

На правах рукописи

Комаров Кирилл Алексеевич

Регулируемое взаимодействие коллоидных частиц во внешних полях

Специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук



Москва – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Юрченко Станислав Олегович

Официальные оппоненты: **Рыльцев Роман Евгеньевич**
доктор физико-математических наук,
профессор, ФГБУН «Институт
металлургии Уральского отделения
Российской академии наук», заведующий
лабораторией неупорядоченных систем
Закинян Артур Робертович
доктор физико-математических наук,
доцент, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский
федеральный университет», заведующий
кафедрой теоретической и математической
физики


Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Защита диссертации состоится «13» октября 2021 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета 24.2.331.06, созданного на базе ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» по адресу: 248000, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2, МГТУ имени Н.Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайтах <http://www.bmstu.ru>, <http://www.bmstu-kaluga.ru>

Автореферат разослан «____» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук,
доцент



Лоскутов Сергей Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, а также для приложений в области фотоники и новых материалов. 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. Примеры таких исследований с разрешением отдельных частиц включают плавление и кристаллизацию, исследования явления упругих деформаций в кристаллах, управление микропотоками, самосборку сложных материалов, исследование стеклования и гелеобразования.

Технологичный и перспективный способ конструирования регулируемых взаимодействий в коллоидных системах может быть обеспечен при помощи переменных электрических и магнитных полей. Механизм регулируемых взаимодействий, например, во вращающихся электрических полях, можно объяснить следующим образом: внешнее поле поляризует микрочастицы и индуцирует их взаимодействие, короткое является дипольным 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 фазу 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 регули-

руемых и молекулярных взаимодействий с целью поиска сходства и различия; (iii) развитием гибридных методов, сочетающих численные и аналитические исследования, для расчета физических аппроксимаций 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 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.

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 потенциальной энергии сферически-симметричных частиц во внешних электрических полях.
5. Модельные потенциалы, построенные с помощью численных расчетов методом 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 реализации 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, основанных 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 также обладает решение задачи о влиянии типа годографа внешнего поля на форму потенциала регулируемых взаимодействий. Полученные результаты позволяют проектировать режимы работы экспериментальных установок для создания регулируемых 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: Международная конфе-

рениция «ФизикА.СПб» (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, (г. Санкт-Петербург, 2017 г.); Международная конференция «16th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists» (г. Роттердам, 2018 г.); XVII-ая Школа-конференция молодых ученых «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений» (г. Туапсе, 2018 г.); XVI-ая Международная конференция «Поверхностные силы» (г. Казань, 2018 г.); XVIII-ая Школа-конференция молодых ученых «Идеи и методы физики конденсированного состояния» (г. Туапсе, 2019 г.); Международный молодежный семинар «Коллективная динамика и парные корреляции в атомных и коллоидных системах», (г. Лондон, 2019 г.).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 5 научных работах в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных результатов научных работ, в том числе индексируются в Web Of Science/Scopus).

Среди научных изданий, в которых опубликованы результаты диссертации – ведущие мировые журналы (входящие в Q1, WoS/Scopus), как Scientific Reports, The Journal of Chemical Physics, Soft Matter. О высоком интересе научного сообщества и актуальности результатов диссертации свидетельствует то, что статья [4] 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 183 страницы, 40 рисунков и 2 таблицы. Список литературы включает 148 источников.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

ВО ВВЕДЕНИИ кратко 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 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, полученные 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

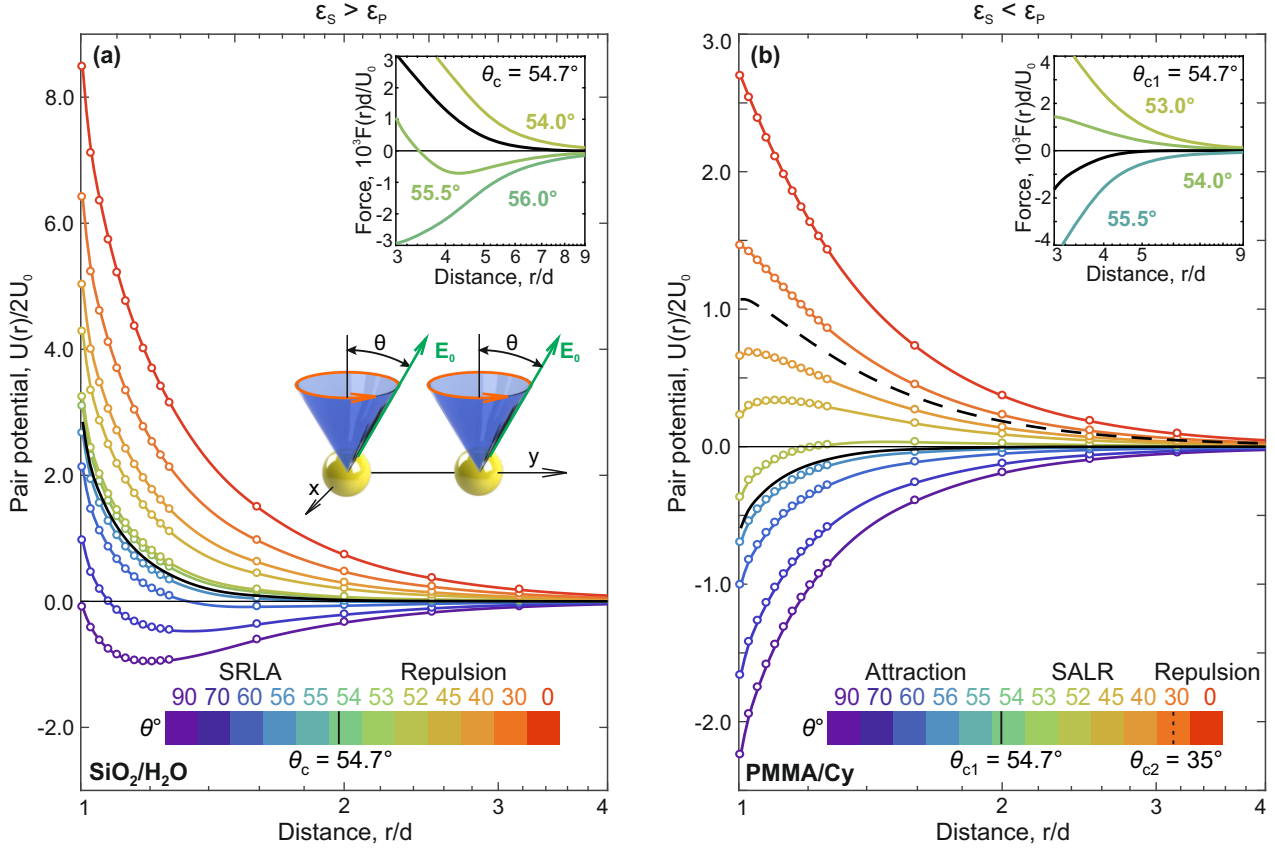


Рис. 1. Регулируемые взаимодействия в конических электрических полях. (а) Результаты расчетов взаимодействия для частиц диоксида кремния в деионизированной воде ($\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$), $\varepsilon_S > \varepsilon_P$ ($\lambda < 0$). Кривые окрашены в соответствии с углом θ , согласно цветовой схеме показанной на рисунке. На вставке демонстрируются зависимости сил взаимодействия $F(r) = -\partial U(r)/\partial r$, вычисленные в области магического угла $\theta_c = 54.7^\circ$, при котором отталкивание изменяется на короткодействующее отталкивание и дальнедействующее притяжение. (б) Результаты расчетов взаимодействия пары полиметилметакрилатных частиц в растворе циклогексана (PMMA/Cy), $\varepsilon_S < \varepsilon_P$ ($\lambda > 0$). На внутреннем рисунке представлены радиальные силы при воздействии внешнего поля прецессирующего под углами θ вблизи магического угла. Сплошные линии являются полиномиальной аппроксимацией.

полях. В разделе 2.1 вводится интегральное уравнение простого поляризованного слоя, адаптированное для случая кластеров коллоидных частиц:

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

где величина $\varkappa(x) = (2\pi)^{-1}(x-1)/(x+2)$ является собственным значением интегрального уравнения, $\sigma(\mathbf{r}) = -\nabla\Phi(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}/4\pi$ – поверхностной плотностью

поляризационного заряда, а интегральный оператор:

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

представляет сопряженное интегральное преобразование для потенциала двойного слоя. 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. Сравниваются 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. На Рис. 1 проиллюстрированы потенциалы, рассчитанные для случая конических вращающихся полей. 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:

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

где вводится определение *оператора регулируемого взаимодействия* $\widehat{\mathcal{V}}_{\alpha\beta} = (1 - 8\lambda\chi_{\alpha})\widehat{V}_{\alpha\beta}$, а каждое слагаемое записывается в следующем виде:

$$\mathcal{U}^{(p)} = \mathbf{p}_{\alpha}^{(0)} \widehat{\mathcal{V}}_{\alpha\beta} \mathbf{p}_{\beta}^{(p)} + \sum_{n+m=p} \mathbf{p}_{\alpha}^{(n)} \widehat{\mathcal{V}}_{\alpha\beta} \mathbf{p}_{\beta}^{(m)}. \quad (2, a)$$

Здесь первое слагаемое, представленное перманентным диполем, является дополнительной *индукционной энергией*. В разделе 3.2 продемонстрирована раз-

Правила диаграммной техники










(a) Частицы и поля	(b) Операторы	(c) Операторы взаимодействия
(a1) Фиксированные частицы:  α $\sum_{\beta} \delta_{\alpha,\beta}$	(b1) Внешняя поляризация:  $\hat{\chi}_{\alpha}$	(c1) Внешнее взаимодействие:  $\hat{V}_{\alpha f}$
(a2) Система частиц:  β \sum_{β}	(b2) Межчастичная поляризация:  $\lambda \hat{T}_{\alpha\beta}$	(c2) Межчастичное взаимодействие:  $\hat{V}_{\alpha\beta}$
(a3) Внешнее поле:  $\mathbf{E}^{(0)}$	(b3) Регулируемое взаимодействие:  $\hat{V}_{\alpha\beta}$	(c3) Собственное взаимодействие:  $\hat{V}_{\alpha\alpha}$

Рис. 2. 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 обозначающие: *внешнюю энергию, дипольную межчастичную энергию и собственную энергию.*

работанная диаграммная техника для дипольного взаимодействия (см. Рис. 2), 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 (В-СТД) применена к случаю сферически-симметричных частиц для расчета многочастичного потенциала регулируемого взаимодействия, включающего в себя

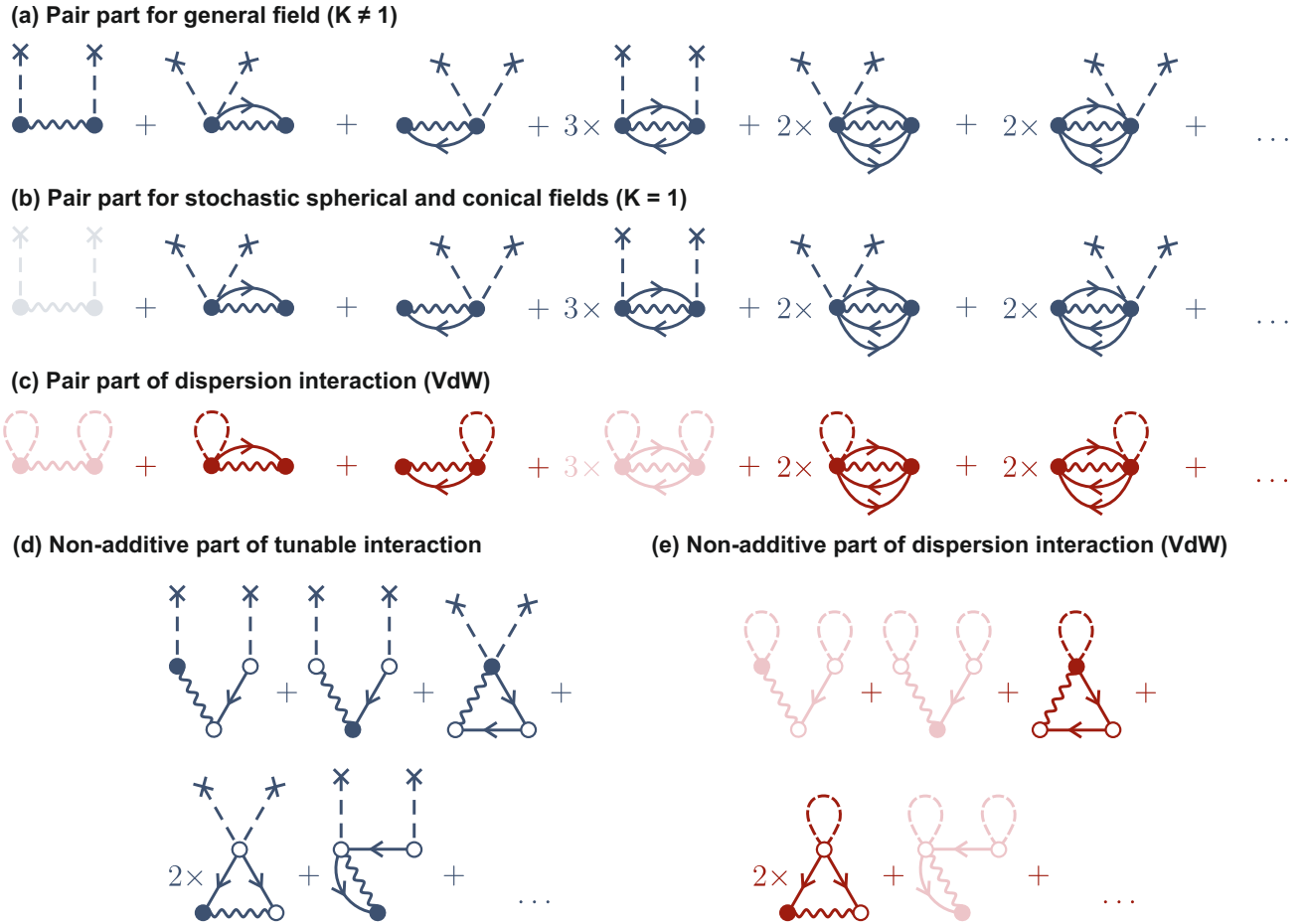


Рис. 3. Диаграммное представление регулируемых взаимодействий и дисперсионных сил: Показаны диаграммы для регулируемого (синий) и дисперсионного (красный) взаимодействий: парные взаимодействия (а) при $K \neq 1$ и (б) при $K = 1$, приводящие к трехмерным изотропным взаимодействиям (бледные диаграммы исчезают), (с) парная часть дисперсионного (Ван-дер-Ваальсова, VdW) взаимодействия в молекулярных системах, где бледные диаграммы исчезают из-за раскоррелированности дипольных моментов на частицах; (d) и (e) неаддитивные (трехчастичные) части регулируемого и дисперсионного взаимодействий, соответственно.

парную и неаддитивную части:

$$\mathcal{U} = \sum_{\alpha > \beta} \varphi(r_{\alpha\beta}) + \sum_{\alpha} F_{\alpha}, \quad (3)$$

где $\varphi(r_{\alpha\beta})$ и F_{α} – парный потенциал и трехчастичная функция, описывающая неаддитивность, соответственно. Парный потенциал представляется либо в виде

диаграмм, продемонстрированных на Рис. 3, либо в аналитическом виде:

$$\varphi_{\alpha\beta} = -2(1 - 8\lambda) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^{n-1}}{r_{\alpha\beta}^{3n}} (n+1) C_{n+1}(\underbrace{\mathbf{r}_{\alpha\beta}, \dots, \mathbf{r}_{\alpha\beta}}_{n \text{ variables}}), \quad (4)$$

где C_{n+1} функция определенная соотношением:

$$C_{n+1}(\mathbf{r}_{\alpha}, \dots, \mathbf{r}_{\beta_n}) = (-1)^n \text{Tr} \left\{ \hat{A}_{\alpha\beta_1} \dots \hat{A}_{\beta_{n-1}\beta_n} \rho_{\beta_n\alpha} \right\}, \quad (5)$$

Неаддитивная часть представляется следующим образом:

$$F_{\alpha} = \sum_{\beta_1\beta_2} F_{\alpha\beta_1\beta_2}^{(3)} + \sum_{\beta_1\beta_2\beta_3} F_{\alpha\beta_1\beta_2\beta_3}^{(4)} + \sum_{\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4} F_{\alpha\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4}^{(5)} + \dots, \quad (6)$$

где поправки имеют вид:

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

Здесь суммирование выполняется по всем частицам в данной конфигурации. На Рис. 4 показаны различные приближения модели возмущенных самосогласованных точечных диполей для случая системы $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$. В разделе 4.3 строится базис такого взаимодействия, основанный на разработанном ранее потенциале, с целью построения аппроксимации результатов, полученных с помощью метода граничных элементов. Результаты аппроксимаций для системы $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ в электрическом поле и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ в магнитном поле представлены на Рис. 5. Анализ многочастичного потенциала в рамках теории межмолекулярных взаимодействий, приводится в разделе 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 регу-

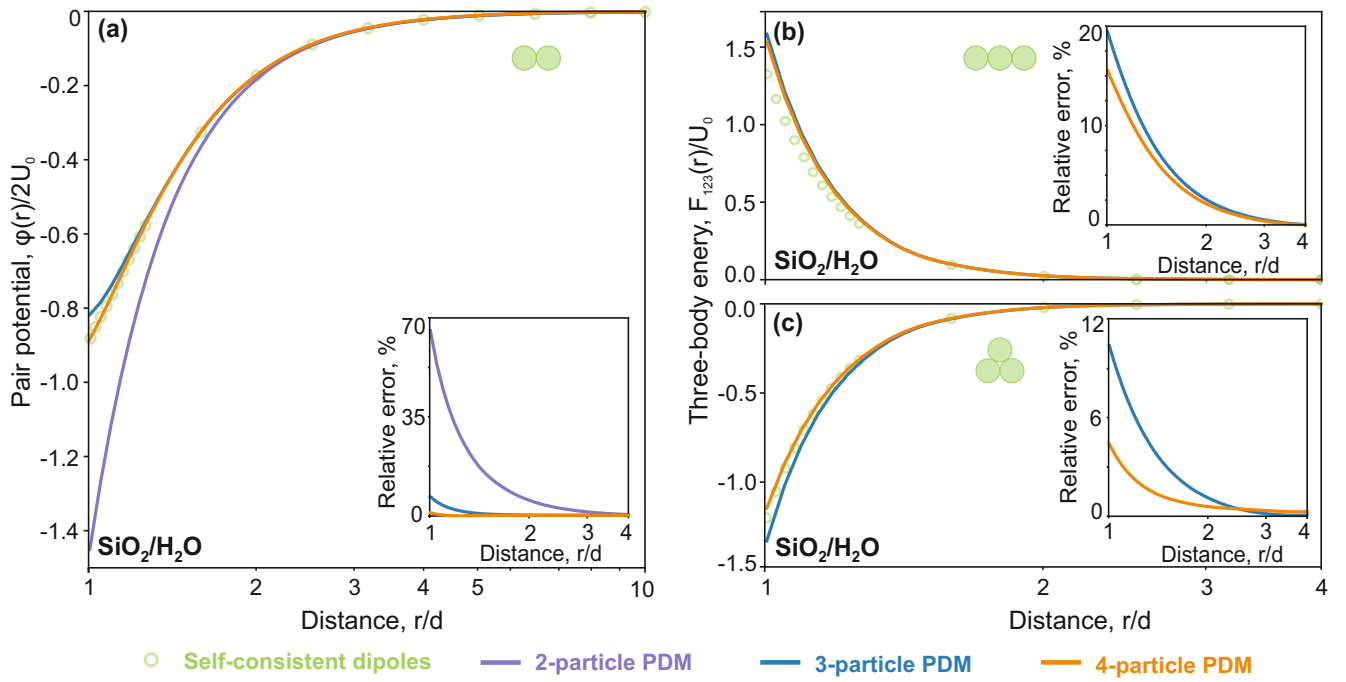


Рис. 4. Взаимодействия, рассчитанные методом В-СТД: (а) парные взаимодействия, (б) и (в) полная трехчастичная энергия линейных и треугольных триплетов, схематично показанных на внутренних рисунках. Символы – результаты прямого расчета модели СТД, линии – результаты расчетов полученные в рамках модели В-СТД для двух-, трех- и четырехчастичных приближений.

лируемого взаимодействия анизотропных коллоидных частиц. В разделе 5.2 описан построенный потенциал регулируемого взаимодействия для случая анизотропных частиц с фиксированной ориентацией в пространстве, а также для быстро вращающихся анизотропных микрочастиц (ротаторов). На Рис. 6 представлен анализ угловых зависимостей различных составляющих парного потенциала взаимодействия анизотропных частиц. 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 разделе 6.2 вводится поляризуемость таких частиц и показана аналогия с обычными частицами. В частности, рассмотрен случай слоистых частиц, когда существу-

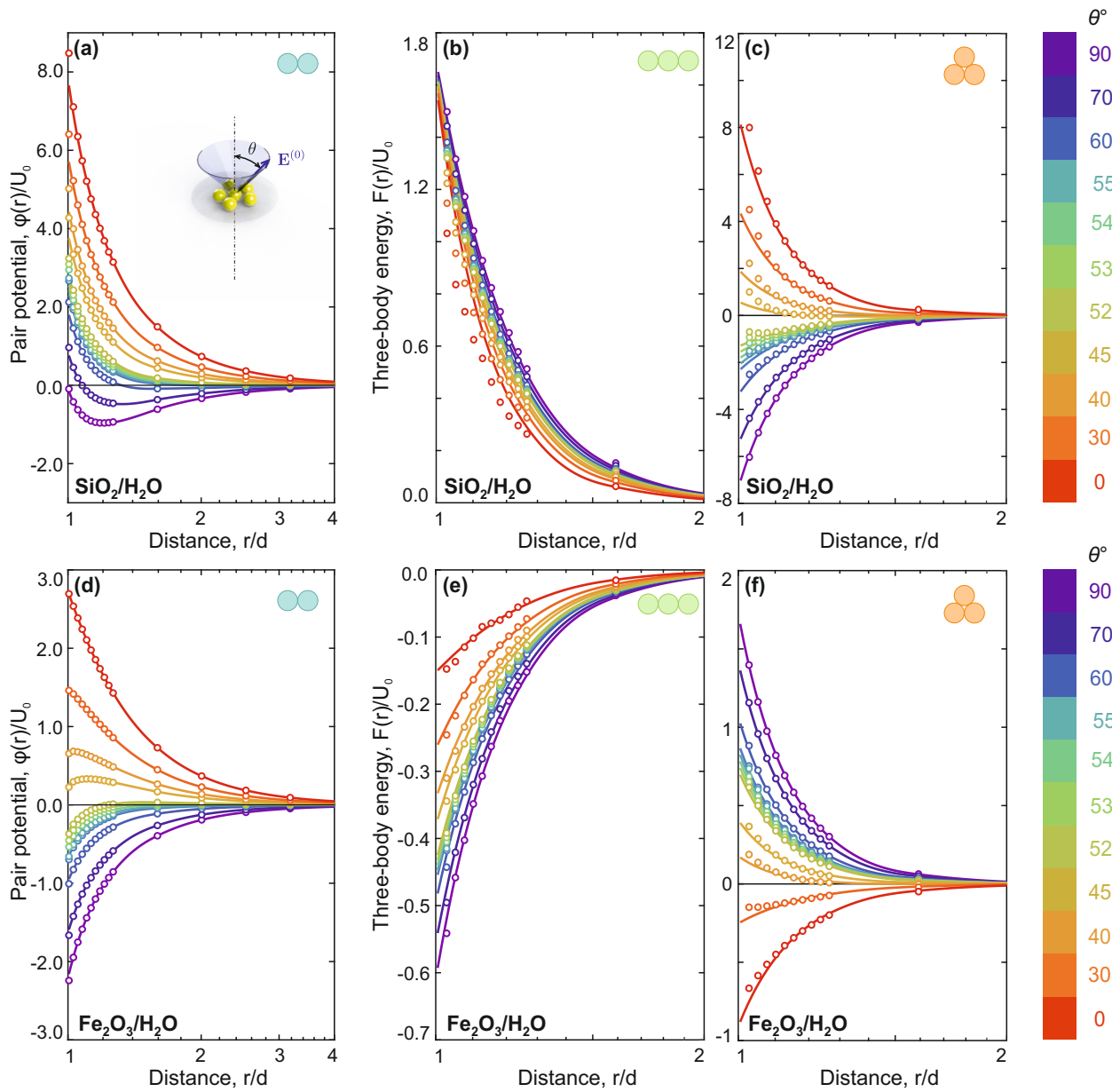


Рис. 5. Примеры построения потенциалов регулируемого взаимодействия во вращающихся полях с использованием диаграммного разложения. Парный потенциал $\varphi(r)$ (a, d) и полная трехчастичная энергия $F(r)$ линейной (b, e) и треугольной (c, f) комбинации троек, нормированные на энергию $U_0 = p_0^2/2d^3$. Кривые раскрашены в соответствии с коническим углом вращения поля θ , схематически показанным на внутреннем рисунке. (a) - (c) Результаты расчетов для частиц оксида кремния в деионизированной воде во вращающемся электрическом поле. (d) - (f) Результаты расчетов для частиц оксида железа в деионизированной воде во вращающемся магнитном поле. Символами и сплошными линиями представлены численные результаты, полученные с помощью метода граничных элементов, и аппроксимации моделью В-СТД, соответственно.

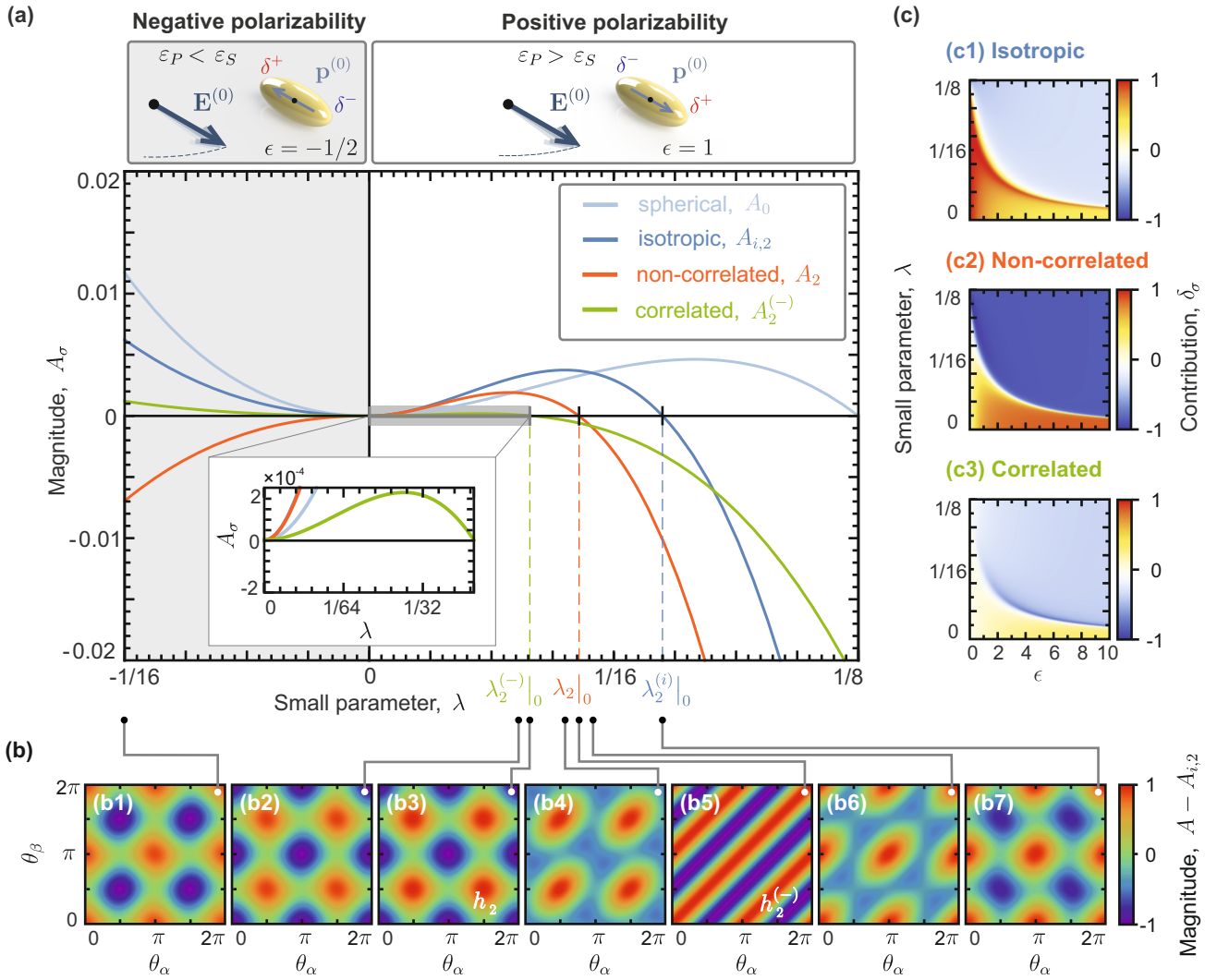


Рис. 6. Анализ угловой функции асимптотики парного потенциала. (а) Показана зависимость амплитуд, соответствующих различным двухцентровым базисным функциям, относительно малого параметра λ для выделенных значений коэффициента анизотропии в положительной области при $\epsilon = 1$ и в отрицательной при $\epsilon = -1/2$. (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. (c1 - c3) Представлены относительные вклады δ_σ таких амплитуд, как функция малого параметра и коэффициента анизотропии.

ет дополнительная граница перехода между средами внутри частицы, и случая частиц с нано-вкраплениями. Раздел 6.3 посвящен описанию расчетов регулируемого взаимодействия в таких системах. Результаты расчетов взаимодействия пары частиц и магнитуды потенциала для различной комбинации материалов дисперсной среды и слоистых частиц, показаны на Рис. 7. Особое внимание уделяется сравнению результатов, полученных с помощью метода граничных элементов и при помощи модели возмущенных самосогласованных точечных

диполей. Также раздел включает в себя анализ основных результатов с точки зрения теории молекулярных взаимодействий. В разделе 6.4 обобщаются основные результаты главы.

В ЗАКЛЮЧЕНИИ обобщаются основные результаты диссертации.

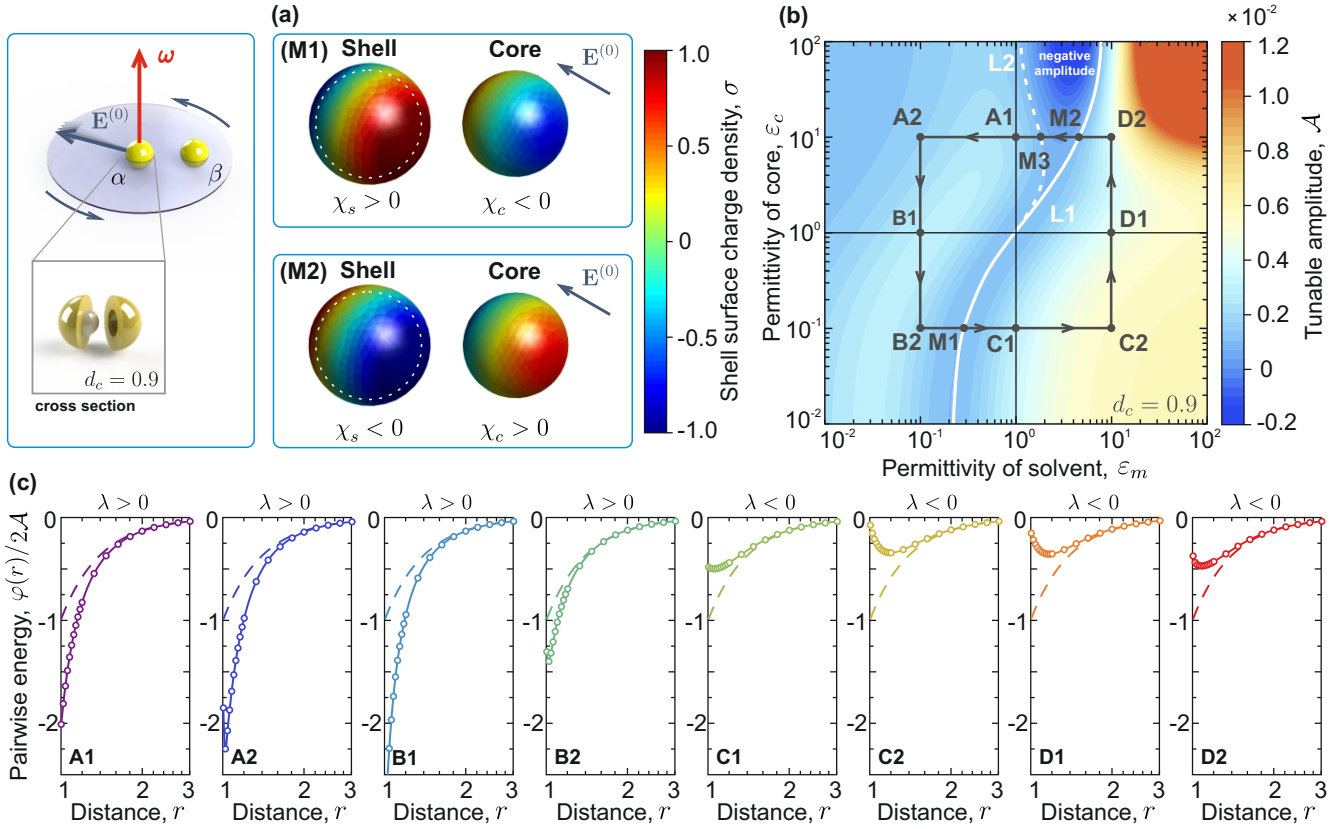


Рис. 7. Регулируемое взаимодействие композитных частиц. (а) Две композитные частицы расположены на некоторой плоскости так, что внешнее поле $\mathbf{E}^{(0)}$ вращается в этой плоскости с частотой ω (плоское поле). (б) Различная комбинация материалов, из которых состоит коллоидная система, может приводить к разным знакам поляризуемости оболочки и ядра. Решение интегрального уравнения приводит к распределению заряда показанного на рисунке. (с) Зависимость амплитуды регулируемого взаимодействия в зависимости от проницаемости ядра и сольвента. (д) Последовательно представлены зависимости парной энергии взаимодействия от расстояния в точках обхода (A1 - D2) различных комбинаций материалов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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 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 взаимодействий, 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.

Публикации по результатам диссертации

Статьи в журналах, рекомендованные ВАК для опубликования результатов диссертации на соискание степени кандидата наук:

1. 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. (0,63 п.л./ 0,32 п.л.)
2. 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. (0,56 п.л./ 0,28 п.л.)
3. Tunable interactions between particles in conically rotating electric fields / Kirill A. Komarov, Nikita P. Kryuchkov, Stanislav O. Yurchenko // Soft Matter. 2018, Vol. 14, No. 47, P. 9657–9674. (1,06 п.л./ 0,53 п.л.)
4. Diagrammatic method for tunable interactions in colloidal suspensions in rotating electric or magnetic fields / Kirill A. Komarov, Andrey V. Yarkov, Stanislav O. Yurchenko // The Journal of Chemical Physics. 2019. Vol. 151, no. 24. P. 244103. (1,0 п.л./ 0,5 п.л.)
5. Colloids in rotating electric and magnetic fields: designing tunable interactions with spatial field hodographs / Kirill A. Komarov, Stanislav O. Yurchenko // Soft Matter. 2020. Vol. 16, no. 35. P. 8155–8168. (0,81 п.л./ 0,41 п.л.)

Подписано в печать 02.07.2021

Объем: 1 усл. п. л.

Тираж: 100 экз. Заказ № _____

Отпечатано в типографии «11-й ФОРМАТ»

115230, г. Москва, Варшавское ш., 36

(499)788-78-56 www.autoreferat.ru