} \mathbf{p}_\alpha^{(n)} \widehat{\mathcal{V}}_{\alpha\beta} \mathbf{p}_\beta^{(m)}, \quad (3.7, a)$$

Здесь первое слагаемое, представленное перманентным диполем, является дополнительной *индукционной энергией*. Понятно, что такое же слагаемое повторяется в сумме, представленной во втором слагаемом при  $m = p$ . Поэтому эту поправку можно условно опустить с целью приведения энергии взаимодействия поляризационных диполей к энергии взаимодействия жестких (фиксированных) диполей, с помощью замены оператора дипольного взаимодействия,

## Правила диаграммной техники

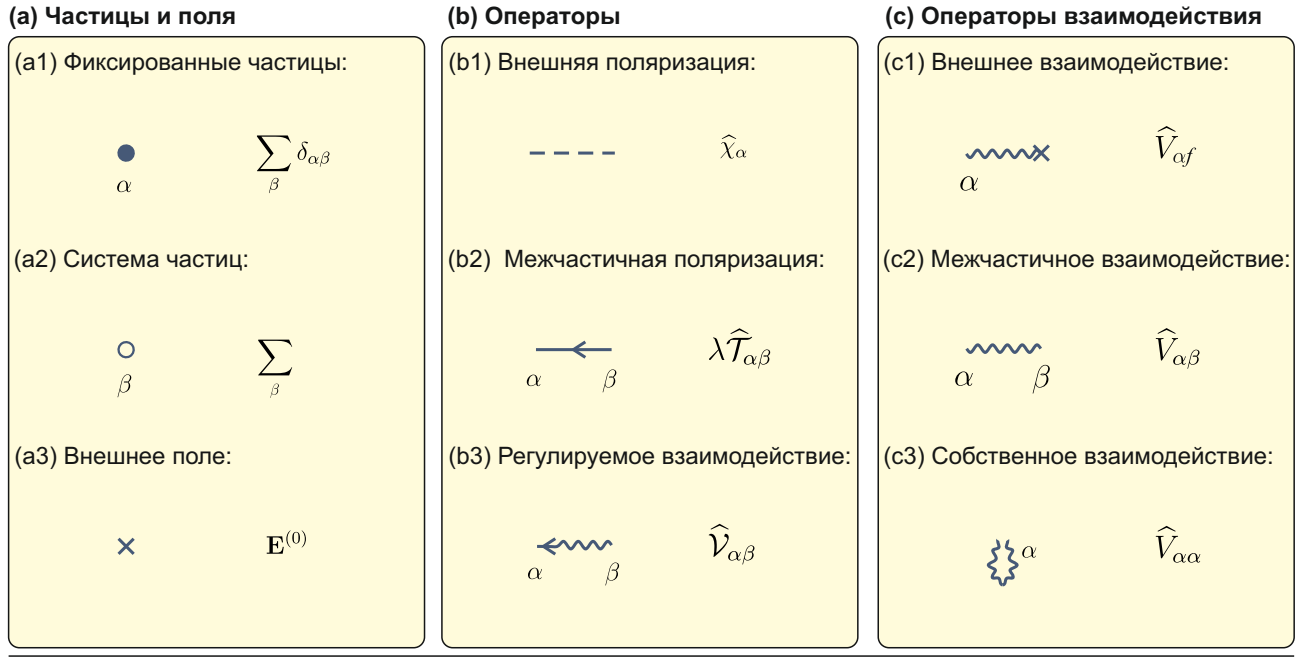


Рис. 3.1. Правила диаграммной техники для дипольного взаимодействия частиц. (a) Обозначения для объектов системы, а именно частиц и внешнего поля. (b) Линии, сопоставленные в диаграммах оператору поляризации частицы и межчастичной поляризации, а также оператору взаимодействия. (c) Линии, сопоставленные операторам взаимодействия и обозначающие: *внешнюю энергию, дипольную межчастичную энергию и собственную энергию.*

$\hat{V}_{\alpha\beta} \rightarrow \hat{V}_{\alpha\beta}$ , на оператор регулируемого взаимодействия.

## 3.2. Диаграммная техника для дипольного взаимодействия

### 3.2.1. Правила диаграммной техники

Вычисление слагаемых ряда (3.7) значительно упрощается и становится наглядным при введении *диаграммной техники* для дипольного взаимодействия.

Для этого вводятся элементы системы, представленные на Рис. 3.1(a):

(a1) частицы системы представлены маленькими кружками с указанием рядом ее индекса, причем закрашенный кружок обозначает фиксированную частицу;

(a2) пустому кружку ставится в соответствие суммирование по всем индексам частиц системы;

(a3) для внешнего поля  $\mathbf{E}^{(0)}$  вводится крест, располагающийся над частицей с которой напрямую взаимодействует.

В свою очередь каждому оператору присваивается линия, как показано на Рис. 3.1(b):

(b1) оператору поляризации частицы (отклику на внешнее воздействие) присваивается пунктирная линия;

(b2) оператору межчастичной поляризации в соответствие ставится прямая линия со стрелкой (оператор в общем случае несимметричен относительно перестановки частиц);

(b3) оператор регулируемого взаимодействия определяется волнистой линией со стрелкой, для которой тоже необходимо ввести направление.

Как было показано выше, представление энергии осуществляется с помощью оператора регулируемого взаимодействия. Тем не менее, детальное представление дипольного взаимодействия следует иллюстрировать операторами типа (3.4). Соответствующие им диаграммные элементы показаны на Рис. 3.1(c):

(c1) оператору взаимодействия с внешним полем  $V_{\alpha f}$  соответствует волнистая линия, соединяющая  $\alpha$ -ую частицу и внешнее поляризующее поле (крест);

(c2) оператору межчастичного взаимодействия  $V_{\alpha\beta}$  ставится волнистая линия между различными частицами  $\alpha$  и  $\beta$ ;

(c3) оператор собственной энергии частицы  $V_{\alpha\alpha}$  описывается замыкающейся на  $\alpha$ -ой частице такой же волнистой линией без указания направления (из-за симметрии).

С помощью описанных выше правил можно проиллюстрировать при помощи диаграмм различные вклады в потенциальную энергию системы. Для формирования конструкции, представляющей из себя поправку  $n$ -ого порядка, к

$$\mathbf{p}_\alpha = \underbrace{\bigcirc}_{\alpha}^{\Sigma^{(0)}}, \quad \underbrace{\bigcirc}_{\alpha}^{\Sigma^{(0)}} = \underbrace{\overset{\times}{\vdots}}_{\alpha} + \underbrace{\overset{\times}{\vdots}}_{\beta_1} \rightarrow \underbrace{\bullet}_{\alpha} + \underbrace{\overset{\times}{\vdots}}_{\beta_2} \begin{array}{l} \circ \\ \swarrow \searrow \\ \circ \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \nwarrow \\ \bullet \end{array} \rightarrow \underbrace{\bullet}_{\alpha} + \dots$$

Рис. 3.2. Диаграммное представление уравнения (3.1) в соответствии с правилами, показанными на Рис. 3.1(а). Элемент кружок со знаком суммы иллюстрирует полный ряд разложения дипольного момента в ряд теории возмущений.

заданной частице подводится цепочка из  $n$  операторов межчастичной поляризации, проходящих через другие частицы системы, как показано на Рис. 3.2. В соответствие полному ряду разложения дипольного момента ставится элемент, представляющий из себя кружок, внутри которого расположен знак суммы с указанием в верхнем углу начала порядка разложения. Так, вектор перманентного дипольного момента на частицах  $\mathbf{p}_\alpha^{(0)}$  задается присваиванием конструкции, показанной на Рис. 3.3(а1), которая представляет из себя внешнее поле (крест), действующее оператором поляризации (пунктирная линия) на частицу (закрашенный кружок).

Для формирования самой энергетической диаграммы слагаемого типа (3.7а), необходимо записать поправки дипольного момента  $n$ -ого и  $m$ -ого порядка, соответственно, и соединить цепочки поправок с помощью оператора регулируемого взаимодействия, направленного на  $\alpha$ -ую частицу. Последовательность стрелок должна указывать на узел, соответствующий левому индексу оператора взаимодействия – в этом случае диаграмма является связной.

Важно отметить, что каждую диаграмму можно мысленно разделить на две части относительно оператора взаимодействия. Дипольная поправка, стоящая слева от оператора, является правой частью диаграммы, и наоборот. В свою очередь каждая из этих частей имеет свой порядок. Так, во втором слагаемом

(3.7а) левая часть,  $\mathbf{p}_\alpha^{(n)}$ , имеет порядок  $n$ , а правая,  $\mathbf{p}_\beta^{(m)}$  – порядок  $m$ , в то же время сумма порядков частей диаграммы и является *порядком диаграммы*. Количество прямых направленных линий в соответствующей части диаграммы соответствует ее порядку. Если порядок правой и левой частей диаграммы совпадает, то диаграмма *симметрична*, в противном случае – *асимметрична*.

Первое слагаемое в соотношении (3.7, а) является диаграммой, в левую часть которой входит перманентный дипольный момент. Диаграммы такого типа, показаны на Рис. 3.3(а2), и в дальнейшем они называются *дебаевскими*. Для упрощения записи и построения диаграммных рядов, можно опускать это дополнительное слагаемое при построении диаграммной записи и добавлять его при преобразовании диаграмм в аналитические соотношения.

Для преобразования каждой диаграммы к аналитическому представлению следует руководствоваться следующими правилами:

- (i) при движении по направлению стрелок каждой линии ставится в соответствие оператор  $\lambda \widehat{\mathcal{T}}_{\alpha\beta}$ , а против движения сопряженный оператор  $\lambda \widehat{\mathcal{T}}_{\alpha\beta}^\dagger$ , в то же время каждой волнистой линии – оператор регулируемого взаимодействия  $\widehat{\mathcal{V}}_{\alpha\beta}$  (либо оператор, соответствующий типу элемента), причем направление линий указывает на частицу, соответствующую первому индексу оператора;
- (ii) если начинать двигаться по направлению стрелок, операторы стоит выписывать справа налево;
- (iii) полученное аналитическое слагаемое необходимо домножить на коэффициент диаграммы; в случае дебаевских диаграмм к коэффициенту диаграммы необходимо прибавить единицу.

Основным преимуществом диаграммного представления является ясная иллюстрация различных механизмов поляризации, участвующих во взаимодей-

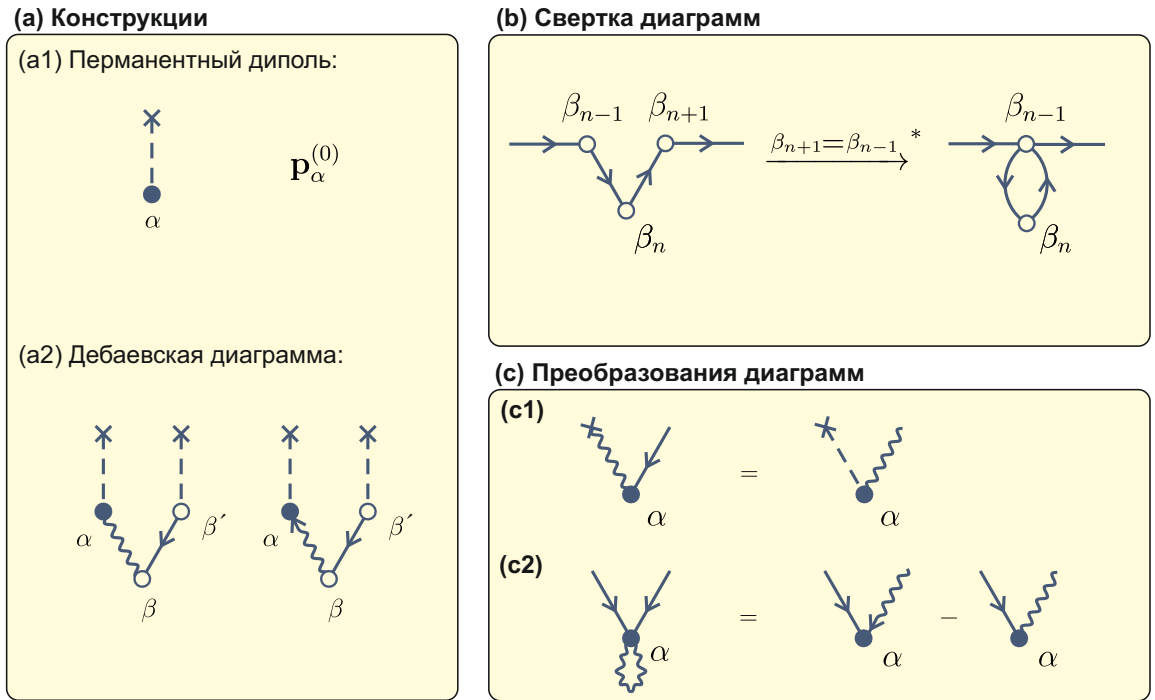


Рис. 3.3. Типичные диаграммный конструкции, свертка и преобразования диаграмм. Диаграммные конструкции представлены на рисунке (а): (а1) перманентный дипольный момент на  $\alpha$ -ой частице индуцированный внешним полем (крест); (а2) дебаевские диаграммы 1-ого порядка для внутренней межчастично энергии и регулируемой энергии, соответственно. На рисунке (b) показана свертка диаграммы в некотором узле  $\beta_{n-1}$ . Преобразование диаграмм проиллюстрированы на рисунке (с): (с1) преобразование внешней энергии частицы к дебаевской диаграмме внутреннего взаимодействия; (с2) преобразование собственной диаграммы к разнице диаграмм регулируемого и внутреннего межчастичного взаимодействия.

ствиях. Например, следующее слагаемое (второго порядка):

$$\mathbf{p}_\alpha^{(0)} \lambda^2 \sum_{\beta_1 \beta_2} \widehat{V}_{\alpha\beta_1} \widehat{T}_{\beta_1\beta_2} \widehat{T}_{\beta_2\alpha} \mathbf{p}_\alpha^{(0)}, \quad (3.8)$$

можно представить, как показано на Рис.3.4. Физически эта диаграмма описывает взаимодействие диполя на  $\alpha$ -ой частице с диполем на  $\beta_1$ -ой частице, индуцированным в системе той же частицей  $\alpha$  через переполаризацию промежуточной частицы  $\beta_2$ .

Изложенная диаграммная техника для модели СТД во многом схожа с тех-

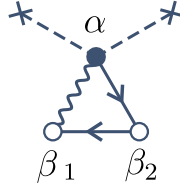


Рис. 3.4. Диаграммное представление энергии взаимодействия (3.8).

ником, предложенной Окаем Синаноглу для анализа межмолекулярных сил в многоэлектронных системах [49]. Вместе с тем, диаграммные методы никогда не разрабатывались и не применялись для детального анализа регулируемых взаимодействий в коллоидных системах.

### 3.2.2. Свертка и преобразования диаграмм

Каждое слагаемое в уравнении (3.7, а) представляет собой набор матричных произведений следующего вида:

$$\mathbf{p}_\alpha^{(0)} \hat{T}_{\alpha\beta_1} \cdots \hat{T}_{\beta_{n-1}\beta_n} \mathbf{p}_{\beta_n}^{(0)} = \frac{G_{n+1}(\mathbf{r}_{\alpha\beta_1}, \dots, \mathbf{r}_{\beta_{n-1}\beta_n})}{r_{\alpha\beta_1}^3 \cdots r_{\beta_{n-1}\beta_n}^3}, \quad (3.9)$$

где функции  $G_{n+1}(\mathbf{r}_{\alpha\beta_1}, \dots, \mathbf{r}_{\beta_{n-1}\beta_n})$  описывают угловые зависимости  $(n+1)$ -ого слагаемого и записываются через амплитуды  $\hat{A}_{\beta_1\beta_2}$  следующим образом:

$$G_{n+1}(\mathbf{r}_\alpha, \dots, \mathbf{r}_{\beta_n}) = (-1)^n \text{Tr} \left\{ \hat{A}_{\alpha\beta_1} \cdots \hat{A}_{\beta_{n-1}\beta_n} (\mathbf{p}_{\beta_n}^{(0)} \otimes \mathbf{p}_\alpha^{(0)}) \right\}. \quad (3.10)$$

В свою очередь, матричное произведение амплитуд можно переписать в виде суммы:

$$\hat{A}_1 \cdots \hat{A}_n = \hat{a}_1 \cdots \hat{a}_n + \sum_{p=1}^{n-1} \sum_{i < \dots < j}^p \hat{a}_i \cdots \hat{a}_j + \hat{1}. \quad (3.11)$$

Здесь индексы обозначают пары номеров частиц в представлении (3.10).

В случае переменного внешнего поля, необходимо произвести усреднение по его годографу, и тогда получаются усредненные функции  $C_{n+1} = \langle G_{n+1} \rangle_f$ ,

которые имеют следующий вид:

$$C_{n+1}(\mathbf{r}_\alpha, \dots, \mathbf{r}_{\beta_n}) = (-1)^n \text{Tr} \left\{ \hat{A}_{\alpha\beta_1} \dots \hat{A}_{\beta_{n-1}\beta_n} \rho_{\beta_n\alpha} \right\}, \quad (3.12)$$

где введена *дипольная корреляционная матрица*:

$$\rho_{\beta_n\alpha} = \langle \mathbf{p}_{\beta_n}^{(0)} \otimes \mathbf{p}_\alpha^{(0)} \rangle_f, \quad (3.13)$$

описывающая взаимную изотропию дипольного момента во времени (среднее значение ковариации момента).

Ряд (3.7) состоит из всех слагаемых, включая случаи, когда индексы пары частиц совпадают, т.е.  $\beta_{n+1} = \beta_{n-1}$ . Поэтому целесообразно ввести *операцию свертки диаграммы по повторяющимся индексам*:

$$\sum_{\beta_n} \sum_{\beta_{n+1}} \hat{T}_{\beta_{n-1}\beta_n} \hat{T}_{\beta_n\beta_{n+1}} \rightarrow^* \sum_{\beta_n} \hat{T}_{\beta_{n-1}\beta_n}^2, \quad (3.14)$$

что уменьшает количество узлов в диаграмме на один, как показано на Рис. 3.3(b).

Важные правила *преобразования диаграмм*, содержащих обычный оператор взаимодействия, к диаграммам, содержащим оператор регулируемого взаимодействия, представлены на Рис. 3.3(c). Используя определение (3.4), можно показать, что внешняя энергия преобразуется к дебаевской диаграмме, содержащий оператор дипольного взаимодействия, так как показано на Рис. 3.3(c1). Такое правило можно вывести и для собственной энергии. Если добавить к любой собственной диаграмме подобную межчастичную диаграмму, то легко получить такую же межчастичную диаграмму, содержащую уже оператор регулируемого взаимодействия. Преобразование для собственной диаграммы проиллюстрированы на Рис. 3.3(c2).



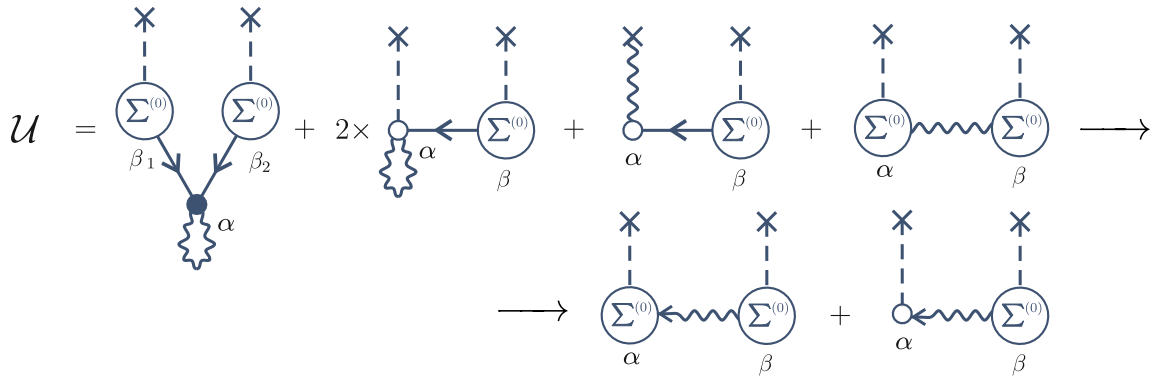


Рис. 3.5. Преобразование регулируемой энергии. Приведена иллюстрация диаграммного преобразования регулируемой энергии взаимодействия (3.5)-(3.7).

Используя правила для преобразования диаграмм, можно повторить в диаграммном виде приведение энергии взаимодействия (3.5) - (3.7). Такой вывод представлен на Рис. 3.5. Видно, что оператор регулируемого взаимодействия является суммарным оператором, объединяющим в себе все виды энергий. Заметим, что дополнительное слагаемое, соответствующее дебаевской энергии, в дальнейшем опускалось, чтобы привести регулируемую энергию к виду, соответствующем межмолекулярному дипольным взаимодействиям.

### 3.3. Анализ регулируемого взаимодействия в системах самосогласованных диполей

#### 3.3.1. Виды энергий регулируемого взаимодействия

Согласно статистической механике, сходство форм и зависимостей потенциалов взаимодействия в различных многочастичных системах должно приводить к одинаковым коллективным явлениям и структурам, но с измененными характерными пространственными и временными масштабами. В связи с этим моделирование молекулярно-подобных взаимодействий привлекательно не только для визуализации различных общих явлений в конденсированных средах, но также и для создания коллоидных структур, воспроизводящих структуры ти-

пичных молекулярных материалов. Другая задача, не менее интересная для перспективных приложений, связана с построением регулируемых взаимодействий, отличных от любых известных молекулярных взаимодействий. Такие взаимодействия позволят создавать структуры с необычными и неожиданными функциональными свойствами.

Можно было бы ожидать, что из-за аналогичной интерпретации в рамках концепции поляризуемости, поляризационные силы в молекулярных и коллоидных системах с электрически-регулируемыми взаимодействиями должны вести себя одинаково. Действительно, согласно теореме Гельмана-Фейнмана, молекулярные электростатические и индукционные взаимодействия можно объяснить с точки зрения классической электродинамики. Таким образом, можно сравнить коллоидные и молекулярные взаимодействия, чтобы ответить на вопрос: с каким типом взаимодействия сталкиваются исследователи в случае регулируемых взаимодействий во внешних полях, и как такие взаимодействия соотносятся с межмолекулярными силами?

Межчастичная энергия в молекулярных системах зависит от их конфигурации, и, кроме парных взаимодействий, важную или даже определяющую роль играют неаддитивные эффекты. В типичных материалах неаддитивность связана с *обменными* и *поляризационными* эффектами. В коллоидных системах обменные взаимодействия обычно слабы и могут возникать только в специфических случаях (например, из-за эффекта Казимира-Полдера в растворителях, близких к критическим сольвентам [133, 134, 135]). Поэтому характерный вид неаддитивности для (зарядово-стабилизированных) коллоидов связан с нелинейным экранированием электростатических взаимодействий, когда длина экранирования Дебая сравнима с межчастичными расстояниями или превышает их. Однако такие взаимодействия можно рассматривать как парные, если длина экранирования намного меньше диаметра частиц (как в случае си-

стем  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ). В случае же взаимодействий, регулируемых внешними электрическими или магнитными полями, роль неаддитивности всегда существенна: причина этого заключается в том, что характерный масштаб регулируемых взаимодействий всегда определяется *диаметром частицы*. Чтобы объяснить физическую природу различных механизмов поляризации, вносящих вклад в регулируемые взаимодействия, уравнение (3.3) может быть представлено аналогично тому, как это делается в теории молекулярных взаимодействий [49, 58]:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{U} = & \underbrace{\mathbf{p}_\alpha^{(0)} \widehat{V}_{\alpha\beta} \mathbf{p}_\beta^{(0)}}_{\text{энергия Кеезома}} + \underbrace{\sum_{m>0} \mathbf{p}_\alpha^{(0)} \widehat{V}_{\alpha\beta} \mathbf{p}_\beta^{(m)} + \sum_{n>0} \mathbf{p}_\alpha^{(n)} \widehat{V}_{\alpha\beta} \mathbf{p}_\beta^{(0)}}_{\text{энергия Дебая}} + \\
 & + \underbrace{\sum_{n,m>0} \mathbf{p}_\alpha^{(n)} \widehat{V}_{\alpha\beta} \mathbf{p}_\beta^{(m)}}_{\text{энергия Лондона}} + \underbrace{\sum_{n>0} \mathbf{p}_\alpha^{(n)} \widehat{V}_{\alpha\alpha} \left( \mathbf{p}_\alpha^{(0)} + \sum_m \mathbf{p}_\alpha^{(m)} \right)}_{\text{собственная энергия}} + \underbrace{\sum_{n>0} \mathbf{p}_\alpha^{(n)} \widehat{V}_{\alpha f} \mathbf{E}^{(0)}}_{\text{внешняя энергия}}. \quad (3.15)
 \end{aligned}$$

Здесь сгруппированные слагаемые, соответствующие разным видам энергии взаимодействия, могут быть диаграммно представлены так, как показано на Рис. 3.6.

Внутренняя межчастичная энергия в уравнении (3.3) распадается на три вида:

- (i) *энергия ориентационного взаимодействия перманентных диполей*, индуцированных внешним полем, или *энергия Кеезома*,  $\mathcal{U}^{(K)}$ ; единственная парная диаграмма этой энергии представлена на Рис. 3.6(a1);
- (ii) *индуцированная энергия*, описывающая взаимодействие перманентного диполя на одной частице со своим образом на другой частице и известная как *энергия Дебая*,  $\mathcal{U}^{(D)}$ ; диаграммы такого типа энергии показаны на Рис. 3.6(a2);
- (iii) энергия взаимодействия образов перманентных диполей на разных частицах – *энергия Лондона*,  $\mathcal{U}^{(L)}$ ; соответствующие ей диаграммы показаны на

Рис. 3.6(а3).

Далее, остается уже упомянутая выше *собственная энергия*,  $\mathcal{U}^{(s)}$ , связанная с изменением собственной энергии частицы из-за поляризации другими частицами системы. Процессы переполаризации представлены в диаграммном виде на Рис. 3.6(b). И, наконец, последнее слагаемое в уравнении (3.14) представляет собой энергию дипольных возмущений во внешнем поле, известную как *внешняя энергия*,  $\mathcal{U}^{(e)}$ , и графически показанную на Рис. 3.6(c).

Теперь можно достаточно просто оценить асимптотику регулируемых взаимодействий на больших расстояниях между частицами. Старшие слагаемые соответствуют диаграммам с *наименьшим количеством сплошных линий*, а каждый выделанный набор на Рис. 3.6 дает некоторую асимптотическую зависимость. Отсюда заключаем, что  $\mathcal{U}^{(K)} \propto 1/r^3$ ,  $\mathcal{U}^{(D)} \propto 1/r^6$ , и  $\mathcal{U}^{(L)} \propto 1/r^9$ . Внешняя и собственная энергия имеют такое же дальнедействующее поведение, что и внутренняя энергия межчастичного взаимодействия,  $\mathcal{U}^{(e)} \propto 1/r^3$  и  $\mathcal{U}^{(s)} \propto 1/r^3$ . Это и приводит к перенормировке взаимодействий (множитель в операторе регулируемого взаимодействия).

Чтобы обсудить вклад, обеспечиваемый различными механизмами поляризационных взаимодействий, на Рис. 3.7 проиллюстрированы энергии, которые появляются в уравнении (3.15) для полярных молекул и регулируемых коллоидов. Коллоидные частицы, помещенные во внешнее электрическое поле, становятся поляризованными и взаимодействуют анизотропно, подобно полярным молекулам. Однако, в случае вращающегося плоского поля результирующие регулируемые взаимодействия становятся изотропны. Можно было бы сравнить этот случай с полярными молекулами при высоких температурах, когда происходит усреднение угловых ориентаций молекул. Но в отличие от полярных молекул, перманентные дипольные моменты индуцированные внешним полем, когерентно ориентированы в коллоидных системах, так как показано на

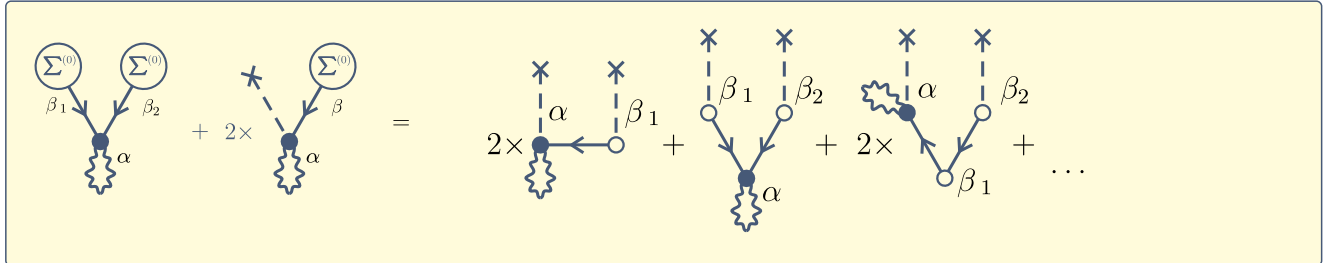
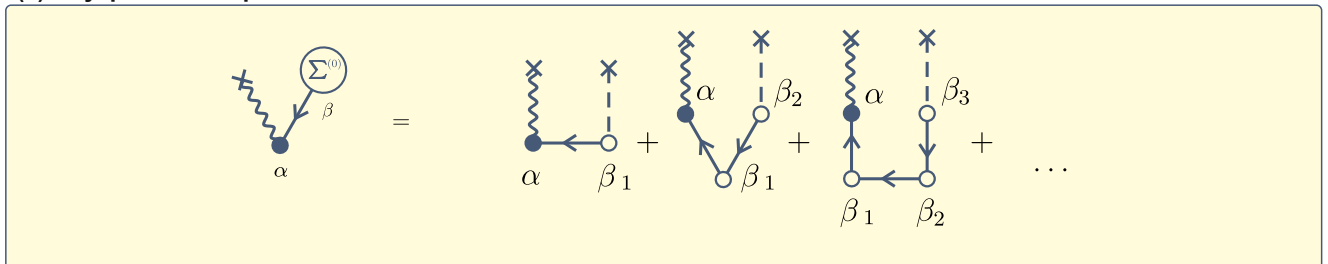
**(a) Внутренняя межчастичная энергия****(b) Собственная энергия****(c) Внутренняя энергия**

Рис. 3.6. Диаграммное изображение энергий в уравнении (3.14). Вклады, соответствующие взаимодействиям между: (a1) постоянные диполи, индуцированные внешним полем – *энергия Кеезома* или энергия ориентационного взаимодействия, (a2) постоянные диполи и дипольные возмущения – *энергия Дебая* или энергия индуцированного взаимодействия, (a3) дипольные возмущения на разных частицах – *энергия Лондона* или энергия остаточного поляризационного взаимодействия, (b) самовоздействие дипольных возмущений – *собственная энергия*; (c) энергия дипольных возмущений во внешнем поле – *внешняя энергия*.

Рис. 3.7(a.2). Из-за этого энергии Кеезома демонстрируют различное поведение на больших расстояниях:  $\mathcal{U}^{(K)} \propto 1/r^3$  в регулируемых коллоидах и  $\mathcal{U}^{(K)} \propto 1/r^6$

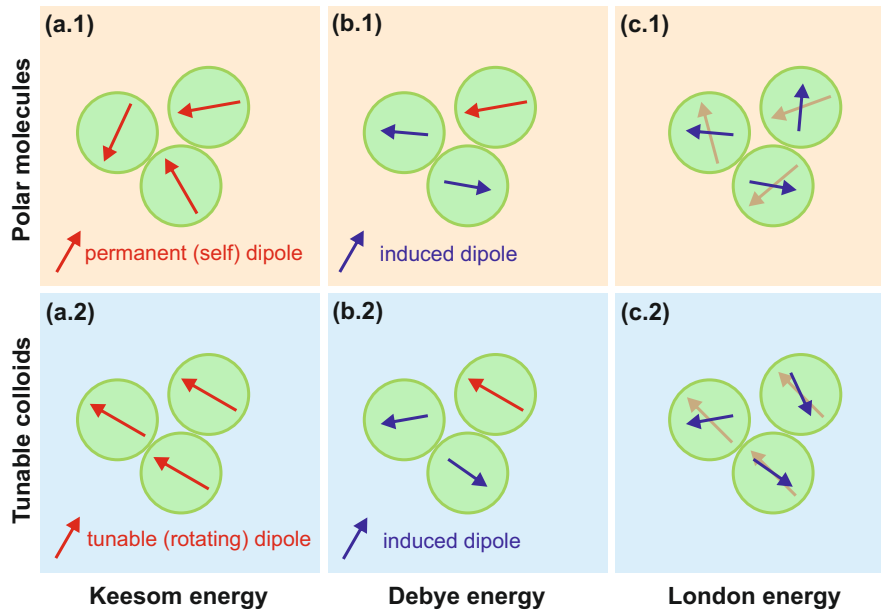


Рис. 3.7. Взаимодействия в полярных молекулах и регулируемых коллоидах: Схематически иллюстрированные различные виды энергий (в соответствии с уравнением (3.15)) в полярных молекулах (1) и регулируемых коллоидах (2), включая энергии Кеззома, Дебая и Лондона, показаны на панелях (a), (b) и (c).

в полярных молекулах, соответственно.

Энергия Дебая (или индукции) обеспечивается взаимодействием между перманентными диполями и диполями, которые они индуцируют на других частицах, как показано красными и синими стрелками на Рис. 3.7(b.1) и 3.7(b.2). После углового усреднения, энергия Дебая в регулируемых системах демонстрирует *такое же поведение*  $\mathcal{U}^{(D)} \propto 1/r^6$ , что и в полярных молекулах [58].

### 3.3.2. Потенциал регулируемого взаимодействия

Операция свертки играет важную роль в нашем дальнейшем анализе. Используя расчеты проведенные с помощью МГЭ, *in silico* было показано, что регулируемые взаимодействия в основном определяются *парными и трехчастичными взаимодействиями*, в то время как слагаемые более высоких порядков являются слабыми и ими можно пренебречь. Это означает, что, рассматривая диаграмму с  $n$  частицами, можно уменьшить ее порядок, используя различные

свертки над  $(n-3)$  частицами. Другими словами, свертка позволяет вычислять *главные члены* в ряду возмущений, сводя любую диаграмму многочастичных систем к линейной комбинации диаграмм из двух и трех частиц.

Модель СТД хорошо описывает взаимодействие только при  $r \gtrsim 2$ . Однако полезным оказывается проанализировать ряд диаграмм для модели СТД, поскольку он позволяет (i) вычислить *аналитически* регулируемые парные взаимодействия на больших расстояниях и (ii) проанализировать сходимость ряда возмущений. Так как рассматриваются вклады, вносимые различными возмущениями СТД, то эту модель можно называть моделью *возмущенных самосогласованных точечных диполей* (В-СТД).

В качестве первого шага энергия взаимодействий была разделена на парную (аддитивную) и многочастичную (неаддитивную) часть (в манере, типичной для модели погруженного атома [136], используемой при расчете молекулярных взаимодействий):

$$\mathcal{U} = \sum_{\alpha > \beta} \varphi(r_{\alpha\beta}) + \sum_{\alpha} F_{\alpha}, \quad (3.16)$$

где  $\varphi(r_{\alpha\beta})$  и  $F_{\alpha}$  – парный потенциал и функции погружения, описывающая неаддитивность, соответственно.

Парный потенциал можно представить в виде диаграмм, представленных на Рис. 3.8. Используя правила, изложенные в разделе 3.2., можно получить следующее разложение:

$$\varphi_{\alpha\beta} = -2(1 - 8\lambda) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^{n-1}}{r_{\alpha\beta}^{3n}} (n+1) C_{n+1}(\underbrace{\mathbf{r}_{\alpha\beta}, \dots, \mathbf{r}_{\alpha\beta}}_{n \text{ variables}}), \quad (3.17)$$

где  $C_{n+1}$  функция определенная соотношением (3.12).

На Рис. 3.8 нет диаграмм выше нулевого порядка, связанных с энергией Кезома. Диаграммы (а4) и (а5) описывают энергию Дебая первого порядка; диаграммы (а6) и (а7)-(а8) соответствуют внешней энергии и собственной энергии,

(a) Парная энергия взаимодействия:

$$\varphi(r_{\alpha\beta}) = \begin{array}{c} \begin{array}{cccccc} \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \bullet \text{---} \leftarrow \bullet \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} & + & 2 \times \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \bullet \text{---} \leftarrow \bullet \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \quad \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \quad \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \quad \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \quad \times \quad \times \end{array} & + & \dots \end{array} \\ \begin{array}{cccccc} (a1) & & (a2) & & (a3) & & (a4) & & (a5) & & (a6) & & \dots \end{array} \\ + & 2 \times & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & 3 \times & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} & + & 4 \times & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} & + & \dots \end{array} \\ \begin{array}{cccccc} (a7) & & (a8) & & (a9) & & (a10) & & (a11) & & \dots \end{array} \end{array}$$

(b) Парная энергия взаимодействия (нормированная):

$$\varphi(r_{\alpha\beta}) = \begin{array}{cccccc} \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & 3 \times & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} & + & 2 \times & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} & + & \dots \end{array} \\ \begin{array}{cccccc} (b1) & & (b2) & & (b3) & & (b4) & & (b5) & & \dots \end{array} \end{array}$$

(c) Неаддитивная энергия взаимодействия (нормированная):

$$F_{\alpha} = \begin{array}{cccccc} \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \bullet \text{---} \text{---} \circ \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \circ \text{---} \text{---} \bullet \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \text{---} \circ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \circ \text{---} \text{---} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \text{---} \circ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & \dots \end{array} \\ \begin{array}{cccccc} (c1) & & (c2) & & (c3) & & (c4) & & (c5) & & \dots \end{array} \end{array}$$

Рис. 3.8. Диаграммное представление потенциала регулируемого взаимодействия. (a) Парная часть потенциала, описывающая полную потенциальную энергию выделенной комбинации из двух частиц. (b) Нормированная парная часть потенциала, записанная через оператор регулируемого взаимодействия. (c) Нормированная неаддитивная часть потенциала, соответствующая трехчастичной потенциальной энергии  $\alpha$ -ой части в различных триплетных кластерах.



соответственно. Преобразуя диаграммы, можно получить второе слагаемое в уравнении (3.17) с множителем  $3(1-8\lambda)$  вместо  $(1-8\lambda)$ . Диаграммы (a9) - (a11) на Рис. 3.8 описывают возмущения второго порядка. Диаграмма (a9) состоит из двух диаграмм для энергии Дебая и одной диаграммы для энергии Лондона, которые оказываются топологически эквивалентными. Диаграммы (a10) и (a11) соответствуют внешней и собственной энергии, соответственно.

Таким же образом можно рассматривать многочастичные взаимодействия. Ряд возмущений для взаимодействий начинается с члена  $\propto \lambda$ . Связанная с ориентационным взаимодействием постоянных диполей, энергия Кеезома в этом случае отсутствует. Опуская рутинные и громоздкие расчеты, здесь приводятся соотношения для функций  $F_\alpha$  в уравнении (3.16), описывающих неаддитивные слагаемые:

$$\begin{aligned}
F_\alpha &= \sum_{\beta_1\beta_2} F_{\alpha\beta_1\beta_2}^{(3)} + \sum_{\beta_1\beta_2\beta_3} F_{\alpha\beta_1\beta_2\beta_3}^{(4)} + \sum_{\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4} F_{\alpha\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4}^{(5)} + \dots, \\
F_{\alpha\beta_1\beta_2}^{(3)} &= -(1-8\lambda)\lambda \left[ \frac{2C_3(\mathbf{r}_{\alpha\beta_1}, \mathbf{r}_{\beta_1\beta_2})}{r_{\alpha\beta_1}^3 r_{\beta_1\beta_2}^3} + \frac{C_3(\mathbf{r}_{\alpha\beta_1}, \mathbf{r}_{\alpha\beta_2})}{r_{\alpha\beta_1}^3 r_{\alpha\beta_2}^3} \right], \\
F_{\alpha\beta_1\beta_2\beta_3}^{(4)} &= -(1-8\lambda)\lambda^2 \left[ \frac{2C_4(\mathbf{r}_{\alpha\beta_1}, \mathbf{r}_{\beta_1\beta_2}, \mathbf{r}_{\beta_2\beta_3})}{r_{\alpha\beta_1}^3 r_{\beta_1\beta_2}^3 r_{\beta_2\beta_3}^3} + \frac{2C_4(\mathbf{r}_{\alpha\beta_1}, \mathbf{r}_{\alpha\beta_2}, \mathbf{r}_{\beta_2\beta_3})}{r_{\alpha\beta_1}^3 r_{\alpha\beta_2}^3 r_{\beta_2\beta_3}^3} \right], \\
F_{\alpha\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4}^{(5)} &= -(1-8\lambda)\lambda^3 \left[ \frac{2C_5(\mathbf{r}_{\alpha\beta_1}, \mathbf{r}_{\beta_1\beta_2}, \mathbf{r}_{\beta_2\beta_3}, \mathbf{r}_{\beta_3\beta_4})}{r_{\alpha\beta_1}^3 r_{\beta_1\beta_2}^3 r_{\beta_2\beta_3}^3 r_{\beta_3\beta_4}^3} + \right. \\
&\quad \left. + \frac{2C_5(\mathbf{r}_{\alpha\beta_1}, \mathbf{r}_{\alpha\beta_2}, \mathbf{r}_{\beta_2\beta_3}, \mathbf{r}_{\beta_3\beta_4})}{r_{\alpha\beta_1}^3 r_{\alpha\beta_2}^3 r_{\beta_2\beta_3}^3 r_{\beta_3\beta_4}^3} + \frac{C_5(\mathbf{r}_{\alpha\beta_1}, \mathbf{r}_{\beta_1\beta_2}, \mathbf{r}_{\alpha\beta_3}, \mathbf{r}_{\beta_3\beta_4})}{r_{\alpha\beta_1}^3 r_{\beta_1\beta_2}^3 r_{\alpha\beta_3}^3 r_{\beta_3\beta_4}^3} \right],
\end{aligned} \tag{3.18}$$

где суммирование выполняется по всем частицам в данной конфигурации, а функции  $C_{n+1}$  вычисляются с помощью преобразования (3.12). В случае триплетных кластеров вклад, обеспечиваемый слагаемыми более высоких порядков, следует из уравнения (3.18), и при этом индексы пробегают по всем частицами в триплете, но их конкретная комбинация не может занулить знаменатель. Более простое представление для функции  $F = \sum_\alpha F_\alpha$  может быть получено с

помощью диаграмм так, как это показано на Рис. 3.8(b).

### 3.4. Выводы к Главе 3

В настоящем разделе была построена теория возмущений для разрешения модели СТД, и получены разложения поляризационного дипольного момента и энергии взаимодействия. Проведен детальный анализ потенциальной межчастичной энергии в регулируемых коллоидных системах и установлен обобщенный оператор дипольного взаимодействия.

Представлен диаграммный метод анализа дипольных регулируемых взаимодействий, индуцированных в коллоидных суспензиях вращающимися электрическими (или магнитными) полями. Диаграммный метод может быть применен для решения широкого круга задач, в том числе: (i) расчетов регулируемого взаимодействия в полях со сложными (эллиптическими, коническими, сферическими или цилиндрическими) годографами, (ii) анализа регулируемых взаимодействий в бинарных и многокомпонентных коллоидных системах, а также для систем частиц сложной формы и внутренней структуры, (iii) диаграммный метод может быть обобщен для анализа гидродинамических взаимодействий из-за базового описания полей уравнением Лапласа (аналогично электро- и магнитостатической задаче).

Разработанный метод позволяет получать интерполяции многочастичных потенциалов для реальных взаимодействий. Потенциалы можно использовать для анализа роли различных механизмов, управляющих регулируемыми взаимодействиями, а также при моделировании методами молекулярной динамики и Монте-Карло.

## Глава 4. Регулируемый потенциал взаимодействия сферически-симметричных частиц

Регулируемые взаимодействия, индуцированные вращающимися электрическими и магнитными полями, трудно рассчитать с высокой точностью по нескольким причинам. В рамках простого и широко используемого подхода, известного как модель СТД, частицы рассматриваются как точечные диполи с поляризацией, определяемой (локальным) полем в центре частицы [107, 39, 108]. Однако, как было показано в Главе 2, модель СТД становится довольно неточной на малых расстояниях (когда расстояния сравнимы с диаметром частицы) и чувствительна к контрасту диэлектрических проницаемостей частиц и сольвента. Другая проблема заключается в том, что различные механизмы поляризации, вносящие вклад в регулируемые взаимодействия, не могут быть идентифицированы и детально проанализированы в рамках такого подхода. Напротив, с помощью метода граничного элемента и его модификаций [46, 113, 114, 115, 116, 120, 121] электростатическая (или магнитостатическая) задача может быть с высокой точностью решена численно, но это решение не позволяет проводить детальный анализ результатов, а сам метод обладает огромной вычислительной сложностью. Чтобы преодолеть эти проблемы, был разработан диаграммный метод для дипольных взаимодействий (см. Главу 3). Было показано, что диаграммный метод можно применить для иллюстрации различных процессов поляризации, точного расчета асимптотик поведения потенциалов и классификации взаимодействий в коллоидных системах, подобно межмолекулярным системам.

В настоящей главе описано применение диаграммного метода к системе сферически-симметричных коллоидных частиц с регулируемыми взаимодействиями во внешнем вращающемся поле с различными годографами поля. В

разделе 4.1. вводятся основные типы годографов внешних полей (двумерных и трехмерных), проводится обобщение дипольной корреляционной матрицы. В разделе 4.2. производится адаптация модели В-СТД для случая сферически-симметричных частиц и строится многочастичный потенциал регулируемого взаимодействия, включающий в себя парную и неаддитивную часть. В разделе 4.2. строится базис такого взаимодействия, основанный на полученном ранее потенциале, с целью построения аппроксимаций результатов, рассчитанных с помощью МГЭ. Анализ многочастичного потенциала в рамках теории межмолекулярных взаимодействий, производится в разделе 4.4.. В разделе 4.5. приводятся основные выводы к главе.

#### 4.1. Простые и комплексные годографы управляющих полей

Рассмотрим систему одинаковых сферических частиц в однородном внешнем электрическом поле  $\mathbf{E}^{(0)}(t)$  (или магнитном,  $\mathbf{H}^{(0)}(t)$ ) со сложным пространственным годографом, как показано на Рис. 4.1. Поле описывается периодической зависящей от времени магнитудой и пространственной ориентацией, из-

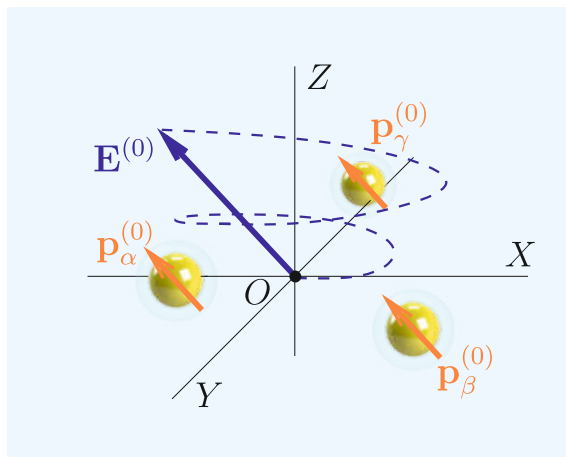


Рис. 4.1. Коллоидные частицы в поле со сложным пространственным годографом: Будучи поляризованными внешним однородным полем  $\mathbf{E}^{(0)}(t)$  со сложным пространственным годографом (показано черной пунктирной линией), частицы  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  приобретают настраиваемую часть своего взаимодействия.

Рассматриваемые годографы, представленные на Рис. 4.2, и параметры дипольной ковариационной матрицы,  $\rho$

Тип годографа	$\mathbf{E}^{(0)}(t)^*$	$K$	$A$
(a) роза	$\sqrt{2} \begin{pmatrix} \cos n\omega t \cos \omega t \\ \cos n\omega t \sin \omega t \\ 0 \end{pmatrix}$	0	1
(b) конич.	$\sqrt{2} \begin{pmatrix} \cos n\omega t \sin \theta \cos \omega t \\ \cos n\omega t \sin \theta \sin \omega t \\ \cos n\omega t \cos \theta \end{pmatrix}$	$2 \cot^2 \theta$	$\sin^2 \theta$
(c) цилиндрич.	$\begin{pmatrix} \cos \omega t \\ \sin \omega t \\ k_c \cos n\omega t \end{pmatrix}$	$k_c^2$	1
(d) эллиптич.	$\sqrt{2} \begin{pmatrix} \sin n\omega t \cos \omega t \\ \sin n\omega t \sin \omega t \\ k_e \cos n\omega t \end{pmatrix}$	$2k_e^2$	1

меняющейся с периодом  $T = 2\pi/\omega$  (здесь  $\omega$  – характерная частота). Как и в Главе 2, предполагается, что частицы – непроводящие, с одинаковым диаметром  $d$  и относительной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_P$ , тогда как относительная диэлектрическая проницаемость растворителя равна  $\varepsilon_S$ , и растворитель также считается непроводящим ( $4\pi\sigma_S/\omega \ll 1$ , где  $\sigma_S$  – проводимость растворителя). Рассматриваются (относительно) слабые поля, так как в этом случае не учитывается деформация двойных слоев коллоидных частиц, а также зависимость диэлектрических (магнитных) свойств растворителя и частиц от величины и частоты электрического (магнитного) поля. В статическом пределе частота  $\omega$  считалась большой по сравнению с обратным временем диффузии частиц  $\omega\tau_D/2\pi \gg 1$ , где  $1/\tau_D = 4D/d^2$  и  $D$  – коэффициент диффузии коллоидной частицы.

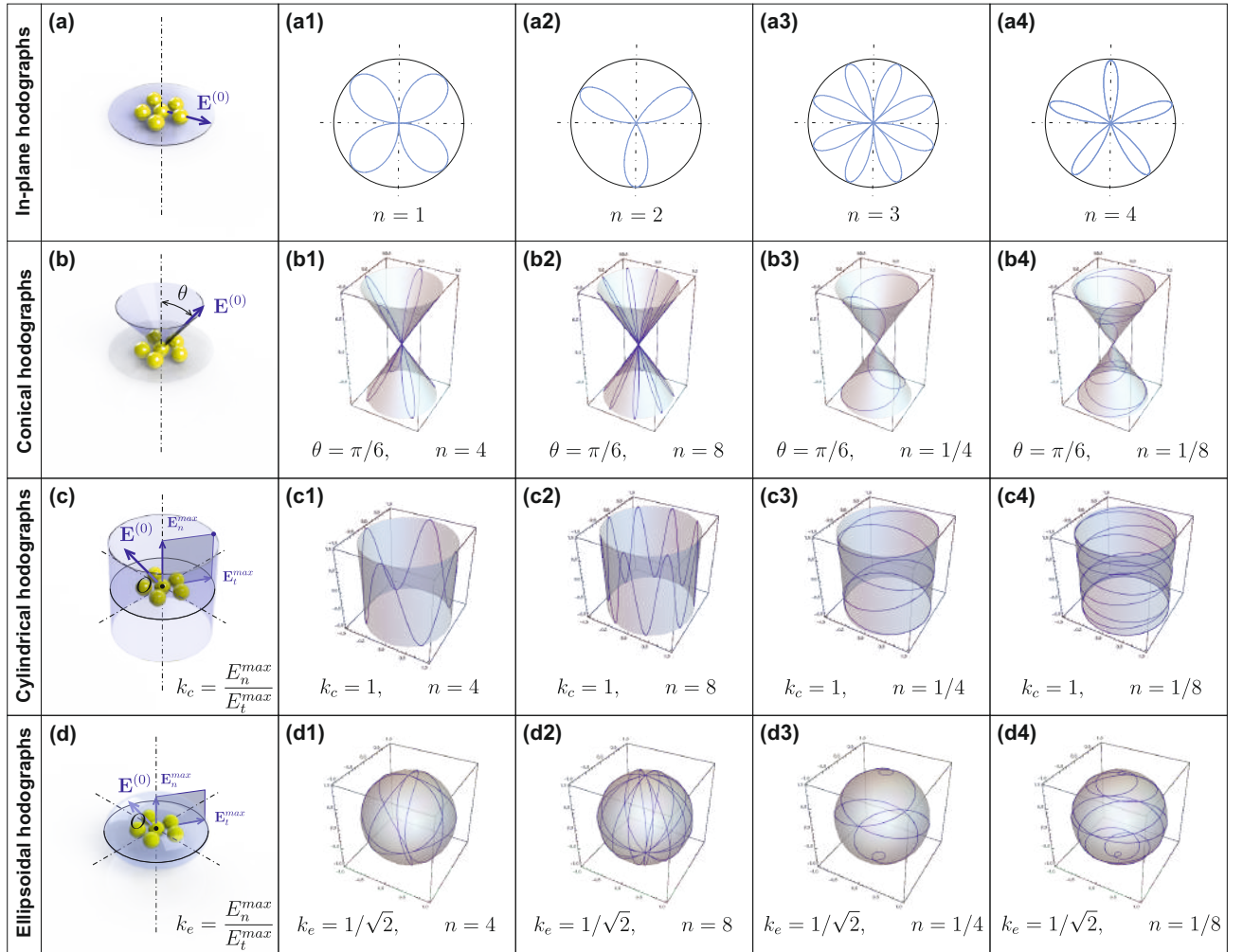


Рис. 4.2. Рассматриваемые годографы поля: (а) плоские годографы типа «розы», (b) конические годографы с коническим углом  $\theta$ , (c) цилиндрические годографы с коэффициентом сжатия  $k_c$ , (d) эллипсоидальный годограф с эллиптичностью  $k_e$ . Коэффициент сжатия  $k_c$  и эллиптичность  $k_e$  – это отношение максимальной проекции поля вне плоскости к максимальной проекции поля в плоскости.

Величина внешнего поля, как следует из уравнения (3.7), изменяет интенсивность взаимодействия, тогда как конкретный вид потенциала взаимодействия определяется дипольной корреляционной матрицей  $\rho$ , задаваемой соотношением (3.13). Чтобы исследовать влияние типа годографа внешнего поля на форму корреляционной матрицы, были проанализированы годографы, важные для будущих экспериментов и обеспечивающие изотропное регулируемое взаимодействие в горизонтальных коллоидных монослоях, а также выделены следу-

ющие наиболее важные их типы: плоские годографы *розы*, *конические*, *цилиндрические* и *эллиптические* – примеры таких полей представлены на Рис. 4.2(а) - 4.2(d). Соответствующие уравнения для функции годографа,  $\mathbf{E}^{(0)}(t)$ , приведены в Таблице 4.1.

Простейшим годографом, обеспечивающим изотропное взаимодействие в однослойной системе, является кривая, лежащая в плоскости системы (которую считаем горизонтальной) – двумерный изотропный *годограф розы*. Примеры таких годографов различной сложности, характеризующихся количеством лепестков  $n$ , показаны на Рис. 4.2(а1) - 4.2(а4). Они получаются как вращающиеся в плоскости поля (круговой годограф с частотой  $\omega$ ), а их амплитуда модулируется множителем  $\cos n\omega$ .

Подставляя годографы розы в соотношение (3.13), можно получить матрицу следующего вида (индексы опускаются из-за эквивалентности частиц в пространстве):

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

Отсюда следует, что в этом случае изотропия взаимодействия в горизонтальной плоскости ( $\rho_{xx} = \rho_{yy}$ ), такая же, как в простом круговом годографе, но с уменьшенной вдвое амплитудой.

Класс конических годографов проиллюстрирован на Рис. 4.2(b1) - 4.2(b4). В этом случае плоская (горизонтальная) составляющая вращающегося поля регулируется осциллирующим вертикальным полем, а когерентная модуляция амплитуды регулируется коническим углом  $\theta$ . Соответствующее уравнение для  $\mathbf{E}^{(0)}(t)$  приведено во второй строке Таблицы 4.1. В результате кривые располагаются на конической поверхности, но могут иметь *пространственную структуру розы*, как показано на Рис. 4.2(b1) и 4.2(b2) при  $n = 4$  и  $n = 8$ , или струк-

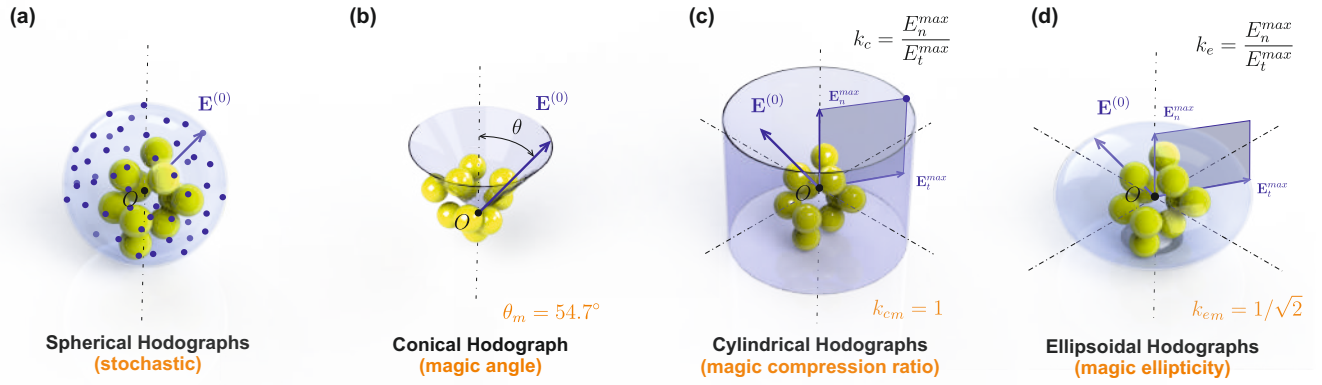


Рис. 4.3. Годографы, обеспечивающие изотропные регулируемые 3D-взаимодействия: (а) сферический годограф со стохастически-распределенными ориентациями поля в пространстве, (б) конический годограф с “магическим” коническим углом  $\theta = 54.7^\circ$ , (в) цилиндрический годограф с “магической” степенью сжатия  $k_c = 1$ , (г) эллипсоидальный годограф с “магической” эллиптичностью  $k_e = 1/\sqrt{2}$ .

туру *конической спирали* при  $n = 1/4$  или  $n = 1/8$ , как показано на Рис. 4.2(b3) и 4.2(b4). В последнем случае усреднение следует проводить по наибольшему периоду  $T = 2\pi n/\omega$ .

Класс цилиндрических годографов, приведенных на Рис. 4.2(c1) - 4.2(c4), получается как сумма вращающегося в плоскости поля постоянной амплитуды и вертикальной колебательной составляющей внешнего поля. Форма цилиндрических годографов определяется коэффициентом сжатия  $k_c = E_n^{\max}/E_t^{\max}$ , где  $E_{t,n}^{\max}$  – горизонтальные и вертикальные амплитуды (обозначенные индексами  $t$  и  $n$ ) колебаний поля. В зависимости от соотношения частот колебаний в плоскости и вне плоскости, цилиндрические годографы могут иметь структуру *короны*, как показано на Рис. 4.2(c1) и 4.2(c2) при  $n = 4$  и 8, или структуру *конической спирали*, если  $n = 1/4$  или  $n = 1/8$ , как на Рис. 4.2(c3) и 4.2(c4).

Эллипсоидальные годографы, проиллюстрированные на Рис. 4.2(d1) - 4.2(d4), получаются с помощью комбинации вращающегося поля в плоскости с частотой  $\omega$ , и поля в перпендикулярной плоскости, колеблющегося асинхронно с частотой  $n\omega$ . Покомпонентная запись такого колебательного движения при-



ведена в последней строке Таблицы 4.1. Поскольку в общем случае эллипсоид сплюсчен в вертикальном направлении, соотношение между вертикальной и горизонтальной амплитудами поля задается эллиптичностью  $k_e$ , как и в случае цилиндрического годографа. В зависимости от соотношения частот колебаний  $n$  в плоскости и вне ее, эллипсоидальные годографы имеют *шарообразную* или *спиральную* структуру, как показано на Рис. 4.2(d1) и 4.2(d2) при  $n = 4$  и  $n = 8$ , а также на Рис. 4.2(c3) и 4.2(c4) при  $n = 1/4$  или  $n = 1/8$ .

Множество пространственных годографов, которые проиллюстрированы на Рис. 4.2, фактически приводит к матрице  $\rho$  одного и того же типа. Подставив годографы  $\mathbf{E}^{(0)}(t)$ , соответствующие пространственному коническому, цилиндрическому и эллипсоидальному случаям, в уравнение (3.13), получаем следующую диагональную матрицу:

$$\rho = \frac{A}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & K \end{pmatrix}, \quad (4.2)$$

где  $K = \rho_{zz}/\rho_{xx}$  является *параметром связи*, а  $A$  характеризует величину взаимодействия, изотропного в горизонтальной плоскости, поскольку  $\rho_{xx} = \rho_{yy}$ . Параметры матрицы  $\rho$ , рассчитанные через угол прецессии, коэффициент сжатия и эллиптичность для конического, цилиндрического и эллипсоидального годографов, соответственно, приведены в Таблице 4.1. Для конических годографов значение  $K$  определяется коническим углом  $\theta$  и  $K = 2 \cot^2 \theta$ , тогда как для цилиндрических и эллипсоидальных годографов  $K = k_c^2$  и  $K = 2k_e^2$ , соответственно. Таким образом, реализованные совершенно различными экспериментальными способами годографы индуцируют в системе *эквивалентные взаимодействия*.

Для дальнейшего анализа особенностей взаимодействий в сложных годогра-

фах, матрицу (4.2) нужно сравнить с матрицей *стохастического сферического годографа*. Последнее означает, что поле стохастически ориентировано с одинаковой плотностью вероятности в разных направлениях. Из представления (3.13) легко получить следующую матрицу:

$$\rho = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.3)$$

где множитель  $1/3$  возникает из нормировки  $|\mathbf{E}^{(0)}|^2 = 1$  и, таким образом,  $\langle (E_x^{(0)})^2 \rangle = \langle (E_y^{(0)})^2 \rangle = \langle (E_z^{(0)})^2 \rangle = 1/3$  из-за сферической симметрии, т.к.  $\rho_{xx} = \rho_{yy} = \rho_{zz}$ , и взаимодействие изотропно в пространстве. Стохастический годограф мог бы показаться самым простым способом получения таких взаимодействий, как показано на Рис. 4.3(а), но его довольно сложно реализовать экспериментально. В то же время, используя конический, цилиндрический или эллипсоидальный годограф, можно получить то же значение  $K = 1$ , тем самым создавая пространственно-изотропные взаимодействия (в 3D, а не только в горизонтальной плоскости системы). Различные типы годографов, приводящие к таким изотропным взаимодействиям, показаны на Рис. 4.3. Так, Рис. 4.3(б) демонстрирует конический годограф с магическим углом прецессии, при котором создается трехмерное изотропное взаимодействие. Однако кроме “магического” конического годографа, можно ввести пару новых “магических” годографов на основе проведенного выше анализа. Для цилиндрического класса годографов такой же результат получается при *магическом коэффициенте сжатия*  $k_c = 1$ , если амплитуда плоского (вращающегося) поля равна амплитуде вертикального осциллирующего поля, как это продемонстрировано на Рис. 4.3(с). Для класса эллипсоидальных годографов изотропные взаимодействия возникают при *магической эллиптичности*  $k_e = 1/\sqrt{2}$ , такая ситуация проиллюстрирована на

Рис. 4.3(d). Кроме того, поскольку взаимодействия в сложных годографах сводятся друг к другу, механизмы поляризации могут быть проанализированы единым образом (с помощью корреляционной матрицы  $\rho$ , заданной уравнением (4.3)).

## 4.2. Взаимодействие сферически-симметричных частиц

В случае сферически-симметричных частиц, и при учете условий нормировки, систему (1.23) для случая электрических полей можно переписать в виде:

$$\mathbf{p}_\alpha = \mathbf{E}_\alpha, \quad \mathbf{E}_\alpha = \mathbf{E}^{(0)} + \lambda \sum_{\beta} \hat{T}_{\alpha\beta} \mathbf{p}_\beta \quad (4.4)$$

а для магнитных полей:

$$\mathbf{m}_\alpha = \mathbf{H}_\alpha, \quad \mathbf{H}_\alpha = \mathbf{H}^{(0)} + \lambda \sum_{\beta} \hat{T}_{\alpha\beta} \mathbf{m}_\beta$$

где система определяется только геометрией самой системы – конфигурацией частиц и малым параметром  $\lambda$ , который изменяется в малом интервале,  $-1/16 < \lambda < 1/8$ . Используя диаграммное представление парной части и подставив корреляционную матрицу (4.3) в уравнение (3.12), получается следующий парный потенциал:

$$\varphi(r_{\alpha\beta}) = -2(1 - 8\lambda) \sum_n \frac{(n+1)\lambda^{(n-1)}}{r_{\alpha\beta}^{3n}} C_n^{(2)}, \quad (4.5)$$

определенный соответствующими  $C$ -функциями:

$$C_n^{(2)}(\rho) = A(m_n + (-1)^n K), \quad (4.6)$$

где коэффициенты  $m_n$  определяются рекуррентным соотношением,  $m_{n+1} = -m_n + 3(2^n)$  с начальным условием  $m_1 = 1$ . Такое же преобразование можно провести и для неаддитивной части, используя представление (3.18). Опуская рутинные и громоздкие вычисления, трехчастичная часть записывается в следующем виде:

$$F_\alpha = \sum_{\beta\gamma} \left( F_{\alpha\beta\gamma}^{(3)} + F_{\alpha\beta\gamma}^{(4,1)} + F_{\alpha\beta\gamma}^{(4,2)} \right), \quad (4.7)$$

где каждое слагаемое представляется как

$$\begin{aligned} F_{\alpha\beta\gamma}^{(3)} &= -6\lambda(1 - 8\lambda) \left( \frac{C_3(\phi_\beta, \rho)}{r_{\alpha\beta}^3 r_{\beta\gamma}^3} + \frac{C_3(\phi_\gamma, \rho)}{r_{\alpha\gamma}^3 r_{\beta\gamma}^3} + \frac{C_3(\phi_\alpha, \rho)}{r_{\alpha\beta}^3 r_{\alpha\gamma}^3} \right), \\ F_{\alpha\beta\gamma}^{(4,1)} &= -6\lambda^2(1 - 8\lambda) \left[ \frac{C_{4,1}(\phi_\beta, \rho)}{r_{\alpha\beta}^3 r_{\beta\gamma}^3} \left( \frac{1}{r_{\alpha\beta}^3} + \frac{1}{r_{\beta\gamma}^3} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{C_{4,1}(\phi_\gamma, \rho)}{r_{\alpha\gamma}^3 r_{\beta\gamma}^3} \left( \frac{1}{r_{\alpha\gamma}^3} + \frac{1}{r_{\beta\gamma}^3} \right) + \frac{C_{4,1}(\phi_\alpha, \rho)}{r_{\alpha\beta}^3 r_{\alpha\gamma}^3} \left( \frac{1}{r_{\alpha\beta}^3} + \frac{1}{r_{\alpha\gamma}^3} \right) \right], \\ F_{\alpha\beta\gamma}^{(4,2)} &= -24\lambda^2(1 - 8\lambda) \frac{C_{4,2}(\phi_\alpha, \phi_\beta, \phi_\gamma, \rho)}{r_{\alpha\beta}^3 r_{\beta\gamma}^3 r_{\alpha\gamma}^3}, \end{aligned} \quad (4.8)$$

определенных с помощью  $C$ -функций:

$$\begin{aligned} C_3(\phi, \rho) &= \frac{A}{4}(1 + 9 \cos 2\phi + 2K), \\ C_{4,1}(\phi, \rho) &= -\frac{A}{4}(5 + 9 \cos 2\phi - 2K), \\ C_{4,2}(\phi_\alpha, \phi_\beta, \phi_\gamma, \rho) &= \frac{A}{2}(2 + 9 \cos \phi_\alpha \cos \phi_\beta \cos \phi_\gamma + K). \end{aligned} \quad (4.9)$$

Здесь  $\cos \phi_\alpha = (\mathbf{r}_{\alpha\beta} \mathbf{r}_{\alpha\gamma}) / (r_{\alpha\beta} r_{\alpha\gamma})$ . Соотношения для функций (4.6) и (4.9) были получены с помощью диаграммных правил, подробно описанных в Главе 3. Общие разложения (4.5) и (4.7) определяют межчастичный потенциал регулируемого взаимодействия, а параметрически-заданные  $C$ -функции определяют форму взаимодействия в зависимости от типа управляющего поля.

$$\begin{aligned}
\text{(a)} \quad \varphi(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) &= (1 - 8\lambda) \left[ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} + \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} + \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \times \quad \times \end{array} + 3 \times \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \bullet \text{---} \text{---} \bullet \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} + \dots \end{array} \right] \\
\text{(b)} \quad F_\alpha &= (1 - 8\lambda) \left[ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \bullet \text{---} \text{---} \circ \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} + \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \circ \text{---} \text{---} \bullet \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} + \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \text{---} \circ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} + 2 \times \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \text{---} \text{---} \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \times \quad \times \end{array} + \dots \end{array} \right]
\end{aligned}$$

Рис. 4.4. Диаграммное представление межчастичного потенциала регулируемого взаимодействия в случае сферически-симметричных частиц. (а) Парная часть взаимодействия. (б) Трехчастичная энергия  $\alpha$ -ой частицы системы.

Самым простым видом управляющих полей являются “плоские” вращающиеся поля с нулевым взаимодействием вдоль оси  $Oz$ , при  $K = 0$ . Используя соотношения (4.6), для данного случая можно установить представление  $C$ -функций для парного взаимодействия:

$$C_2^{(2)}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2}, \quad C_3^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{5}{2}, \quad C_4^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{7}{2}, \quad \dots \quad (4.10)$$

а также из (4.9) и для трехчастичного (неаддитивного) взаимодействия:

$$\begin{aligned}
C_3^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{4} (1 + 9 \cos 2\phi_{12}), \\
C_{4,1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= -\frac{1}{4} (5 + 9 \cos 2\phi_{12}), \\
C_{4,2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= \frac{1}{2} (2 + 9 \cos \phi_{12} \cos \phi_{23} \cos \phi_{13}),
\end{aligned} \quad (4.11)$$

которые описывают угловую часть потенциала и симметричны относительно перестановки аргументов.

Первое слагаемое в уравнении (4.5) для парного взаимодействия задается энергией Кеезома, так как показано на Рис.4.4(а), что приводит к дальней

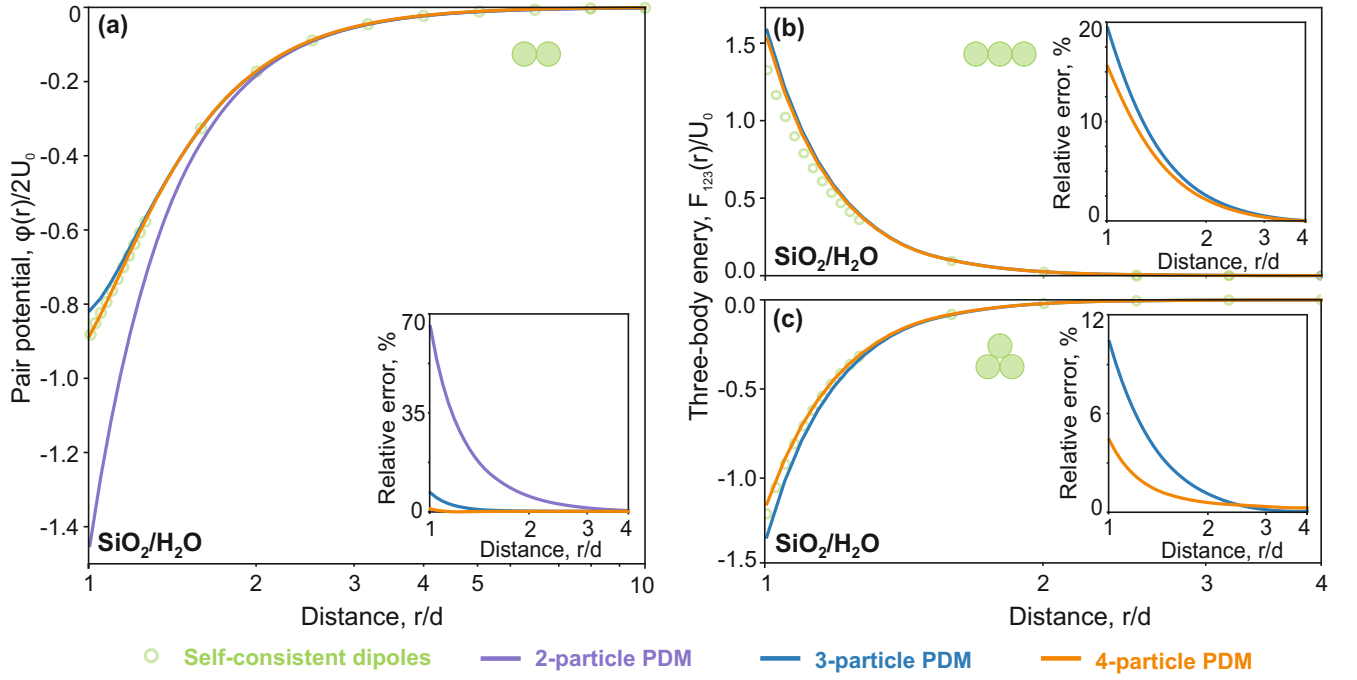


Рис. 4.5. Взаимодействия, рассчитанные методом В-СТД: (а) парные взаимодействия, (б) и (в) полная трехчастичная энергия линейных и треугольных триплетов, схематично показанных на панелях. Символы - результаты прямого расчета модели СТД, линии - результаты расчетов полученные в рамках модели В-СТД для двух-, трех- и четырехчастичного приближения.

асимптотики в следующем виде:

$$\varphi_{\alpha\beta}^{(0)} = -\frac{2(1-8\lambda)}{r_{\alpha\beta}^3}, \quad (4.12)$$

с учетом того, что  $C_2^{(2)}(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) = 1/2$ .

На Рис. 4.5 продемонстрированы расчеты потенциальной энергии пары и триплета в рамках модели В-СТД с различным приближении ряда (4.5) и (4.7) для системы  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  во внешнем плоском вращающемся поле. Сравнивалась сходимость модели В-СТД с аналитически разрешенной моделью СТД (зеленые кружки). Парный потенциал продемонстрирован на Рис. 4.5(а), в то время как трехчастичные взаимодействия для линейной комбинации и треугольной комбинации на Рис. 4.5(б) и 4.5(с), соответственно. Абсолютные значения отно-

сительных ошибок (расхождений) между рядом ТВ и аналитическим расчетом показаны на внутренних рисунках. Из Рис. 4.5(а) следует, что сумма (4.5) для парного потенциала быстро сходится к аналитическому решению. Это связано с тем, что из-за отрицательного значения параметра  $\lambda$ , ряд является знакопеременным. Относительная ошибка становится меньше 2% уже во 2-порядке ТВ (4-частичное приближение), показанного оранжевой линией на Рис. 4.5(а). Анализ трехчастичной энергии взаимодействия,  $F(r)$ , для триплета показан на Рис. 4.5(b) и 4.5(c). Видно, что сходимость модели В-СТД к результатам аналитическим расчетам СТД происходит медленнее, особенно для линейных троек, поскольку ряд в этом случае знакопостоянный. Однако учет слагаемого третьего порядка теории возмущений дает разложение, удовлетворительно описывающее форму неаддитивных взаимодействий.

Возвращаясь к величине парных взаимодействий, можно заметить, что поправки за счет внешней и собственной энергии *перенормируют величину* парного (изотропного дипольного) взаимодействия  $\propto 1/r^3$  на величину  $(1 - 8\lambda)$ . Переписав уравнение (4.12) в размерных единицах, асимптотика для взаимодействий на больших расстояниях переписется в следующем виде:

$$\varphi(r) = -A(\xi) \left( \frac{1}{r^3} \right), \quad A(\xi) = \xi^2(1 - \xi). \quad (4.13)$$

Зависимость фактора  $A(\xi)$  в уравнении (4.13) от фактора Клаузиуса-Моссотти  $\xi$  показана сплошной красной линией на Рис. 4.6. Если не учитывать взаимную переполаризацию частиц (приводящую к изменению свободной энергии коллоидной системы), получилось бы, что  $A(\xi) = \xi^2$  (показано синей пунктирной линией на Рис. 4.6). Можно видеть, что из-за эффектов поляризации и взаимодействия с внешним полем, приводящих к перенормировке взаимодействия, множитель  $A(\xi)$ , определяемый уравнением (4.9), значительно изменяется. Например, взаимодействие становится более интенсивным при  $\varepsilon_P < \varepsilon_S$ ,

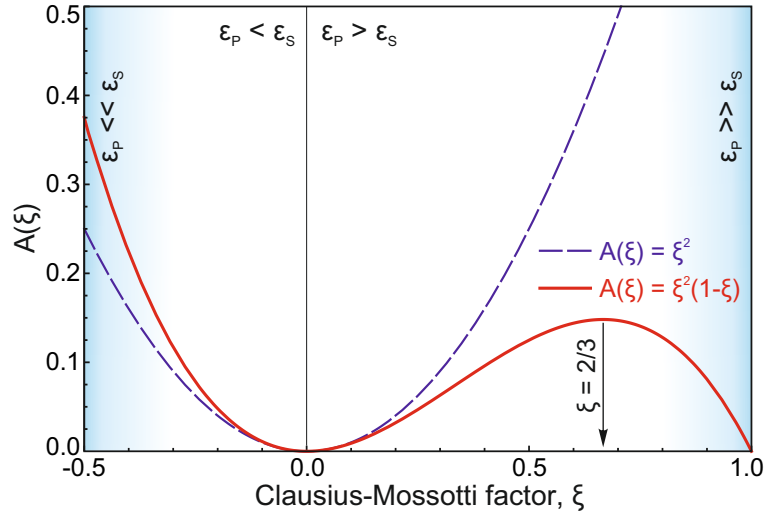


Рис. 4.6. Зависимость параметра  $A(\xi)$  от фактора Клаузиуса-Моссотти  $\xi$ : Из-за эффекта взаимной поляризации частиц, интенсивность дальнего действующего изотропного дипольного притяжения зависит от фактора Клаузиуса-Моссотти  $\xi$  и демонстрирует различное поведение при  $\varepsilon_P \lesseqgtr \varepsilon_S$ .

что соответствует случаю  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ . При  $\varepsilon_P > \varepsilon_S$  взаимодействие становится менее интенсивным (“экранированным”). Величина  $A(\xi)$  имеет локальных максимумов  $A = 4/27$  при  $\xi = 2/3$  (или  $\varepsilon_P/\varepsilon_S = 7$ ). Другой неожиданный результат состоит в том, что в пределе проводящих частиц,  $\varepsilon_P/\varepsilon_S \rightarrow \infty$ , взаимодействие исчезает. Это связано с тем, что сумма энергии Кеезома и внешней энергии, проиллюстрированная диаграммами (a1) и (a2) на Рис. 3.8, полностью компенсируется изменением собственной энергии, описывается диаграммой (a3).

Отсутствие регулируемой части взаимодействий в системе проводящих частиц можно объяснить еще проще. В этом случае энергия каждой частицы оказывается постоянной

$$\mathcal{H} - \mathcal{H}|_{\mathbf{E}_0=0} = \frac{1}{2} \int (\sigma\varphi - \sigma_0\varphi_0) dS = \frac{1}{2} \varphi_0 \int (\sigma - \sigma_0) dS = 0,$$

для потенциала  $\varphi = \varphi_0$  и полный заряд проводящей частицы не изменяется; здесь  $\sigma_0$  и  $\sigma$  обозначают начальную поверхностную плотность заряда и плотность под действием поляризующих полей, соответственно, а интегрирование



проводится по поверхности частицы.

Такой подход может быть обобщен для анализа регулируемых взаимодействий, индуцированных во внешних полях, со сложными годографами: например, плоскими эллиптическими, коническими, сферическими или цилиндрическими. Более того, взаимодействие между коллоидными частицами, имеющими разную диэлектрическую проницаемость, можно рассчитать таким же образом.

### 4.3. Построение эффективных потенциалов на основе модели возмущенных самосогласованных диполей

#### 4.3.1. Базис регулируемого взаимодействия

Разложения В-СТД могут быть использованы для аналитических расчетов дальнодействующих взаимодействий, так как удовлетворительно описывают результаты модели СТД уже в 3-порядке ТВ. Хотя модель СТД дает некорректное значение энергии конфигурации частиц на расстояниях  $r \lesssim 2$ , у разложения В-СТД есть явное преимущество заключающееся в том, что диаграммы иллюстрируют различные физические процессы поляризации в регулируемых системах. Таким образом, предлагается использовать диаграммы, соответствующие различным типам потенциальной энергии, в качестве *базисных функций* для построения физически ясных аппроксимаций (минимизируя количество свободных параметров) результатов расчетов потенциалов регулируемых взаимодействий, рассчитанных мягкими численными методами (метод граничного элемента, метод конечных элементов и т.д.). Такой подход позволит создать модельные потенциалы, корректно описывающие ближнюю зону взаимодействия.

Так как регулируемое взаимодействие определяется только парными и тройными конфигурациями частиц, базис можно разделить на соответствующие им (i) парный и (i) неаддитивный базис. Тогда, учитывая особенность полей, вве-

денных в разделе 4.1., представим базисные функции в виде

$$C_{n+1}(\mathbf{r}_\alpha, \dots, \mathbf{r}_{\beta_n}) = (-1)^n \left( \text{Tr} \left\{ \hat{A}_{\alpha\beta_1} \dots \hat{A}_{\beta_{n-1}\beta_n} \rho_{xy} \right\} + \right. \\ \left. + \text{Tr} \left\{ \hat{A}_{\alpha\beta_1} \dots \hat{A}_{\beta_{n-1}\beta_n} \rho_z \right\} \right), \quad (4.14)$$

где введены дипольные ковариационные матрицы в плоскости системы и вдоль ее оси, соответственно:

$$\rho_{xy} = \frac{A}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \rho_z = \frac{A}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K \end{pmatrix}.$$

Такое разделение, обусловлено наличием дополнительной оси, вдоль которой происходит взаимодействие: первое слагаемое в выражении (4.14) описывает взаимодействие в плоскости системы (в нашем случае плоскости XY), а второе связано с взаимодействием вдоль оси системы (ось Z). Подобное разделение удобно в первую очередь для двумерных коллоидных суспензий. Отсюда следует, что каждой диаграмме, описывающей парное взаимодействие, можно сопоставить следующий вектор:

$$\mathbf{P}^{(n)}(r, \rho) = \frac{\lambda^n A}{2 r^{3(n+1)}} \begin{pmatrix} m_n \\ (-1)^n K \end{pmatrix}, \quad (4.15)$$

Тогда парная часть регулируемого взаимодействия в приближении СТД представляется в виде:

$$\varphi(r, \rho) = -2(1 - 8\lambda) \sum_n k_n^{(2)}(\mathbf{p}_n^{(2)}, \mathbf{P}^{(n)}(r, \rho)), \quad (4.16)$$

где  $\mathbf{p}_n^{(2)} = (1, 1)$  – вектор-проекция,  $k_n^{(2)} = (n + 1)$  – количество диаграмм в разложении. В свою очередь, неаддитивная часть потенциала взаимодействия

раскладывается по системе трехчастичных базисных функций, представляемые через трехкомпонентные векторы

$$\begin{aligned}
\mathbf{T}_1^{(1)}(\{\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\beta, \mathbf{r}_\gamma\}, \rho) &= \frac{\lambda A}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma} \left( \frac{1}{r_{\alpha\beta}^3 r_{\alpha\gamma}^3} \right) \begin{pmatrix} 1 \\ 9 \cos 2\phi_\alpha \\ 2K \end{pmatrix}, \\
\mathbf{T}_1^{(2)}(\{\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\beta, \mathbf{r}_\gamma\}, \rho) &= \frac{\lambda^2 A}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma} \left( \frac{1}{r_{\alpha\beta}^6 r_{\alpha\gamma}^3} \right) \begin{pmatrix} -5 \\ 9 \cos 2\phi_\alpha \\ -2K \end{pmatrix}, \\
\mathbf{T}_2^{(2)}(\{\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\beta, \mathbf{r}_\gamma\}, \rho) &= \frac{\lambda^2 A}{2} \left( \frac{1}{r_{\alpha\beta}^3 r_{\beta\gamma}^3 r_{\alpha\gamma}^3} \right) \begin{pmatrix} 2 \\ 9 \cos \phi_\alpha \cos \phi_\beta \cos \phi_\gamma \\ K \end{pmatrix}, \\
&\dots
\end{aligned} \tag{4.17}$$

где фигурные скобки  $\{\dots\}$  обозначают суммирование по всему триплету. Неаддитивная часть записывается следующим образом:

$$F = -(1 - 8\lambda) \sum_{n,s} k_{n,s}^{(3)} \left( \mathbf{p}_n^{(3)}, \mathbf{T}_s^{(n)}(r, \rho) \right). \tag{4.18}$$

Здесь  $k_{n,s}^{(3)}$  – количество диаграмм в разложении, причем  $k_{1,1}^{(3)} = 6$ ,  $k_{2,1}^{(3)} = 6$  и  $k_{2,2}^{(3)} = 24$ , ... Разложения вида (4.16) и (4.18) при свободных параметрах  $\mathbf{p}$  дают возможность использовать базисные функции для аппроксимации наборов значений потенциальной энергии. В качестве целевой функции (минимизируемого

функционала) можно использовать функционал невязки [58]:

$$\begin{aligned} \{\mathbf{p}_n^{(2)}\} &= \arg \min_{\{\mathbf{p}_n^{(2)}\}} \sum_i \left| \varphi_{\alpha\beta}|_i - \mathcal{U}_{\alpha\beta}^{\text{BEM}}|_i \right|^2, \\ \{\mathbf{p}_n^{(3)}\} &= \arg \min_{\{\mathbf{p}_n^{(3)}\}} \sum_i \left| F_{\alpha\beta\delta}|_i - \mathcal{U}_{\alpha\beta\delta}^{\text{BEM}}|_i \right|^2, \end{aligned} \quad (4.19)$$

где  $|_i$  обозначают различные парные и триплетные конфигурации, для которых рассчитаны значения потенциальной энергии с помощью *in silico* методов. В качестве начальных значений естественно использовать приближение модели СТД, то есть  $p_n^{(2)} = (1, 1)^T$  и  $p_{n,s}^{(3)} = (1, 1)^T$ . В результате, можно получить высокоточные аппроксимации регулируемых взаимодействий в терминах функций, соответствующих разным диаграммам.

#### 4.3.2. Регулируемый потенциал взаимодействия в плоских полях

С помощью метода аппроксимации, описанного в предыдущем разделе, был построен эффективный модельный потенциал для коллоидных систем на основании результатов, полученных с помощью МГЭ (см. Главу 2). Для начала, рассматривалась система  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  в плоских вращающихся полях. Для поиска минимума данных функционала невязки использовался метод многомерной оптимизации со стохастическим алгоритмом глобальной оптимизации – дифференциальная эволюция. Далее, после того, была как найдена область глобального минимума, максимально точный поиск локального минимума осуществлялся с помощью оптимизации с ограничениями по линейному приближению (в англ. лит.: *constrained optimization by linear approximation (COBYLA)*). Оценка относительной ошибки аппроксимации рассчитывалась следующим образом:

$$\varepsilon(f) = \frac{1}{N} \sum_i \left| \frac{f(\mathbf{x}_i) - y_i}{y_i} \right| \times 100\%, \quad (4.20)$$

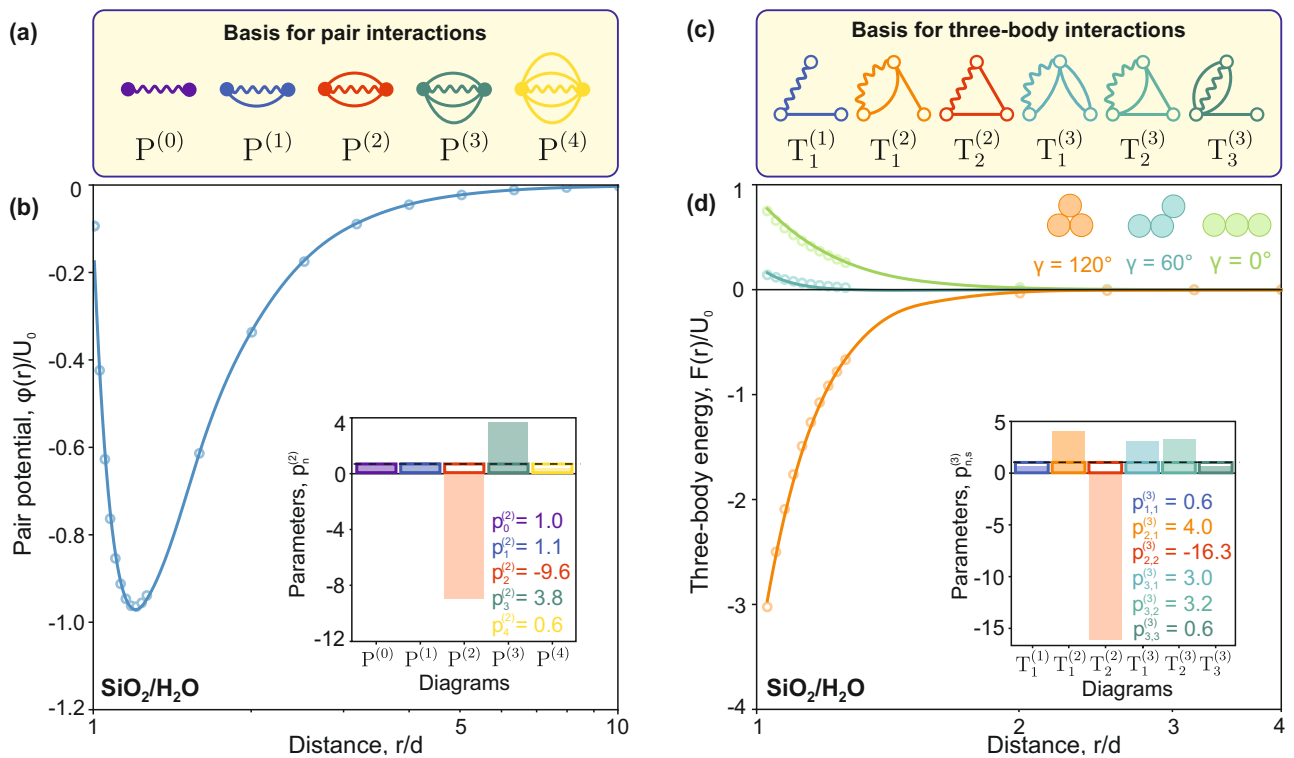


Рис. 4.7. Диаграммные аппроксимации результатов МГЭ для регулируемых взаимодействий в суспензии частиц диоксида кремния в деионизированной воде: (а) и (в) диаграммы, использованные в качестве основы для парных и трехчастичных взаимодействий, (б) парный потенциал и (г) трехчастичная энергия в различных конфигурациях, схематично показанных на рисунке. Символами показаны результаты БЭМ, сплошные линии - интерполяции с диаграммными интерполяциями, предложенными в данной статье. Параметры  $p_n^{(2)}$  и  $p_{n,s}^{(3)}$  для аппроксимирующих соотношений (4.15) и (4.18) показаны на вставках.

Для парных частей относительная ошибка составляла  $\varepsilon \approx 3...5\%$ , для неаддитивных (трехчастичных)  $\varepsilon \approx 15...20\%$ .

Результаты построения модельного потенциала регулируемого взаимодействия между частицами системы  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  представлены на Рис. 4.7. Парные и трехчастичные взаимодействия в разных трехчастичных комбинациях проиллюстрированы на Рис. 4.7(b) и 4.7(d). Кружки соответствуют результатам расчета с помощью МГЭ, а линии – модельному потенциалу, полученному с помощью аппроксимацией моделью В-СТД с коэффициентами  $p_n^{(2)}$  и  $p_{n,s}^{(3)}$ , представленных на диаграммах на Рис. 4.7(b) и 4.7(d), соответственно. Такие коэф-

коэффициенты описывают “проекции” точной МГЭ-энергии на диаграммный базис (то есть поправки различных слагаемых модели В-СТД). Можно наблюдать хорошее согласие диаграммной аппроксимации с результатами МГЭ. Отклонение параметров  $p_n^{(2)}$  и  $p_{n,s}^{(3)}$  от единицы объясняется различием вкладов поправок дипольного момента в реальные эффективные взаимодействия, по сравнению с моделью СТД.

Анализируя параметры аппроксимации, можно увидеть, что слагаемое первого порядка, описываемое диаграммой  $P^{(0)}$ , совпадает со слагаемым первого порядка в модели В-СТД, а именно  $p_0^{(2)} = 1$ . Эта диаграмма отвечает за изотропные дипольные взаимодействия на больших расстояниях. Вклад второй диаграммы  $P^{(1)}$  немного увеличился ( $p(1)_1 = 1.1$ ), т.е. энергия Дебая близка к полученной с помощью МГЭ. Однако коэффициент третьего слагаемого, задаваемого диаграммой  $P^{(2)}$ , изменяется намного сильнее и становится отрицательным,  $p_2^{(2)} = -9.6$ . Физически это слагаемое связано с вкладом лондонской энергии в парные взаимодействия, который ведет себя асимптотически как  $\propto 1/r^9$ . Как следствие, диаграмма  $P^{(2)}$  приводит к отталкиванию на коротких расстояниях, что приводит к появлению потенциальной ямы в ближней зоне взаимодействия. Коэффициенты при последующих базисных функциях тоже значительно корректируются, но расстояния, на которых действуют эти слагаемые, малы (в этой области уже более значимы взаимодействия, обеспечивающие стабилизацию системы). Такая же картина наблюдается и у неаддитивной части взаимодействия. Как видно на Рис. 4.7(d) вклад лондонского слагаемого сильно изменяется по сравнению с моделью В-СТД. В частности, наибольшее значение имеет параметр, ответственный за трехчастичное слагаемое (описываемое функцией  $T_2^{(2)}$ ), соответствующая энергия известна как *энергия Аксельрода-Теллера* в теории молекулярных взаимодействий [58]. Отсюда можно прийти к выводу, что основное различие между реальными регулиру-

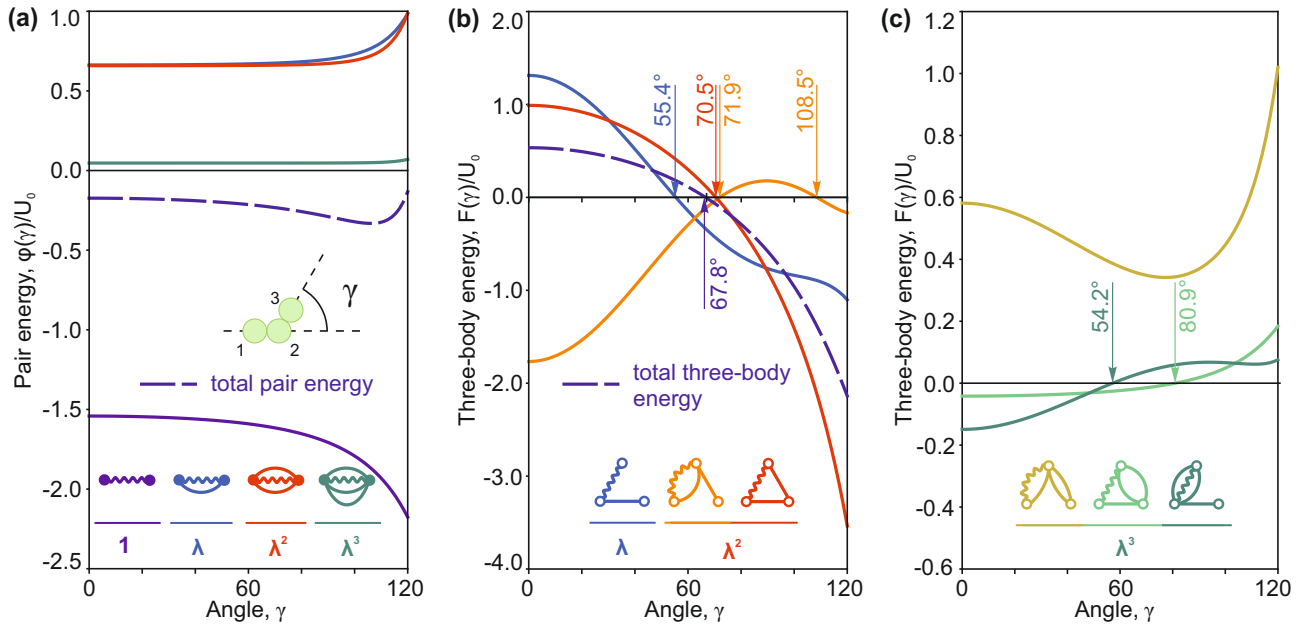


Рис. 4.8. Угловые зависимости различных диаграмм, описывающие парное и трехчастичное взаимодействие: Зависимости, рассчитанные для (а) парной и (б), (в) неаддитивной энергий при различных конфигурациях кластера, схематично показаны на панели (а). Расстояния между ближайшими частицами равны их диаметру. Сплошные линии представляют члены, представленные на соответствующих диаграммах, показанных в (а) - (с) и помеченные в соответствии с его  $\lambda$ -порядком. Пунктирные синие линии на (а) и (б) – полные парные и трехчастичные энергии соответственно. Углы нулевого вклада, соответствующие различным диаграммам, показаны стрелками на панелях (б) и (с).

емыми взаимодействиями и моделью СТД обеспечивается энергией Лондона, существенной на малых расстояниях.

Параметры потенциалов (4.16) и (4.18) использовались для подробного сравнения вкладов различных (основных) диаграмм в парную и неаддитивную энергию. Результаты представлены на Рис. 4.8. Рассматривались пары частиц и треугольный кластер с разными углами  $\gamma$  (показаны на Рис. 4.8(а)), при этом расстояния между ближайшими частицами были равны диаметру частицы. Сплошные линии на Рис. 4.8 представляют элементы диаграмм, схематически показанные внизу на рисунках. Пунктирные синие линии на Рис. 4.8(а) и 4.8(б) соответствуют полной парной и неаддитивной энергии, соответственно.

Полученное построение позволяет сделать вывод, что различные механизмы

поляризации, действующие в определенных конфигурациях, по-разному вносят вклад в общую энергию. Анализируя Рис. 4.8(a), можно увидеть, что диаграммы вносят вклад как с положительным, так и с отрицательными знаками. Абсолютное значение слагаемого второго порядка намного меньше, чем у других диаграмм. Благодаря этому энергия пары быстро сходится, и достаточно учитывать слагаемые только до 3-его порядка включительно. Сравнивая угловые зависимости, представленные на разных диаграммах для неаддитивных взаимодействий, показанных на Рис. 4.8(b), можно заметить, что полная энергия трех частиц (пунктирная синяя линия) оказывается близкой по форме к функции  $T_2^{(2)}$  (сплошная красная линия), но почти вдвое слабее.

Следует отметить, что в случае реальных (молекулярных) взаимодействий мультиполи более высоких порядков (например, квадруполь и октополь) играют существенную роль на малых расстояниях, изменяя величины и угловые зависимости диаграмм высокого порядка. Радиальные зависимости мультипольных слагаемых остаются прежними, а именно  $\propto 1/r^{3k}$  с целым числом  $k \geq 2$ . Самосогласованный учет мультиполей высокого порядка – технически громоздкая проблема, но с помощью подхода В-СТД обнаружилось, что взаимодействия можно аппроксимировать с высокой точностью, используя только функции  $T_1^{(1)}$ ,  $T_1^{(2)}$  и  $T_2^{(2)}$  с модифицированными угловыми зависимостями (приведенные в уравнении (4.18)).

### 4.3.3. Регулируемые потенциалы взаимодействия в обобщенных годографах

В случае обобщенного внешнего управляющего поля, дипольная корреляционная матрица имеет ненулевую  $z$ -компоненту. В качестве примеров использования аппроксимаций типа (4.16) и (4.18), рассматривались две коллоидные системы, важные с точки зрения экспериментальных исследований:



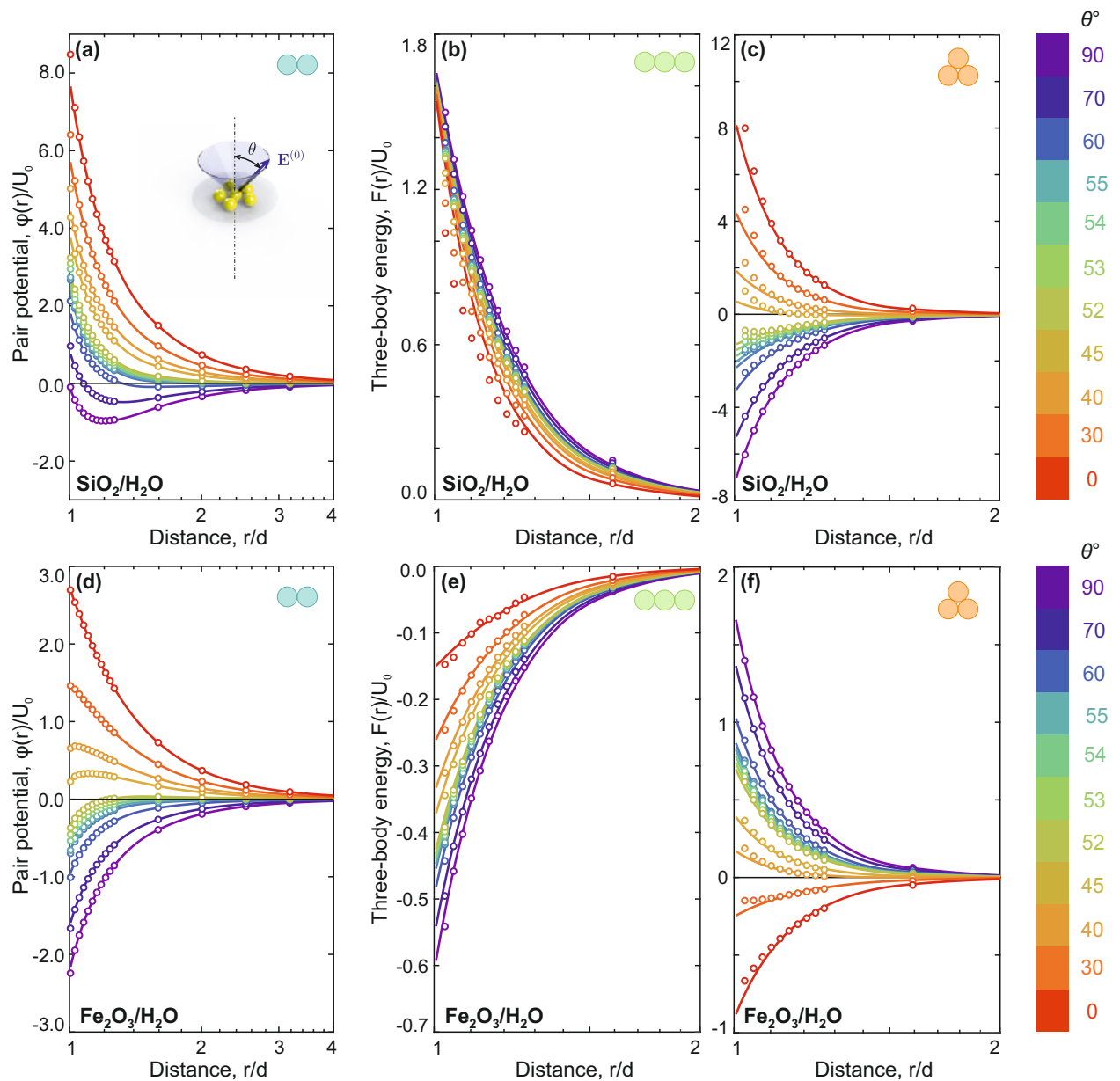


Рис. 4.9. Подборки регулируемых взаимодействий во вращающихся полях на основе диаграмм: Парный потенциал  $\varphi(r)$  (a, d) и полная трехчастичная энергия  $F(r)$  линейной (b, e) и треугольной (c, f) троек, нормированные на энергию  $U_0 = p_0^2/2d^3$ . Кривые раскрашены в соответствии с коническим углом вращения поля  $\theta$ , показанным на (a). (a) - (c) Результаты для частиц оксида кремния в деионизованной воде во вращающемся электрическом поле. (d) - (f) Результаты для частиц оксида железа в деионизованной воде во вращающемся магнитном поле. Символы и сплошные линии представляют собой численные результаты, полученные с помощью метода граничных элементов и аппроксимированные моделью (4.13) - (4.18). Параметры модели приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Параметры функций (4.16) и (4.18) для парной и неаддитивных частей многочастичного потенциала взаимодействия в суспензии  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda_{\text{SiO}_2} = -0.1162$ ) и  $\text{PMMA}/\text{Cu}$  ( $\lambda_{\text{PMMA}} = -0.1162$ ) в сложных годографах.

Система	Параметры									
	$n$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$	$p_n^{(2)}$	–	–	0.945	1.263	-10.49	25.511	–	–	–
	$p_n^{(3)}$	-0.563	0.828	0.577	-7.973	7.147	-0.074	-36.094	-9.766	25.403
$\text{PMMA}/\text{Cu}$	$p_n^{(2)}$	–	–	0.868	0.977	29.831	-35.08	–	–	–
	$p_n^{(3)}$	0.214	0.943	0.854	-45.172	-19.451	14.706	-61.793	83.251	-32.398

(i)  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  – во вращающемся коническом электрическом поле [13, 33, 46, 45];

(ii)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$  – во вращающемся коническом магнитном поле [22, 41].

Полученные параметры регулируемых потенциалов для таких систем представлены в Таблице 4.2. Результаты аппроксимации парные потенциалы  $\varphi(r)$  продемонстрированы на Рис. 4.9(a) и 4.9(b). Полная трехчастичная энергия  $F(r) = \sum_{\alpha} F_{\alpha}$  как функции расстояния  $r$  между ближайшими частицами показаны для линейных и треугольных троек на Рис. 4.9(b), 4.9(e) и 4.9(c), 4.9(f), соответственно.

На Рис. 4.9 видно отличное совпадение в  $\varphi(r)$  под разными углами  $\theta$ . Неаддитивная энергия описана с высокой точностью, за исключением некоторого расхождения, которое видно только на Рис. 4.9(b) и 4.9(b) при  $\theta < 45^\circ$  (но даже здесь ошибка меньше 4% на малых расстояниях, по сравнению с полной парной и неаддитивной энергией кластера). Модельный потенциал точно описывает энергию для различных типов изотропных взаимодействий, включая отталкивание, притяжение, барьерное притяжение на коротких расстояниях и дальнедействующее отталкивание, а также двухмасштабные отталкивающие взаимодействия.

Параметры, приведенные в Таблице 4.2, могут быть использованы не только для конических вращающихся полей, но и для полей общего вида, опре-

деляющихся матрицей (4.2). Используя общее определение потенциала (4.5) и (4.7), можно записать регулируемый потенциал взаимодействия с помощью параметризованных  $C$ -функций с тильдой. Для парной части они определяются следующим образом:

$$\tilde{C}_2^{(2)} = \left(5p_3^{(2)} + p_4^{(2)}K\right) A/2, \quad \tilde{C}_3^{(2)} = \left(7p_5^{(2)} - p_6^{(2)}K\right) A/2, \quad (4.21)$$

тогда как  $\tilde{C}_1^{(2)} \equiv C_1^{(2)} = A(1 - K)/2$  остается прежним и определяет дальнедействующую асимптотику. То же самое записывается и для неаддитивной энергии:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_3(\phi, \rho) &= \frac{A}{4}(p_1^{(3)} + 9p_2^{(3)} \cos 2\phi + 2p_3^{(3)}K), \\ \tilde{C}_{4,1}(\phi, \rho) &= \frac{A}{4}(5p_4^{(3)} + 9p_5^{(3)} \cos 2\phi - 2p_6^{(3)}K), \\ \tilde{C}_{4,2}(\phi_\alpha, \phi_\beta, \phi_\gamma, \rho) &= -\frac{A}{2}(2p_7^{(3)} + 9p_8^{(3)} \cos \phi_\alpha \cos \phi_\beta \cos \phi_\gamma + p_9^{(3)}K). \end{aligned} \quad (4.22)$$

Построенные таким образом потенциалы могут быть использованы для моделирования с помощью методов Монте-Карло и молекулярной динамики.

#### 4.4. Анализ регулируемого взаимодействия с точки зрения теории межмолекулярного взаимодействия

Чтобы проанализировать механизмы поляризации, управляющие регулируемыми взаимодействиями в обобщенных полях, рассматривались диаграммные ряды, показанные на Рис. 4.10. Здесь пунктирные красные петли соответствуют спонтанной самополяризации (в молекулярных системах). Синие диаграммы на Рис. 4.10(a), 4.10(b) и 4.10(d) соответствуют взаимодействиям в регулируемых коллоидных системах, тогда как на Рис. 4.10(c) и 4.10(e) – аналогичные диаграммы для дисперсионных сил. Такие диаграммные ряды продемонстрированы, чтобы сравнить регулируемые взаимодействия в коллоидных системах

с молекулярными базовым изотропным дисперсионным межчастичным взаимодействием.

Диаграммный ряд на Рис. 4.10(a) иллюстрирует уравнение (4.5), что соответствует взаимодействиям при произвольных  $K$ . Случай плоского вращающегося ( $K = 0$ ) и вертикально-ориентированного поля ( $K \rightarrow \infty$ ) создают в системе соответствующие изотропные дипольные притяжение или отталкивание в горизонтальной плоскости, соответственно. Промежуточные значения  $K$  описывают более сложные взаимодействия, тогда как постоянные диполи  $\mathbf{p}^{(0)}$  уже не могут рассматриваться ни как вращающиеся в плоскости, ни как вертикально ориентированные. Частный случай  $K = 1$ , обеспечивающий трехмерные изотропные регулируемые взаимодействия в “магических” конических, цилиндрических или эллипсоидальных годографах, показаны на Рис. 4.10(b). Здесь бледная диаграмма, описывающая асимптотическое поведение на больших расстояниях (первый член в уравнении 4.5), исчезает, поскольку определяется величиной  $C_1^{(2)} = C_2(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) = -\text{Tr} \left\{ \widehat{A}_{\alpha\beta} \rho_{\beta\alpha} \right\}$ , откуда можно получить:

$$C_1^{(2)} = A(1 - K)/2, \quad (4.23)$$

и  $C_1^{(2)} = 0$  при  $K = 1$ . Другие механизмы регулируемых взаимодействий проиллюстрированы на Рис. 4.10(a) и 4.10(b) для случаев  $K \neq 1$  и  $K = 1$ , где соответствующие вклады не исчезают.

При  $K = 1$ , как показано на Рис. 4.10(b), взаимодействия различаются дальнедействующей асимптотикой, начиная со второй диаграммы, вклад которой ведет себя как  $\sim 1/r^6$ . Энергия Кеезома обращается в нуль, и в этом случае ведущую роль начинает играть энергия Дебая. Более того, согласно разложению (4.5), знак этой дисперсионной асимптотики определяется знаком  $\lambda$ :

( $\lambda > 0$ ) на больших расстояниях наблюдается *изотропное притяжение*;

( $\lambda < 0$ ) на больших расстояниях наблюдается *изотропное отталкивание*.

Хотя первый класс взаимодействий (при  $\lambda > 0$ ) аналогичен дисперсионным силам, второй (при  $\lambda < 0$ ), никогда не исследовался экспериментально в коллоидных системах.

Сравнивая остальные диаграммы для парных взаимодействий на Рис. 4.10(b) и 4.10(c), можно видеть, что нескоррелированные диаграммы исчезают, поскольку молекулярные диполи имеют спонтанное происхождение по сравнению с когерентными диполями  $\mathbf{p}^{(0)}$  в коллоидных системах. Так, в молекулярных системах дальное действие  $\propto 1/r^3$  исчезает, так как дисперсионные взаимодействия обеспечиваются стохастически флуктуирующими (некоррелированными) диполями частиц, которые описываются корреляционной матрицей [49]:

$$\rho(t', t) = \frac{1}{3} \delta(t' - t) \delta_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.24)$$

где символ Кронекера  $\delta_{\alpha\beta}$  означает, что разные диполи не скоррелированы, тогда как  $\delta(t' - t)$  связано со случайным процессом во времени. Благодаря этой особой форме дипольной матрицы  $\rho$ , соответствующие взаимодействия спонтанных диполей на разных частицах исчезают – такие диаграммы имеют пары штриховых линий спонтанной поляризации (пунктирные петли) и показаны бледным цветом на Рис. 4.10.

Благодаря пространственной когерентности постоянных диполей  $\mathbf{p}^{(0)}$ , диаграммы для неаддитивной энергии не обращаются в нуль ни при каких  $K$ , как показано на Рис. 4.10(d). Первые две диаграммы, иллюстрирующие неаддитивные члены 2-ого порядка (две сплошные линии), пропорциональны малому параметру  $\lambda$ , т.е. зависят от знака поляризации частицы и, следовательно, могут быть притягивающим (стабилизирующим) и отталкивающим (дестабилизирующим) для коллоидных триплетов. Неаддитивные взаимодействия играют веду-

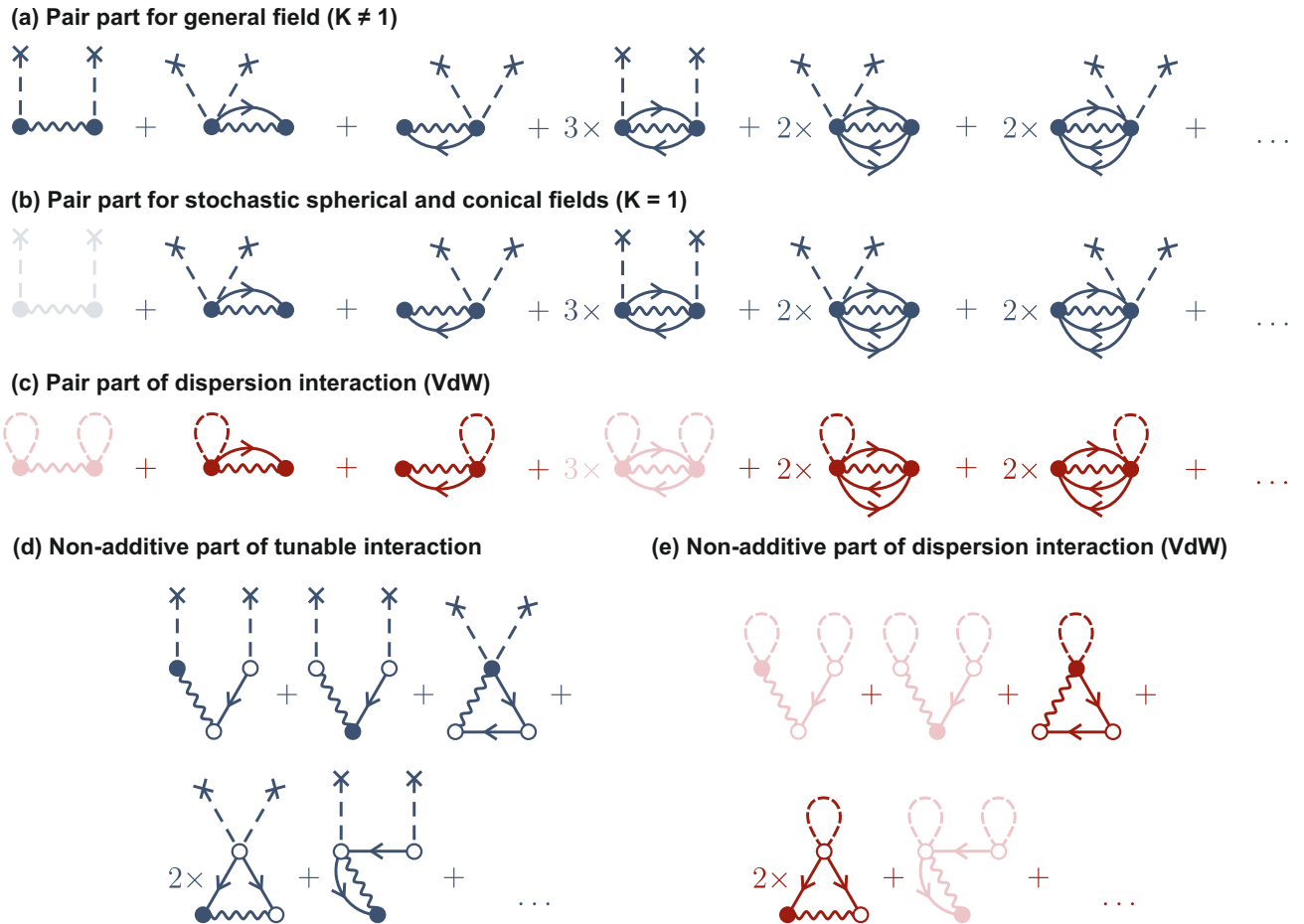


Рис. 4.10. Диаграммное представление регулируемых взаимодействий и дисперсионных сил: Показаны диаграммы для регулируемого (синий) и дисперсионного (красный) взаимодействий: парные взаимодействия (а) при  $K \neq 1$  и (б) при  $K = 1$ , приводящие к трехмерным изотропным взаимодействиям (бледные диаграммы исчезают), (с) попарная часть дисперсионного (Ван-дер-Ваальсова, VdW) взаимодействия в молекулярных системах, где бледные диаграммы исчезают из-за некоррелированности дипольных моментов на частицах; (d) и (e) неаддитивные (трехчастичные) части регулируемого и дисперсионного взаимодействий, соответственно.

щую роль по сравнению с членами более высоких порядков и имеют асимптотику  $\propto 1/r^6$  (здесь  $r \simeq (r_{\alpha\beta} + r_{\beta\gamma} + r_{\gamma\alpha})/3$  – среднее расстояние между частицами в триплете), так как показано на второй диаграмме на Рис. 4.10(b). Это означает, что при  $K = 1$  парные и неаддитивные взаимодействия проявляют себя с одной и той же асимптотикой в дальней зоне, причем многочастичные эффекты должны иметь решающее значение для динамики таких систем. Аналогичный

эффект сильной неаддитивности наблюдается в молекулярных системах, например в кластерах щелочноземельных металлов, таких как Be и Li [58], однако здесь такой эффект связан сильной корреляцией многоэлектронных систем.

Сравнивая Рис. 4.10(d) и 4.10(e) для неаддитивных взаимодействия, можно заключить, что данная ситуация аналогична парному случаю, показанному на Рис. 4.10(b) и 4.10(c). В случае регулируемых взаимодействий неаддитивность обеспечивается различными механизмами поляризации, как показано на Рис. 4.10(d). Изменение годографа поля влияет только на относительные вклады разных диаграмм, но они не исчезают, как в случае дисперсионного взаимодействия. На Рис. 4.10(e) нет диаграмм с двумя самополяризационными петлями.

Неотъемлемой особенностью регулируемых коллоидных систем является тот факт, что они представляют собой открытые системы, способные обмениваться энергией с источником внешнего (поляризующего) поля. В отличие от молекулярных систем, внешняя и собственная энергия играют важную роль в регулируемых взаимодействиях. Однако эти вклады просто перенормируют энергии Кеезома, Дебая и Лондона, но не меняют их функционально.

#### 4.5. Выводы к Главе 4

Разработанная диаграммная техника для дипольного взаимодействия была адаптирована для регулируемого взаимодействия между сферически-симметричными коллоидными частицами в обобщенных внешних полях. В рамках модели В-СТД был построен модельный потенциал такого взаимодействия, позволяющий описывать парную и неаддитивную часть потенциальной энергии в регулируемых системах. Было показано, что различные типы комплексных годографов внешних управляющих полей приводят к эквивалентным дипольным корреляционным матрицам, что указывает и на эквивалентность индуцирован-

ных таким полями взаимодействий. В частности, установлены характеристики годографов, приводящих к изотропным трехмерным взаимодействиям.

На основании полученных модельных потенциалов был построен базис дипольного взаимодействия (модели В-СТД), вектора которого соответствуют приведенным диаграммам. Реальные регулируемые взаимодействия, полученные с помощью МГЭ, могут быть точно описаны аппроксимацией базисными функциями. Соответствующие “проекционные” коэффициенты позволяют анализировать роль различных поляризационных процессов, приводящими к эффективным взаимодействиям. Предложенный здесь диаграммный метод позволяет получать точные и физически “прозрачные” аппроксимации для регулируемых взаимодействий с использованием ограниченного числа конфигураций, для которых были выполнены расчеты МГЭ (требующие больших вычислительных затрат).

Представленные результаты могут быть использованы для моделирования МД или Монте-Карло, а также для анализа экспериментов с регулируемой самосборкой коллоидов во вращающихся полях. Кроме того, метод естественным образом может быть использован для получения модельных потенциалов в полях со сложными годографами, а также для частиц со сложной формой и внутренней структурой.



## Глава 5. Регулируемое взаимодействие анизотропных частиц в плоских вращающихся полях

Анизотропные частицы широко представлены в природе, от коллоидных до бактериальных систем [137], важны для самосборки новых материалов [138, 139], микрофлюидики и биотехнологий [20, 140, 141, 142]. В случае анизотропных частиц внешние вращающиеся поля позволяют управлять регулируемыми взаимодействиями, коллективным поведением и ориентационной динамикой отдельных частиц, что дает возможность создавать новые виды мягкой материи [43]. Вращательная динамика анизотропных коллоидов (ротаторов) изучалась в ряде работ [102, 101, 103, 104, 143]. В случае регулируемых взаимодействий, модели, основанные на замене поверхности частиц реальным диполем [43, 42], не способны корректно описать распределение поляризационного заряда на поверхности частицы, а также не дают ответа на вопрос о классификации взаимодействия. Насколько нам известно, регулируемые взаимодействия между анизотропными частицами во вращающихся полях ранее не изучались.

В настоящей главе метод В-СТД и диаграммный метод развит для случая анизотропных частиц во вращающихся полях. В разделе 5.2. производится построение потенциала регулируемого взаимодействия для случая анизотропных частиц, а также ротаторов. Вводятся угловые базисные функции для парного взаимодействия и обсуждается форма неаддитивного взаимодействия. В разделе 5.3. проводится анализ анизотропного регулируемого взаимодействия в коллоидных суспензиях и его сравнение с взаимодействием между молекулами той же симметрии. В заключительном разделе приведены основные выводы к главе.

### 5.1. Поляризуемость анизотропных коллоидных частиц

Рассмотрим систему анизотропных коллоидных частиц с группой симметрии  $D_{\infty h}$ , у которой существует ось вращения  $C_{\infty}$  (*ось анизотропии*), направленная вдоль  $Ox$  и плоскость зеркальной симметрии  $\sigma_h$  принадлежащая  $yz$ . Такому типу частиц удовлетворяют, например, эллипсоид вращения, вытянутый в одном из направлений, и скругленный цилиндр (палочки), схематически представленные на Рис. 5.1(а). Длина частицы вдоль направления анизотропии обозначена величиной  $a$  – *большая полуось*, две другие длины обозначены как  $b$  – *малые полуоси*. Также для таких частиц можно ввести *коэффициент растяжения*,  $k$ , характеризующий изменение объема при вытягивании частицы вдоль направления анизотропии. Для эллиптических и цилиндрических частиц объемы и соответствующие коэффициенты растяжения представлены в таблице на Рис. 5.1(а). Такой коэффициент определяет сферу с диаметром  $d_s = 2b\sqrt[3]{k}$ , с эквивалентным объемом.

Предполагается, что двумерная система анизотропных частиц находится в сольвенте со статической диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_S$  и расположена в плоскости  $xu$  (*плоскость системы*) так, что анизотропии каждой частицы всегда лежит в этой плоскости. Коллоидные частицы монодисперсны, материал изотропен, и диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_P$  является скаляром. Система помещена во внешнее электрическое поле, вектор напряженности  $\mathbf{E}^{(0)}(t)$  которого в любой момент времени  $t$  тоже всегда лежит в плоскости системы, и система рассматривается в квазистатическом приближении.

Поляризуемость анизотропных частиц описывается тензором, который в

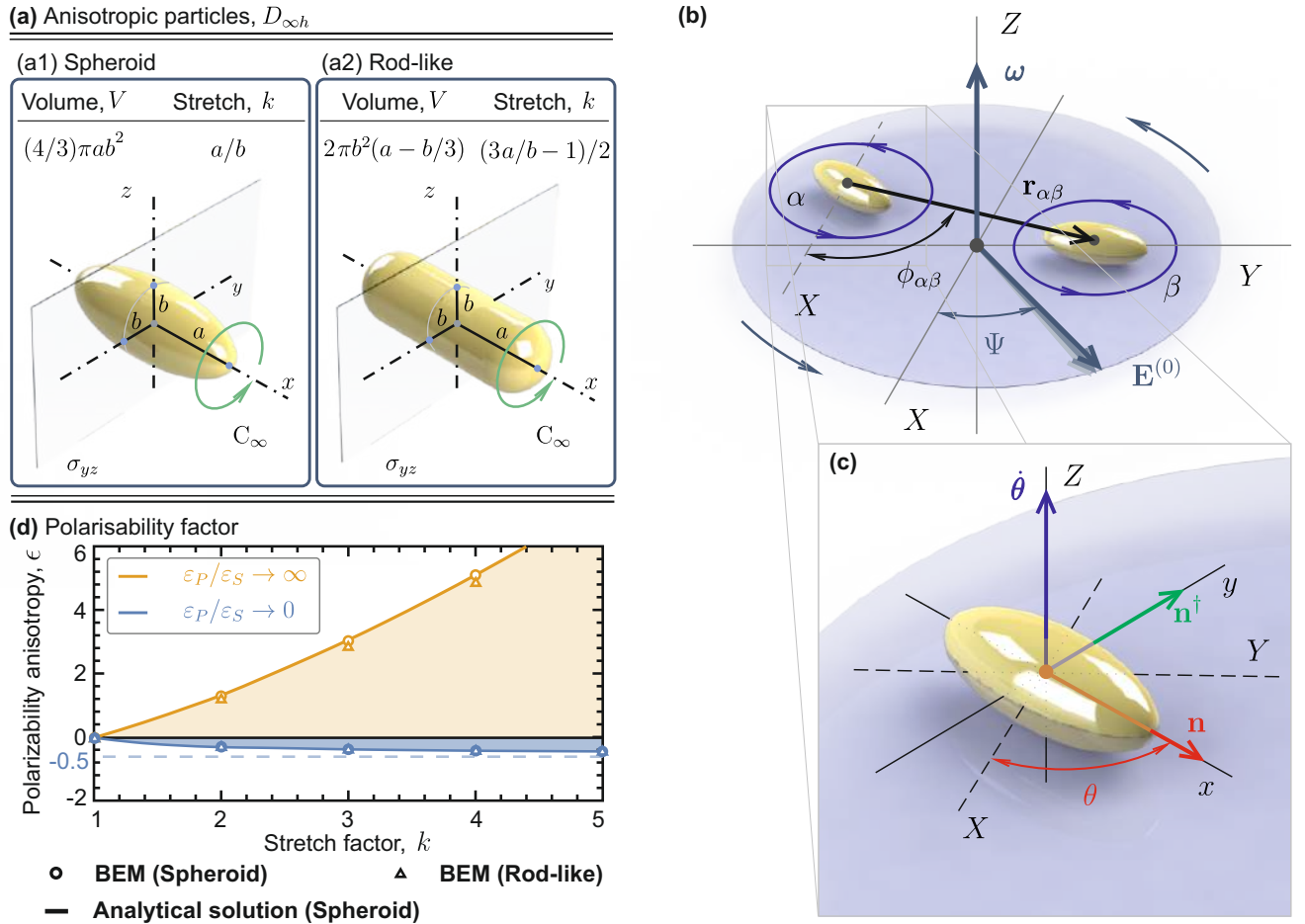


Рис. 5.1. Регулируемое взаимодействие в двумерной системе анизотропных коллоидных частиц, находящейся во внешнем плоском вращающемся поле. (а) Представлена таблица, иллюстрирующая различие между двумя типами анизотропных частиц с симметрией  $D_{\infty h}$ . Слева показан микроэллипсоид, справа – цилиндрическая частица. Видно, что объем цилиндрической частицы больше объема эллиптической в  $(3a - b)/2a$  раз. (б) Схематическое изображение системы из двух анизотропных частиц, находящихся под действием внешнего вращающегося поля. На увеличенной области показано, как направлен вектор анизотропии частицы  $\mathbf{n}(\theta)$  и вспомогательный вектор  $\mathbf{n}^\dagger(\theta)$ .

случае группы симметрии  $D_{\infty h}$  имеет вид (в главных осях):

$$\hat{\chi}(0) = \begin{pmatrix} \chi_1 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_2 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_2 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

где  $\chi_1$  и  $\chi_2$  описывают поляризуемость вдоль главной оси анизотропии и в

перпендикулярных направлениях. В общем случае, аналитически определить главные значения невозможно. В частном случае эллиптических частиц главные значения представляются следующим образом:

$$\chi_i = \frac{k}{3} \left( \frac{\varepsilon - 1}{1 + (\varepsilon - 1)L_i} \right), \quad (5.2)$$

где используется геометрический фактор эллипсоида,

$$L_i = \frac{k}{2} \int_0^{\infty} \frac{dx}{(x + k_i^2)R(x)}. \quad (5.2, a)$$

Здесь, введена вспомогательная эллиптическая функция  $R(x) = (x + 1)\sqrt{(x + k^2)}$ .

При действии внешнего поля  $\mathbf{E}^{(0)}$  на анизотропную частицу, она поляризуется так, что вектор главного дипольного момента не параллелен внешнему полю:

$$\mathbf{p}^{(0)} = \widehat{\chi}(\theta)\mathbf{E}^{(0)}, \quad (5.3)$$

где угол  $\theta$  характеризует отклонение оси с вращательной симметрией частицы от оси  $Ox$ . Обычно вдоль этой оси вводят *вектор анизотропии*,  $\mathbf{n}(\theta)$ , который схематически показан на Рис. 5.1(b).

Для характеристики анизотропии самого тензора удобно ввести параметр *анизотропии поляризуемости*:

$$\epsilon = \frac{\chi_1 - \chi_2}{\chi_2}. \quad (5.4)$$

На Рис. 5.1(a) представлено сравнение зависимости такого параметра от коэффициента сжатия для эллиптической частицы (кружки) и цилиндрической (треугольники), построенное с помощью МГЭ, подробно описанного в Главе 2. Сплошная линия соответствует аналитическому решению, которое известно для

эллиптических частиц. Зависимости построены для двух вариантов соотношения диэлектрических проницаемостей частиц и сольвента, а именно (i) когда  $\varepsilon_P/\varepsilon_S > 1$ , то есть проницаемость частицы больше проницаемости среды, и (ii) когда  $\varepsilon_P/\varepsilon_S < 1$ . Отсюда следует существование двух предельных случаев  $\varepsilon_P/\varepsilon_S \rightarrow \infty$  и  $\varepsilon_P/\varepsilon_S \rightarrow 0$ , поэтому на рисунке построены такие предельные значения для параметра  $\epsilon$  и окрашены оранжевым и синим цветом, соответственно. Видно, что значения для эллиптических и цилиндрических частиц имеют близкие значения. Поэтому относительно коэффициента растяжения такие частицы можно считать эквивалентными.

Для тензора второго ранга, описывающего пространственную анизотропию с симметрией типа  $D_{\infty h}$ , можно получить простую запись для произвольной ориентации частиц в пространстве. Тензор приводится к сумме

$$\hat{\chi}(0) = \chi_2 \left( I + \epsilon I^{(1)} \right), \quad I^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.5)$$

Здесь  $\epsilon = (\chi_1/\chi_2 - 1)$  это коэффициент пространственной деформации тензора,  $\hat{\chi}(0)$  – тензор поляризуемости анизотропной частицы. При повороте в пространстве на угол  $\theta$  имеем

$$\hat{\chi}(\theta) = \mathcal{R}_z[\theta] \hat{\chi}(0) \mathcal{R}_z[-\theta] \quad (5.6)$$

где  $\mathcal{R}_z[\theta]$  – матрица поворота на угол  $\theta$ , а  $\hat{\chi}(0)$  – тензор поляризуемости, приведенный к главным осям. Подставляя сюда приведенную форму тензора, получаем следующее соотношение

$$\hat{\chi}(\theta) = \chi_2 \left( I + \epsilon \mathcal{N}(\theta) \right), \quad (5.7)$$

выраженное через тензор  $\mathcal{N}(\theta) = \mathbf{n}(\theta) \otimes \mathbf{n}(\theta)$ , где  $\mathbf{n}(\theta) = (\cos(\theta), \sin(\theta), 0)$ .

Такой тензор можно преобразовать с понижением степени тригонометрических функций:

$$\mathcal{N}(\theta) = \frac{1}{2}I^{(2)}\left(I - \mathcal{R}_z[2\theta]\sigma_{yz}\right) \quad (5.8)$$

где  $\sigma_{yz}$  – матрица зеркального отражения в плоскости  $yz$ , перпендикулярной направлению анизотропии. В итоге, подставляя соотношение (5.7) в (5.6), поляризуемости частицы с точечной группой симметрии  $D_{\infty h}$  записывается в виде:

$$\widehat{\chi}(\theta) = \frac{1}{2}a_2\left((\epsilon + 2)I - \epsilon \mathcal{R}_z[2\theta]\sigma_{yz}\right). \quad (5.9)$$

Такая форма удобна для дальнейших вычислений.

На Рис. 5.1(b) схематически показана пара анизотропных коллоидных частиц системы описанной выше, с индексами  $\alpha$  и  $\beta$ , соответственно. Расстояние между частицами задается вектором  $\mathbf{r}_{\alpha\beta}$ , который также характеризуется отклонением от оси  $OX$  углом  $\phi_{\alpha\beta}$ .

В анизотропных годографах полей следует руководствоваться общим соотношением (5.9). В случае изотропных годографов вращающихся полей, справедливы коммутационные соотношения  $[\rho^{(s)}, \sigma_{yz}] = 0$  и  $[\rho^{(s)}, \mathcal{R}_z[2\theta]] = 0$ . Тогда, подставляя в определение дипольной корреляционной матрицы значение дипольного момента (5.3) и учитывая соотношение для оператора поляризуемости (5.4), корреляционная матрица для анизотропных частиц запишется следующим образом:

$$\rho_{\alpha\beta} = \frac{\rho^{(s)}}{4} \left( (\epsilon + 2)^2 I + \epsilon^2 \mathcal{R}_z[2(\theta_\alpha - \theta_\beta)] - \epsilon(\epsilon + 2) (\mathcal{R}_z[2\theta_\alpha] + \mathcal{R}_z[2\theta_\beta]) \sigma_{yz} \right) \quad (5.10)$$

где выделена корреляционная матрица внешнего поля:

$$\rho^{(s)} = \langle \mathbf{E}^{(0)} \otimes \mathbf{E}^{(0)} \rangle_f.$$

(a) Pairwise part of tunable interaction:

$$\varphi_\alpha(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) = \begin{array}{cccccc} \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \bullet \text{---} \bullet \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & 3 \times \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & 2 \times \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & 2 \times \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & \dots \end{array}$$

(a1)      (a2)      (a3)      (a4)      (a5)      (a6)

(b) Nonadditive part of tunable interaction:

$$F_\alpha = \begin{array}{cccccccccc} \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \bullet \text{---} \circ \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ | \quad | \\ \circ \text{---} \bullet \\ | \quad | \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \circ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \circ \text{---} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \circ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & 2 \times \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \circ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & 2 \times \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \circ \text{---} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \text{---} \circ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & \begin{array}{c} \times \quad \times \\ \diagdown \quad \diagup \\ \circ \text{---} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \times \quad \times \end{array} & + & \dots \end{array}$$

(b1)      (b2)      (b3)      (b4)      (b5)      (b6)      (b7)      (b8)      (b9)

Рис. 5.2. Диаграммное представление регулируемого взаимодействия системы анизотропных частиц. (a) Показана парная часть энергии для  $\alpha$ -ой частицы, взаимодействующей с некоторой  $\beta$ -ой частицей. (b) Неаддитивная часть взаимодействия для  $\alpha$ -ой частицы выписанная до 3-его порядка теории возмущений.

В соотношении (5.10) первое слагаемое связано с “ядром” частицы (изотропное слагаемое в определении поляризуемости (5.8)). Второе слагаемое, пропорциональное матрице поворота на угол  $2(\theta_\alpha - \theta_\beta)$ , вносит скоррелированный вклад, поэтому, после усреднения по всем возможным ориентациям частицы вклада не дает. Последнее слагаемое иллюстрирует взаимодействие ядер частиц с анизотропной частью соседей и является нескоррелированным.

## 5.2. Регулируемое взаимодействие анизотропных частиц

В Главе 2 было установлено, что регулируемое взаимодействие для любой комбинации можно представить в виде суммы парной и неаддитивной энергий. Последняя определяется только трехчастичными конфигурациями. Это свойство регулируемых систем позволяет ограничиться только трехчастичными разложениями энергии взаимодействия, что упрощает форму определяющего ее потенциала. Следуя определению такого модельного потенциала, введенного для сферически-симметричных частиц, полную потенциальную энергию взаи-

модействия в системе анизотропных частиц можно представить в виде:

$$\mathcal{U} = \sum_{\alpha > \beta} \varphi(r_{\alpha\beta}, \theta_\alpha, \theta_\beta) + \sum_{\alpha} F_\alpha \quad (5.11)$$

где  $\varphi(r_{\alpha\beta}, \theta_\alpha, \theta_\beta)$  – функция парной энергии взаимодействия частиц  $\alpha$  и  $\beta$ , а  $F_\alpha$  – функция, определяющая трехчастичную часть некоторой  $\alpha$ -ой частицы. В дальнейшем, для краткости, зависимость парной части от углов  $\theta_\alpha$  и  $\theta_\beta$  будет опускаться.

Основываясь на разложении дипольного момента в ряд по малому параметру (3.7), каждая из составляющих может быть представлена, в соответствующем приближении, некоторым аналитическим соотношением в виде ряда по малому параметру. Так, для парной части получается следующее разложение:

$$\varphi(r_{\alpha\beta}) = \varphi^{(0)}(r_{\alpha\beta}) + \varphi^{(1)}(r_{\alpha\beta}) + \dots$$

где  $\varphi^{(n)}(r_{\alpha\beta})$  представляют собой поправки  $n$ -ого порядка, пропорциональные степени малого параметра  $\lambda^n$ . Такой ряд для энергии выделенной  $\alpha$ -ой частицы представлен в диаграммном виде на Рис. 5.2(а). Соответственно, чтобы получить полную парную энергию,  $\varphi(r_{\alpha\beta})$ , к этому ряду необходимо добавить такую же энергию для  $\beta$ -ой частицы, то есть  $\varphi(r_{\alpha\beta}) = \varphi_\alpha(r_{\alpha\beta}) + \varphi_\beta(r_{\alpha\beta})$ . Из-за симметрии относительно перестановки индексов  $\alpha$  и  $\beta$ , вторая часть потенциала, соответствующая энергии  $\beta$ -ой частицы, в дальнейшем будет обозначаться символом  $s$ . (сопряженное слагаемое). Диаграммы, представленные на рисунке и соответствующие обозначениям (а2), (а4), (а5), являются Дебаевскими, поэтому при переходе к аналитическому представлению к их коэффициентам необходимо прибавить единицу.

Используя определение разложения по малому параметру для сферически-симметричных частиц, аналогичный ряд для анизотропных частиц с учетом



зависимости взаимодействия от углов  $\alpha$  и  $\beta$  записывается в виде:

$$\varphi(r_{\alpha\beta}) = -2(1 - 8\lambda) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^{(n-1)}}{r^{3n}} g_{n+1}(\theta_{\alpha}, \theta_{\beta}), \quad (5.12)$$

где введен множитель  $(1 - 8\lambda)$  и угловая функция парной части, зависящая от углов ориентации частиц, обозначается как  $g$  [49]. В общем случае, для взаимодействия дипольного типа ее можно представить следующим образом (здесь, опущена явная зависимость таких функций от параметра анизотропии  $\epsilon$  и малого параметра  $\lambda$ ):

$$g_n(\theta_{\alpha}, \theta_{\beta}) = g_n^{(i)} + \sum_{s=1}^{\infty} \left[ c_{n,s} h_s(\theta_{\alpha}, \theta_{\beta}) + c_{n,sq}^{(\pm)} h_{sq}^{(\pm)}(\theta_{\alpha}, \theta_{\beta}) + c_{n,s}^{(\pm)} h_s^{(\pm)}(\theta_{\alpha}, \theta_{\beta}) \right], \quad (5.13)$$

В этом выражении первое слагаемое описывает изотропную часть взаимодействия, а второе представляет собой проекцию на систему двухцентровых ортонормированных функций, заданных в пространстве  $\mathcal{L}^2[0, 2\pi]$ :

$$\begin{aligned} (h_0 = 1), \quad h_n(\theta_{\alpha}, \theta_{\beta}) &= \cos n\theta_{\alpha} + \cos n\theta_{\beta}, \\ h_n^{(\pm)}(\theta_{\alpha}, \theta_{\beta}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cos n(\theta_{\alpha} \pm \theta_{\beta}), \\ h_{nm}^{(\pm)}(\theta_{\alpha}, \theta_{\beta}) &= \cos(n\theta_{\alpha} \pm m\theta_{\beta}) + \cos(m\theta_{\alpha} \pm n\theta_{\beta}), \end{aligned} \quad (5.14)$$

где  $n, m > 0$  целые положительные числа; нижний индекс у функции обозначает “симметрию” – целое число, на которое нужно домножить углы; а верхний указывает знак, который определяет значение аргумента. Ниже указаны важные свойства, которым удовлетворяем базис, зависящий сразу от двух направлений анизотропии:

(i) функции симметричны относительно перестановки ориентаций частиц:

$$h_{\sigma}(\theta_{\alpha}, \theta_{\beta}) = h_{\sigma}(\theta_{\beta}, \theta_{\alpha}) \quad (5.14, \text{ a})$$

- (ii) скалярное произведение для двухцентрового представления можно ввести следующим образом:

$$(h_\sigma, h_{\sigma'}) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta_\alpha \int_{-\pi}^{\pi} d\theta_\beta h_{\sigma'}(\theta_\alpha, \theta_\beta) h_\sigma(\theta_\alpha, \theta_\beta), \quad (5.140, б)$$

- (iii) функции образуют ортонормированный базис:

$$(h_\sigma, h_{\sigma'}) = \delta_{\sigma\sigma'}, \quad (5.14, в)$$

где  $\sigma$  определяет набор индексов, задающих функцию вида (5.14).

Так, асимптотика регулируемого потенциала в дальней зоне, согласно диаграммной записи, может быть представлена в следующем виде:

$$\varphi^{(0)}(r_{\alpha\beta}) = \text{Tr} \left\{ \widehat{\mathcal{V}}_{\alpha\beta} \rho_{\beta\alpha} \right\} + \text{с.}, \quad (5.15)$$

откуда, подставив определение дипольной матрицы, раскрыв операцию взятия следа от итогового произведения матриц и собрав подобные слагаемые, можно получить следующее соотношение для асимптотического слагаемого парной части в форме (5.12):

$$\varphi^{(0)}(r_{\alpha\beta}) = -2(1 - 8\lambda) \left( \frac{1}{r^3} \right) g_2(\theta_\alpha, \theta_\beta), \quad (5.16)$$

где изотропная часть записывается в виде:

$$g_2^{(i)}(\zeta, \epsilon) = \frac{(\epsilon + 2)}{4} \left( (\epsilon + 2) + (\epsilon + 1)\zeta \right), \quad (5.16, а)$$

а угловая часть проецируется на функции  $h_2(\theta_\alpha, \theta_\beta)$  и  $h_2^{(-)}(\theta_\alpha, \theta_\beta)$  со следующи-

ми коэффициентами:

$$c_{2,2}(\epsilon, \zeta) = \frac{3}{4} \left( \epsilon(\epsilon + 2) + (\epsilon + 1)^2 \zeta \right), \quad c_{2,2}^{(-)}(\epsilon, \zeta) = \frac{\epsilon}{2\sqrt{2}} \left( \epsilon + (\epsilon + 1)\zeta \right). \quad (5.16, б)$$

Для сокращения записи здесь введено обозначение для безразмерного коэффициента,  $\zeta = -8\lambda\epsilon/(1 - 8\lambda)$ , характеризующего вклад собственной анизотропной энергии частицы в энергию межчастичного взаимодействия в регулируемой системе.

Из представления парной потенциальной энергии, показанного на Рис.5.3(а), видно, что энергия в этом случае определяется через собственные корреляционные матрицы  $\rho_{\alpha\alpha}$  и  $\rho_{\beta\beta}$ , соответственно. Таким образом слагаемое, описывающее первое приближение теории возмущений, дается выражением:

$$\varphi^{(1)}(r_{\alpha\beta}) = \text{Tr} \left\{ 2\widehat{\mathcal{V}}_{\alpha\beta} \widehat{\mathcal{T}}_{\beta\alpha} \rho_{\alpha\alpha} + \widehat{\mathcal{T}}_{\beta\alpha}^\dagger \widehat{\mathcal{V}}_{\alpha\beta} \rho_{\beta\beta} \right\} + \text{с.}, \quad (5.17)$$

(увеличение коэффициента стоявшего перед первым слагаемым связано с дебаевским типом соответствующей диаграммы). Далее, проводя такие же операции, что и для диаграммы нулевого порядка, выражение записывается следующим образом:

$$\varphi^{(1)}(r_{\alpha\beta}) = -3(1 - 8\lambda) \left( \frac{\lambda}{r^6} \right) g_3(\theta_\alpha, \theta_\beta), \quad (5.18)$$

где уже трехчастичная угловая функция  $g_3(\theta_\alpha, \theta_\beta)$  проецируется на  $h_1(\theta_\alpha, \theta_\beta)$ ,  $h_1^{(-)}(\theta_\alpha, \theta_\beta)$  и  $h_1^{(+)}(\theta_\alpha, \theta_\beta)$ , с коэффициентами:

$$\begin{aligned} c_{3,2}(\epsilon, \zeta) &= \frac{3}{4} \left( \epsilon(\epsilon^2 + 3\epsilon + 3) + (\epsilon + 1)^3 \zeta \right), \\ c_{3,2}^{(-)}(\epsilon, \zeta) &= \frac{\epsilon}{4\sqrt{2}} \left( \epsilon(\epsilon + 2) + (\epsilon + 1)^2 \zeta \right), \\ c_{3,2}^{(+)}(\epsilon, \zeta) &= \frac{9\epsilon}{2\sqrt{2}} \left( \epsilon(\epsilon + 2) + (\epsilon + 1)^2 \zeta \right), \end{aligned} \quad (5.18a)$$

включая изотропную часть:

$$g_3^{(i)}(\zeta, \epsilon) = \frac{5(\epsilon + 2)}{4} \left( \epsilon^2 + 2\epsilon + 2 + (\epsilon + 1)^2 \zeta \right). \quad (5.18b)$$

Такое построение ряда (5.11) можно продолжать и дальше. Однако получение аналитического представления типа (5.11) для слагаемых более высокого порядка малости, в случае анизотропных частиц, сопряжено со значительными трудностями. Причина связана со сложной формой операторов, используемых для построения рядов теории возмущений. Похожая ситуация складывается и в случае неаддитивной части, т.к. добавляется необходимость использования трехчастичных базисных функций, при записи угловой функции взаимодействия. Поэтому представление в аналитическом виде функции  $F_\alpha$  становится громоздким. Но такая необходимость отпадает, если учесть, что потенциальную энергию можно описать диаграммами, продемонстрированными на Рис. 5.3(b). В этом представлении, первые две диаграммы, а именно (b1) и (b2), описывают энергию взаимодействия в первом приближении теории возмущений. Последующие семь диаграмм (b3)-(b9) соответствуют энергии второго порядка теории возмущений, причем первые три из них являются энергией Аксельрода-Теллера.

### 5.2.1. Асимптотика парного взаимодействия

Для анализа поведения регулируемого взаимодействия анизотропных частиц на больших расстояниях достаточно двух первых слагаемых разложения (5.12). Удобное разделение каждого слагаемого на радиальную и угловую часть дает возможность оценить распределение взаимодействия в пространстве, тем более, что угловая часть проецируется на систему ортонормированных симметричных базисных функций. Каждая такая функция  $h_\sigma(\theta_\alpha, \theta_\beta)$  образует некото-

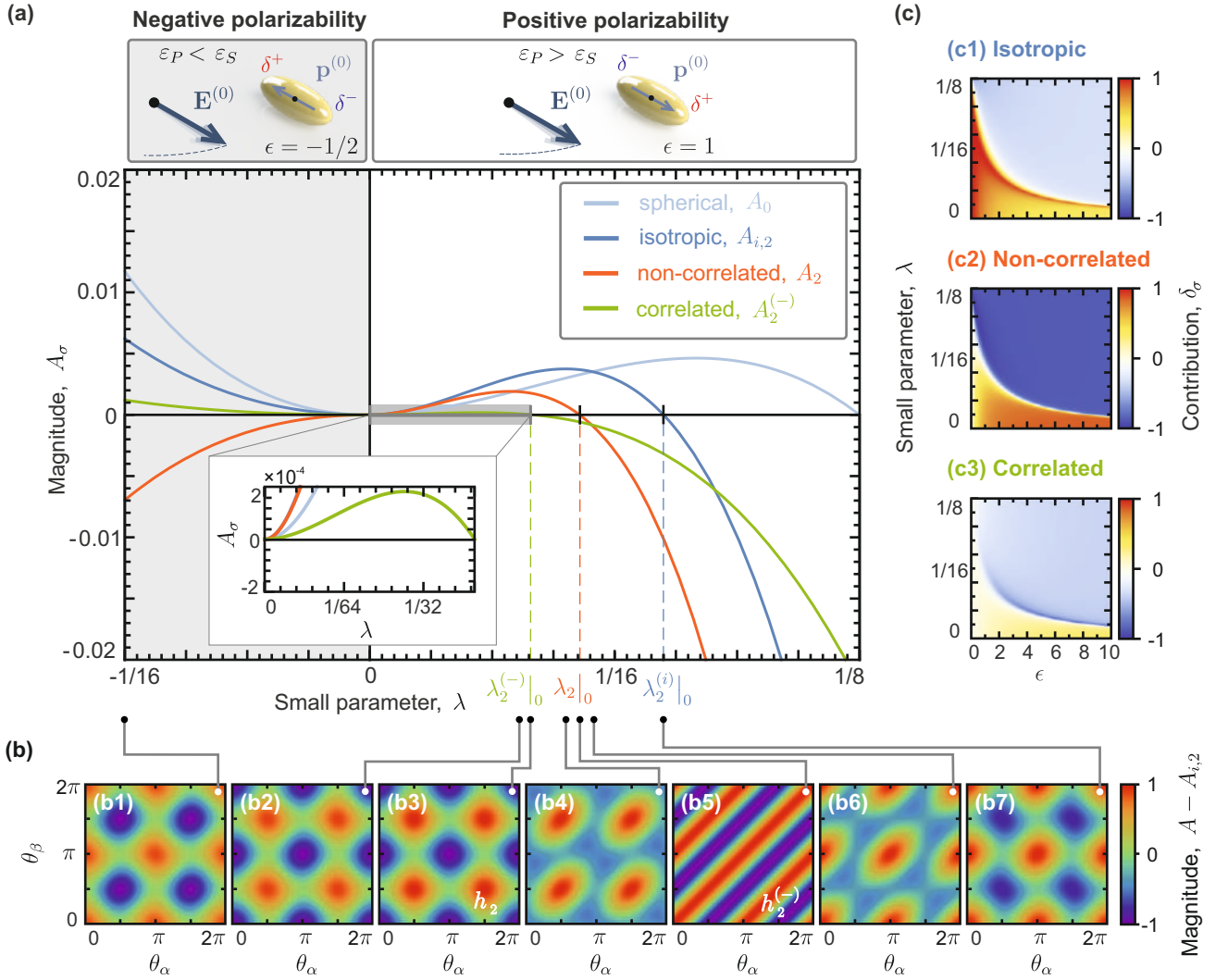


Рис. 5.3. Анализ угловой функции асимптотики парного потенциала. (а) Показана зависимость амплитуд, соответствующих различным двухцентровым базисным функциям, относительно малого параметра  $\lambda$  для выделенных значений коэффициента анизотропии в положительной области при  $\epsilon = 1$  и в отрицательной при  $\epsilon = -1/2$ . (b1 - b7) Проиллюстрирована полная амплитуда  $A_2(\theta_\alpha, \theta_\beta)$ , без учета изотропной части, как функция углов, при различных значениях параметров частиц коллоидной системы. Линиями схематически указаны точки на оси абсцисс. (с1 - с3) Представлены относительные вклады  $\delta_\sigma$  таких амплитуд, как функция малого параметра и коэффициента анизотропии, рассчитанные с помощью соотношения (5.17).

рый вклад в энергию взаимодействия, который можно характеризовать независимой амплитудой:

$$A_\sigma(\lambda, \epsilon) = \lambda^2(1 - 8\lambda)c_\sigma, \quad (5.19)$$

где коэффициент  $\lambda^2$  связан с магнитудой взаимодействия дипольного типа  $U_0(\lambda) \sim \lambda^2$ . На Рис. 5.3(a) представлено сравнение этих амплитуд от величины малого параметра  $\lambda$  при фиксированном значении параметра анизотропии  $\epsilon$ . Так как его знак строго определен знаком малого параметра, то на рисунке представлено распределение таких величин для предельного значения,  $\epsilon = -1/2$ , в отрицательной области, и характерного значения,  $\epsilon = 1$ , в положительной области. Для сравнения голубым цветом представлена амплитуда регулируемого взаимодействия в случае сферических частиц. Видно, что *изотропная часть* амплитуды взаимодействия,  $A_2^{(i)}(\epsilon, \lambda)$ , показанная сплошной линией синего цвета, при больших значениях  $\lambda$  становится отрицательной и, в частности, проходит через ноль в некоторой точке  $\lambda_2^{(i)}|_0 = (1/8)(\epsilon + 2)/(\epsilon^2 + 2\epsilon + 2)$ , зависящей от параметра анизотропии. Максимум изотропной части смещается в  $\lambda_2^{(i)}|_m = (2/3)\lambda_2^{(i)}|_0(\epsilon)$ . Часть взаимодействия, соответствующая базисной функции  $h_2$ , является нескоррелированной, а  $h_2^{(-)}$  – скоррелированной.

На Рис. 5.3(a) скоррелированная часть показана зеленой сплошной линией. Нескоррелированная часть продемонстрирована красной линией, и ее вклад играет наибольшую роль во взаимодействии. Она приводит к отрицательной амплитуде взаимодействия не только при больших значениях  $\lambda$ , но и при отрицательных  $\epsilon$ . На Рис. 5.3(b) показаны угловые распределение амплитуды за вычетом изотропной части, нормированные на максимум. Для первого случая такое распределение показано на Рис. 5.3(b3), оно пропорционально функции  $h_2^{(-)}$  и знакоположительно в отличие от углового распределения при  $\lambda < 0$ , проиллюстрированного для точки  $\lambda = -1/16$  на Рис. 5.3(b1). Из-за малого вклада скоррелированной части угловая зависимость асимптотики парного взаимодействия базово определяется формой функции  $h_2$ . Для второго случая угловая зависимость показана на Рис. 5.3(b5). И, хотя в области этой точки наблюдается разнообразие угловых зависимостей, связанное с влиянием двух базисных

функций  $h_2$  и  $h_2^{(-)}$ , взаимодействие все же слабо зависит от направлений частиц и является практически изотропным. Наконец, в третьем случае, угловая зависимость, показанная на Рис. 5.3(b7), знакоотрицательна и схожа со случаем  $\lambda < 0$ , за исключением того, что изотропная часть здесь исчезает.

Ввиду того, что система функций (5.14) является базисом в пространстве  $\mathcal{L}_2^{(2)}$ , то и вклад каждого слагаемого можно оценить, как

$$\delta_\sigma = \frac{A_\sigma}{\sqrt{(A_{2,2}^{(i)})^2 + (A_{2,2})^2 + (A_{2,2}^{(-)})^2}}. \quad (5.20)$$

На Рис. 5.2(b1 - b3) представлены доли различных вкладов в асимптотическом слагаемом для возможных комбинаций малого параметра (в положительной области) и параметра анизотропии. Видно, что предельные значения (при больших значениях параметра анизотропии) для изотропной части потенциала и вклада соответствующего функции  $h_2^{(2)}$  имеет одно и тоже значение  $\delta \simeq 0,09(09)$ . В то время как вклад функции  $h_1^{(2)}$  становится доминирующим с долей  $\delta_2^{(-)} \simeq 0,8(18)$ .

### 5.2.2. Парное взаимодействие в системах ротаторов

Мы рассчитали и проанализировали регулируемые взаимодействия между анизотропными частицами, предполагая, что они фиксированы в пространстве относительно вращающегося электрического поля. Однако, кроме индуцированных регулируемых взаимодействий, внешнее поле может вызывать синхронное вращение частиц. В результате возникает система *ротаторов* с регулируемыми взаимодействиями. Вращение анизотропных частиц (с частотами выше, чем у обратное время диффузии) влияет на регулируемые взаимодействия между ними. Взаимодействия в этом случае определяются усреднением по ориентациям внешнего поля (первичное усреднение) и когерентно вращающихся

частиц (вторичное усреднение).

Парный потенциал (5.12) для ротаторов можно представить следующим образом:

$$\varphi_r(r_{\alpha\beta}) = -2(1 - 8\lambda) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^{(n-1)}}{r^{3n}} \langle g_{n+1} \rangle_r. \quad (5.21)$$

Используя определение двухцентровых функций, можно показать, что в случае синхронного вращения, не исчезают только вклады, связанные с изотропной частью и функцией  $h_s^{(-)}$ , преобразующиеся следующим образом:

$$\langle h_s^{(-)} \rangle_r = \sqrt{2} \quad (5.22)$$

В этом случае последовательность угловых функций для парного взаимодействия запишутся в виде сумм:

$$\langle g_2 \rangle_r = c_2^{(i)} + \sqrt{2} c_{2,2}^{(-)}, \quad \langle g_3 \rangle_r = c_3^{(i)} + \sqrt{2} c_{3,2}^{(-)}, \quad \dots \quad (5.23)$$

Сначала рассматривалось асинхронное вращение частиц, когда частота одной из них больше другой в  $n$  раз. В этом случае двухцентровые функции уже не зануляются при усреднении, а преобразуются по следующему закону:

$$\begin{aligned} \langle h_2 \rangle_r &= \text{sinc } 4n, & \langle h_2^{(-)} \rangle_r &= \sqrt{2} \text{sinc } 4(n-1), \\ \langle h_2^{(+)} \rangle_r &= \sqrt{2} \text{sinc } 4(n+1), & \dots & \end{aligned} \quad (5.24)$$

где  $\text{sinc } x = \sin \pi x / \pi x$  – нормированная функция sinc:

$$\begin{aligned} \langle g_2 \rangle_r &= c_2^{(i)} + \left( c_{2,2} + \frac{n\sqrt{2}}{(n-1)} c_{2,2}^{(-)} \right) \text{sinc } 4n, \\ \langle g_3 \rangle_r &= c_3^{(i)} + \left( c_{3,2} + \frac{n\sqrt{2}}{(n-1)} c_{3,2}^{(-)} + \frac{n\sqrt{2}}{(n+1)} c_{3,2}^{(+)} \right) \text{sinc } 4n, \quad \dots \end{aligned} \quad (5.25)$$

Отсюда видно, что для вращающихся частиц усредненное регулируемое вза-



имодействие изотропно. Как следствие, ротаторы становятся схожи с простыми сферическими частицами, то есть дипольная корреляционная матрица тоже преобразуется к изотропной. Действительно, используя определение (5.10), получаем для ротаторов:

$$\langle \rho \rangle_r = \frac{(\epsilon^2 + 2\epsilon + 2)}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

На Рис. 5.4(a) построена зависимость усредненной амплитуды регулируемого взаимодействия пары ротаторов  $\langle A_2 \rangle_r$  от параметра  $\lambda$  для случая отрицательной анизотропии,  $\epsilon = -1/2$ , и случая положительной анизотропии,  $\epsilon = 1$ .

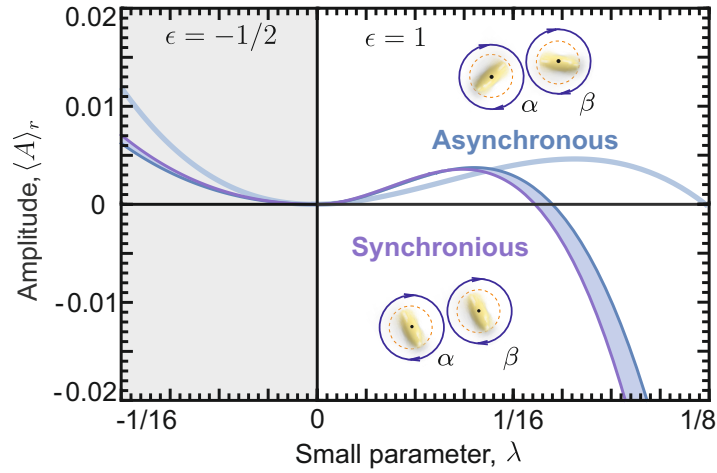


Рис. 5.4. Зависимость амплитуды асимптотики регулируемого взаимодействия относительно малого параметра  $\lambda$  с учетом асинхронного вращения частиц. Так же как и в случае системы с фиксированной ориентацией частиц, расчеты выполнены для двух выделенных значений коэффициента анизотропии.

Сплошными линиями показаны предельные значения такой амплитуды при  $n \rightarrow 1$  (синхронное вращение) и  $n \rightarrow 2$ , соответственно. Промежуточные значения для такой амплитуды при асинхронном вращении частиц располагаются

между этими кривыми – на рисунке такая область закрашена синим цветом. Полупрозрачной голубой линией показана амплитуда для сферических частиц. Видно, что при любых  $n$  амплитуды имеют почти одинаковый вид, и нули функции лежат в узком интервале. С ростом малого параметра  $\lambda$ , в положительной области, значение амплитуды взаимодействия приобретает отрицательные значения, что должно приводить к отталкиванию ротаторов.

### 5.3. Анализ анизотропного регулируемого взаимодействия

Диаграммная техника предоставляет собой инструмент для детального анализа механизмов, управляющих взаимодействиями в анизотропных коллоидных системах, и сравнения их с взаимодействиями в молекулярных системах. Потенциал дипольных взаимодействий ведет себя как  $1/r^3$ , таким образом, являясь внося значимый вклад в термодинамику электрически нейтральных систем, тогда как вклад, обеспечиваемый членами более высокого порядка (например, квадрупольными моментами), гораздо слабее. Дипольный момент молекул или частиц определяется их симметрией и механизмами поляризации.

Диполи в молекулярных системах могут образовываться из-за пространственной асимметрии распределения заряда, обеспечивая *ориентационное* взаимодействие, как показано на Рис. 5.5(a1). Используя моменты частиц  $\mathbf{p}_\alpha = p_0 \mathbf{n}_\alpha$  и  $\mathbf{p}_\beta = p_0 \mathbf{n}_\beta$ , получаем дипольную корреляционную матрицу  $\rho_{\alpha\beta}$ , показанную на Рис. 5.5(a2) для случая ориентационных взаимодействий

$$\rho_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\mathcal{R}_z[\theta_\alpha - \theta_\beta] - \mathcal{R}_z[\theta_\alpha + \theta_\beta] \sigma_{yz}). \quad (5.27)$$

В случае индукционного взаимодействия корреляционная матрица имеет вид

$$\rho_{\alpha\alpha} = \frac{1}{2} (I - \mathcal{R}_z[2\theta_\alpha] \sigma_{yz}). \quad (5.28)$$

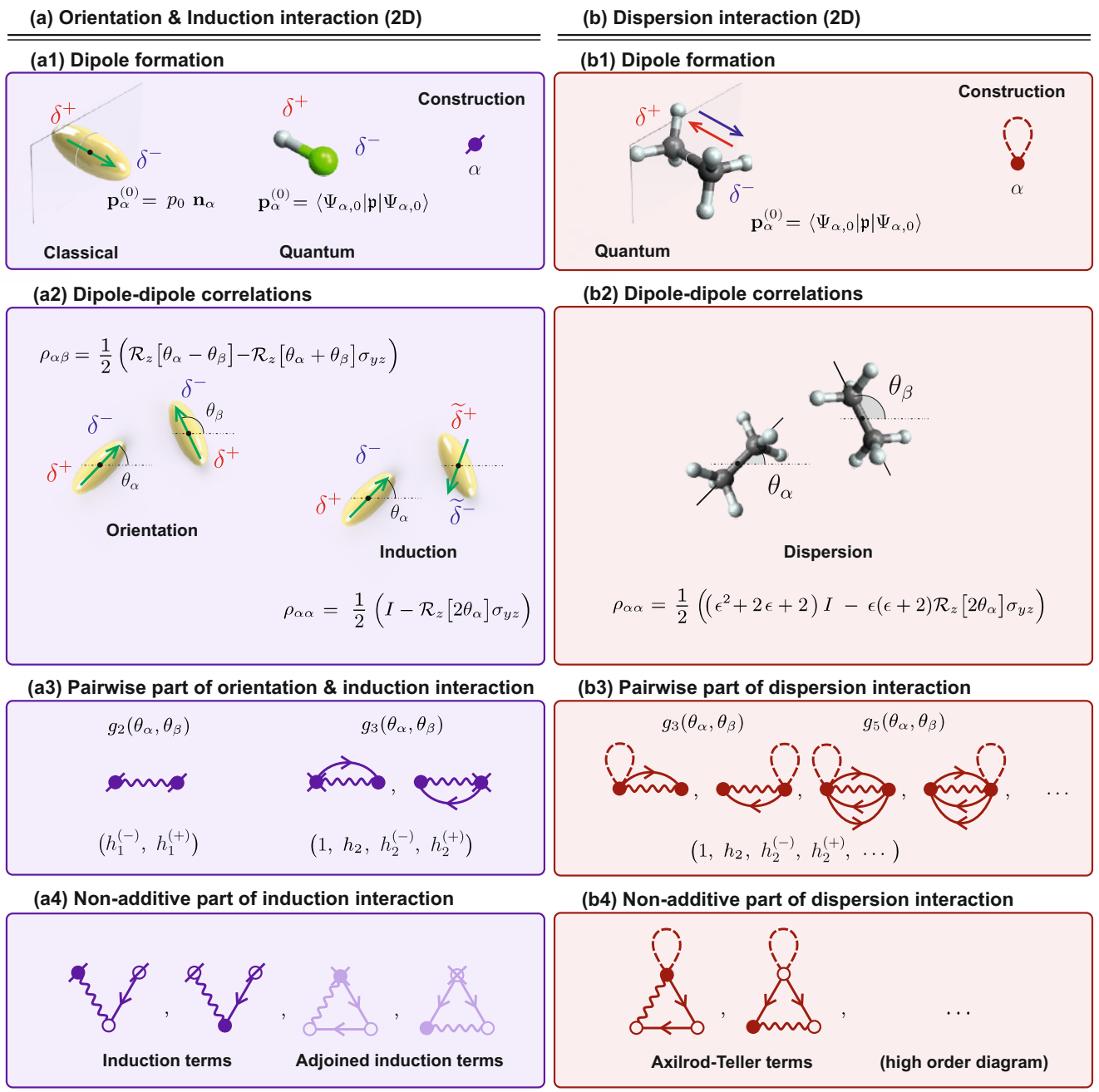


Рис. 5.5. Основные характеристики взаимодействия дипольного типа, свойственные молекулярным системам. (а) Ориентационно-индукционное взаимодействие в системе частиц с фиксированным дипольным моментом. (б) Дисперсионное взаимодействие.

Видно, что при индукционном взаимодействии углы увеличиваются вдвое, что напрямую связано с симметрией частиц: Можно вращать частицу над  $\pi$ , и взаимодействия не меняются – это похоже на регулируемые взаимодействия между анизотропными коллоидами во вращающихся полях.

Разница в механизме образования диполя в равной мере сказывается и на

асимптотике парного межчастичного потенциала. В отличие от регулируемого взаимодействия, парная угловая функция ориентационного взаимодействия так же как и корреляционная матрица не содержит изотропной части, а проецируется она на базис, состоящий из двухугловых функций  $h_1^{(-)}(\theta_\alpha, \theta_\beta) = \cos(\theta_\alpha - \theta_\beta) / \sqrt{2}$  и  $h_1^{(+)}(\theta_\alpha, \theta_\beta) = \cos(\theta_\alpha + \theta_\beta) / \sqrt{2}$ . Диаграммное представление ориентационного взаимодействия представлено на Рис. 5.5(a3). На Рис. 5.5(a4) представлен ряд диаграмм для трехчастичных взаимодействий для первых двух порядков малости теории возмущений. Можно видеть, что диаграммы аналогичны диаграммам для регулируемых, но последние две диаграммы исчезают в случае молекулярных систем.

Дипольный момент молекулы также может иметь полностью квантовый характер, связанный с нулевыми колебаниями плотности заряда, этот случай проиллюстрирован на Рис. 5.5(b). На Рис. 5.5(b1) изображена частица с симметрией  $D_{\infty h}$  и проиллюстрирован механизм, обеспечивающий образование диполя. Возникающие в результате взаимодействия в таких системах известны как *дисперсионные взаимодействия* [49].

В Главе 4 обсуждалось определённое сходство регулируемого взаимодействия сферических коллоидных частиц с взаимодействием такого рода между частицами со сферически симметричными волновыми функциями (идеальные газы, щелочноземельные металлы). Сходства и различия можно проследить и между анизотропными коллоидами и неполярными молекулами. В конечном итоге диаграммный анализ позволяет ясно различить регулируемые взаимодействия от ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий:

(i) аналогично *ориентационным* взаимодействиям Кеезома между фиксированными диполями, регулируемые взаимодействия на больших расстояниях ведут себя как  $\propto 1/r^3$ , но не меняются при вращении частиц над  $\pi$ , т.е. обладают другой симметрией относительно вращения частицы ( $C_2$  для настраиваемых

взаимодействий против  $C_1$  для фиксированных диполей);

(ii) по сравнению с *индукционными* взаимодействиями, регулируемые взаимодействия имеют аналогичную структуру корреляционной диполь-дипольной матрицы и трехчастичная энергия ведет себя как  $\propto 1/r^6$ , но парные взаимодействия  $\propto 1/r^3$  намного более дальнедействующие по сравнению с таковыми  $\propto 1/r^6$  для индукционных взаимодействий в молекулярных системах;

(iii) по сравнению с *дисперсионными* взаимодействиями, регулируемые взаимодействия имеют ту же симметрию  $C_2$  относительно вращения частиц и аналогичную структуру корреляционной диполь-дипольной матрицы, но трехчастичные взаимодействия ведут себя как  $\propto 1/r^6$ , в то время, как энергия Аксилрода-Теллера  $\propto 1/r^9$  при дисперсионных взаимодействиях.

Таким образом, мы можем идентифицировать настраиваемые взаимодействия между анизотропными частицами во вращающихся полях как *новый вид дипольных взаимодействий*. Соответствующие исследования, связанные с анализом возможных структур, которые могут самоорганизовываться с помощью таких взаимодействий, их динамики и фазовых переходов, выходят за рамки данной работы, и мы оставляем их для будущих исследований.

#### 5.4. Выводы к Главе 5

В настоящей главе была обобщена теоретическая модель регулируемого взаимодействия анизотропных частиц с симметрией типа  $D_{\infty h}$  во внешних электрических (магнитных) полях, основанная на модели построенной для сферических частиц. С помощью диаграммной техники был построен потенциал регулируемого взаимодействия для анизотропных частиц в плоских вращающихся полях. Для парной части взаимодействия было найдено аналитическое представление в первых порядках теории возмущений и показано, что амплитуда взаимодействия представляется в виде произведения радиальной и угловой ча-

стей. В результате исследования случая ротаторов мы обнаружили, что при некоторых условиях их дальнедействующие регулируемые взаимодействия становятся отталкивающими из-за эффекта вторичного усреднения по вращению частиц. Затем, используя диаграммное представление, мы сравнили регулируемые взаимодействия между анизотропными коллоидами с ориентационными, индукционными и дисперсионными взаимодействиями в молекулярных системах и пришли к выводу, что настраиваемые взаимодействия представляют собой новый класс взаимодействий.

## Глава 6. Комплексные системы

Использование сложных, с вычислительной точки зрения, численных методов дает возможность изучать такие эффекты в коллоидных системах, где необходимо учитывать геометрию частиц и их строение. Так, в Главе 2, благодаря МГЭ, было установлено влияние материалов дисперсной фазы и среды на форму потенциала взаимодействия в регулируемых коллоидных системах. Было установлено, что в случае отрицательной поляризуемости коллоидной частицы в плоских регулирующих полях должно наблюдаться отталкивание в ближней зоне парного взаимодействия. В Главе 4 было дано объяснение этому эффекту с точки зрения дипольной модели, указывающей на важность учета строения частицы и свойств материалов. Однако до сих пор не проводилось расчетов регулируемого взаимодействия для случая *частиц с композитным строением* [144, 145, 146].

В разделе 6.1. вводится система интегральных уравнений для расчета поляризуемости композитных частиц. В частности, рассмотрен случай слоистых частиц, когда существует дополнительная граница перехода между средами внутри частицы, и случая частиц с нано-вкраплениями.

Раздел 6.1. посвящен описанию результатов расчетов регулируемого взаимодействия слоистых частиц и частиц с нано-вкраплениями. В разделе 6.2. вводится поляризуемость таких частиц и исследована аналогия с обычными однородными частицами. В разделе 6.3. исследуются регулируемые взаимодействия между композитными частицами во вращающихся электрических полях, особое внимание уделяется сравнению результатов, полученных с помощью МГЭ с моделью В-СТД. В разделе 6.4. обобщаются основные результаты главы.

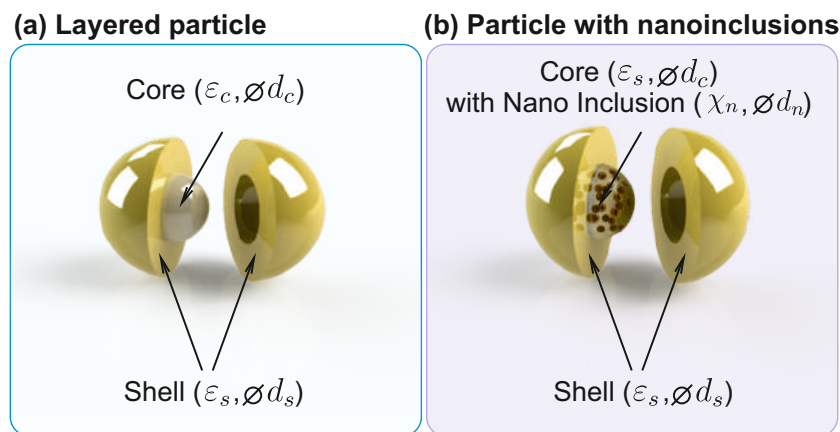


Рис. 6.1. Композитные частицы: (а) с непрерывным ядром (слоистая частица); (б) с композитным ядром (частица с металлическим вкраплениями)

### 6.1. Интегральные уравнения для поляризуемости композитных частиц

В настоящей работе нами рассматривались два типа ядер: (i) *сплошное ядро*, состоящее из материала с изотропными электрическими свойствами, описываемыми диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_c$  – частицы с таким строением можно еще называть *слоистые частицы*, Рис. 6.1(а); (ii) *композитное ядро*, состоящее из материала с изотропными электрическими свойствами, в котором случайным образом и некоторой концентрацией  $c$  (или объемной долей  $\phi_n$ ) распределены металлические нановкрапления с дипольной поляризуемостью  $\chi_n$  – частицы с таким строением называются *частицы с нановкраплениями*, Рис. 6.1(б). Сразу следует отметить, что размер включений должен быть много меньше размера как внешней оболочки, так и самого ядра. Сами же нановкрапления представляются в виде шариков с эффективным диаметром  $d_n$ , причем среднее расстояние,  $\langle r \rangle_n$ , между ними должно быть больше двух таких диаметров,  $\langle r \rangle_n > 2d_n$  (такое приближение позволяет применить дипольную модель для описания поляризации включений).

Рассматривался кластер композитных частиц слоистого типа, то есть таких частиц для которых границы можно записать следующим объединением



$\Gamma_\beta = \Gamma_{\beta,s} \cap \Gamma_{\beta,c}$ , где  $\Gamma_{\beta,s}$  – граница на внешней оболочке,  $\Gamma_{\beta,c}$  – граница между оболочкой и ядром частицы (то есть на внутренней границе оболочки). Поэтому для отдельной  $\alpha$ -ой частицы самосогласованная задача формулируется двумя интегральными уравнениями Фредгольма второго рода [59], которые можно записать в следующем операторном виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{S} : \sum_{\beta} \left[ \varkappa^{-1}(\varepsilon_m) \widehat{\mathcal{I}}_{\mathbf{r}} + \widehat{\mathcal{D}}_{\mathbf{r}}^* \right] \sigma(\Gamma_\beta) &= \mathbf{E}_{\mathbf{n}}^{(0)}, \\ \mathbf{C} : \sum_{\beta} \left[ \varkappa^{-1}(\varepsilon_c) \widehat{\mathcal{I}}_{\mathbf{r}} + \widehat{\mathcal{D}}_{\mathbf{r}}^* \right] \sigma(\Gamma_\beta) &= \mathbf{E}_{\mathbf{n}}^{(0)}, \end{aligned} \quad (6.1)$$

где первое уравнение (**S**) записано для внешней оболочки (вектор нормали направлен наружу), а второе уравнение (**C**) – для внутренней границы между оболочкой и ядром (нормаль уже направлена внутрь, из-за обхода по внутренней границе). Диэлектрические проницаемости ядра и сольвента записаны относительно проницаемости оболочки, поэтому в дальнейшем  $\varepsilon_s = 1$ , а электростатическая задача сведена к эквивалентной [59].

В случае использования ядра с нановкраплениями использование модели (6.1) некорректно. Однако, ввиду малости самих нановкраплений, их можно представить маленьким сферами, на которых образуется только точечный дипольный момент, и тогда система записывается в виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{S} : \sum_{\beta} \left( \left[ \varkappa^{-1}(\varepsilon_m) \widehat{\mathcal{I}}_{\mathbf{r}} + \widehat{\mathcal{D}}_{\mathbf{r}}^* \right] \sigma(\Gamma_\beta) - \left( \widehat{\mathcal{T}}_{\mathbf{r}} \right)_{\mathbf{n}} \mathbf{p}_{\{\beta\}} \right) &= \mathbf{E}_{\mathbf{n}}^{(0)}, \\ \mathbf{I} : \sum_{\beta} -\partial \mathcal{S}_{\alpha_i} \sigma(\Gamma_\beta) + \left[ \chi_{\alpha_i}^{-1} \widehat{\mathcal{I}}_{\alpha_i} - \widehat{\mathcal{T}}_{\alpha_i} \right] \mathbf{p}_{\{\beta\}} &= \mathbf{E}^{(0)}, \end{aligned} \quad (6.2)$$

где вводится оператор электрического поля,  $\partial \mathcal{S}_{\mathbf{r}}$  для поверхностного заряда на некоторой границе  $\Gamma$ . Как видно, система (6.2) записана уже в векторной форме относительно напряженности электрического поля. Первое уравнение (**S**) является скалярным и описывает поверхностную плотность поляризованного

заряда на оболочке, в то время как уравнение (I) уже векторное и записано для системы нановкраплений внутри частицы.

Зная значение поверхностной плотности заряда на ядрах и оболочках соответствующих частиц, можно определить мгновенную потенциальную энергию системы:

(i) для частицы с однородным ядром:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int_{\Gamma_{\alpha}} dS \sigma(\mathbf{r}) \left( \Phi^{(0)}(\mathbf{r}) + \sum_{\beta} \widehat{\mathcal{S}}_{\mathbf{r}} \sigma(\Gamma_{\beta}) \right), \quad (6.3)$$

где использован интегральный оператор потенциала простого слоя  $\widehat{\mathcal{S}}_{\mathbf{r}} \dots = \int dS' \dots G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , а  $\Phi^{(0)}(\mathbf{r}) = -\mathbf{E}^{(0)} \mathbf{r}$  – потенциал внешнего однородного поля в точке  $\mathbf{r}$ .

(ii) для дискретного ядра, можно получить иную запись, с учетом набора нановкраплений:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_c, \quad (6.4)$$

где введена полная потенциальная энергия оболочек на всех частицах:

$$\mathcal{H}_s = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int_{\Gamma_{\alpha}} dS \sigma(\mathbf{r}) \left[ \Phi^{(0)}(\mathbf{r}) + \sum_{\beta} \left( \widehat{\mathcal{S}}_{\mathbf{r}} \sigma(\Gamma_{\beta}) + \widehat{\mathcal{D}}_{\mathbf{r}} \mathbf{p}_{\{\beta\}} \right) \right] \quad (6.4, \text{а})$$

и полная энергия самого дискретного ядра:

$$\mathcal{H}_c = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_i \mathbf{p}_{\alpha_i} \left[ \mathbf{E}^{(0)} + \sum_{\beta} \left( \partial \widehat{\mathcal{S}}_{\alpha_i} \sigma(\Gamma_{\beta}) + \widehat{T}_{\alpha_i} \mathbf{p}_{\{\beta\}} \right) \right]. \quad (6.4, \text{б})$$

Здесь, как и ранее, используется сокращенная запись, где опущено суммирование по  $j$ -ым нановкраплениям. Так же введен дискретный оператор потенциального поля дипольного момента  $\partial \widehat{\mathcal{S}}$ , представляющего собой градиент функции Грина.

Для расчета поверхностного заряда использовались обычные триангуляционные сетки с числом разбиений  $N_s = 1200$  элементов на оболочки и  $N_c = 1000$  элементов на ядре. Интеграл по каждому элементу сводился к численному интегрированию методом Гаусса третьего порядка.

В случае частиц с металлическими нановкраплениями сетка использовалась только для задания поверхности оболочки. Сами же вкрапления распределяются случайно в области ядра так, что минимальное расстояния между ними не превышает  $2d$  (условие применения модели самосогласованных точечных диполей).

## 6.2. Поляризуемость слоистых частиц

Из-за сферической симметрии, при поляризации слоистых частиц из всех мультипольных моментов останется только дипольный, который и определяет потенциальную энергию такой системы. Однако композитное строение частиц влияет на распределение поля внутри ядра и оболочки, а также на определении дипольной поляризуемости  $\chi$ .

Из-за сферической симметрии слоистых частиц, при поляризации во внешнем поле на них образуется только дипольный момент [59]. Отсюда можно заключить, что поверхностная плотность заряда, возникающего на оболочке, эквивалента образованию точечного дипольного момента  $\mathbf{p}_s^{(0)}$ , а плотность заряда на границе перехода между ядром и оболочкой – дипольному моменту  $\mathbf{p}_c^{(0)}$ . Причем суммарный диполь можно представить в виде суммы дипольных моментов ядра,  $\mathbf{p}_c^{(0)} = V_c \mathbf{P}_c$ , и оболочки,  $\mathbf{p}_s^{(0)} = V_s \mathbf{P}_s$ , соответственно, где  $\mathbf{P}$  – вектор поляризации в среде. Это непосредственно следует из характера поляризации такой частицы. При помещении во внешнее поле на всех границах раздела возникает поверхностный заряд. Так на границе между оболочкой и средой возникнет поверхностный заряд с плотностью  $\sigma_s$ , а на границе между

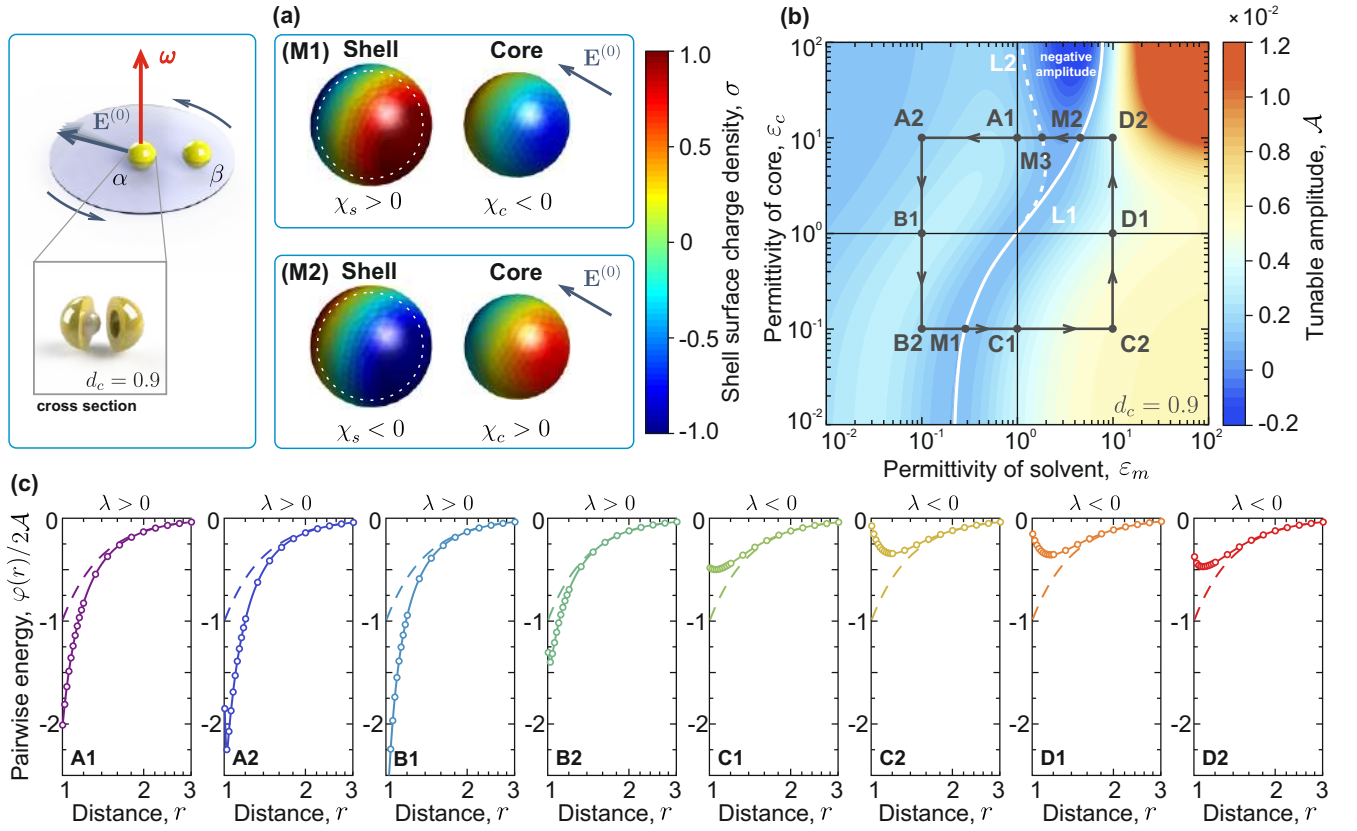


Рис. 6.2. Регулируемое взаимодействие композитных частиц. (а) Две композитные частицы расположены в горизонтальной плоскости вращения внешнего поля  $\mathbf{E}^{(0)}$ . (б) Различная комбинация материалов частиц и растворителей может приводить к различным знакам поляризуемости оболочки и ядра. Решение интегрального уравнения приводит к распределению заряда, пример которого показан на рисунке. (в) Зависимость амплитуды регулируемого взаимодействия в зависимости от проницаемости ядра и растворителя. (г) Последовательно представлены зависимости парной энергии взаимодействия от расстояния в точках обхода (A1 - D2) различных комбинаций материалов.

ядром и оболочкой – поверхностный заряд с плотностью  $\sigma_c$ , которые можно выразить через поляризацию оболочки и ядра как  $\sigma_s = \mathbf{P}_s \mathbf{n}$ , а  $\sigma_c = \mathbf{P}_c \mathbf{n}$ , где  $\mathbf{n}$  – нормаль к поверхности раздела. Далее, если переписать потенциальное поле поляризованной сферы через дипольный момент, получим

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \mathbf{r} \left( \beta \mathbf{p}_c^{(0)} + \mathbf{p}_s^{(0)} \right) \left( \frac{d_s}{2r} \right)^3, & r < d_c/2, \\ \mathbf{r} \left( \beta \left( \frac{d_s}{2r} \right)^3 \mathbf{p}_c^{(0)} + \mathbf{p}_s^{(0)} \right), & d_c/2 < r < d_s/2, \\ \mathbf{r} \left( \mathbf{p}_c^{(0)} + \mathbf{p}_s^{(0)} \right), & r > d_s/2, \end{cases} \quad (6.5)$$

причем отсюда можно найти электрическое поле, используя дифференцирование по потенциалу,  $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ . Таким образом, в случае слоистой частицы поле снаружи частицы и внутри ядра представится виде поля точечного диполя, а между оболочкой и ядром решение будет иметь вид суммы двух диполей [59]. Сравнивая эти результаты с решением для слоистой частицы, дипольную поляризуемость можно записать в следующем виде:

$$\chi = \chi_s + \chi_c, \quad (6.6)$$

где  $\chi_c$  и  $\chi_s$  – поляризуемости ядра и оболочки, соответственно:

$$\chi_s = \xi_s \left( \frac{1 + 2\xi_c\beta}{1 + 2\xi_s\xi_c\beta} \right) d_s^3/8, \quad (6.6, \text{ а})$$

$$\chi_c = \xi_c \left( \frac{1 - \xi_s}{1 + 2\xi_s\xi_c\beta} \right) d_c^3/8, \quad (6.6, \text{ б})$$

здесь  $\beta = (d_c/d_s)^3$  – отношение объемов, ограниченных ядром и оболочкой,  $\xi_s = \xi(\varepsilon_m^{-1})$  и  $\xi_c = \xi(\varepsilon_c)$  – факторы Клаузиуса-Моссотти для оболочки и ядра, соответственно, представленные в виде функции  $\xi(x) = (x-1)/(x+2)$ . Из определения такой поляризуемости видно, что решение задачи можно искать для проницаемостей сольвента и ядра, нормированных на диэлектрическую проницаемость оболочки. Поэтому дипольная поляризуемость становится функцией двух относительных величин  $\chi(\varepsilon_m, \varepsilon_c)$ .

На Рис. 6.3(а) представлена такая функция поляризуемости для случая, когда  $d_c = 0.9$ . Видно, что она меняет знак на некоторой кривой (сплошная белая линия), в момент когда  $\chi_s = -\chi_c$ , то есть когда полный дипольный момент на частице равен нулю и, как следствие, частица остается прозрачной для внешнего поля. Подобное условие можно записать и для знаменателя, но только в этом случае поляризуемость частицы обращается в бесконечность. Для упрощения

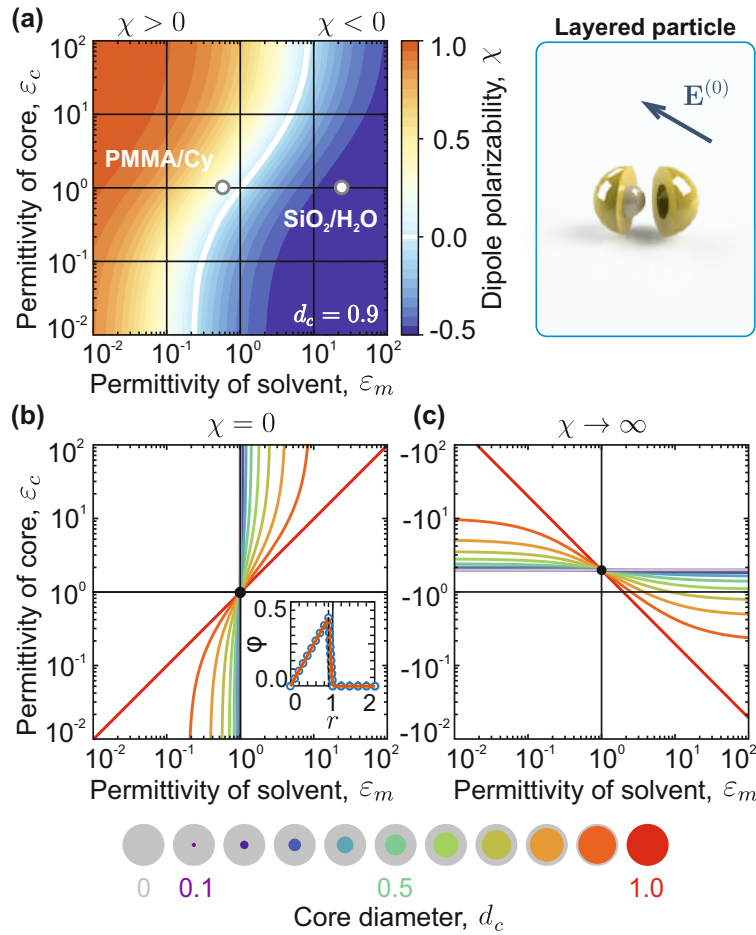


Рис. 6.3. Зависимости характеристик дипольной поляризуемости для частицы с непрерывным ядром от диэлектрических проницаемостей сольвента и ядра: (а) дипольная поляризуемость; (б) неявно заданная функция коэффициента прозрачности, для фиксированного размера ядра,  $\beta = \beta_0(\varepsilon_m, \varepsilon_c)$ ; (с) такая же неявная функция коэффициента резонанса,  $\beta = \beta_\infty(\varepsilon_m, \varepsilon_c)$ .

записи можно ввести коэффициент невидимости,  $\beta_0$ , и коэффициент резонанса,  $\beta_\infty$ , которые выражаются следующим образом:

$$\beta_0 = \frac{\xi_s}{\xi_c(1 - 3\xi_s)}, \quad \beta_\infty = -\frac{1}{2\xi_s\xi_c} \quad (6.7)$$

В случае  $\beta = \beta_0$  взаимодействия в дальней зоне отсутствует (невидимые частицы), а при  $\beta = \beta_\infty$  взаимодействие носит резонансный характер [147].

На Рис. 6.3(б) показаны кривые нулевой поляризуемости частицы  $\beta = \beta_0$  для разных диаметров ядра  $d_c$ . В координатах  $\varepsilon_m$  и  $\varepsilon_c$  такая кривая задается

дробно-линейной функцией:

$$\varepsilon_c = -\frac{\varepsilon_m(2 + \beta) - 2(1 - \beta)}{\varepsilon_m(1 - \beta) - (1 + 2\beta)} \quad (6.8)$$

Сравнивая Рис. 6.3(а) и Рис. 6.3(б) становится видно, что кривые нулевой поляризуемости определяют форму поверхности функции поляризуемости частицы. При увеличении диаметра ядра его влияние все более значимым и, как следствие, такое ядро должно сильнее влиять на взаимодействие в системе. Также стоит отметить, что, подобрав материал сольвента, благодаря этому рисунку можно определить значения проницаемости ядра, при которых общая поляризуемость частицы может принять как положительное, так и отрицательное значение.

На Рис. 6.3(с) представлены кривые резонанса для разных диаметров ядра в зависимости от диэлектрических проницаемостей ядра и оболочки. Видно, что они полностью лежат в отрицательной области, поэтому наблюдение резонанса в квазистатическом режиме невозможно.

### 6.3. Расчеты энергии взаимодействия композитных частиц

#### 6.3.1. Взаимодействие слоистых частиц

Из соотношения (6.6) видно, что снаружи решение электростатической задачи эквивалентно суммарному диполю, однако внутри частицы это не так. Отсюда следует, что собственная энергия такой частицы не эквивалентна энергии однородной частицы с эквивалентным индуцированным дипольным моментом. Действительно, для слоистой частицы, запись собственной энергии необходимо переписать с учетом дополнительной плотности заряда на ядра (переход между оболочкой и ядром):

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} \int_{\Gamma_s + \Gamma_c} dS \sigma(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}). \quad (6.9)$$

Используя преобразование  $\Phi(\mathbf{r}) = -\mathbf{E} \mathbf{r}$ , можно избавиться от интегрирования по поверхности, учитывая, что вектор электрического поля одинаков всюду на границе перехода:

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{1}{2} \left( \mathbf{E}|_{\Gamma_s} \mathbf{p}_s^{(0)} + \mathbf{E}|_{\Gamma_c} \mathbf{p}_c^{(0)} \right). \quad (6.10)$$

Здесь использовано соотношение  $\mathbf{p} = \int dS \sigma(\mathbf{r}) \mathbf{r}$ . Подставляя значения поля на границе, получаем следующую запись для энергии частицы во внешнем поле:

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{1}{2} \left( \mathbf{p}^{(0)} \mathbf{E}^{(0)} - \frac{8k_c \mathbf{p}^{(0)2}}{d_s^3} \right) \quad (6.11)$$

где введен коэффициент:

$$k_c = 1 + \frac{1 - \beta}{\beta} \left( \frac{\chi_c}{\chi} \right)^2. \quad (6.11, \text{ а})$$

В случае простой однородной частицы  $k_c = 1$  [45]. Из соотношения (6.11) следует, что энергия частицы, поляризованной внешним полем, представляется в виде суммы энергии во внешнем поле и собственной энергии частицы.

Для расчета применялся метод интегральных уравнений, где решение искалось в виде потенциала простого слоя [46]. С такой точки зрения поляризация частиц определяется плотностью поверхностного заряда  $\sigma$ , образующегося (i) на границе оболочки со средой,  $\sigma_s$  и (ii) на границе оболочки с ядром,  $\sigma_c$ . На Рис. 6.2(а) представлены картины распределения плотностей заряда на двух границах слоистых частиц, в случае, когда поляризуемости оболочки и ядра равны по модулю. Слева показано распределение заряда на внешней границе оболочки, справа на границе с ядром. В действительности у таких частиц возможно четыре варианта комбинации поляризуемости. В представлении поверхностной плотности заряда видно, что в случае, когда  $\chi_s$  и  $\chi_c$  имеют разный знак, напряженность поля между ядром и оболочкой имеет наибольшее значе-



ние и собственная энергия должна испытывать сильное влияние внутреннего строения ядра. Поле снаружи в таком случае ослабляется и в такой системе должно слабо проявляться межчастичное взаимодействие. Однако, если рассмотреть пару частиц, сближенных на расстояние  $r < 2d_s$ , нужно переходить от дипольной поляризуемости к распределению поверхностной плотности заряда на границах, что и обеспечивается точным методом интегральных уравнений.

Рассчитанные поверхностные заряды  $\sigma_s$  и  $\sigma_c$  на паре частиц позволяют с помощью соотношения (6.3) рассчитать потенциальную энергию взаимодействия. В случае сферически-симметричных композитных частиц парный потенциал имеет такой же вид (4.5), и определяется таким же образом, как и для обычных  $\lambda = \chi/d_s^3$ . Однако отличительной чертой композитного строения является определение ее собственной энергии, приводящее к перенормировке амплитуды регулируемого взаимодействия, имеющей вид  $\mathcal{A} = \lambda^2(1 - 8k_c\lambda)$ . Функция амплитуды, как функция диэлектрической проницаемости ядра  $\varepsilon_c$  и сольвента  $\varepsilon_m$ , представлена на Рис. (6.2)(b). Здесь, не теряя общности, рассмотрен частный случай  $d_c = 0.9$ , то есть отношение объемов  $\beta = 0.729$ , при котором наиболее ярко проявляются эффекты, связанные с внутренним строением частицы. Видно, что определяющая регулируемое взаимодействие амплитуда имеет довольно сложный вид. Так как  $\mathcal{A} \sim \chi^2$ , ноль функции  $\chi(\varepsilon_m, \varepsilon_c)$  сохранится для амплитуды – на рисунке он отмечен линией L1. Второе решение, соответствующее линии L2 на этом же рисунке, связано с другим множителем, определяющим амплитуду, а именно  $\mathcal{A} \sim (1 - 8k_c\lambda)$ . Таким образом, взаимодействие исчезает в случае  $\chi = k_c^{-1}d_s^3/8$ .

Аналитически можно определить несколько важных закономерностей, присущих дальнейшей асимптотике потенциала для парного случая. Для анализа зависимости формы потенциала взаимодействия от комбинации материалов, был построен путь обхода, проиллюстрированный на Рис. 6.2(b). Характерные точки

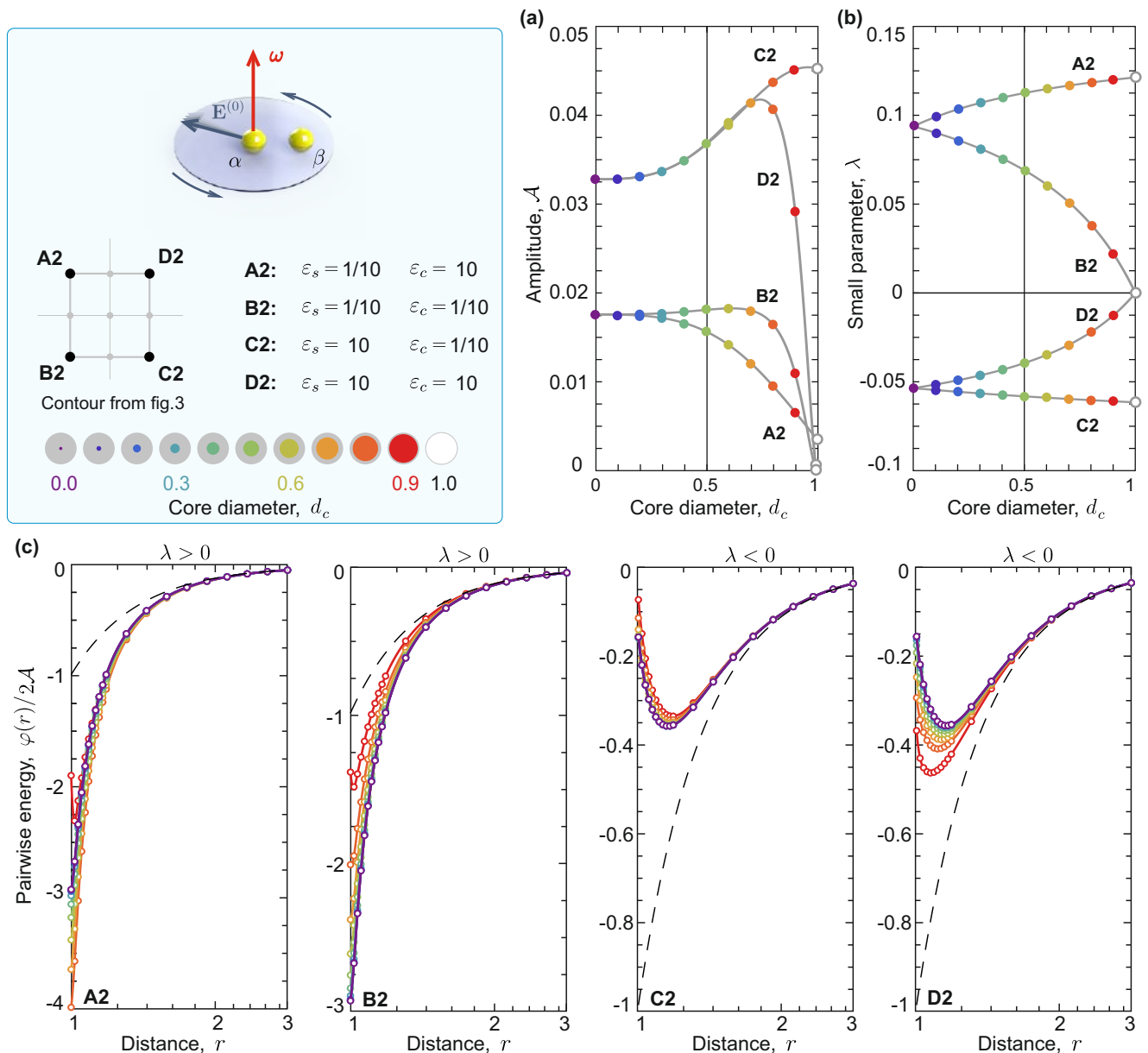


Рис. 6.4. Зависимость изменения формы парного потенциал от диаметра ядра: (а) для точки А2; (б) для точки С2. На внутренних рисунках показано изменение вкладов второго и третьего слагаемого ряда разложения парного потенциала (4.5).

взяты так, чтобы обойти все зоны симметрично относительно центра  $O$  в логарифмической шкале. Такой путь обхода пересекает линию минимума  $L1$  два раза: в точке  $M1$ , которая находится в зоне положительного диэлектрического контраста; и в точке  $M2$  в зоне отрицательного контраста. Линию нулевого решения  $L2$  путь обхода пересекает в точке  $M3$ .

На Рис. 6.2(с) представлены парные потенциалы в точках А1-Д2. Для каж-

дого случая пунктирной линией отмечена дальняя асимптотика потенциала (4.5), соответствующая первому слагаемому разложения. Остальные слагаемые приводят только к отклонению потенциальной энергии от этой линии, в зависимости от их знака. Так, в точке А1 общая дипольная поляризуемость частицы положительна, поэтому все слагаемые ряда (4.5) имеют один знак и потенциал должен отклоняться вниз, приводя к усилению отталкивания в ближней зоне. Как видно из Рис. 6.2, МГЭ для слоистой частицы дает согласующийся результат.

При дальнейшем движении к точке А2 поляризуемость частицы остается положительной, однако происходит увеличение абсолютной величины малого параметра  $\lambda$ , что приводит к усилению притяжения в ближней зоне из-за большого вклада положительного второго слагаемого в разложении парного потенциала взаимодействия. В точке В1 этот тренд сохраняется, однако происходит увеличение амплитуды взаимодействия из-за наличия в области положительной поляризуемости области локального максимума амплитуды. В точке же В2 картина будет аналогична предыдущей за исключением того, что вклад 1-ого и 2-ого порядка будет уменьшаться. В области слева от кривой нулевой поляризуемости должно наблюдаться усиление притяжения из-за положительности малого параметра  $\lambda$ . И действительно, МГЭ подтверждает усиление притяжения в точках А2, В1 и В2, что также полностью объясняется дипольной моделью. Таким образом, можно заключить, что в области положительной поляризуемости слоистой частицы уменьшение проницаемости сольвента, и увеличение проницаемости ядра приводит к усилению притяжения в ближней зоне относительно дальней зоны и, в тоже время, к уменьшению интенсивности взаимодействия.

В точке нулевой поляризуемости М1 взаимодействие полностью исчезнет, а при ее пересечении сама поляризуемость частицы меняет знак. Тогда при движении к точке С1 притяжение в ближней зоне будет ослабевать, что непосред-

ственно связано с отрицательным значением малого параметра  $\lambda$ . Амплитуда и малый параметр системы будут нарастать вплоть до точки С2. Потенциал становится более пологим, а минимум потенциальной ямы сдвигается дальше от частицы. Таким образом, при увеличении проницаемости сольвента и уменьшении проницаемости ядра происходит усиление притяжения в дальней зоне и усиление отталкивания в ближней зоне.

В точке D1 проницаемость ядра и оболочки имеют одинаковое значение, потенциалы для таких систем были исследованы в работе [45]. При дальнейшем движении по линии обхода потенциальная яма начинает сдвигаться к поверхности частицы, так как происходит уменьшение параметра  $\lambda$ . Важно отметить, что при увеличении проницаемости ядра и в области справа от линии нулевой поляризуемости наблюдается увеличение амплитуды регулируемого взаимодействия. Малое значение параметра  $\lambda$  означает, что для описания потенциала достаточно рассмотреть только первое слагаемое в разложении (4.5). То есть в этом случае потенциал имеет вид, близкий к чистому дипольному притяжению  $\sim 1/r^3$ .

В точках M1 и M3 регулируемое взаимодействие между частицами полностью исчезает, что подтверждается и расчетами МГЭ. Этот эффект объясняется отсутствием поляризационного поля снаружи частицы (см. внутренний рисунок на Рис. 6.3(b)), то есть даже при их сближении регулируемое взаимодействие не возникает, так как частицы не переполаризуют друг друга. Прозрачность частиц в точке M1 говорит о том, что модель точечных диполей, приводящая к аналитическим формулам для амплитуды  $\mathcal{A}$  регулируемого взаимодействия корректно объясняет механизм взаимодействия для сферически-симметричных частиц, и высоких мультипольных моментов на подобных частицах не возникает. В точке M3 механизм исчезновения взаимодействия имеет другой характер – здесь собственная энергии частицы уравнивает энергию

частицы во внешнем поле и поле окружающих частиц. В промежутке между точками нулевого взаимодействия амплитуда принимает отрицательное значение.

### 6.3.2. Влияние размера ядра слоистой частицы на характер взаимодействия

На Рис. 6.4 представлены основные параметры, зависящие от материалов коллоидной системы и строения частиц дисперсной фазы, а именно (а) амплитуда взаимодействия и (б) малый параметр системы, при вариации диаметра ядра. Зависимости построены для основных точек, парная энергия взаимодействия для которых показаны на Рис. 6.2. Из рисунков видно, что влияние ядра наиболее сильно проявляется при  $d_c > 0.5$ . На это указывает и нулевая производная от амплитуды взаимодействия при  $\beta = 0$ , то есть линия, описывающая зависимость амплитуды, плавно подходит к предельному случаю отсутствия ядра. В то же время малый параметр системы претерпевает резкое изменение ( $d\lambda/d\beta|_0 \neq 0$ ). Поэтому изменение формы потенциала должно происходить даже при диаметрах ядра меньших половины диаметра оболочки.

Для более детального рассмотрения была построена парная часть потенциальной энергии для точек A2, B2, C2 и D2 (соответственно случаи  $\lambda < 0$  и  $\lambda > 0$ ) в зависимости от величины диаметра ядра композитной частицы, представленная на Рис. 6.4(с1 - с4). Из этих рисунков следует, что потенциальная энергия начинает претерпевать наибольшее влияния ядра частицы при больших значениях радиуса  $d_c$ . Визуально изменение формы становится ощутимым при  $d_c > 0.7 \dots 0.8$ . Это же следует и из зависимостей разных вкладов энергии взаимодействия. Здесь амплитуды вкладов так же плавно подходят к предельному значению, а, следовательно, при малых значениях  $d_c$  энергия взаимодействия частицы слабо отличается от энергии частицы без ядра. Из Рис. 6.4(с4) следует,

что для случая отрицательного малого параметра системы  $\lambda < 0$ , а именно в точке D2, когда потенциал имеет форму отталкивания вблизи и притяжения вдали, варьируя диаметр ядра можно смещать минимум потенциальной ямы. Таким образом, делаем вывод, что результаты расчетов методом ВЕМ хорошо объясняются моделью самосогласованных диполей, и, изменяя размеры ядра слоистой частицы, можно влиять на форму регулируемого потенциала.

### 6.3.3. Неаддитивная часть взаимодействия слоистых частиц

В регулируемых взаимодействиях важный вклад во вносит неаддитивная часть, определяющаяся разными конфигурациями троек частиц. Особенно это важно для понимания взаимодействий в плотных системах. Однако, как было показано в главе 4, в таких системах трехчастичная часть с большой точностью определяется соотношением (4.7). Структурные амплитуды,  $C_k(\phi_\beta, \rho)$ , связаны исключительно с конфигурацией триплета и годографом внешнего поля. Форма потенциала взаимодействия качественно определяется малым параметром системы  $\lambda$ . Причем так же как и для обычной частицы, возникает два вида неаддитивности в таких системах: (1) *отрицательная неаддитивность*, когда триплет в форме равностороннего треугольника имеет отрицательную энергию (при  $\lambda < 0$ ), и (2) *положительная неаддитивность*, когда триплет в форме равностороннего треугольника имеет отрицательную энергию (при  $\lambda > 0$ ).

### 6.3.4. Область отталкивания в дальней зоне

При обсуждении зависимости амплитуды регулируемого взаимодействия от диэлектрической проницаемости сольвента и ядра (см. Рис. 6.2(b)), было отмечено, что существует область значений параметров, где амплитуда принимает отрицательное значение. Такая область значений лежит выше кривой L1 и, как следствие,  $\lambda > 0$ . Отрицательное значение амплитуды означает, что па-

ра частиц в такой системе отталкивается. Парный потенциал, характерный для такой области показан на Рис. 6.5(a), там же пунктирной линией показана дальняя асимптотика, лежащая ниже потенциальной энергии в ближней зоне, что связано с положительным значением малого параметра  $\lambda$ . Обращая внимание на определение амплитуды  $\mathcal{A}$ , можно сделать вывод, что причина этого эффекта связана с сильным влиянием соседей на внутреннюю энергию частицы, то есть  $\mathcal{U}_s > \mathcal{U}_e + \mathcal{U}_i$ . Таким образом, можно заключить, что отталкивание в дальней зоне взаимодействия связано исключительно с внутренней структурой коллоидной частицы и несет отличительный характер для взаимодействующих *композиционных частиц*.

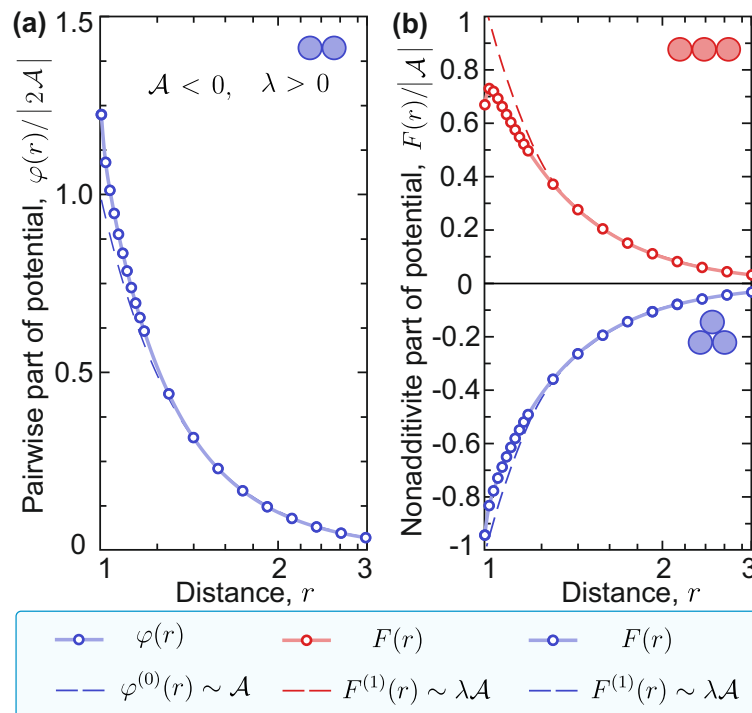


Рис. 6.5. Регулируемая энергия взаимодействия для случая отрицательной амплитуды: (a) парная часть; (b) неаддитивная часть. Малый параметр системы может иметь только положительное значение, то есть ряд (6.4) является знакопостоянным. Пунктирной линией показана асимптотическая часть энергии взаимодействия (первое слагаемое в разложении (6.4) для парной части потенциала и слагаемое первого порядка малости по малому параметру для неаддитивной части, соответствующее  $F^{(1)}(r) \sim \lambda\mathcal{A}$  разложения (3.18)).

Неаддитивная часть взаимодействия представлена на Рис. 6.5(b) и (c), для

линейной и триплетной комбинаций, соответственно. Обратив внимание на разложение многочастичной части, можно заметить, что  $F^{(1)}(t_{\alpha\beta\gamma}) \sim \lambda \mathcal{A}$ , которая одновременно определяется знаком  $\lambda$  и  $\mathcal{A}$ . Отсюда можно сделать вывод, что неаддитивная часть взаимодействия в области с отрицательной амплитудой  $\mathcal{A}$ , ведет себя так, как в случае отрицательного определения малого параметра,  $\lambda < 0$ . Таким образом, парная часть взаимодействия приводит к отталкиванию, в то время как неаддитивная часть стабилизирует триплет, для которого энергетически выгодным положением становится комбинация в виде равностороннего треугольника.

### 6.3.5. Взаимодействие частиц с нановкраплениями

В случае, когда ядро композитной частицы представляет собой набор равномерно распределенных металлических включений, применение пары интегральных уравнений (6.2) становится сильно ограничено. Причина связана с применением метода граничного элемента для численного разрешения системы уравнений. Плотная матрица системы алгебраических уравнений, к которой сводится численная задача, достигает таких размерностей при высоких концентрациях вкраплений ( $\dim C \sim 10^4 \times 10^4$ ), что расчет становится слишком затратным вычислительно. С этой целью можно разделить объем частицы на область низкой концентрации, при которой возможно применение системы (6.2), и высокой концентрации, где необходимо использование континуального приближения для описания системы металлических включений. Заметим, что использование континуального приближения даст возможность использовать такой подход для получения важных оценок амплитуд регулируемого взаимодействия  $\mathcal{A}$  при низких и средних значениях концентраций.

Для начала рассмотрим континуальную модель для уединенной частицы, находящейся во внешнем поле. Допустим, что система нановкраплений пред-



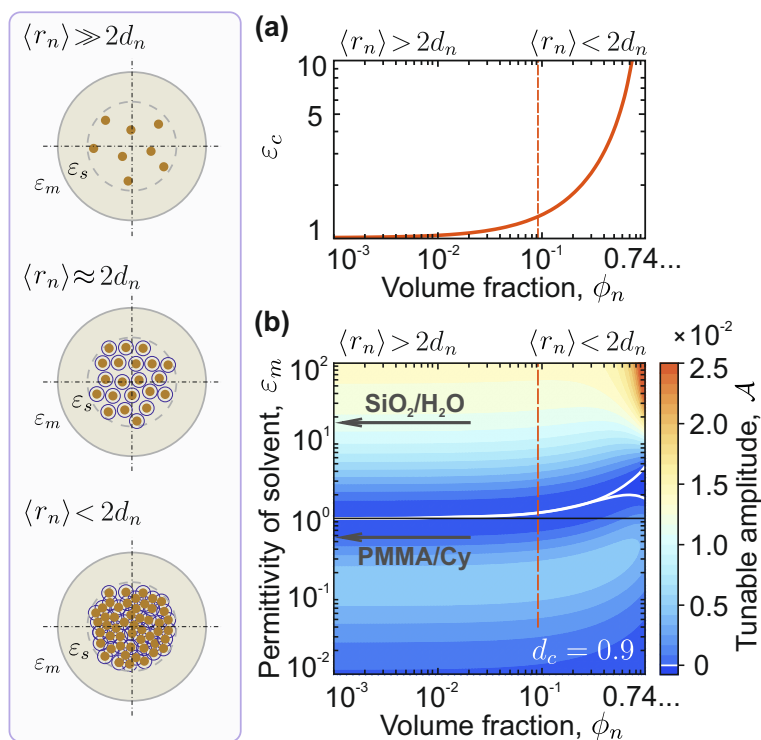


Рис. 6.6. Диэлектрические характеристики частиц с дискретным ядром: (а) Зависимость эффективной проницаемости ядра от объемной доли металлических вкраплений; (б) зависимость амплитуды регулируемого взаимодействия для частицы с диаметром ядра  $d_c = 0.9$  так же от объемной доли вкраплений. На обоих рисунках пунктирной линией отмечена граница при которой среднее расстояние между вкраплениями становится равно удвоенному эффективному диаметру вкраплений,  $2d_n$ .

ставляют собой эквивалентные шарики, случайным образом разбросанные в объеме ядра. Дипольная поляризуемость таких шариков соответствует поляризации проводящей сферы [59], поэтому для вкрапления ее можно представить в виде:  $\chi_n = d_n^3/16$ . Такое допущение важно, так как оно гарантирует применение дипольной модели для описания поляризации такой частицы. Также необходимо отметить, что из-за большой концентрации вкраплений и их случайного расположения в ядре, частица остается сферически изотропной, что приводит к изотропности регулируемого взаимодействия для системы таких частиц во вращающихся полях. Отсюда следует, что при наведении внешнего поля на оболочке может возникнуть только дипольный момент, то есть обо-

лочка поляризуется как точечный диполь, что позволяет переписать систему интегральных уравнений (6.2) для уединенной частицы в виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{S} : \quad \chi_s^{-1} \mathbf{p}_s - \sum_j \widehat{T}_j(0) \mathbf{p}_{nj} &= \mathbf{E}^{(0)}, \\ \mathbf{C} : \quad \widehat{T}_0(\mathbf{r}_i) \mathbf{p}_s + \sum_j \left[ \chi_n^{-1} \widehat{\mathcal{T}}_{ij}^{(3)} - \widehat{T}_j(0) \right] \mathbf{p}_j &= \mathbf{E}^{(0)}, \end{aligned} \quad (6.12)$$

здесь, как и ранее,  $\mathbf{p}_s$  обозначает дипольный момент оболочки частицы, а  $\chi_s$  – ее дипольную поляризуемость. Поэтому поле внутри системы нановкраплений, создаваемое суммой внешнего поля и поляризационного поля оболочки должно быть однородным. Тогда дипольный момент нановкрапления можно представить как сумму перманентного диполя,  $\mathbf{p}_{nj}^{(0)} = \chi_n(\mathbf{E}^{(0)} + \mathbf{E}_s)$ , и возмущения, создаваемого самой системой вкраплений,  $\delta \mathbf{p}_{nj} = \chi_n \mathbf{E}_c$ , то есть  $\mathbf{p}_{nj} = \mathbf{p}_{nj}^{(0)} + \delta \mathbf{p}_{nj}$ . Из-за большой концентрации частиц и случайного их расположения, система точечных диполей, заключенных в сферу, нейтрализуют друг друга и поле такой системы определяется соотношением  $\mathbf{E}_c = (4\pi/3)\mathbf{P}_c$ , где  $\mathbf{P}_c = \mathbf{p}_c/V$  – вектор поляризации ядра. Таким образом, для нашей системы оказывается применима теория Лоренца для оценки диэлектрической проницаемости неполярных газов [59].

Подставляя определение поляризуемости в выражение для дипольного момента частицы, получаем следующее соотношение:

$$\mathbf{P}_c = n\chi_n \left( \mathbf{E}^{(0)} + \mathbf{E}_s + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}_c \right) \quad (6.13)$$

где  $n$  – концентрация нановкраплений в области гипотетической сферы. Отсюда с использованием соотношения для вектора поляризуемости,  $\mathbf{P} = ((\varepsilon - 1)/4\pi)\mathbf{E}$ ,

получаем для проницаемости ядра с нановкраплениями:

$$\langle \varepsilon_c(n) \rangle = \frac{3 + 8\pi\chi_n n}{3 - 4\pi\chi_n n}. \quad (6.14)$$

Таким образом, ядро с нановкраплениями можно заменить однородным ядром с диэлектрической проницаемостью  $\langle \varepsilon_c \rangle(n)$  и расчет взаимодействия проводить уже для слоистой частицы.

В случае слишком низкой концентрации вкраплений, представленная модель не применима. Можно оценить величину средней проницаемости частицы и изменение амплитуды регулируемого взаимодействия с помощью континуальной модели. На Рис. 6.5(а) представлена зависимость среднего значения диэлектрической проницаемости от концентрации вкраплений в ядре с диэлектрической проницаемостью, равной проницаемости оболочки  $\varepsilon_c = \varepsilon_s$ , т.е.  $\varepsilon_c = 1$ . Верхний предел концентрации вкраплений соответствует плотной упаковке одинаковых сфер. Из соотношения (6.14) и рисунка следует, что проницаемость такого ядра зависит от объемной доли вкраплений,  $\phi_n$ , действительно, произведение поляризуемости вкрапления на ее концентрацию сводится к произведению объемной доли на фактор Клаузиуса-Моссотти  $\chi_n n = 3\phi_n/4\pi$ . Таким образом, величина проницаемости достигает предела при максимальной объемной доли равных сферических вкраплений:

$$\lim_{\phi_n \rightarrow \pi/\sqrt{18}} \langle \varepsilon_c \rangle \approx 10, \quad (6.15)$$

где  $\pi/\sqrt{18} \approx 0,74$  – максимально возможная объемная доля сферических вкраплений.

На Рис. 6.5(б) показана зависимость амплитуды взаимодействия двух частиц с дискретным ядром от объемной доли вкраплений и величины диэлектрической проницаемости сольвента, при  $d_c = 0,9$ . Из рисунка следует, что

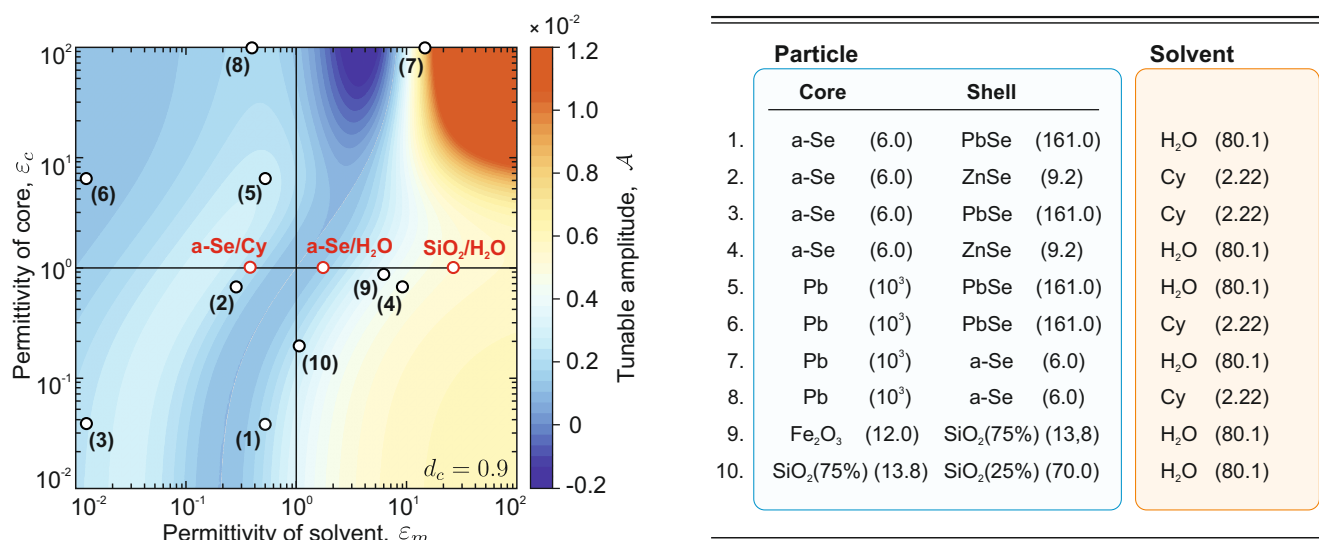


Рис. 6.7. Показаны значения амплитуды регулируемого взаимодействия для различных комбинаций диэлектрических проницаемостей ядра и сольвента в случае слоистых частиц. Выбраны случаи частиц, которые можно синтезировать относительно большого размера ( $\sim 1\mu\text{m}$ ). Справа представлен список пронумерованных комбинаций материалов ядра, оболочки и сольвента.

регулируемое взаимодействие практически не ощущает присутствия вкраплений вплоть до  $\phi_n \sim 10^{-1}$ . Такие значения концентраций соответствуют среднему расстоянию между вкраплениями  $\langle r \rangle \approx 2d_n$  (предел применения дипольной модели). Откуда можно сделать вывод, что наличие вкраплений практически не оказывает влияние на регулируемое взаимодействие частиц. Этот же вывод подтверждают расчеты, проведенные методом интегральных уравнений с использованием системы (6.2) для низких концентраций нановкраплений.

В отличие от других видов взаимодействий в коллоидных системах, регулируемое взаимодействие тесно связано с внутренним строением самих частиц системы, а не со свойствами поверхности. Наличие внутри частицы ядра из материала с другими диэлектрическими характеристиками ведет к искажению формы потенциала и даже изменению дальней асимптотики.

На Рис. 6.7 представлены значения амплитуды регулируемого взаимодействия для различных комбинаций диэлектрических проницаемостей ядра и

сольвента в случае слоистых частиц, которые можно синтезировать относительно большого размера ( $\sim 1$  мкр), для перспективных экспериментальных исследований, аналогично [13]. Оценочные значения диэлектрических характеристик материалов слоистых частиц взяты из справочных материалов [148]. Видно, что, добавляя ядро в центр частицы, можно существенно влиять на регулируемое взаимодействие. Так, если на металлическое ядро нанести оболочку из аморфного селена (точка (8) на Рис. 6.7), получается взаимодействие, близкое к области, где возможна отрицательная регулируемая амплитуда. Нанеся на суперпарамагнитную частицу из оксида железа (III) оболочку из диоксида кремния, можно усилить взаимодействие. Так же важный случай соответствует точке (10), когда слоистая частица представляет собой обычную пористую частицу из диоксида кремния, в поры которой проникает вода, и частицу можно представить слоистой.

#### 6.4. Выводы к Главе 6

В настоящей главе разработана интегральная теория и рассчитаны регулируемые взаимодействия между композитными частицами типа “ядро-оболочка” во вращающихся электрических полях. Мы рассмотрели частицы с однородным и нанокомпозитным ядром (с проводящими нановключениями) и продемонстрировали, как последний случай может быть сведен к ядру с эффективной диэлектрической проницаемостью. Было показано, что настраиваемые взаимодействия между композитными частицами могут быть отображены на взаимодействия между однородными частицами с эквивалентной поляризуемостью. Регулируемые взаимодействия чувствительны к внутренней структуре частиц, определяемой объемной поляризацией ядра и оболочки в сольвенте. Эта особенность существенно отличает регулируемые взаимодействия в электрических полях от других типов взаимодействий, например, при регулирова-

нии поверхностного заряда. Благодаря этому изменение внутренней структуры частиц обеспечивает эффективный инструмент конструирования регулируемых взаимодействий во внешних вращающихся электрических полях. Аналогичные выводы распространяются и на случай магнитных систем.

Из-за асимметрии регулируемого взаимодействия относительно знака  $\lambda$  могут быть сконструированы следующие комбинации парных и трехчастичных взаимодействий:

(А) регулируемый парный потенциал – притягивающий на больших расстояниях, но трехчастичная энергия  $F$  равностороннего треугольного триплета положительна (отталкивающая),  $\mathcal{A} > 0$  и  $F > 0$ ;

(Б) регулируемый парный потенциал – притягивающий на больших расстояниях, но трехчастичная энергия треугольно триплета отрицательна,  $\mathcal{A} > 0$  и  $F < 0$ ;

(С) регулируемый парный потенциал является отталкивающим на больших расстояниях, трехчастичная энергия треугольника отрицательна,  $\mathcal{A} < 0$  и  $F < 0$ .

Конкретная комбинация определяется материалами ядра, оболочки и сольвента и связана со знаком малого параметра  $\lambda$ .

Случай (А) соответствует  $\lambda > 0$ , присущему магнитным коллоидам во вращающихся магнитных полях. Комбинация (Б) может наблюдаться в системах однородных частиц при  $\lambda < 0$ : пример – частицы диоксида кремния в деионизованной воде во вращающихся электрических полях [46, 47].

Случай (С) может быть получен только с частицами ядро-оболочка и соответствует ситуации, аналогичной взаимодействию между заряженными коллоидами в неполярных растворителях: С помощью нелинейной теории Пуассона-Больцмана было показано, что основные парные взаимодействия в таких системах являются экранированным кулоновским отталкиванием, тогда как трехча-

стичная энергия отрицательна [112]. Это отображение взаимодействий, наблюдаемых для регулируемых и заряженных коллоидов, перспективно для будущих исследований самоорганизации, фазовых переходов и транспортных явлений с пространственным разрешением отдельных частиц.

Разработанные методы и выводы могут быть применены к магнитным системам и для анализа регулируемых взаимодействий в трехмерных системах.

## Общие выводы и заключение

Проблема расчета взаимодействия коллоидных частиц является одной из важнейших задач физики мягкой материи, как раздела физики конденсированного состояния. В настоящей работе представлено построение моделей регулируемого взаимодействия и результаты систематического изучения, на их основе, межчастичных потенциалов таких систем в обобщенных управляющих полях. Были установлены закономерности изменения формы потенциалов в ближней и дальней зонах в зависимости от типов материалов и внутреннего строения коллоидных частиц. Проведены аналогии с взаимодействием реальных молекулярных соединений, учитывая, что регулируемые системы используются в качестве модельных.

Основные результаты диссертации:

1. Интегральное уравнение простого слоя адаптировано для случая кластеров коллоидных частиц во внешнем поле. В адиабатическом приближении методом граничного элемента корректно рассчитана энергия межчастичного взаимодействия и систематически изучена форма потенциалов взаимодействия для случая сферически-симметричных частиц.
2. Метод теории возмущения применен для разрешения модели СТД, откуда получены разложения поляризационного дипольного момента и энергии взаимодействия, а также построена диаграммная техника дипольного взаимодействия. Проведен детальный анализ потенциальной межчастичной энергии в регулируемых коллоидных системах и установлен обобщенный оператор регулируемого взаимодействия. Показано, что знак поляризуемости коллоидной частицы влияет на форму потенциала в ближней зоне, а также на характер многочастичного взаимодействия.
3. Разработанная диаграммная техника для дипольного взаимодействия



адаптирована для регулируемого взаимодействия между сферически-симметричными коллоидными частицами в обобщенных внешних полях. В рамках модели В-СТД был построен модельный потенциал такого взаимодействия, позволяющий описывать парную и неаддитивную часть потенциальной энергии в регулируемых системах. Установлено, что обобщенные поля должны приводить к единой форме взаимодействия, зависящей только от дипольной корреляционной матрицы регулируемой системы.

4. С помощью диаграммной техники построен потенциал регулируемого взаимодействия для анизотропных частиц в плоских вращающихся полях. Проведена оценка взаимодействия систем анизотропных частиц при действующих взаимодействиях (i) для случая замороженной двумерной системы, а также (ii) для случая ротаторов. Установлено, что дипольное регулируемое взаимодействие имеет форму взаимодействия отличающуюся от дипольных молекулярных взаимодействия, таких как ориентационное и дисперсионное.
5. Метод интегральных уравнений адаптирован для случая композитного строения сферически-симметричных частиц. Рассчитаны зависимости магнитуды регулируемого взаимодействия (дальней асимптотики) для различных комбинаций материалов ядра и оболочки и показано, как меняется форма потенциала от знака общей поляризуемости слоистой частицы. Показано, что различное определение внутренней энергии композитной частицы, в сравнении с простой частицей, ведет к совершенно другой зависимости регулируемой амплитуды от материалов коллоидной частицы и дисперсной среды. Найдены такие комбинации материалов, при которых возможно получить дипольное отталкивание в плоских вращающихся полях.

Результаты работы позволяют проводить построение многочастичных потенциалов регулируемого взаимодействия в коллоидных суспензиях, и изучать термодинамические свойства таких систем методом Монте-Карло или методом молекулярной динамики.

**Список литературы**

1. Fernandez-Nieves Alberto, Puertas Antonio Manuel. Fluids, colloids, and soft materials: an introduction to soft matter physics. Wiley. 2016.
2. Large-Area Electric-Field-Induced Colloidal Single Crystals for Photonic Applications / A. Yethiraj, J.H.J. Thijssen, A. Wouterse, A. van Blaaderen // *Advanced Materials*, 2004, Vol. 16, No. 7, P. 596–600.
3. Optimal Feedback Controlled Assembly of Perfect Crystals / Xun Tang, Bradley Rupp, Yuguang Yang et al. // *ACS Nano*, 2016, Vol. 10, No. 7, P. 6791–6798.
4. Zaytsev Kirill I., Yurchenko Stanislav O. Enhancement of second harmonic generation in NaNO<sub>2</sub>-infiltrated opal photonic crystal using structural light focusing // *Applied Physics Letters*, 2014, Vol. 105, No. 5, P. 051902.
5. Band-gap nonlinear optical generation: The structure of internal optical field and the structural light focusing / Kirill I. Zaytsev, Gleb M. Katyba, Egor V. Yakovlev et al. // *Journal of Applied Physics*, 2014, Vol. 115, No. 21, P. 213505.
6. Enhanced third-harmonic generation in photonic crystals at band-gap pumping / Stanislav O Yurchenko, Kirill I Zaytsev, Evgeny A Gorbunov et al. // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, Vol. 50, No. 5, P. 055105.
7. Dissipative Self-Assembly of Anisotropic Nanoparticle Chains with Combined Electrodynamical and Electrostatic Interactions / Fan Nan, Fei Han, Norbert F. Scherer, Zijie Yan // *Advanced Materials*, 2018, Vol. 30, No. 45, P. 1803238.

8. Colloidal Materials for 3D Printing / Cheng Zhu, Andrew J. Pascall, Nikola Dudukovic et al. // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2019, Vol. 10, No. 1, P. 17–42.
9. Martin Joshua J., Fiore Brad E., Erb Randall M. Designing bioinspired composite reinforcement architectures via 3D magnetic printing // Nature Communications, 2015, Vol. 6, No. 1, P. 8641.
10. Electrically assisted 3D printing of nacre-inspired structures with self-sensing capability / Yang Yang, Xiangjia Li, Ming Chu et al. // Science Advances, 2019, Vol. 5, No. 4, P. eaau9490.
11. Complex plasmas and Colloidal dispersions: particle-resolved studies of classical liquids and solids (Series in soft condensed matter) / A. Ivlev, H. Löwen, G. Morfill, C. P. Royall. Singapore: World Scientific. 2012.
12. Li Bo, Zhou Di, Han Yilong. Assembly and phase transitions of colloidal crystals // Nature Reviews Materials, 2016, Vol. 1, No. 2, P. 15011.
13. Tunable two-dimensional assembly of colloidal particles in rotating electric fields / Egor V. Yakovlev, Kirill A. Komarov, Kirill I. Zaytsev et al. // Scientific Reports, 2017, Vol. 7, No. 1, P. 13727.
14. Dynamic control of lattice spacing within colloidal crystals / D R E Snoswell, C L Bower, P Ivanov et al. // New Journal of Physics, 2006, Vol. 8, No. 11, P. 267–267.
15. Elastic Properties of 2D Colloidal Crystals from Video Microscopy / K. Zahn, A. Wille, G. Maret et al. // Physical Review Letters, 2003, Vol. 90, No. 15, P. 155506.
16. Glass Elasticity from Particle Trajectories / Christian L. Klix, Florian Ebert, Fabian Weysser et al. // Physical Review Letters, 2012, Vol. 109, No. 17, P. 178301.

17. Three-dimensional beating of magnetic microrods / Nais Coq, Sandrine Ngo, Olivia du Roure et al. // *Physical Review E*, 2010, Vol. 82, No. 4, P. 041503.
18. Degenerate states, emergent dynamics and fluid mixing by magnetic rotors / Takuma Kawai, Daiki Matsunaga, Fanlong Meng et al. // *Soft Matter*, 2020, Vol. 16, No. 28, P. 6484–6492.
19. An optically driven pump for microfluidics / Jonathan Leach, Hasan Mushfique, Roberto di Leonardo et al. // *Lab on a Chip*, 2006, Vol. 6, No. 6, P. 735.
20. Man-made rotary nanomotors: a review of recent developments / Kwanoh Kim, Jianhe Guo, Z. X. Liang et al. // *Nanoscale*, 2016, Vol. 8, No. 20, P. 10471–10490.
21. Martin James E., Anderson Robert A., Williamson Rodney L. Generating strange magnetic and dielectric interactions: Classical molecules and particle foams // *The Journal of Chemical Physics*, 2003, Vol. 118, No. 3, P. 1557–1570.
22. Field-Induced Self-Assembly of Suspended Colloidal Membranes / N. Osterman, I. Poberaj, J. Dobnikar et al. // *Physical Review Letters*, 2009, Vol. 103, No. 22, P. 228301.
23. Magnetically Self-Assembled Colloidal Three-Dimensional Structures as Cell Growth Scaffold / Gašper Kokot, Špela Zemljič Jokhadar, Urška Batista, Dušan Babič // *Langmuir*, 2015, Vol. 31, No. 35, P. 9576–9581.
24. Royall C. Patrick, Williams Stephen R. The role of local structure in dynamical arrest // *Physics Reports*, 2015, Vol. 560, P. 1–75.
25. Royall C. Patrick, Williams Stephen R., Tanaka Hajime. Vitrification and gelation in sticky spheres // *The Journal of Chemical Physics*, 2018, Vol. 148, No. 4, P. 044501.

26. Hallett James E., Turci Francesco, Royall C. Patrick. Local structure in deeply supercooled liquids exhibits growing lengthscales and dynamical correlations // *Nature Communications*, 2018, Vol. 9, No. 1, P. 3272.
27. Zaccone Alessio, Crassous Jérôme J., Ballauff Matthias. Colloidal gelation with variable attraction energy // *The Journal of Chemical Physics*, 2013, Vol. 138, No. 10, P. 104908.
28. Coupling between criticality and gelation in “sticky” spheres: a structural analysis / David Richard, James Hallett, Thomas Speck, C. Patrick Royall // *Soft Matter*, 2018, Vol. 14, No. 27, P. 5554–5564.
29. Zaccarelli Emanuela. Colloidal gels: equilibrium and non-equilibrium routes // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, Vol. 19, No. 32, P. 323101.
30. Magnetic and structural properties of magnetic colloids with a well-developed system of magnetized aggregates / Yuri I. Dikansky, Dmitry V. Gladkikh, Anastasia A. Zakinyan et al. // *Journal of Molecular Liquids*, 2020, Vol. 319, P. 114171.
31. Simple models for two-dimensional tunable colloidal crystals in rotating ac electric fields / Nils Elsner, C. Patrick Royall, Brian Vincent, David R. E. Snoswell // *The Journal of Chemical Physics*, 2009, Vol. 130, No. 15, P. 154901.
32. Juárez Jaime J., Bevan Michael A. Feedback Controlled Colloidal Self-Assembly // *Advanced Functional Materials*, 2012, Vol. 22, No. 18, P. 3833–3839.
33. Particle-Resolved Phase Identification in Two-Dimensional Condensable Systems / Pavel V. Ovcharov, Nikita P. Kryuchkov, Kirill I. Zaytsev, Stanislav O. Yurchenko // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, Vol. 121, No. 48, P. 26860–26868.

34. Colloids with a tunable dipolar interaction: equations of state and order parameters viaconfocal microscopy / Ning Li, Hugh D. Newman, Manuel Valera et al. // *Soft Matter*, 2010, Vol. 6, No. 5, P. 876–880.
35. Anisotropic magnetism in field-structured composites / James Martin, Eugene Venturini, Judy Odinek, Robert Anderson // *Physical Review E*, 2000, Vol. 61, No. 3, P. 2818–2830.
36. Phase diagram and aggregation dynamics of a monolayer of paramagnetic colloids / An T. Pham, Yuan Zhuang, Paige Detwiler et al. // *Physical Review E*, 2017, Vol. 95, No. 5, P. 052607.
37. Magnetic Field Induced Assembly of Highly Ordered Two-Dimensional Particle Arrays / Alexander Weddemann, Frank Wittbracht, Bernhard Eickenberg, Andreas Hütten // *Langmuir*, 2010, Vol. 26, No. 24, P. 19225–19229.
38. Using triaxial magnetic fields to create high susceptibility particle composites / James E. Martin, Eugene Venturini, Gerald L. Gulley, Jonathan Williamson // *Physical Review E*, 2004, Vol. 69, No. 2, P. 021508.
39. Generating an in situ tunable interaction potential for probing 2-D colloidal phase behavior / Di Du, Dichuan Li, Madhuri Thakur, Sibani Lisa Biswal // *Soft Matter*, 2013, Vol. 9, No. 29, P. 6867.
40. Coughlan Anna C. H., Bevan Michael A. Effective colloidal interactions in rotating magnetic fields // *The Journal of Chemical Physics*, 2017, Vol. 147, No. 7, P. 074903.
41. Interfacial energetics of two-dimensional colloidal clusters generated with a tunable anharmonic interaction potential / Elaa Hilou, Di Du, Steve Kuei, Sibani Lisa Biswal // *Physical Review Materials*, 2018, Vol. 2, No. 2, P. 025602.

42. Field-induced assembly of colloidal ellipsoids into well-defined microtubules / Jérôme J. Crassous, Adriana M. Mihut, Erik Wernersson et al. // Nature Communications, 2014, Vol. 5, No. 1, P. 5516.
43. Directed Self-Assembly of Polarizable Ellipsoids in an External Electric Field / Arash Azari, Jérôme J. Crassous, Adriana M. Mihut et al. // Langmuir, 2017, Vol. 33, No. 48, P. 13834–13840.
44. Bizarre behavior of heat capacity in crystals due to interplay between two types of anharmonicities / Stanislav O. Yurchenko, Kirill A. Komarov, Nikita P. Kryuchkov et al. // The Journal of Chemical Physics, 2018, Vol. 148, No. 13, P. 134508.
45. Komarov Kirill A., Yarkov Andrey V., Yurchenko Stanislav O. Diagrammatic method for tunable interactions in colloidal suspensions in rotating electric or magnetic fields // The Journal of Chemical Physics, 2019, Vol. 151, No. 24, P. 244103.
46. Komarov Kirill A., Kryuchkov Nikita P., Yurchenko Stanislav O. Tunable interactions between particles in conically rotating electric fields // Soft Matter, 2018, Vol. 14, No. 47, P. 9657–9674.
47. Komarov Kirill A., Yurchenko Stanislav O. Colloids in rotating electric and magnetic fields: designing tunable interactions with spatial field hodographs // Soft Matter, 2020, Vol. 16, No. 35, P. 8155–8168.
48. Landau L.D., Lifshitz E.M. Statistical Physics (Vol. 5). Elsevier Science. 2013. ISBN: 9780080570464.
49. Margenau Henry, Kestner N. R. Theory of intermolecular forces. Pergamon Press Oxford, New York. 1969.
50. Verwey E. J. W., Overbeek J. Th. G. Theory of the stability of lyophobic colloids. Dover Publications. 1948.



51. Hiroyuki Ohshima. Theory of Colloid and Interfacial Electric Phenomena. Interface Science and Technology 12, Academic Press. 2006. ISBN: 9780123706423.
52. van Roij René, Hansen Jean-Pierre. Van der Waals–Like Instability in Suspensions of Mutually Repelling Charged Colloids // Physical Review Letters, 1997, Vol. 79, No. 16, P. 3082–3085.
53. Phase diagram of two-dimensional colloids with Yukawa repulsion and dipolar attraction / Nikita P. Kryuchkov, Frank Smallenburg, Alexei V. Ivlev et al. // The Journal of Chemical Physics, 2019, Vol. 150, No. 10, P. 104903.
54. Kryuchkov Nikita P., Khrapak Sergey A., Yurchenko Stanislav O. Thermodynamics of two-dimensional Yukawa systems across coupling regimes // The Journal of Chemical Physics, 2017, Vol. 146, No. 13, P. 134702.
55. Theory of the stabilization of colloids by adsorbed polymer // Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, 1974, Vol. 337, No. 1611, P. 509–516.
56. de Gennes P.G. Polymers at an interface: A simplified view // Advances in Colloid and Interface Science, 1987, Vol. 27, No. 3-4, P. 189–209.
57. Napper Donald H. Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions. Colloid Science, Academic Press. 1984.
58. Sinanoğlu O., Bureau North Atlantic Treaty Organization. Pure Science, Orta Doğu Teknik Üniversitesi (Ankara Turkey). Modern Quantum Chemistry: Interactions. Modern Quantum Chemistry: Istanbul Lectures, Academic Press. 1965.
59. Jackson John David. Classical electrodynamics. 3rd ed. edition, New York, NY : Wiley. 1999. ISBN: 9780471309321.

60. (Auth.) C. J. Bottcher. Theory of Electric Polarization. Dielectrics in Static Fields. Colloid Science, 2nd ed. completely rev edition, Amsterdam Elsevier. 1973. ISBN: 978-0-444-41019-1.
61. Noncentral Forces in Crystals of Charged Colloids / D. Reinke, H. Stark, H.-H. von Grünberg et al. // Physical Review Letters, 2007, Vol. 98, No. 3, P. 038301.
62. Electric-field-induced capillary attraction between like-charged particles at liquid interfaces / M. G. Nikolaides, A. R. Bausch, M. F. Hsu et al. // Nature, 2002, Vol. 420, No. 6913, P. 299–301.
63. Compression and Structure of Monolayers of Charged Latex Particles at Air/Water and Octane/Water Interfaces / Robert Aveyard, John H. Clint, Dieter Nees, Vesselin N. Paunov // Langmuir, 2000, Vol. 16, No. 4, P. 1969–1979.
64. Charged hydrophobic colloids at an oil–aqueous phase interface / Colm P. Kelleher, Anna Wang, Guillermo Iván Guerrero-García et al. // Physical Review E, 2015, Vol. 92, No. 6, P. 062306.
65. Measurement of Long-Range Repulsive Forces between Charged Particles at an Oil-Water Interface / R. Aveyard, B. P. Binks, J. H. Clint et al. // Physical Review Letters, 2002, Vol. 88, No. 24, P. 246102.
66. Park Bum Jun, Furst Eric M. Attractive interactions between colloids at the oil–water interface // Soft Matter, 2011, Vol. 7, No. 17, P. 7676.
67. Trau M., Saville D. A., Aksay I. A. Field-Induced Layering of Colloidal Crystals // Science, 1996, Vol. 272, No. 5262, P. 706–709.
68. Murray C. A., Winkle D. H. Van. Experimental observation of two-stage melting in a classical two-dimensional screened Coulomb system // Physical Review Letters, 1987, Vol. 58, No. 12, P. 1200–1203.

69. Two-Stage Melting of a Two-Dimensional Colloidal Lattice with Dipole Interactions / R. E. Kusner, J. A. Mann, J. Kerins, A. J. Dahm // Physical Review Letters, 1994, Vol. 73, No. 23, P. 3113–3116.
70. Zahn K., Lenke R., Maret G. Two-Stage Melting of Paramagnetic Colloidal Crystals in Two Dimensions // Physical Review Letters, 1999, Vol. 82, No. 13, P. 2721–2724.
71. Elastic Behavior of a Two-Dimensional Crystal Near Melting / H. H. von Grünberg, P. Keim, K. Zahn, G. Maret // Physical Review Letters, 2004, Vol. 93, No. 25, P. 255703.
72. Phase behavior of charged colloids at a fluid interface / Colm P. Kelleher, Rodrigo E. Guerra, Andrew D. Hollingsworth, Paul M. Chaikin // Physical Review E, 2017, Vol. 95, No. 2, P. 022602.
73. Pair Interaction of Dislocations in Two-Dimensional Crystals / C. Eisenmann, U. Gasser, P. Keim et al. // Physical Review Letters, 2005, Vol. 95, No. 18, P. 185502.
74. Ristenpart W. D., Aksay I. A., Saville D. A. Electrically Guided Assembly of Planar Superlattices in Binary Colloidal Suspensions // Physical Review Letters, 2003, Vol. 90, No. 12, P. 128303.
75. Ebert F., Keim P., Maret G. Local crystalline order in a 2D colloidal glass former // The European Physical Journal E, 2008, Vol. 26, No. 1-2, P. 161–168.
76. Fornleitner Julia, Kahl Gerhard, Likos Christos N. Tailoring the phonon band structure in binary colloidal mixtures // Physical Review E, 2010, Vol. 81, No. 6, P. 060401.
77. Khrapak Sergey A., Kryuchkov Nikita P., Yurchenko Stanislav O. Thermodynamics and dynamics of two-dimensional systems with dipolelike repulsive interactions // Physical Review E, 2018, Vol. 97, No. 2, P. 022616.

78. Three-Particle Correlations in Simple Liquids / K. Zahn, G. Maret, C. Ruß, H. H. von Grünberg // *Physical Review Letters*, 2003, Vol. 91, No. 11, P. 115502.
79. Lumsdon Simon O., Kaler Eric W., Velev Orlin D. Two-Dimensional Crystallization of Microspheres by a Coplanar AC Electric Field // *Langmuir*, 2004, Vol. 20, No. 6, P. 2108–2116.
80. Aggregation of Magnetic Microspheres: Experiments and Simulations / G. Helgesen, A. T. Skjeltop, P. M. Mors et al. // *Physical Review Letters*, 1988, Vol. 61, No. 15, P. 1736–1739.
81. Fraden Seth, Hurd Alan, Meyer Robert. Electric-field-induced association of colloidal particles // *Physical Review Letters*, 1989, Vol. 63, No. 21, P. 2373–2376.
82. Halsey Thomas C., Toor Will. Structure of electrorheological fluids // *Physical Review Letters*, 1990, Vol. 65, No. 22, P. 2820–2823.
83. Halsey T. C. Electrorheological Fluids // *Science*, 1992, Vol. 258, No. 5083, P. 761–766.
84. Polarization and interactions of colloidal particles in ac electric fields / Manish Mittal, Pushkar P. Lele, Eric W. Kaler, Eric M. Furst // *The Journal of Chemical Physics*, 2008, Vol. 129, No. 6, P. 064513.
85. Martin James E., Anderson Robert A., Tigges Chris P. Simulation of the athermal coarsening of composites structured by a uniaxial field // *The Journal of Chemical Physics*, 1998, Vol. 108, No. 9, P. 3765–3787.
86. Halset Thomas C., Anderson Robert A., Martin James E. The rotary electrorheological effect // *International Journal of Modern Physics B*, 1996, Vol. 10, No. 23n24, P. 3019–3027.

87. Pattern Formation and Coarse-Graining in Two-Dimensional Colloids Driven by Multiaxial Magnetic Fields / Kathrin Müller, Natan Osterman, Dušan Babič et al. // *Langmuir*, 2014, Vol. 30, No. 18, P. 5088–5096.
88. Martin James E., Shea-Rohwer Lauren, Solis Kyle J. Strong intrinsic mixing in vortex magnetic fields // *Physical Review E*, 2009, Vol. 80, No. 1, P. 016312.
89. Paramagnetic colloids: Chaotic routes to clusters and molecules / Hamed Abdi, Rasam Soheilian, Randall M. Erb, Craig E. Maloney // *Physical Review E*, 2018, Vol. 97, No. 3, P. 032601.
90. Non-equilibrium steady-state colloidal assembly dynamics / Anna C. H. Coughlan, Isaac Torres-Díaz, Jianli Zhang, Michael A. Bevan // *The Journal of Chemical Physics*, 2019, Vol. 150, No. 20, P. 204902.
91. Hierarchical assemblies of superparamagnetic colloids in time-varying magnetic fields / Aldo Spatafora-Salazar, Dana M. Lobmeyer, Lucas H. P. Cunha et al. // *Soft Matter*, 2021, Vol. 17, No. 5, P. 1120–1155.
92. Biswal Sibani Lisa, Gast Alice P. Rotational dynamics of semiflexible paramagnetic particle chains // *Physical Review E*, 2004, Vol. 69, No. 4, P. 041406.
93. Tierno Pietro, Muruganathan Ramanathan, Fischer Thomas M. Viscoelasticity of Dynamically Self-Assembled Paramagnetic Colloidal Clusters // *Physical Review Letters*, 2007, Vol. 98, No. 2, P. 028301.
94. Jäger Sebastian, Stark Holger, Klapp Sabine H L. Dynamics of cluster formation in driven magnetic colloids dispersed on a monolayer // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013, Vol. 25, No. 19, P. 195104.
95. Two-dimensional melting of colloids with long-range attractive interactions / Di Du, Manolis Doxastakis, Elaa Hilou, Sibani Lisa Biswal // *Soft Matter*, 2017, Vol. 13, No. 8, P. 1548–1553.

96. Smallenburg Frank, Dijkstra Marjolein. Phase diagram of colloidal spheres in a biaxial electric or magnetic field // *The Journal of Chemical Physics*, 2010, Vol. 132, No. 20, P. 204508.
97. Martin James E., Anderson Robert A., Tigges Chris P. Simulation of the athermal coarsening of composites structured by a biaxial field // *The Journal of Chemical Physics*, 1998, Vol. 108, No. 18, P. 7887–7900.
98. Kulić Igor M., Kulić Miodrag L. Theory of coherent van der Waals matter // *Physical Review E*, 2014, Vol. 90, No. 6, P. 062313.
99. Kulić Igor M., Kulić Miodrag L. Self-Assembly of Colloidal Superstructures in Coherently Fluctuating Fields // *Physical Review Letters*, 2013, Vol. 111, No. 19, P. 198301.
100. Coffey W., Kalmykov Y.P., Waldron J.T. *The Langevin Equation: With Applications in Physics, Chemistry and Electrical Engineering. Series in Contemporary Chemical Physics*, World Scientific. 1996. ISBN: 9789810216511.
101. Overdamped dynamics of paramagnetic ellipsoids in a precessing magnetic field / Pietro Tierno, Josep Claret, Francesc Sagués, Andrejs Cēbers // *Physical Review E*, 2009, Vol. 79, No. 2, P. 021501.
102. Shelton W. Andrew, Bonin Keith D., Walker Thad G. Nonlinear motion of optically torqued nanorods // *Physical Review E*, 2005, Vol. 71, No. 3, P. 036204.
103. Čīmurs J., Cēbers A. Dynamics of anisotropic superparamagnetic particles in a precessing magnetic field // *Physical Review E*, 2013, Vol. 87, No. 6, P. 062318.
104. Frequency locking and devil's staircase for a two-dimensional ferrofluid droplet in an elliptically polarized rotating magnetic field / S. La-barcis, J. C. Bacri, A. Ce-barbers, R. Perzynski // *Physical Review E*, 1997, Vol. 55, No. 3, P. 2640.

105. Martin James E., Anderson Robert A., Tigges Chris P. Thermal coarsening of uniaxial and biaxial field-structured composites // *The Journal of Chemical Physics*, 1999, Vol. 110, No. 10, P. 4854–4866.
106. Martin James E., Anderson Robert A. Electrostriction in field-structured composites: Basis for a fast artificial muscle? // *The Journal of Chemical Physics*, 1999, Vol. 111, No. 9, P. 4273–4280.
107. Kwaadgras Bas W., van Roij René, Dijkstra Marjolein. Self-consistent electric field-induced dipole interaction of colloidal spheres, cubes, rods, and dumbbells // *The Journal of Chemical Physics*, 2014, Vol. 140, No. 15, P. 154901.
108. Byrom Julie, Biswal Sibani Lisa. Magnetic field directed assembly of two-dimensional fractal colloidal aggregates // *Soft Matter*, 2013, Vol. 9, No. 38, P. 9167.
109. Du Di, Biswal Sibani Lisa. Micro-mutual-dipolar model for rapid calculation of forces between paramagnetic colloids // *Physical Review E*, 2014, Vol. 90, No. 3, P. 033310.
110. Du Di, Toffoletto Frank, Biswal Sibani Lisa. Numerical calculation of interaction forces between paramagnetic colloids in two-dimensional systems // *Physical Review E*, 2014, Vol. 89, No. 4, P. 043306.
111. Electrostatic Self-Assembly: Understanding the Significance of the Solvent / Eric B. Lindgren, Ivan N. Derbenev, Armik Khachatourian et al. // *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2018, Vol. 14, No. 2, P. 905–915.
112. Three-body forces between charged colloidal particles / C. Russ, H. H. von Grünberg, M. Dijkstra, R. van Roij // *Physical Review E*, 2002, Vol. 66, No. 1, P. 011402.
113. Bardhan Jaydeep P., Knepley Matthew G., Anitescu Mihai. Bounding the electrostatic free energies associated with linear continuum models of molec-

- ular solvation // The Journal of Chemical Physics, 2009, Vol. 130, No. 10, P. 104108.
114. Bardhan Jaydeep P. Numerical solution of boundary-integral equations for molecular electrostatics // The Journal of Chemical Physics, 2009, Vol. 130, No. 9, P. 094102.
115. Cancès E., Mennucci B., Tomasi J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics // The Journal of Chemical Physics, 1997, Vol. 107, No. 8, P. 3032–3041.
116. Chipman Daniel M. Reaction field treatment of charge penetration // The Journal of Chemical Physics, 2000, Vol. 112, No. 13, P. 5558–5565.
117. Mennucci B., Cancès E., Tomasi J. Evaluation of Solvent Effects in Isotropic and Anisotropic Dielectrics and in Ionic Solutions with a Unified Integral Equation Method: Theoretical Bases, Computational Implementation, and Numerical Applications // The Journal of Physical Chemistry B, 1997, Vol. 101, No. 49, P. 10506–10517.
118. Vorobjev Y. N., Grant J. A., Scheraga H. A. A combined iterative and boundary-element approach for solution of the nonlinear Poisson-Boltzmann equation // Journal of the American Chemical Society, 1992, Vol. 114, No. 9, P. 3189–3196.
119. Yoon Byung Jun, Lenhoff A. M. A boundary element method for molecular electrostatics with electrolyte effects // Journal of Computational Chemistry, 1990, Vol. 11, No. 9, P. 1080–1086.
120. Barros Kipton, Luijten Erik. Dielectric Effects in the Self-Assembly of Binary Colloidal Aggregates // Physical Review Letters, 2014, Vol. 113, No. 1, P. 017801.



121. Barros Kipton, Sinkovits Daniel, Luijten Erik. Efficient and accurate simulation of dynamic dielectric objects // *The Journal of Chemical Physics*, 2014, Vol. 140, No. 6, P. 064903.
122. Comparison of efficient techniques for the simulation of dielectric objects in electrolytes / Zecheng Gan, Huanxin Wu, Kipton Barros et al. // *Journal of Computational Physics*, 2015, Vol. 291, P. 317–333.
123. Han M., Wu H., Luijten E. Electric double layer of anisotropic dielectric colloids under electric fields // *The European Physical Journal Special Topics*, 2016, Vol. 225, No. 4, P. 685–698.
124. Sun Qiang, Klaseboer Evert, Chan Derek Y. C. A robust and accurate formulation of molecular and colloidal electrostatics // *The Journal of Chemical Physics*, 2016, Vol. 145, No. 5, P. 054106.
125. Brebbia C.A., Telles J.F.C., Wrobel L.C. *Boundary Element Techniques*. Berlin, Neidelberg, New-York, Tokyo: Springer-Verlag. 1984.
126. Royall C. Patrick. Hunting mermaids in real space: known knowns, known unknowns and unknown unknowns // *Soft Matter*, 2018, Vol. 14, No. 20, P. 4020–4028.
127. Likos Christos N. Effective interactions in soft condensed matter physics // *Physics Reports*, 2001, Vol. 348, No. 4-5, P. 267–439.
128. How dimensionality changes the anomalous behavior and melting scenario of a core-softened potential system? / D. E. Dudalov, Y. D. Fomin, E. N. Tsiok, V. N. Ryzhov // *Soft Matter*, 2014, Vol. 10, No. 27, P. 4966–4976.
129. 2013, Vol. 110, No. 2, P. 025701.
130. Fomin Yu. D., Tsiok E. N., Ryzhov V. N. Silicalike sequence of anomalies in core-softened systems // *Physical Review E*, 2013, Vol. 87, No. 4, P. 042122.

131. Complex crystalline structures in a two-dimensional core-softened system / Nikita P. Kryuchkov, Stanislav O. Yurchenko, Yury D. Fomin et al. // *Soft Matter*, 2018, Vol. 14, No. 11, P. 2152–2162.
132. Ryltsev Roman, Klumov Boris, Chtchelkatchev Nikolay. Self-assembly of the decagonal quasicrystalline order in simple three-dimensional systems // *Soft Matter*, 2015, Vol. 11, No. 35, P. 6991–6998.
133. Nonadditivity of critical Casimir forces / Sathyanarayana Paladugu, Agnese Callegari, Yazgan Tuna et al. // *Nature Communications*, 2016, Vol. 7, No. 1, P. 11403.
134. Hobrecht Hendrik, Hucht Alfred. Many-body critical Casimir interactions in colloidal suspensions // *Physical Review E*, 2015, Vol. 92, No. 4, P. 042315.
135. Mattos T. G., Harnau L., Dietrich S. Three-body critical Casimir forces // *Physical Review E*, 2015, Vol. 91, No. 4, P. 042304.
136. Daw Murray S., Baskes M. I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // *Physical Review B*, 1984, Vol. 29, No. 12, P. 6443–6453.
137. Friedrich Benjamin. Hydrodynamic synchronization of flagellar oscillators // *The European Physical Journal Special Topics*, 2016, Vol. 225, No. 11-12, P. 2353–2368.
138. High-order elastic multipoles as colloidal atoms / Bohdan Senyuk, Jure Aplinc, Miha Ravnik, Ivan I. Smalyukh // *Nature Communications*, 2019, Vol. 10, No. 1, P. 1825.
139. Mundoor Haridas, Smalyukh Ivan I. Mesostructured Composite Materials with Electrically Tunable Upconverting Properties // *Small*, 2015, Vol. 11, No. 41, P. 5572–5580.

140. Controlling collective rotational patterns of magnetic rotors / Daiki Matsunaga, Joshua K. Hamilton, Fanlong Meng et al. // *Nature Communications*, 2019, Vol. 10, No. 1, P. 4696.
141. Dikansky Yury I., Zakinyan Arthur R., Tyatyushkin Alexander N. Anisotropy of magnetic emulsions induced by magnetic and electric fields // *Physical Review E*, 2011, Vol. 84, No. 3, P. 031402.
142. Zakinyan A., Nechaeva O., Dikansky Yu. Motion of a deformable drop of magnetic fluid on a solid surface in a rotating magnetic field // *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2012, Vol. 39, P. 265–268.
143. Orientations of Overdamped Magnetic Nanorod-Gyroscopes / Prajnaparamita Dhar, Cheryl D. Swayne, Thomas M. Fischer et al. // *Nano Letters*, 2007, Vol. 7, No. 4, P. 1010–1012.
144. Camargo Pedro H. C., Li Zhi-Yuan, Xia Younan. Colloidal building blocks with potential for magnetically configurable photonic crystals // *Soft Matter*, 2007, Vol. 3, No. 10, P. 1215.
145. Synthesis, Transformation, and Utilization of Monodispersed Colloidal Spheres / Jichuan Qiu, Pedro H. C. Camargo, Unyong Jeong, Younan Xia // *Accounts of Chemical Research*, 2019, Vol. 52, No. 12, P. 3475–3487.
146. Synthesis of Colloidal Mesoporous Silica Spheres with Large Through-Holes on the Shell / Lu Yin, Qiang Tian, Yash Boyjoo et al. // *Langmuir*, 2019, Vol. 36, No. 25, P. 6984–6993.
147. Prodan E. A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures // *Science*, 2003, Vol. 302, No. 5644, P. 419–422.
148. Lide D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 86th Edition. Taylor & Francis. 2005. ISBN: 9780849304866.