

«Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

Симкин Иван Вячеславович

**Структурная организация неупорядоченной
полидисперсной мягкой материи с управляемым
межчастичным взаимодействием**

Специальность 1.3.8.

Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук



Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Юрченко Станислав Олегович

Москва — 2026

Оглавление

	Стр.
Введение	5
Глава 1. Физические механизмы структурообразования в полидисперсных системах с управляемыми взаимодействиями	17
1.1. Управляемые межчастичные взаимодействия в дисперсных системах	19
1.1.1. Механизмы управляемых взаимодействий во внешних полях . .	20
1.1.2. Коллоидные системы во вращающихся электрических полях как модельный объект	23
1.2. Полидисперсность и внутренняя структурная организация кластеров	27
1.2.1. Полидисперсность как физический фактор структурообразования	27
1.2.2. Внутренняя стратификация полидисперсных кластеров	31
1.3. Методы количественного анализа структуры неупорядоченных систем и их ограничения	35
1.3.1. Интегральные и локальные статистические дескрипторы	36
1.3.2. Геометрические, графовые и топологические представления . .	38
1.3.3. Морфометрия, анализ изображений и необходимость многоуровневой параметризации	40
1.4. Выводы по Главе 1	43
Глава 2. Метод количественной структурной параметризации неупорядоченных систем	45
2.1. Методологические основы количественной структурной параметризации неупорядоченных дисперсных систем	46
2.2. Предварительная обработка изображений	49
2.2.1. Физическая природа искажений изображения	49
2.2.2. Влияние искажений на измерение структурных параметров . .	50
2.2.3. Основные процедуры предварительной обработки	53
2.3. Методы детекции, сегментации и параметризации объектов на изображениях неупорядоченных систем	57
2.3.1. Квазисферические и слабо перекрывающиеся объекты	58
2.3.2. Анизотропные объекты	62
2.3.3. Сегментация перекрывающихся объектов	64

2.3.4. Сегментация и параметризация объектов сложной морфологии	69
2.3.5. Критерии выбора метода сегментации и параметризации	73
2.4. Структура разработанного метода и основные этапы количественной параметризации	74
2.4.1. Объектная параметризация и структурное представление локального окружения	78
2.4.2. Кластеризация объектов	80
2.4.3. Послойный анализ кластеров	81
2.4.4. Ансамблевые структурные параметры	82
2.4.5. Связь метода с задачами диссертации и область его применимости	84
2.5. Выводы по Главе 2	85
Глава 3. Структурная стратификация полидисперсных кластеров во внешнем вращающемся электрическом поле	87
3.1. Экспериментальная система и условия управляемой самосборки . .	88
3.2. Экспериментальное выявление двух типов внутренней структуры кластеров	92
3.3. Зависимость внутренней стратификации от параметров системы и её физическая интерпретация	100
3.3.1. Экспериментальные закономерности перехода между А- и В-структурами	101
3.3.2. Сопоставление экспериментальных данных с молекулярно-динамическим моделированием	102
3.3.3. Упрощённая теоретическая модель и физическая интерпретация А/В-перехода	105
3.4. Выводы по Главе 3	110
Глава 4. Размер-селективная конденсация в полидисперсных системах . .	112
4.1. Постановка задачи, модель и методика численного исследования . .	113
4.1.1. Постановка задачи	113
4.1.2. Модель системы	114
4.1.3. Методика численного исследования	116
4.1.4. Параметры размерного состава конденсированной фазы	118
4.2. Размер-селективная конденсация в модели управляемых коллоидов	120

4.2.1. Режимы размер-селективной конденсации	121
4.2.2. Влияние плотности, полидисперсности и эволюция распределений	122
4.3. Общность механизма размер-селективной конденсации и связь с внутренней стратификацией кластеров	124
4.3.1. Сопоставление с модельной бинарной белковой смесью	124
4.3.2. Физическая интерпретация и связь с результатами Главы 3	126
4.4. Выводы по Главе 4	128
Общие выводы и заключение	130
Список литературы	132

Введение

Актуальность работы. Неупорядоченные дисперсные системы составляют широкий класс объектов исследований физики конденсированного состояния и мягкой материи. К ним относятся коллоидные суспензии, эмульсии, микрогели, белковые агрегаты, клеточные ансамбли и другие системы, пространственная организация которых формируется в результате коллективного взаимодействия большого числа частиц. Кроме фундаментального интереса, такие системы находят приложения в функциональных дисперсных материалах, эмульсиях с заданной внутренней архитектурой, коллоидных покрытиях, биомиметических средах, системах направленной доставки, в биомедицинских технологиях, микрофлюидной тканевой инженерии.

В большинстве экспериментальных и прикладных дисперсных систем частицы различаются по размеру, форме или параметрам взаимодействия, а их структура не является идеально упорядоченной. Поэтому полидисперсность необходимо рассматривать как самостоятельный физический фактор структурообразования, влияющий на локальную упаковку, устойчивость агломератов, кинетику самосборки, транспортные и механические свойства, а также состав формирующихся структур. Это делает актуальным переход от идеализированных монодисперсных моделей к описанию экспериментально наблюдаемых полидисперсных систем и разработке способов управления их составом и внутренней архитектурой.

Особый интерес представляют полидисперсные системы с управляемыми межчастичными взаимодействиями. Внешние электрические и магнитные поля поляризуют взаимодействующие частицы и позволяют изменять («настраивать») эффективные силы в дальней зоне, управлять отталкиванием, ориентацией и динамикой частиц. Тем самым достигается направленная агрегация, кластеризация и пространственная организация ансамбля частиц. Во вращающихся электрических полях индуцированное притяжение между частицами регулируется не только углом пространственного вращения, но и зависит от размера частиц, их формы и внутренней структуры. В таких системах внешнее поле задаёт энергетические условия самосборки, а полидисперсность определяет различие энергетического выигрыша для частиц разных размеров. Поэтому принципиальным является вопрос о том, каким образом раз-

мерная неоднородность преобразуется во внутреннюю архитектуру кластеров и в селективное изменение состава конденсированной фазы.

Экспериментальное исследование таких систем требует воспроизводимого перехода от микроскопических изображений к количественным структурным параметрам: координатам, размерам, межчастичным связям, кластерному составу и характеристикам внутренней организации агломератов. Стандартные структурные характеристики неупорядоченных систем недостаточны для описания распределения частиц различных размеров между периферическими, промежуточными и центральными областями неупорядоченного кластера. В связи с этим актуальная научная задача состоит в установлении закономерностей размерно-зависимой структурной самоорганизации полидисперсных неупорядоченных систем с управляемыми межчастичными взаимодействиями на основе разработки метода количественной структурной параметризации и его применения к анализу внутренней размерной стратификации кластеров и размер-селективной конденсации.

Такая постановка соответствует специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния», поскольку направлена на теоретическое и экспериментальное исследование структуры, самоорганизации и свойств неупорядоченных дисперсных систем, в том числе систем пониженной размерности (монослойные системы), под действием внешних управляющих воздействий.

Степень разработанности темы диссертации. Исследования самоорганизации коллоидных и дисперсных систем активно развиваются в рамках физики мягкой материи и физики конденсированного состояния. Среди публикаций следует выделить работы школ В. Манохарана (V. N. Manoharan, 2012, 2015), А. ван Блаадерена и М. Дейкстры (A. van Blaaderen, M. Dijkstra, 2011–2021), К. Бехингера и Х. Лёвена (C. Bechinger, H. Löwen, 2013–2016), Р. Далленса (R. P. A. Dullens, 2015–2021) и др. В этих работах коллоидные системы рассматривались как модельные объекты для изучения кристаллизации, плавления, стеклования, кластерообразования и структурных переходов на уровне отдельных частиц. К настоящему времени сформировано представление о коллоидах как о системах, позволяющих напрямую связывать межчастичные взаимодействия, микроскопическую структуру и коллективные свойства конденсированных сред. Однако большинство таких исследований выполнено для монодисперсных или близких к монодисперсным систем, тогда как роль

размерной неоднородности в формировании внутренней структуры конечных агломератов изучена существенно менее подробно.

С начала 2000-х гг. активно развивается направление управляемой самосборки дисперсных систем во внешних электрических и магнитных полях. В работах Дж. Мартина и А. Снежко (J. E. Martin, A. Snezhko, 2013), И. Арансона и А. Снежко (I. S. Aranson, A. Snezhko, 2011–2019), П. Тьерно (P. Tierno, 2007–2020), Б. Бхарти, А. Соколова, А. Снежко и соавторов (B. Bharti, A. Sokolov, A. Snezhko, 2022) показано, что внешние поля позволяют управлять эффективными взаимодействиями между частицами и формировать цепочки, кластеры, вихревые и другие неравновесные структуры. В российской научной школе С. О. Юрченко, Н. П. Крючкова и Е. В. Яковлева в МГТУ им. Н. Э. Баумана с 2017 г. развиваются экспериментальные и теоретические подходы к управлению взаимодействиями во вращающихся электрических и магнитных полях. В работах Е. В. Яковлева, К. А. Комарова, Н. П. Крючкова, С. О. Юрченко и соавторов были предложены схемы двумерной самосборки во вращающемся электрическом поле, рассчитаны взаимодействия в конически вращающихся полях, рассмотрена роль годографа поля и показана существенная роль многочастичных взаимодействий (E. V. Yakovlev, 2017; K. A. Komarov, 2018, 2020; E. V. Yakovlev, 2021, 2022). Эти исследования создали основу для управляемого изменения межчастичных сил, однако полидисперсность в них, как правило, не рассматривалась как главный физический фактор внутренней организации кластеров.

Роль полидисперсности в фазовом поведении и самоорганизации дисперсных систем изучалась в работах П. Соллиха, М. Фазоло, Н. Уайлдинга (P. Sollich, M. Fasolo, N. Wilding, 2004–2012), Б. Кабана, Ж. Ли, Ф. Артцнера, Л. Гёринга (B. Cabane, J. Li, F. Artzner, L. Goehring, 2016), Р. Далленса и К. Фернандес-Рико (R. P. A. Dullens, C. Fernández-Rico, 2021) и др. Показано, что полидисперсность может приводить к фракционированию, изменению состава сосуществующих фаз, фракционной кристаллизации и образованию иерархических структур. Близкие по физической постановке исследования в России развиваются в работах уральской школы А. О. Иванова, А. Ю. Зубарева, С. С. Канторович и соавторов, посвящённых полидисперсным феррожидкостям, дипольным взаимодействиям, цепеобразованию и фазовому разделению в магнитных коллоидах (A. O. Ivanov, 2004, 2007; S. S. Kantorovich, 2007; A. Y. Zubarev, 2020).

Поскольку описание таких систем требует не только экспериментального наблюдения, но и статистико-физического и численного анализа структуры, важное значение имеют работы по моделированию неупорядоченных конденсированных сред, жидкостей и дисперсных систем. В этом контексте следует отметить работы Р. Е. Рыльцева, А. В. Мокшина, В. Н. Рыжова, Ю. Д. Фомина, Е. Н. Циок и соавторов, посвящённые компьютерному моделированию жидкостей, фазовых переходов, микроскопической динамики и структурообразования в неупорядоченных системах (R. E. Ryltsev, 2019–2022; A. V. Mokshin, 2014–2020; V. N. Ryzhov, Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, 2014–2025). Эти исследования важны для понимания структуры, фазового поведения и динамики неупорядоченных систем, однако не решают непосредственно задачу внутренней размерной стратификации полидисперсных кластеров во вращающемся электрическом поле.

Таким образом, к настоящему времени хорошо разработаны отдельные составляющие рассматриваемой проблемы: управляемые межчастичные взаимодействия во внешних полях, самосборка коллоидных систем, роль полидисперсности в фазовом поведении и фракционировании, а также методы моделирования неупорядоченных конденсированных сред. Однако в литературе отсутствует систематическое исследование того, как размерно-зависимое притяжение, индуцированное внешним вращающимся электрическим полем, преобразует исходное распределение частиц по размерам во внутреннюю послойную организацию полидисперсных кластеров. Недостаточно изучена и связь между внутренней размерной стратификацией отдельных кластеров и ансамблевым эффектом размер-селективной конденсации. Это определяет необходимость разработки метода количественной структурной параметризации таких систем и его применения для установления закономерностей размерно-зависимой самоорганизации в системах с управляемыми межчастичными взаимодействиями во внешних полях.

Цель диссертационной работы состоит в установлении физических закономерностей размерно-зависимой самоорганизации неупорядоченных полидисперсных систем с управляемым притяжением во внешних полях, проявляющихся во внутренней стратификации кластеров и размер-селективной конденсации.

Задачи диссертации:

1. Разработать и обосновать метод перехода от микроскопических изображений к физически интерпретируемым структурным параметрам неупорядоченных дисперсных систем.
2. Ввести послойные и ансамблевые характеристики для количественного описания распределения размерных фракций внутри кластеров и в конденсированной фазе.
3. Апробировать разработанный метод на экспериментальной полидисперсной эмульсионной системе во вращающемся электрическом поле и выявить типы внутренней размерной стратификации кластеров.
4. Установить связь между типом внутренней стратификации, размером кластера, степенью полидисперсности и размерно-зависимым характером межчастичного притяжения.
5. Исследовать условия возникновения размер-селективной конденсации в полидисперсных системах с размерно-зависимым притяжением.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Впервые количественно описана внутренняя размерная организация неупорядоченных полидисперсных кластеров через послойные профили среднего размера и дисперсии размеров частиц без предположения о радиальной симметрии агломерата.
2. Впервые экспериментально выявлены два воспроизводимых типа внутренней размерной стратификации полидисперсных кластеров в эмульсионной системе во вращающемся электрическом поле: А-тип с максимумом среднего размера частиц во внутренних слоях и В-тип с максимумом среднего размера в промежуточных слоях.
3. Установлено, что переход от А- к В-типу стратификации является результатом совместного действия размера кластера, степени полидисперсности, геометрических ограничений конечного агломерата и размерно-зависимого характера межчастичного притяжения.
4. Установлен режим размер-селективной конденсации, в котором при конечных значениях параметра притяжения плотная фаза обогащается крупными частицами и имеет более узкое распределение размеров по сравнению с исходным ансамблем.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанный метод послойного анализа устанавливает распределение размерных фракций между периферическими, промежуточными и внутренними областями неупорядоченного полидисперсного кластера.
2. В полидисперсной эмульсионной системе во внешнем вращающемся электрическом поле формируются два типа внутренней размерной стратификации кластеров: А-тип с максимумом среднего размера частиц во внутренних слоях и В-тип с максимумом среднего размера в промежуточных слоях.
3. Тип внутренней размерной стратификации определяется совместным действием размера кластера, степени полидисперсности, геометрических ограничений конечного агломерата и размерно-зависимым характером межчастичного притяжения.
4. Размерно-зависимое притяжение приводит в конечной области параметров к режиму размер-селективной конденсации, при котором конденсированная фаза обогащается крупными частицами и имеет более узкое распределение размеров по сравнению с исходным ансамблем.

Объект исследования: неупорядоченные полидисперсные системы с управляемыми межчастичными взаимодействиями, величина которых зависит от размера частиц.

Предмет исследования: закономерности внутренней размерной стратификации полидисперсных кластеров и размер-селективной конденсации, а также методы их количественного структурного описания на основе анализа микроскопических изображений и моделирования систем с размерно-зависимым притяжением.

Методология и методы исследования. В работе использованы методы экспериментальной физики мягкой материи и коллоидных систем, оптическая микроскопия, методы цифровой обработки изображений, алгоритмы компьютерного зрения и машинного обучения для детекции и сегментации объектов, методы морфометрического, графового, кластерного, послойного и статистического анализа, а также моделирование методом молекулярной динамики полидисперсных систем с размерно-зависимыми межчастичными взаимодействиями.

Теоретическая значимость работы состоит в установлении закономерностей размерно-зависимой структурной самоорганизации полидисперсных систем с управляемыми межчастичными взаимодействиями. Вклад в развитие

физики неупорядоченного конденсированного состояния вносят: (i) установленная роль полидисперсности во внешнем поле, как не только геометрический, но и энергетический фактор структурообразования, определяющий внутреннюю стратификацию кластеров и состав конденсированной фазы; (ii) найденная связь между внутренней размерной стратификацией и размер-селективной конденсацией как кластерным и ансамблевым проявлениями общего размерно-зависимого энергетического механизма.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработанный метод количественной обработки микроскопических изображений может использоваться для анализа структуры неупорядоченных дисперсных систем, в которых необходимо восстанавливать координаты, размеры, форму, связность и кластерную организацию объектов. Метод применим к анализу коллоидных суспензий, эмульсий, микрогелей, пузырьковых сред и клеточных ансамблей после настройки этапа детекции. Полученные закономерности могут быть использованы при разработке подходов к управляемой самосборке микрочастиц и проектированию мягких материалов, в которых требуется контролировать пространственное распределение частиц различных размеров.

Достоверность результатов обеспечивается физической обоснованностью используемых моделей и структурных параметров, воспроизводимостью разработанной процедуры обработки изображений, статистической устойчивостью полученных послойных и ансамблевых характеристик, анализом большого числа экспериментальных конфигураций, согласованностью результатов на объектном, кластерном и ансамблевом уровнях описания, а также сопоставлением экспериментальных данных с результатами моделирования методом молекулярной динамики.

Личный вклад автора заключается в разработке и реализации метода количественной структурной параметризации неупорядоченных систем, включая алгоритмы выделения объектов, извлечения морфометрических параметров, построения межчастичных связей, кластеризации и послойного анализа, участия в планировании и проведении экспериментальных исследований полидисперсных эмульсионных систем во внешнем вращающемся электрическом поле, обработке и количественном анализе экспериментальных данных по полидисперсным кластерам, постановке и проведении численного исследования размер-селективной конденсации, анализе, визуализации и физической интерпретации полученных результатов. Экспериментальные ис-

следования и подготовка публикаций выполнялись в соавторстве, при этом результаты, составляющие основное содержание диссертации и выносимые на защиту, получены автором лично или при его определяющем участии.

Результат диссертационной работы заключается в установлении закономерностей размерно-зависимой структурной самоорганизации неупорядоченных полидисперсных систем с управляемыми межчастичными взаимодействиями. Разработан метод количественной структурной параметризации, выявлены два типа внутренней размерной стратификации полидисперсных кластеров и установлен режим размер-селективной конденсации. Показано, что полидисперсность является самостоятельным фактором структурообразования, определяющим внутреннюю архитектуру кластеров и состав конденсированной фазы.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 13 российских и международных научных конференциях, школах и семинарах.

Среди них: Всероссийская конференция «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений»: XX, XXI, XXII, XXIII конференции (Сочи, 2021–2024), Международная конференция «Физика А.СПб» (Санкт-Петербург, 2022, 2023); Международная конференция «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сочи, 2021, 2023), Международная конференция «Dynamic phenomena and tunable self-organisation in soft matter and fluids»: Queen Mary University of London (London, 2022), Международная конференция «Saratov Fall Meeting» (Саратов, 2024, 2025), Всероссийская конференция «Необратимые процессы в природе и технике»: XII и XIII конференции (Москва, 2023, 2025).

Публикации. Основные научные результаты по теме диссертации опубликованы в 18 работах, 2 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 7 — в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 9 — в материалах и тезисах докладов конференций.

Среди научных изданий, в которых опубликованы результаты диссертации, представлены журналы, входящие в перечень ВАК по категории К1 и в Белый список научных журналов, уровень 1: Письма в Журнал технической физики [1], Оптика и спектроскопия [2] и ведущие мировые журналы, индекси-

руемые в Web of Science и Scopus: журналах квартиля Q1 по Scopus/SJR — Journal of Molecular Liquids [3], Journal of Colloid and Interface Science [4], Scientific Reports [5], The Journal of Chemical Physics [6; 7], IEEE Access [8]; а также журнале квартиля Q2 — Algorithms [9].

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, и заключения, содержит 147 страниц, включая 27 рисунков и 4 таблицы. Список литературы содержит 179 наименований.

Во **введении** обосновывается актуальность работы, формулируются цель и задачи исследования, приводятся научная новизна, положения, выносимые на защиту, объект и предмет исследования, методология и методы, достоверность результатов, личный вклад автора, теоретическая и практическая значимость, сведения об апробации и публикациях, а также кратко описывается структура диссертации.

Глава 1 посвящена анализу физических механизмов структурообразования в полидисперсных системах с управляемыми взаимодействиями и постановке задачи исследования. В разделе 1.1 рассматриваются управляемые межчастичные взаимодействия в дисперсных системах. Кратко обсуждаются механизмы возникновения управляемых взаимодействий во внешних полях, а также коллоидные системы во вращающихся электрических полях как модельные объекты, в которых внешнее поле позволяет изменять эффективное межчастичное притяжение и тем самым управлять процессами самосборки. В разделе 1.2 рассматриваются полидисперсность и внутренняя структурная организация кластеров. Полидисперсность анализируется как физический фактор структурообразования, влияющий на локальную упаковку, энергетический выигрыш при образовании межчастичных контактов и пространственное распределение частиц различных размеров внутри агломератов. Отдельно обсуждается внутренняя стратификация полидисперсных кластеров как одно из проявлений размерно-зависимой самоорганизации. В разделе 1.3 рассматриваются методы количественного анализа структуры неупорядоченных систем и их ограничения. Анализируются интегральные и локальные статистические характеристики структуры, геометрические, графовые и топологические представления, а также морфометрия и анализ изображений. Показывается, что для описания послойной размерной организации полидисперсных кластеров необходима многоуровневая параметризация, связывающая микроскопическое изображение с физически интерпретируемыми структурными параметрами. В

разделе 1.4 формулируются выводы по главе, обобщающие физическую и методическую постановку дальнейшего исследования.

Глава 2 посвящена разработке метода количественной структурной параметризации неупорядоченных систем. В разделе 2.1 вводятся методологические основы такого подхода: микроскопическое изображение рассматривается как исходная измерительная форма, из которой должны быть восстановлены координаты, размеры, форма, взаимное расположение частиц и характеристики образуемых ими структур. В разделе 2.2 рассматривается предварительная обработка изображений как необходимый этап уменьшения погрешностей последующей объектной и ансамблевой параметризации. Обсуждаются физическая природа искажений изображения, влияние этих искажений на измерение структурных параметров и основные процедуры предварительной обработки. В разделе 2.3 рассматриваются методы детекции, сегментации и параметризации объектов на изображениях неупорядоченных систем. Последовательно обсуждаются квазисферические и слабо перекрывающиеся объекты, анизотропные объекты, перекрывающиеся объекты и объекты сложной морфологии; в завершение раздела формулируются критерии выбора метода сегментации и параметризации в зависимости от морфологии исследуемых объектов. В разделе 2.4 описывается структура разработанного метода и основные этапы количественной параметризации: объектная параметризация и структурное представление локального окружения, кластеризация объектов, послойный анализ кластеров и расчёт ансамблевых структурных параметров. В заключительной части раздела устанавливается связь метода с задачами диссертации и область его применимости. В разделе 2.5 приведены выводы по главе.

Глава 3 посвящена структурной стратификации полидисперсных кластеров во внешнем вращающемся электрическом поле. В разделе 3.1 описывается экспериментальная система и условия управляемой самосборки. Рассматривается квазидвумерная полидисперсная эмульсионная система типа масло-в-воде, в которой вращающееся электрическое поле индуцирует эффективное размерно-зависимое притяжение между каплями и приводит к формированию кластеров. При увеличении амплитуды внешнего поля наблюдается усиление самосборки и переход к формированию многослойных кластерных структур. В разделе 3.2 с использованием метода, разработанного в главе 2, проводится экспериментальное выявление двух типов внутренней структуры кластеров. Показано, что в полидисперсной системе формируются кластеры типа А, для которых характер-

на локализация более крупных частиц во внутренних слоях, и кластеры типа В, в которых максимум среднего размера частиц смещён в промежуточные слои. Для этих кластеров рассчитываются послойные профили нормированного среднего диаметра частиц, позволяющие количественно различать два типа внутренней размерной стратификации. В разделе 3.3 анализируется зависимость внутренней стратификации от параметров системы и даётся её физическая интерпретация. Рассматриваются экспериментальные закономерности перехода между структурами типов А и В, проводится сопоставление экспериментальных данных с моделированием методом молекулярной динамики, а также предлагается упрощённая теоретическая модель, позволяющая интерпретировать А/В-переход как результат конкуренции размерно-зависимого энергетического выигрыша, геометрии упаковки и конечного размера агломерата. Для проверки того, что различие между А- и В-кластерами связано именно с размерным перераспределением, а не с общей дефектностью упаковки, проводится анализ топологического беспорядка на основе энтропии Вороного. Существенное перекрытие распределений энтропии для кластеров типов А и В показывает, что оба типа имеют сопоставимый уровень топологического беспорядка, а различие между ними определяется прежде всего внутренним размерным перераспределением частиц. В разделе 3.4 приведены выводы по главе.

Глава 4 посвящена размер-селективной конденсации в полидисперсных системах. В разделе 4.1 формулируется постановка задачи, вводится модель системы и описывается методика численного исследования. Рассматривается минимальная модель полидисперсной системы с короткодействующим отталкиванием и размерно-зависимым дальнодействующим притяжением; для количественного описания состава плотной фазы вводятся параметры размерного состава конденсированной фазы. В разделе 4.2 анализируется размер-селективная конденсация в модели управляемых коллоидов. Рассматриваются режимы размер-селективной конденсации, а также влияние плотности, полидисперсности и эволюции распределений размеров на состав конденсированной фазы. Показывается, что при определённых значениях управляющих параметров плотная фаза обогащается более крупными частицами и одновременно характеризуется более узким распределением размеров по сравнению с исходным ансамблем. В разделе 4.3 обсуждается общность механизма размер-селективной конденсации и его связь с внутренней стратификацией кластеров. Для этого проводится сопоставление с модельной бинарной белковой смесью, после чего

даётся физическая интерпретация полученных результатов и устанавливается связь с результатами главы 3. Показано, что размер-селективная конденсация не является частным следствием конкретного потенциала управляемых коллоидов, а отражает общий механизм самоорганизации полидисперсных систем с размерно-зависимым притяжением. В разделе 4.4 приведены выводы по главе.

В общих выводах и заключении обобщаются основные результаты диссертации.

Глава 1. Физические механизмы структурообразования в полидисперсных системах с управляемыми взаимодействиями

Неупорядоченные дисперсные системы широко представлены в коллоидной физике, биофизике и материаловедении и образуют важный класс объектов физики конденсированного состояния. К ним относятся коллоидные суспензии [10—15], эмульсии [16—18], мицеллярные системы [19—22], белковые и другие молекулярные агрегаты [23—27], а также клеточные суспензии [28; 29], сфероиды [30; 31] и тканевые ансамбли [32; 33]. Несмотря на различие физической природы этих объектов, их объединяет то, что пространственная организация формируется под действием межчастичных взаимодействий [34; 35], тепловых флуктуаций и коллективной динамики мягкой материи [14; 36], геометрических ограничений и межфазной организации [12; 13], а также кинетики эволюции ансамбля [11; 15; 24]. В отличие от кристаллических систем, где структура задаётся периодичностью решётки и симметрией, в таких средах наблюдаемое состояние описывается через статистические, геометрические и топологические характеристики и может существенно зависеть от пути формирования.

С физической точки зрения особый интерес представляет то, что в дисперсных системах конечная структура определяется не только составом, концентрацией и средними параметрами взаимодействия, но и историей самосборки [11; 24]. В полидисперсных системах это проявляется через особенности сосуществования состояний, локальной упаковки и перераспределения частиц между различными структурными окружениями [37—41]. Даже при близких внешних условиях такие системы могут реализовывать различные структурные состояния: от разреженных дисперсных состояний и сосуществующих фаз [38; 42] до плотных агломератов и конечных кластеров [3; 43; 44], иерархически организованных структур [45—47] и структурных состояний, не сводящихся к обычным плотноупакованным конфигурациям, в системах с направленной самосборкой, конкурирующими или многочастичными взаимодействиями [48; 49]. Поэтому самосборка в дисперсных средах должна рассматриваться не только как процесс образования связанных агломератов, но и как механизм формирования их внутренней пространственной организации. В этом процессе конкуренция притягательных и отталкивательных взаимодей-

ствий, энтропийных факторов и кинетических ограничений определяет как сам факт кластеризации, так и структуру возникающих агломератов [34; 38; 46; 50—53].

Особое место в этом ряду занимают коллоидные системы. Их значимость определяется сочетанием мезоскопических размеров структурных элементов, экспериментальной управляемости и возможности прямого наблюдения структуры на уровне координат отдельных частиц. Благодаря этому коллоидные системы широко используются как модельные объекты для исследования коллективного поведения, самосборки и структурных переходов в мягкой материи [14; 15; 35; 54; 55]. В работах, посвящённых коллоидным кластерам и анализу их структуры, было показано, что малые самособранные агломераты могут служить удобными объектами для проверки представлений о путях самосборки, энергетическом ландшафте и роли геометрических ограничений [56; 57]. Существенный вклад в развитие представлений о коллоидах как экспериментально управляемых модельных системах внесён также работами, в которых внешние поля, геометрия частиц и численное моделирование используются для направленного проектирования самосборки [58—61]. В зависимости от концентрации, характера взаимодействий и степени размерной однородности частиц в коллоидных суспензиях могут формироваться как неупорядоченные состояния, так и упорядоченные или частично упорядоченные структуры, включая двумерные кристаллоподобные конфигурации, доменную организацию, конечные кластеры и иерархические агломераты.

Для реальных дисперсных систем принципиально важно, что они, как правило, являются полидисперсными, то есть содержат распределение частиц по размерам, форме, механическим свойствам или параметрам эффективного взаимодействия [61—67]. Такая неоднородность характерна для коллоидных суспензий, эмульсий, клеточных ансамблей, систем доставки и функциональных мягких материалов. Поэтому в задачах структурообразования полидисперсность необходимо рассматривать не только как разброс параметров частиц, но и как фактор, способный влиять на упаковку, фазовое поведение, кинетику самосборки и состав формирующихся агломератов.

Особенно существенной роль полидисперсности становится в системах с управляемыми межчастичными взаимодействиями. Внешние электрические поля позволяют индуцировать и настраивать дальнodelствующие взаимодействия между диэлектрическими частицами [68—73]. Магнитные поля используются

для управления дипольной самосборкой, ориентацией анизотропных частиц и формированием трёхмерных структур [7; 74—76]. Оптические и комбинированные внешние воздействия обеспечивают локальное управление дисперсными, биомиметическими и функциональными мягкими системами [77—82]. Среди таких систем особый интерес представляют коллоидные системы во вращающихся электрических полях, в которых индуцированное полем притяжение в полидисперсной системе зависит от размеров взаимодействующих частиц [3; 70; 71; 83]. В этом случае полидисперсность входит в задачу не только как геометрическая неоднородность, но и как фактор, влияющий на энергию межчастичных контактов. Это создаёт предпосылки для пространственной стратификации кластеров и размер-селективной самоорганизации.

В связи с этим в настоящей Главе рассматриваются физические механизмы структурообразования в полидисперсных дисперсных системах с управляемыми взаимодействиями, роль внешних полей в изменении энергетических условий самосборки, а также проблема внутренней организации полидисперсных кластеров и существующие подходы к её количественному анализу. Такой обзор позволяет сформулировать физическую постановку задачи диссертации и обосновать необходимость методического подхода, развиваемого в последующих Главах.

1.1. Управляемые межчастичные взаимодействия в дисперсных системах

В неупорядоченных дисперсных системах характер самосборки определяется балансом вкладов притяжения и отталкивания в эффективное межчастичное взаимодействие. Если этот баланс может изменяться внешним воздействием, параметры поля становятся управляющими параметрами структурообразования и позволяют исследовать переходы между разреженными, кластеризованными и плотными состояниями. Коллоидные системы особенно удобны для такого анализа, поскольку управление взаимодействиями в них может сочетаться с прямым наблюдением структуры на уровне отдельных частиц. Внешние электрические, магнитные и оптические поля широко используются для направленного изменения эффективных взаимодействий, формирования цепочек, кластеров, вихревых и других динамических структур [84—87]. В этом случае амплитуда, частота, направление или геометрия внешнего поля позво-

ляют изменять энергетические условия самосборки и исследовать переходы между различными структурными режимами в двумерных коллоидных системах [68; 69; 71].

Вращающиеся поля дают возможность формировать эффективные взаимодействия между частицами, включая многочастичные и анизотропные вклады [70; 72; 73; 88]. В магнитных и анизотропных коллоидных системах внешнее поле также позволяет управлять образованием цепочек, лент, микротрубок, струн и кинетически заблокированных структур [7; 75; 76; 89; 90]. Возможность направленного изменения эффективных взаимодействий делает внешние поля важным инструментом формирования функциональных мягких и биомиметических материалов [77—80; 82].

1.1.1. Механизмы управляемых взаимодействий во внешних полях

Управление межчастичными взаимодействиями во внешних полях основано на том, что внешнее воздействие изменяет состояние частиц или окружающей среды: индуцирует электрическую или магнитную поляризацию, задаёт ориентацию анизотропных объектов, изменяет локальные энергетические условия или создаёт направленные силы переноса. Эти механизмы приводят к изменению эффективного потенциала, а также могут задавать дополнительные анизотропные, многочастичные или динамические вклады во взаимодействие. Поэтому внешние поля позволяют не только усиливать или ослаблять агрегацию, но и изменять путь формирования структуры, её симметрию и устойчивость [7; 68; 69; 71; 73—75]. Теоретическое описание таких режимов требует учёта проектируемых дипольных, многочастичных и анизотропных вкладов в эффективное взаимодействие [70; 72; 88]. Кроме того, внешние поля используются как инструмент направленного формирования функциональных микро- и мезоструктур в мягкой материи и биоинженерных приложениях [77—80; 82]. Более общий статистико-полевой подход к описанию ион-молекулярных систем с дипольными, мультипольными и поляризационными степенями свободы развит в работах Ю. А. Будкова, где эффективные электростатические взаимодействия рассматриваются через функционально-интегральное представление и самосогласованные уравнения для электростатического потенциала [91].

Различные типы внешних полей реализуют разные физические механизмы управления. Магнитные поля широко используются для формирования дипольных взаимодействий, управления ориентацией магнитных или анизотропных частиц и исследования самосборки в коллоидных и гранулярных системах [74—76; 84; 86; 89; 90; 92]. Такой способ управления эффективен, однако требует наличия магнитного отклика частиц или введения магниточувствительных компонентов. Электрические поля удобны тем, что для возникновения индуцированных взаимодействий достаточно диэлектрического контраста между частицами и средой, что делает их применимыми к широкому кругу диэлектрических коллоидов, эмульсионных капель и биомиметических объектов [58; 70; 72; 73; 88]. Для эмульсионных систем электрические поля также представляют интерес, поскольку позволяют воздействовать на динамику капель, их взаимное расположение и процессы коалесценции [93; 94]. Оптические поля обеспечивают высокую пространственную точность воздействия, хотя чаще используются для локальных манипуляций и технологически более сложных режимов управления [60; 77]. Таким образом, внешние поля образуют общий класс управляющих воздействий, позволяющих направленно изменять режимы самосборки в дисперсных системах.

Для настоящей работы ключевое значение имеет случай, когда внешнее поле создаёт управляемую дальнедействующую составляющую эффективного взаимодействия на фоне короткодействующей стабилизации частиц. Такая схема позволяет изменять степень агрегации системы без изменения её состава и далее будет рассмотрена на примере двумерных коллоидов во вращающихся электрических полях [68; 69; 71].

Поскольку дальнейшее изложение связано прежде всего с коллоидными системами во вращающихся электрических полях, подробнее рассмотрим электрически индуцированное взаимодействие. В электрических полях одним из базовых механизмов управления является индуцированная поляризация частиц. В линейном квазистатическом дипольном приближении индуцированный электрический дипольный момент сферической частицы может быть записан в виде

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}, \quad (1.1)$$

где α — эффективная электрическая поляризуемость частицы, а $\mathbf{E}$ — напряжённость внешнего электрического поля. Соотношение (1.1) является при-

ближёнными: оно предполагает линейный отклик частицы на поле, отсутствие существенных нелинейных электрокинетических эффектов и возможность описания распределения индуцированной поляризации эффективным дипольным моментом. В рамках такого описания внешнее электрическое поле изменяет межчастичные взаимодействия через индуцированную поляризацию частиц [70; 72; 73; 88].

Для двух индуцированных диполей характерная энергия взаимодействия в дипольном приближении пропорциональна произведению дипольных моментов и убывает с расстоянием как r^{-3} . Поскольку каждый индуцированный момент пропорционален напряжённости поля согласно (1.1), масштаб характерной амплитуды полевой части взаимодействия можно оценить как

$$U_{\text{ind}} \sim \frac{\alpha_i \alpha_j E^2}{r^3}. \quad (1.2)$$

Здесь речь идёт о функциональной зависимости амплитуды индуцированного взаимодействия от поляризуемостей частиц, напряжённости поля и межчастичного расстояния, знак и угловая зависимость эффективного потенциала определяются ориентацией диполей, геометрией поля и процедурой усреднения по периоду вращения. Следовательно, при фиксированных свойствах частиц и среды характерная величина индуцированного взаимодействия масштабируется как

$$U_{\text{ind}} \propto E^2. \quad (1.3)$$

Квадратичная зависимость (1.3) показывает, что амплитуда внешнего поля является непосредственным управляющим параметром силы индуцированного взаимодействия между частицами [70—73; 83; 88]. Следует, однако, подчеркнуть, что в реальных коллоидных системах конкретный вид эффективного потенциала зависит не только от амплитуды поля, но и от диэлектрических свойств частиц и среды, частоты поля, геометрии его вращения, фазового запаздывания поляризации и возможных многочастичных эффектов.

С физической точки зрения управляемые взаимодействия важны не только как способ изменить глубину эффективного потенциала, но и как инструмент управления кинетикой самосборки. При плавном или ступенчатом изменении внешнего поля можно переводить систему между режимами разреженного состояния и кластеризации [69; 71], фазового разделения и плотной упаковки [68; 74], а также кинетически заблокированных структур [7]. Тем самым

внешнее поле выступает как экспериментальный способ настройки эффективного межчастичного потенциала, позволяющий исследовать связь между микроскопическими силами, траекторией эволюции системы и конечной пространственной организацией [70; 72; 73; 88].

Наиболее важной для настоящей диссертации реализацией такого подхода являются монослойные коллоидные системы во вращающихся электрических полях. В них при достаточно быстром вращении поля анизотропная диполь-дипольная составляющая может быть усреднена по времени, что в первом приближении приводит к эффективному притяжению в плоскости слоя. Такая схема позволяет связать параметры внешнего поля с величиной индуцированного межчастичного взаимодействия и тем самым перейти от общей идеи управляемой самосборки к задаче анализа размерно-зависимого структурообразования в полидисперсных системах.

1.1.2. Коллоидные системы во вращающихся электрических полях как модельный объект

Среди систем с управляемыми взаимодействиями особое место занимают коллоидные системы во вращающихся электрических полях. Их физическая значимость связана с тем, что при наличии диэлектрического контраста между частицами и средой внешнее электрическое поле индуцирует поляризацию частиц, а возникающие взаимодействия могут изменяться за счёт амплитуды, частоты и геометрии поля [3; 70; 72; 73; 88; 93; 94]. В результате такие системы становятся удобной платформой для исследования управляемой самосборки, фазовых переходов и кинетически контролируемого образования структур в мягкой материи.

В типичном случае вращающееся в плоскости электрическое поле задаётся выражением

$$\mathbf{E}(t) = E_0(\cos \omega t, \sin \omega t, 0), \quad (1.4)$$

где E_0 — амплитуда поля, а ω — угловая частота вращения. Поле вида (1.4) соответствует случаю равномерного вращения в плоскости монослоя. При достаточно быстром вращении поля по сравнению с характерным временем поступательного движения частиц анизотропная диполь-дипольная составляющая

взаимодействия может быть усреднена по периоду вращения. Для сферических частиц в монослойной системе такое усреднение в первом приближении приводит к эффективному взаимодействию, которое можно рассматривать как квазиизотропное в плоскости вращения поля [68—71]. На фоне короткодействующего отталкивания или иной стабилизации на малых расстояниях эта дальнодействующая притягательная составляющая создаёт условия для управляемой самосборки частиц в двумерных коллоидных системах [69; 71; 83]. При этом данное описание остаётся приближённым, поскольку в реальных системах эффективное взаимодействие может зависеть от частоты поля, фазового запаздывания поляризации, геометрии вращения и коллективной поляризации соседних частиц.

В квазистационарном приближении индуцированный дипольный момент частицы во вращающемся поле можно записать как

$$\mathbf{p}(t) = \alpha \mathbf{E}(t), \quad (1.5)$$

где α — эффективная электрическая поляризуемость частицы. Соотношение (1.5) является применением линейного дипольного приближения к полю (1.4). Однако в реальных системах поляризация не всегда мгновенно следует за внешним полем. Конечное время релаксации приводит к фазовому запаздыванию отклика, которое влияет как на эффективные межчастичные силы, так и на вращательную динамику частиц [4; 6; 93; 94]. Поэтому физика коллоидов во вращающихся электрических полях не сводится только к усреднённому притяжению между почти сферическими частицами: она включает также режимы вращения индивидуальных объектов, прецессии малых агломератов и гидродинамически связанных коллективных движений.

Коллоидные системы во вращающихся полях активно исследуются в контексте управляемой самосборки, кластеризации, фазовых переходов и динамических режимов мягкой материи. Для монодисперсных коллоидов подробно изучены кристаллизация и плавление, фазовые переходы и формирование доменной структуры [39; 69; 71; 95—98]. Отдельный круг работ посвящён динамике дефектов, дислокаций и коллективных перестроек в таких системах [99—102]. В двумерных системах сферических частиц вращающиеся электрические поля использовались для исследования управляемой сборки коллоидов, сильных трёхчастичных взаимодействий и фазового поведения конденсируемых систем [69; 71; 83]. Эти работы показывают, что вращающееся

поле может выступать не только как способ индуцировать притяжение, но и как инструмент направленного изменения коллективного поведения системы.

Существенным этапом развития этого направления стали диссертационные работы С. О. Юрченко, Е. В. Яковлева и Н. П. Крючкова, посвящённые коллективной динамике, термодинамике, неравновесным фазовым переходам и модельным межчастичным потенциалам в конденсированной мягкой материи и простых жидкостях [103—105]. Эти работы важны для настоящей диссертации как методологическая и физическая основа анализа систем, в которых изменение межчастичного взаимодействия используется для управления фазовым поведением, коллективной динамикой и структурной организацией.

Наряду с задачами самосборки и фазового поведения, отдельный интерес представляют режимы, в которых поле индуцирует вращение самих частиц или малых агломератов. Для сферических микрочастиц во вращающемся электрическом поле было показано, что запаздывание поляризации может приводить к вращению индивидуальных частиц, а прецессия пар и триплетов существенно определяется гидродинамическими взаимодействиями; такие объекты рассматриваются как управляемые коллоидные спиннеры [6]. Для анизотропных частиц, например микростержней, вращающееся электрическое поле с анизотропным годографом позволяет реализовать несколько режимов динамики: асинхронное непрерывное вращение, колебания с редкими переворотами и режим практически “замороженной” ориентации вдоль выделенных осей поля [4]. Близкие по физическому смыслу эффекты наблюдаются и во вращающихся магнитных полях, где изучались вращающиеся коллоиды, дипольная релаксация и гидродинамическая связь [92].

Важно, что в системах с управляемыми взаимодействиями конечная структура определяется не только видом эффективного потенциала, но и кинетикой формирования, геометрией и размерностью задачи. Так, для вертикальных коллоидных струнок в магнитном поле было показано, что их рост определяется слиянием струн и преодолением энергетического барьера, а дальнейшая самосборка может кинетически блокироваться в метастабильном состоянии, далёком от равновесия [7]. Этот пример важен для общей постановки задачи: даже если эффективное взаимодействие известно, конечная структура может зависеть от маршрута самосборки и доступности внутренних перестроек.

Для настоящей диссертации принципиально важен полидисперсный случай. В системе частиц, помещённых во внешнее вращающееся электрическое

поле, индуцированное притяжение зависит не только от параметров внешнего воздействия, но и от размеров взаимодействующих частиц [3; 71; 83]. Для сферических частиц в линейном дипольном приближении эффективная поляризуемость пропорциональна объёму частицы,

$$\alpha \propto d^3, \quad (1.6)$$

где d — характерный диаметр частицы. Поэтому с учётом (1.6) для пары частиц i и j масштаб индуцированного дипольного взаимодействия можно записать как

$$U_{ij} \sim \frac{\alpha_i \alpha_j E^2}{r_{ij}^3} \propto \frac{d_i^3 d_j^3 E^2}{r_{ij}^3}, \quad (1.7)$$

где r_{ij} — расстояние между центрами частиц. Из соотношения (1.7) следует, что размерная зависимость входит в энергию взаимодействия не аддитивно, а через произведение поляризуемостей взаимодействующих частиц. В простейшей дипольной картине это означает, что пары крупных частиц дают больший вклад в индуцированное полем притяжение, чем пары мелких частиц, тогда как смешанные пары имеют промежуточную энергию. Таким образом, полидисперсность входит в задачу не только геометрически, через различие размеров и упаковки, но и энергетически, через различие вкладов разных пар частиц в индуцированное полем взаимодействие.

Именно эта особенность делает коллоидные системы во вращающихся электрических полях естественной модельной платформой для исследования размерно-зависимой самосборки. В них сочетаются три ключевых фактора: индуцированное внешним полем дальнodelствующее взаимодействие, возможность экспериментальной настройки силы притяжения и размерная неоднородность частиц. В полидисперсной системе это приводит к тому, что внешнее поле может влиять не только на общий режим кластеризации, но и на относительную выгодность включения частиц разных размеров в плотную фазу и в разные области кластера [3; 71; 83]. Именно поэтому в полидисперсных системах во вращающемся электрическом поле изменение амплитуды внешнего воздействия может приводить не только к изменению числа и размеров кластеров, но и к перестройке их внутреннего размерного состава.

Таким образом, коллоидные системы во вращающихся электрических полях позволяют перейти от общей задачи управляемой самосборки к более специальной проблеме: каким образом размерная неоднородность частиц преобразуется во внутренней структуре формирующихся агломератов. Именно эта

связь между управляемым полевым взаимодействием, полидисперсностью и внутренней архитектурой кластеров является одним из центральных физических мотивов настоящей диссертации. Поэтому далее необходимо рассмотреть полидисперсность как самостоятельный фактор внутренней структурной организации кластеров.

1.2. Полидисперсность и внутренняя структурная организация кластеров

Как было показано выше, в полидисперсных системах с индуцированным полем притяжением различие размеров частиц влияет не только на геометрию упаковки, но и на энергетический вклад межчастичных контактов. Для индуцированного дипольного притяжения в линейном приближении эта зависимость связана с произведением поляризуемостей взаимодействующих частиц, как следует из соотношения (1.7). Поэтому далее полидисперсность рассматривается как фактор, определяющий внутреннюю структурную организацию кластеров.

1.2.1. Полидисперсность как физический фактор структурообразования

Полидисперсность является одной из фундаментальных характеристик реальных дисперсных систем. В простейшем случае она понимается как наличие распределения частиц по размерам, однако в более широком смысле может включать также вариации формы, механических свойств, поверхностных характеристик и параметров эффективного взаимодействия. Даже если различие между частицами сводится только к их диаметрам, полидисперсность способна качественно изменить коллективное поведение системы по сравнению с монодисперсным пределом. Это проявляется, в частности, в изменении диффузионных характеристик [62], перераспределении частиц между различными локальными окружениями [37—41], а также в изменении путей самосборки и коллективной динамики [3; 41—44; 106].

Для количественной характеристики размерной неоднородности часто используется безразмерный параметр полидисперсности

$$\delta = \frac{\sigma_d}{\langle d \rangle}, \quad (1.8)$$

где σ_d — стандартное отклонение распределения размеров, а $\langle d \rangle$ — средний размер частиц. Параметр (1.8) не описывает пространственную организацию системы сам по себе, но задаёт естественную интегральную меру ширины распределения размеров и широко применяется при анализе полидисперсных дисперсных сред [61—67]. В дальнейшем важно различать два уровня описания: глобальную полидисперсность всей системы, характеризуемую величиной (1.8), и локальную полидисперсность отдельных областей, фаз или кластеров.

В монодисперсных системах геометрия упаковки и структура межчастичных связей определяются главным образом плотностью, температурой и видом эффективного потенциала. В полидисперсных системах появляется дополнительная степень свободы, связанная с различием размеров частиц и возможностью их перераспределения между различными фазами, кластерами и локальными окружениями. В результате полидисперсность влияет на сосуществование состояний [37; 38], особенности локальной упаковки [39—41], кластерообразование [3; 42—44] и характер формирующихся структур в целом [38; 46; 50—53]. Это означает, что полидисперсная система не может рассматриваться только как малое возмущение монодисперсной модели: распределение частиц по размерам становится самостоятельным параметром, определяющим пространство возможных структурных состояний.

Систематическое влияние полидисперсности на фазовое поведение и состав сосуществующих фаз рассматривалось в теоретических и численных работах П. Соллиха, М. Фазоло, Н. Уайлдинга и соавторов, где были исследованы фракционирование, фазовые равновесия и особенности разделения фаз в полидисперсных жидкостях и коллоидных системах [107—109]. В дальнейшем было показано, что полидисперсная популяция частиц может приводить к фракционной кристаллизации и формированию нескольких структурных состояний [50], а геометрическая полидисперсность анизотропных коллоидов способна вызывать иерархическую самоорганизацию и образование нетривиальных двумерных структур [61]. Эти результаты показывают, что полидисперсность следует рассматривать не только как источник беспорядка, но и как самостоятельный фактор фазового поведения, фракционирования и структурообразования.

Близкие по физической постановке задачи исследования в России развиваются в работах уральской школы А. О. Иванова, А. Ю. Зубарева, С. С. Канторович и соавторов, посвящённых полидисперсным феррожидкостям, магнитным дипольным взаимодействиям, цепеобразованию и фазовому

разделению в магнитных коллоидах [110—112]. Эти работы важны для настоящей диссертации как пример систем, в которых полидисперсность сочетается с внешне управляемыми дипольными взаимодействиями. Однако в отличие от магнитных феррожидкостей, в рассматриваемых далее коллоидных системах во вращающемся электрическом поле ключевую роль играет размерно-зависимое индуцированное притяжение между диэлектрическими частицами и возникающая вследствие этого внутренняя организация конечных кластеров.

Близкий статистико-физический контекст формируют работы Ю. А. Будкова, посвящённые нелокальному полювому описанию дипольных частиц и коллоидоподобных диэлектрических объектов со сложной внутренней электрической структурой [113; 114]. В этих работах показано, что дипольные и электростатические корреляции могут приводить к нетривиальным вкладам в свободную энергию, эффективному экранированию и образованию цепочечных агрегатов. Для настоящей диссертации эти результаты важны как пример статистико-физического описания мягких систем, в которых электростатическая структура частиц и дипольные взаимодействия определяют характер самоорганизации.

Поскольку описание полидисперсных и неупорядоченных систем требует статистико-физического и численного анализа структуры, смежный вклад в постановку подобных задач вносят работы по моделированию жидкостей, аморфных и неупорядоченных конденсированных сред. В этом контексте можно отметить исследования Р. Е. Рыльцева и соавторов, посвящённые структурной связи жидких и кристаллических состояний, а также применению межатомных потенциалов машинного обучения для описания неупорядоченных конфигураций [115; 116]. Близкий общий контекст создают работы А. В. Мокшина по микроскопической динамике простых жидкостей и неупорядоченных конденсированных сред [117]. Отдельно следует отметить работы В. Н. Рыжова, Ю. Д. Фомина, Е. Н. Циок и соавторов по фазовым переходам и моделированию двумерных коллоидных и наночастичных систем, в том числе парамагнитных наночастиц во внешнем магнитном поле [118—120]. Эти исследования задают более широкий контекст компьютерного моделирования структурообразования в неупорядоченных системах, но не решают непосредственно задачу внутренней размерной стратификации полидисперсных кластеров во вращающемся электрическом поле.

В системах мягкой материи полидисперсность проявляется в широком круге объектов. В коллоидных суспензиях распределение частиц по размерам влияет на диффузию, структуру потоков и коллективную самоорганизацию [61—63], для эмульсий, в которых дисперсный состав определяет сдвиговую динамику, межфазный транспорт, устойчивость, массообмен, микроархитектуру интерфейса и кинетику структурных перестроек [121—127], для клеточных суспензий, сфероидов и тканевых ансамблей, где вариации размеров, формы, механического состояния и пространственного перераспределения клеток связаны с механическими напряжениями, межклеточной коммуникацией, транспортными процессами и функциональными свойствами биологических тканей [77; 128—135]. Полидисперсность также существенна для полимерных мицелл, мицеллярных и систем из наночастиц, где она влияет на условия образования агрегатов и их функциональные характеристики [136—138], а также для систем доставки лекарств и современных функциональных материалов, в которых размерная неоднородность определяет транспорт, самосборку и свойства получаемых структур [139—144]. Таким образом, распределение частиц по размерам следует рассматривать не как побочную экспериментальную неоднородность, а как внутреннюю характеристику системы, способную определять её структурное, динамическое и функциональное поведение.

Одна из основных физических причин такой роли полидисперсности состоит в том, что в реальных системах размер частицы влияет сразу на несколько факторов: исключённый объём, локальную плотность упаковки, подвижность, диффузионные характеристики, число возможных контактов и величину эффективного взаимодействия. Поэтому описание полидисперсных систем в рамках монодисперсных моделей удобно для выявления базовых механизмов, но во многих случаях оказывается недостаточным для количественного анализа структурообразования. Эффективные взаимодействия в полидисперсных системах могут усложняться из-за вариаций заряда, исключённого объёма и геометрии упаковки [50—52]. Это приводит к нетривиальным путям самосборки и к формированию структур, которые могут существенно отличаться от структур, характерных для монодисперсных систем [38; 46; 53].

В системах с размерно-зависимым притяжением эта ситуация становится ещё более существенной. Если сила притяжения зависит от размера частиц, то крупные и мелкие частицы уже не являются эквивалентными элементами одной и той же дисперсной фазы. В случае индуцированного полем дипольного

притяжения это непосредственно связано с масштабированием поляризуемости с размером частицы (1.6) и с размерной зависимостью парного вклада (1.7). Различные пары частиц вносят различные энергетические вклады, что изменяет энергию смещения между размерными фракциями и может приводить к размерной селекции при самосборке [3; 71; 83]. В этом случае полидисперсность влияет не только на геометрию структуры, но и на энергетические условия её формирования.

Таким образом, полидисперсность следует рассматривать как физический фактор, способный изменять локальную упаковку, фазовое поведение, кинетику самосборки и состав формирующихся агломератов. Однако для задач настоящей диссертации особенно важно, что влияние полидисперсности не исчерпывается изменением интегральных характеристик системы, например параметра (1.8). В ряде случаев распределение частиц по размерам проявляется внутри отдельного кластера, приводя к его внутренней композиционной неоднородности. Это требует перехода от анализа полидисперсности системы в целом к анализу внутренней структурной организации самособранных агломератов.

1.2.2. Внутренняя стратификация полидисперсных кластеров

Если в монодисперсной системе кластер в первом приближении может быть охарактеризован числом частиц, формой, плотностью упаковки и степенью связности, то для полидисперсного кластера этих характеристик уже недостаточно. Здесь возникает дополнительный вопрос: каким образом частицы различных размеров распределяются внутри сформировавшегося агломерата. Иначе говоря, объектом анализа становится не только кластер как связанная совокупность частиц, но и его внутренняя композиционная архитектура.

В этом состоит принципиальное отличие задачи внутренней структурной организации от задачи кластеризации как таковой. Сам факт образования кластера ещё не определяет, как именно полидисперсность реализуется в его пространственной структуре. Даже при близких интегральных характеристиках два кластера могут существенно различаться по распределению крупных и мелких частиц между центральными, промежуточными и периферическими областями. Такие различия могут быть существенны для устойчивости агломерата, его дальнейшей перестройки, механических свойств и чувствительности к внешнему воздействию.

В наиболее простом сценарии можно ожидать, что более крупные частицы будут локализоваться в центральной области кластера, тогда как меньшие частицы окажутся смещёнными к периферии. Такая картина соответствует интуитивному представлению о том, что при размерно-зависимом притяжении более крупные частицы энергетически выигрывают от нахождения в окружении большего числа соседей [3; 71; 83]. Однако реальная ситуация может быть существенно сложнее. Конечная структура определяется не только минимизацией энергии межчастичных контактов, но и геометрией упаковки, кинетикой слияния малых кластеров, подавлением диффузии внутри плотного агломерата и возможностью достижения равновесного состояния.

Поэтому внутренняя стратификация полидисперсного кластера не должна рассматриваться как простой морфологический эффект. В системах с размерно-зависимыми взаимодействиями она непосредственно связана с энергетикой межчастичных контактов и условиями структурообразования. В частности, в полидисперсных коллоидах во вращающемся электрическом поле различие размеров частиц приводит не только к геометрическим, но и к энергетическим эффектам: крупные и мелкие частицы взаимодействуют с различной эффективной силой, а энергия смешения между размерными фракциями становится размерно-зависимой [3; 71; 83]. Физической основой такого различия является размерная зависимость индуцированного взаимодействия, выраженная в (1.7).

Для количественного описания такой внутренней архитектуры необходимо вводить пространственно разрешённые характеристики, связывающие размер частицы с её положением внутри агломерата. Схематически такой подход показан на Рисунке 1.1: полидисперсный кластер рассматривается как совокупность структурных слоёв, номер которых отсчитывается от периферии к центральной области агломерата. В дальнейшем в Главе 2 эта идея будет реализована через послойную декомпозицию кластера, а в Главе 3 применена к экспериментальным полидисперсным кластерам во вращающемся электрическом поле.

На уровне постановки задачи можно рассматривать профиль среднего размера частиц

$$\langle d \rangle(k),$$

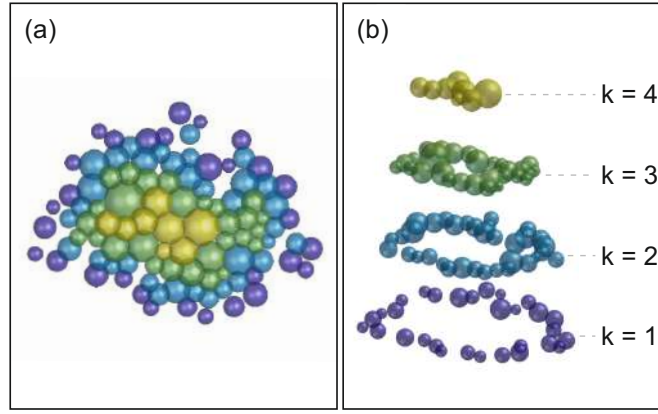


Рисунок 1.1 — Схематическое представление послойной декомпозиции полидисперсного кластера: а — кластер после разбиения на структурные слои; б — разнесённое представление тех же слоёв, иллюстрирующее последовательный переход от периферии к центральной области агломерата

где k обозначает номер слоя или структурной области кластера. Характеристика $\langle d \rangle(k)$ позволяет перейти от интегрального описания полидисперсности к анализу того, как размерные фракции распределяются по внутренним областям агломерата. Дополнительно может использоваться локальная дисперсность размеров

$$\sigma_d(k),$$

характеризующая степень размерной неоднородности в данном слое. Совместный анализ профиля среднего размера $\langle d \rangle(k)$ и локальной дисперсности $\sigma_d(k)$ позволяет различать центральные, промежуточные и периферические области кластера по их композиционному составу.

Именно на этом уровне становится возможным различать разные типы внутренней стратификации. В одном случае максимум среднего размера частиц $\langle d \rangle(k)$ может находиться в центральной области кластера, что соответствует сценарию преимущественной локализации крупных частиц в центре. В другом случае максимум $\langle d \rangle(k)$ может смещаться в промежуточные слои, что указывает на более сложную внутреннюю архитектуру. Такое смещение может возникать вследствие кинетического пути самосборки, например при слиянии малых кластеров и последующем подавлении внутренней диффузии [3; 43; 44]. В то же время такое распределение может соответствовать энергетически выгодному состоянию в рамках приближённой модели, учитывающей размерно-зависимое притяжение, геометрические ограничения и полидисперсность системы [38; 50—53]. Близкие эффекты пространственной сортировки и

композиционного упорядочения известны также для supraparticle-систем и коллоидных смесей [46; 145; 146].

В этой связи внутренняя стратификация и размер-селективная конденсация должны рассматриваться как взаимосвязанные, но не тождественные проявления размерно-зависимой самоорганизации. Размер-селективная конденсация описывает, какие частицы преимущественно вовлекаются в плотную или конденсированную фазу. Внутренняя стратификация описывает, как эти частицы распределяются внутри уже сформированного агломерата, что количественно может быть выражено через послойные характеристики $\langle d \rangle(k)$ и $\sigma_d(k)$. В первом случае речь идёт о селекции частиц на уровне состава плотной фазы, во втором — о пространственной реализации этой селекции внутри кластера. Поэтому обе задачи связаны общей физической причиной, но требуют разных количественных характеристик.

Близкие по смыслу эффекты известны и в других классах дисперсных систем. Так, в supraparticle-системах и бинарных коллоидных сборках наблюдаются пространственная сортировка компонентов, core-shell-морфологии и композиционный порядок, зависящие от размеров частиц и условий формирования агломерата [145; 147—149]. В бинарных и полидисперсных смесях при высыхании плёнок и капель известны режимы вертикальной стратификации, в которых направление и степень сортировки определяются размером частиц, гидродинамическими взаимодействиями и кинетикой процесса [150—152]. Хотя эти системы отличаются от кластерной самосборки во вращающемся электрическом поле, они важны методологически: они показывают, что внутренняя композиционная неоднородность может возникать как общее следствие конкуренции между размерной неоднородностью, взаимодействиями и кинетикой формирования структуры.

Тем не менее для полидисперсных кластеров, формирующихся во вращающемся электрическом поле, задача внутренней стратификации остаётся изученной существенно слабее, особенно на экспериментальном уровне. Здесь необходимо одновременно учитывать размерно-зависимую энергетику взаимодействия, неупорядоченный характер кластеров и отсутствие априорно заданной регулярной геометрии агломерата. Поэтому качественного описания типа “крупные частицы в центре” или “мелкие частицы на периферии” недостаточно: требуется количественный анализ пространственного распределения размерных фракций между различными областями кластера.

В этом случае глобальное распределение размеров до и после самосборки даёт только информацию о составе плотной фазы в целом, но не показывает, где именно внутри агломерата располагаются разные размерные фракции. Поэтому переход от параметра полидисперсности (1.8) к послойным характеристикам $\langle d \rangle(k)$ и $\sigma_d(k)$ является необходимым шагом для дальнейшего количественного анализа.

Таким образом, в системах с размерно-зависимыми управляемыми взаимодействиями внутренняя композиционная архитектура агломератов становится носителем существенной физической информации о механизмах структурообразования. Поэтому следующим шагом необходимо рассмотреть, в какой мере существующие методы анализа структуры неупорядоченных систем позволяют количественно описывать такие эффекты и какие ограничения они имеют применительно к задаче внутренней стратификации.

1.3. Методы количественного анализа структуры неупорядоченных систем и их ограничения

В предыдущих разделах было показано, что в полидисперсных системах с управляемыми взаимодействиями размерная неоднородность влияет не только на интегральные характеристики ансамбля, но и на внутреннюю композиционную архитектуру кластеров. Для описания такой архитектуры недостаточно знать только глобальный параметр полидисперсности (1.8), необходимо анализировать пространственно разрешённые характеристики, например профиль среднего размера частиц $\langle d \rangle(k)$ и локальную дисперсность размеров $\sigma_d(k)$. Поэтому далее существующие методы анализа структуры неупорядоченных систем рассматриваются с точки зрения того, позволяют ли они перейти от общего описания упаковки и связности к количественному описанию послойного размерного состава полидисперсного кластера.

Количественный анализ неупорядоченных дисперсных систем традиционно опирается на набор структурных характеристик, позволяющих описывать пространственное распределение частиц, степень локального порядка, связность, морфометрию отдельных объектов и геометрию кластеров. К числу наиболее распространённых подходов относятся парные корреляционные функции, распределения координационных чисел, параметры локального ориентационного порядка, методы на основе разбиения Вороного и триангуляции Делоне,

графовые представления, топологические характеристики, а также методы морфометрического анализа изображений. Эти подходы широко применяются для анализа пространственного расположения и взаимной организации частиц в коллоидных, эмульсионных, аморфных и других неупорядоченных системах и позволяют различать газоподобные, жидкоподобные, кристаллоподобные и кластеризованные состояния.

Ниже эти методы рассматриваются именно с точки зрения их применимости к задаче послойного описания размерного состава конечных полидисперсных кластеров.

1.3.1. Интегральные и локальные статистические дескрипторы

Одной из наиболее универсальных характеристик пространственной организации является парная корреляционная функция. Для двумерной однородной системы она может быть записана в виде

$$g(r) = \frac{1}{2\pi r \rho N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta_D(r - r_{ij}) \right\rangle, \quad (1.9)$$

где ρ — средняя поверхностная концентрация частиц, N — число частиц, а r_{ij} — расстояние между центрами частиц i и j . Функция (1.9) позволяет выделять характерные межчастичные расстояния, оценивать наличие ближнего и дальнего порядка и сравнивать различные режимы упаковки. На её основе часто вводится среднее координационное число

$$Z = 2\pi\rho \int_0^{r_{\min}} g(r) r dr, \quad (1.10)$$

где $r_{\min}$ соответствует первому минимуму $g(r)$. Величина (1.10) характеризует среднее число ближайших соседей и тем самым связывает корреляционное описание с локальной плотностью окружения частиц. Парные корреляционные функции и производные от них координационные характеристики являются стандартными инструментами анализа структуры жидкостей, стекол и коллоидных систем [14; 34; 35].

В полидисперсных системах такие характеристики могут быть дополнены частичными корреляционными функциями для различных размерных фракций. Это позволяет оценивать, например, склонность крупных или мелких

частиц к взаимной локализации. Однако принципиальное ограничение корреляционных функций сохраняется: они описывают систему в среднем и слабо чувствительны к тому, как именно размерные фракции распределены внутри отдельного конечного кластера. Даже заметное перераспределение крупных и мелких частиц между центральными, промежуточными и периферическими областями агломерата может слабо отражаться в $g(r)$, если средние межчастичные расстояния остаются близкими. Следовательно, корреляционный анализ хорошо характеризует среднюю упаковку, но не является достаточным для восстановления внутренней стратификации полидисперсного кластера, которая требует характеристик $\langle d \rangle(k)$ и $\sigma_d(k)$.

Другой важный класс методов связан с параметрами локального порядка, прежде всего с ориентационным порядком связей. В двумерном случае часто используется параметр

$$\psi_m(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} e^{im\theta_{ij}}, \quad (1.11)$$

где $N_b(i)$ — число соседей частицы i , а θ_{ij} — угол связи $i-j$ относительно фиксированного направления. В трёхмерном случае широко применяются параметры Стейнхарда

$$q_l(i) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q_{lm}(i)|^2 \right)^{1/2}, \quad (1.12)$$

где

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}). \quad (1.13)$$

Параметры (1.11)–(1.13) позволяют различать локальные симметрии и оценивать степень кристалличности. Такие параметры широко используются для идентификации локальной симметрии в жидкостях, стеклах, коллоидных и аморфных системах [151; 152].

Вместе с тем параметры локального порядка ориентированы прежде всего на симметрию ближайшего окружения. Они хорошо отвечают на вопрос, является ли локальная упаковка гексагональной, кристаллоподобной, жидкоподобной или дефектной, но не дают прямого ответа на вопрос о послойном распределении размерных фракций. Для задач настоящей диссертации это принципиально важно: два полидисперсных кластера могут иметь близкие значения ψ_m , q_l или

координационных характеристик, но существенно различаться по внутренней композиционной архитектуре. Следовательно, параметры локального порядка могут использоваться как вспомогательные характеристики упаковки, но они не решают задачу, центральную для настоящей диссертации: не позволяют восстановить, как размерные фракции распределены между периферическими, промежуточными и центральными областями конечного полидисперсного кластера.

1.3.2. Геометрические, графовые и топологические представления

Более детальное геометрическое описание дают методы, основанные на разбиении Вороного и триангуляции Делоне. Для каждой частицы строится ячейка Вороного, содержащая все точки пространства, расположенные ближе к данной частице, чем к любой другой. Это позволяет определять число соседей, локальную площадь, форму элементарной ячейки, распределение свободного пространства и топологические дефекты. В двумерных системах на этой основе также используются энтропийные характеристики, например энтропия Вороного

$$S_{\text{Vor}} = - \sum_n p_n \ln p_n, \quad (1.14)$$

где p_n — доля ячеек с n сторонами. Величина (1.14) характеризует распределение топологических типов ячеек и может использоваться как мера беспорядка локальной упаковки. Подобные дескрипторы используются для анализа локальной упаковки, топологических дефектов и степени беспорядка в двумерных коллоидных и конденсированных системах [74; 147; 149].

Следует, однако, различать топологический беспорядок упаковки и композиционную неоднородность полидисперсного агломерата. Энтропия Вороного характеризует распределение типов локальных ячеек и тем самым отражает степень отклонения структуры от регулярной упаковки. Однако одинаковые или близкие значения S_{Vor} могут соответствовать кластерам с существенно различным распределением частиц по размерам. Например, два полидисперсных агломерата могут иметь сопоставимый уровень топологического беспорядка, но различаться тем, локализованы ли крупные частицы в центральной области, в промежуточных слоях или распределены по кластеру почти однородно. Поэтому энтропия Вороного является полезной контрольной характеристикой

локальной упаковки, но сама по себе не может служить прямым параметром внутренней размерной стратификации.

Таким образом, методы Вороного и Делоне дают более богатое геометрическое описание, чем усреднённые корреляционные функции, поскольку позволяют перейти от глобального описания к локальной структуре окружения каждой частицы. Однако и эти характеристики сами по себе не восстанавливают внутреннюю композиционную организацию полидисперсного кластера. Они отвечают главным образом на вопрос о локальной упаковке и топологии соседства, но не задают способа количественно описать, как размерный состав меняется от периферии к центру агломерата.

Ещё один естественный уровень формализации связан с графовым представлением структуры. Если частицы i и j считаются соседями при выполнении некоторого критерия контакта или близости, система может быть описана неориентированным графом с матрицей смежности

$$A_{ij} = \begin{cases} 1, & r_{ij} \leq r_c, \\ 0, & r_{ij} > r_c, \end{cases} \quad (1.15)$$

где r_c — выбранный радиус связности. В полидисперсных системах такой критерий может быть задан не абсолютным расстоянием, а нормированным межчастичным расстоянием, учитывающим размеры взаимодействующих частиц. Матрица (1.15) задаёт топологию межчастичных связей и тем самым позволяет перейти от набора координат к анализу связных компонент, кластеров и локальных окружений. Графовое представление особенно удобно для выделения кластеров, анализа связности, определения соседей, поиска компонент связности и построения топологических характеристик структуры [147; 153].

Однако граф связей фиксирует прежде всего факт соседства частиц. Сам по себе он не даёт прямого количественного описания того, как размерный состав меняется от центра к периферии кластера. Для решения задачи внутренней стратификации графовое представление необходимо дополнить процедурой пространственной декомпозиции агломерата на структурные области или слои, а также характеристиками, связывающими положение частицы в графе с её размером. Поэтому графовая модель является важным, но промежуточным уровнем описания: она необходима для выделения кластеров и их внутренней структуры, но не заменяет послойные размерные профили $\langle d \rangle(k)$ и $\sigma_d(k)$.

В последние годы всё больший интерес вызывают методы топологического анализа данных, прежде всего персистентная гомология. Их идея состоит в том, чтобы анализировать устойчивые топологические структуры — компоненты связности, циклы и полости — при непрерывном изменении масштаба расстояний или порога связности. Такие подходы особенно перспективны для сложных дисперсных и аморфных структур, где обычные усреднённые дескрипторы оказываются недостаточными. Они всё чаще используются для многомасштабного описания неупорядоченных систем [153; 154].

Тем не менее применительно к полидисперсным кластерам с внутренней стратификацией топологический анализ следует рассматривать скорее как дополнительный инструмент, чем как прямой метод физической интерпретации. Персистентная гомология хорошо выявляет устойчивые топологические признаки структуры, но не заменяет параметров, непосредственно связанных с размерным составом и его распределением по областям кластера. Для настоящей работы критически важны именно такие физически интерпретируемые параметры, которые позволяют связать размер частиц с их положением внутри агломерата.

1.3.3. Морфометрия, анализ изображений и необходимость многоуровневой параметризации

Отдельную группу составляют методы морфометрического анализа и объектно-разрешённого анализа микроскопических изображений, которые особенно важны в тех случаях, когда структура системы наблюдается непосредственно на микроскопических изображениях. В коллоидной физике объектно-разрешённый анализ изображений используется для восстановления координат частиц, измерения их размеров, анализа межчастичных расстояний, кластерного состава, доменной структуры, дефектов и динамики перестроек в системах с управляемыми взаимодействиями [3; 4; 6; 7; 69; 71; 99; 100]. Поэтому методы анализа изображений в таких задачах выступают не только как технический способ обработки экспериментальных данных, но и как необходимый этап перехода от наблюдаемой микроскопической картины к количественному описанию структуры.

Морфометрические характеристики позволяют описывать площадь, периметр, эквивалентный диаметр, компактность, вытянутость и другие гео-

метрические признаки как отдельных объектов, так и целых кластеров. Для изолированных частиц, капель, клеток или регулярных агломератов такие характеристики часто оказываются весьма информативными, поскольку дают прямое количественное описание формы и размера объекта. Кроме того, на основе координат частиц, полученных из изображений, могут рассчитываться геометрические и топологические характеристики: локальные площади и формы ячеек Вороного, координационные числа, параметры связности, признаки упаковочного беспорядка и многомасштабные топологические дескрипторы [3; 147; 149; 153; 154].

Однако применительно к неупорядоченным полидисперсным кластерам интегральные морфометрические признаки сталкиваются с тем же принципиальным ограничением, что и усреднённые структурные дескрипторы: они описывают объект в целом, но не содержат явной информации о том, какие именно частицы и в каких областях определяют наблюдаемую форму агломерата. Например, два кластера могут иметь близкие площадь, периметр, компактность и число частиц, но различаться по тому, локализованы ли крупные частицы в центре, в промежуточных слоях или распределены по кластеру почти однородно. Следовательно, морфометрия необходима для первичного количественного описания объектов, но сама по себе недостаточна для анализа внутренней стратификации.

Существенный прогресс в последние годы связан с методами компьютерного зрения и машинного обучения, которые значительно расширили возможности сегментации объектов на микроскопических изображениях и автоматического извлечения морфометрических признаков. В задачах анализа дисперсных и биологических систем применяются как классические алгоритмы обработки изображений, включая пороговую обработку, выделение контуров и преобразование Хафа, так и нейросетевые подходы к сегментации и детекции объектов [3; 8; 155]. Такие методы позволяют переходить от исходного изображения к координатам, контурам, размерам и другим параметрам отдельных объектов. Однако после успешного выделения частиц остаётся отдельная физическая задача: перейти от набора контуров, центров и размеров к системе параметров, чувствительных к внутренней организации полидисперсного кластера.

Смежный методико-прикладной контекст связан с развитием микрофлюидных платформ, в которых формирование, транспорт и диагностика

дисперсных микро- и наноструктур также требуют надёжного анализа геометрии, морфологии и пространственной организации объектов. Микрофлюидные устройства широко используются для синтеза частиц, формирования капельных систем, создания биомиметических платформ и исследования процессов в малых объёмах [156; 157]. В России близкое направление представлено, в частности, работами группы А. В. Солдатова в Южном федеральном университете, где методы рентгеновской микротомографии и сканирующей электронной микроскопии применялись для анализа морфологии каналов микрофлюидных чипов и оценки качества их изготовления [158]. Хотя эти работы относятся к смежной технологической области, они подчёркивают общую значимость воспроизводимого количественного анализа микроструктуры для дисперсных и микрофлюидных систем.

В задачах анализа полидисперсных кластеров во вращающемся электрическом поле обработка изображений должна обеспечивать не только детекцию отдельных частиц, но и последующее выделение кластеров, разбиение агломератов на структурные области и расчёт пространственно разрешённых характеристик размерного состава. Только после такого перехода изображение становится источником физически интерпретируемой информации о внутренней архитектуре агломерата. Именно на этом этапе возникает необходимость дополнительного уровня структурной формализации. Между распознаванием объектов на изображении и физической интерпретацией структуры должен быть построен воспроизводимый переход, включающий определение межчастичных связей, выделение кластеров, декомпозицию агломератов на слои и расчёт характеристик, описывающих распределение размеров внутри кластера. С этой точки зрения методы сегментации следует рассматривать не как замену структурному анализу, а как его необходимый предварительный этап.

Таким образом, существующие подходы решают важные, но отличные от рассматриваемой здесь задачи. Парная корреляционная функция (1.9) и координационное число (1.10) характеризуют среднюю упаковку, параметры локального порядка (1.11)–(1.13) описывают симметрию ближайшего окружения, энтропия Вороного (1.14) отражает топологический беспорядок, матрица смежности (1.15) задаёт связность между частицами. Однако для анализа внутренней размерной стратификации требуется дополнительный уровень описания, связывающий размер частицы с её положением в центральной, промежуточной или периферической области агломерата.

Следовательно, для исследования полидисперсных кластеров требуется многоуровневый методический подход, объединяющий несколько этапов анализа: выделение объектов на изображении, их морфометрическую параметризацию, построение межчастичных связей, идентификацию кластеров, послойную декомпозицию агломератов и расчёт ансамблевых характеристик, чувствительных к размерной стратификации. Такой подход должен быть одновременно воспроизводимым, применимым к неупорядоченным кластерам произвольной формы и физически интерпретируемым.

Именно эта необходимость определяет роль Главы 2 настоящей диссертации. В ней разрабатывается метод количественной структурной параметризации неупорядоченных систем, обеспечивающий переход от микроскопического изображения к системе структурных параметров, необходимых для анализа внутренней организации полидисперсных кластеров. Тем самым Глава 2 является не вспомогательным техническим разделом, а методической основой дальнейшего исследования режимов внутренней стратификации и размер-селективной конденсации.

1.4. Выводы по Главе 1

Проведённый обзор показывает, что полидисперсные неупорядоченные дисперсные системы представляют собой важный класс объектов физики конденсированного состояния, в которых структурная организация определяется совместным действием межчастичных взаимодействий, размерной неоднородности, геометрических ограничений и кинетики формирования структуры. Особый интерес представляют системы с управляемыми взаимодействиями во внешних полях, поскольку в них появляется возможность направленно изменять эффективные межчастичные силы и тем самым влиять не только на общий режим самосборки, но и на внутреннюю организацию формирующихся агломератов.

В коллоидных системах во вращающихся электрических полях эта проблема приобретает конкретную физическую форму: индуцированное взаимодействие зависит как от параметров внешнего поля, так и от размеров частиц. Поэтому такие системы позволяют исследовать, каким образом размерная неоднородность преобразуется в пространственную организацию агломератов,

включая внутреннюю стратификацию кластеров и размер-селективный переход частиц в плотную фазу.

Показано, что существующие методы анализа структуры неупорядоченных систем в основном ориентированы либо на усреднённые статистические характеристики ансамбля, либо на интегральные морфометрические признаки отдельных объектов и агломератов. Такие подходы не в полной мере приспособлены к количественному описанию внутренней композиционной организации полидисперсных кластеров, особенно в случаях, когда необходимо различать центральные, промежуточные и периферические области агломерата без предположения о его идеальной радиальной симметрии.

В связи с этим обоснована необходимость разработки воспроизводимого метода количественной структурной параметризации неупорядоченных систем, обеспечивающего переход от микроскопических изображений к системе физически интерпретируемых параметров, чувствительных к внутренней архитектуре кластеров и размерной стратификации. Такой подход должен быть пригоден как для анализа экспериментальных полидисперсных кластеров, формирующихся во вращающемся электрическом поле, так и для выявления более общих закономерностей размер-селективной самоорганизации в системах с размерно-зависимым притяжением.

Таким образом, в первой Главе обоснована физическая и методическая необходимость перехода от интегральных характеристик ансамбля к пространственно разрешённому описанию внутренней структуры полидисперсных агломератов. Во второй Главе на этой основе разрабатывается метод количественной структурной параметризации неупорядоченных систем; в третьей Главе он применяется к экспериментальному анализу внутренней стратификации кластеров во вращающемся электрическом поле; в четвёртой Главе рассматривается размер-селективная конденсация как ансамблевое проявление того же механизма размерно-зависимой самоорганизации.

Глава 2. Метод количественной структурной параметризации неупорядоченных систем

Глава 2 посвящена разработке метода количественной структурной параметризации неупорядоченных систем. В **Главе 1** было показано, что для исследования внутренней размерной стратификации полидисперсных кластеров недостаточно интегральных характеристик упаковки и связности, поскольку требуется пространственно разрешённое описание положения, размера и локального окружения отдельных частиц. В экспериментальных системах такой переход осложняется тем, что непосредственно регистрируются не структурные параметры ансамбля, а микроскопические изображения, являющиеся опосредованным оптическим представлением системы.

В настоящей Главе разрабатывается метод, обеспечивающий воспроизводимый переход от микроскопического изображения к физически интерпретируемому описанию структуры. В разделе **2.1** вводятся методологические основы этого подхода: изображение рассматривается как исходная измерительная форма, из которой должны быть восстановлены координаты, размеры, форма, взаимное расположение частиц и характеристики образуемых ими структур. В разделе **2.2** рассматривается предварительная обработка изображений как этап уменьшения погрешностей последующей объектной и ансамблевой параметризации. В разделе **2.3** анализируются методы детекции, сегментации и параметризации объектов различной морфологии, включая квазисферические, анизотропные, перекрывающиеся и морфологически сложные объекты.

В разделе **2.4** описывается структура разработанного метода: объектная параметризация, построение графа межчастичных связей, кластеризация, послойный анализ и расчёт ансамблевых структурных параметров. В заключительной части раздела устанавливается связь метода с задачами диссертации и область его применимости, а в разделе **2.5** приведены выводы по Главе. Тем самым Глава формирует методическую основу последующего исследования: в **Главе 3** разработанный аппарат используется как экспериментально-измерительный контур для анализа внутренней размерной стратификации кластеров во внешнем вращающемся электрическом поле, а в **Главе 4** применяется его структурно-аналитическая часть, необходимая для расчёта характеристик конденсированной фазы и анализа размер-селективной конденсации.

2.1. Методологические основы количественной структурной параметризации неупорядоченных дисперсных систем

Экспериментальное исследование неупорядоченных дисперсных систем во многих случаях опирается на объектно-разрешённую микроскопию. В таких задачах изображение является исходным экспериментальным сигналом, из которого должны быть восстановлены координаты, размеры, форма, взаимное расположение частиц и характеристики образуемых ими структур. Поэтому обработка изображений в настоящей работе рассматривается не как вспомогательная вычислительная процедура, а как часть экспериментальной методики физического исследования.

В коллоидных системах во внешних полях микроскопические изображения используются для анализа самосборки, вращательной динамики, образования кластеров и струн, а также для описания их внутренней организации [3; 4; 6; 7]. Аналогичная логика применяется при анализе объектов сложной морфологии, где по изображениям восстанавливаются морфометрические и топологические характеристики клеточных ансамблей [5; 8]. Таким образом, изображение выступает не иллюстрацией результата, а его первичной измерительной формой.

При этом непосредственно регистрируются не положения частиц и не параметры структуры как таковые, а оптическое представление системы, формируемое при прохождении света через объект, оптическую систему и цифровой детектор. Следовательно, для получения физически содержательных характеристик необходим формализованный переход от изображения к объектному и далее к ансамблевому описанию.

Результатом эксперимента является цифровое изображение, которое можно представить как распределение интенсивности в области наблюдения:

$$I : \Omega \subset \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}, \quad (2.1)$$

где Ω — поле зрения микроскопа, а $I(x, y)$ — интенсивность сигнала в точке с координатами (x, y) . Для временной последовательности изображений вводится зависимость

$$I = I(x, y, t). \quad (2.2)$$

Величина (2.2) определяется не только геометрией объектов, но и их оптическими свойствами, режимом освещения, параметрами объектива, камеры и

цифровой регистрации. Поэтому изображение (2.1) не является непосредственной физической характеристикой структуры, а представляет собой результат измерительной процедуры.

Это обстоятельство имеет принципиальное методологическое значение: одно и то же состояние системы может давать различные изображения при изменении условий съёмки, а визуально сходные изображения могут соответствовать различным физическим конфигурациям. Поэтому переход от изображения к структурным характеристикам должен быть задан как воспроизводимая процедура. В наиболее общем виде первый этап такого перехода записывается как

$$\mathcal{F} : I(x, y, t) \rightarrow \{\mathbf{p}_i(t)\}_{i=1}^N, \quad (2.3)$$

где N — число выделенных объектов, а $\mathbf{p}_i(t)$ — вектор параметров i -го объекта. В простейшем случае

$$\mathbf{p}_i = (x_i, y_i, d_i, \theta_i), \quad (2.4)$$

где x_i, y_i задают координаты центра, d_i — характерный размер, а θ_i — ориентацию объекта.

Для неупорядоченных систем объектного описания (2.3) недостаточно, поскольку физический интерес представляет коллективная организация ансамбля. Поэтому вторым этапом является переход

$$\{\mathbf{p}_i(t)\}_{i=1}^N \rightarrow \mathcal{S}, \quad (2.5)$$

где $\mathcal{S}$ обозначает совокупность ансамблевых структурных параметров: распределений размеров, координационных чисел, характеристик графа межчастичных связей, кластерного состава и послойных профилей.

Тем самым количественная структурная параметризация реализует двухступенчатую схему

$$I(x, y, t) \rightarrow \{\mathbf{p}_i(t)\}_{i=1}^N \rightarrow \mathcal{S}. \quad (2.6)$$

Первый переход в (2.6) соответствует выделению и параметризации объектов, второй — построению физически интерпретируемого описания системы как ансамбля взаимодействующих элементов. С методологической точки зрения это означает переход от визуального уровня представления данных к объектному, а затем к статистико-физическому уровню их интерпретации.

Дальнейшая детализация второго перехода, то есть перехода от объектного описания к ансамблевым характеристикам, в последующих разделах данной Главы осуществляется через построение структурного представления локального окружения, выделение кластеров и анализ их внутренней организации.

В настоящей диссертационной работе под *количественной структурной параметризацией неупорядоченных систем* понимается последовательность преобразований (2.6), обеспечивающая восстановление индивидуальных и ансамблевых структурных характеристик из микроскопических изображений. Это определение относится не к одному алгоритму сегментации, а к целостной методологии анализа, в которой классические методы компьютерного зрения и методы машинного обучения используются как инструменты получения воспроизводимых и физически интерпретируемых параметров структуры.

Для систем, являющихся объектом настоящего исследования, такая постановка задачи имеет принципиальное значение. В полидисперсных коллоидных ансамблях во внешних полях существенны не только положения частиц, но и распределение их размеров, пространственная стратификация, внутренняя организация кластеров и изменение этих характеристик при варьировании параметров поля. Следовательно, количественный анализ изображений направлен здесь не просто на выделение отдельных частиц, а на восстановление внутренней структуры кластера как физического объекта. В частности, при анализе полидисперсных кластеров, формирующихся во вращающемся электрическом поле, требуется перейти от микроскопических изображений к количественному описанию распределения размеров частиц по слоям, статистики кластерного состава и признаков размерной стратификации [3]. Аналогично, в задачах вращательной динамики коллоидных пар и анизотропных частиц изображение служит исходным носителем информации о расстояниях, ориентациях и типах движения, но для физической интерпретации необходим переход к формализованным параметрам ансамбля [4; 6].

Существенным требованием к процедуре количественной параметризации является воспроизводимость. Алгоритмическая воспроизводимость означает, что повторная обработка одного и того же набора изображений при фиксированных параметрах даёт одинаковый результат. Физическая воспроизводимость означает, что получаемые параметры устойчивы к умеренным вариациям условий съёмки и отражают свойства системы, а не случайные особенности конкретного кадра. Поэтому обработка должна быть построена как последова-

тельность операций с ясной функциональной ролью: подавление артефактов, выделение объектов, извлечение морфометрических признаков, установление межчастичных связей и вычисление ансамблевых характеристик.

Таким образом, цифровое изображение рассматривается как опосредованное оптическое представление структуры, а количественная структурная параметризация — как экспериментально-методический инструмент, обеспечивающий переход от изображения к физически содержательным параметрам.

2.2. Предварительная обработка изображений

Предварительная обработка микроскопических изображений является первым этапом количественной структурной параметризации неупорядоченных систем. В рамках разработанного метода этот этап рассматривается не как вспомогательная процедура улучшения визуального качества изображения, а как необходимый шаг, направленный на уменьшение погрешности измерения морфометрических, топологических и ансамблевых характеристик системы. Тем самым предобработка выполняет инструментальную функцию, обеспечивая корректность и устойчивость последующего перехода от изображения к объектному описанию ансамбля, задаваемого отображением (2.3).

2.2.1. Физическая природа искажений изображения

Регистрируемое микроскопическое изображение формируется в результате взаимодействия излучения с исследуемой системой, прохождения света через оптическую систему и последующей электронной регистрации сигнала. Поэтому наблюдаемое изображение в общем случае представляет собой не непосредственное отображение структуры объекта, а её искажённую экспериментальную проекцию, содержащую вклад как физических, так и технических факторов.

К основным источникам искажений относятся шум детектора, неоднородность освещения, оптические аберрации, размытие, обусловленное функцией отклика системы, а также проекционные эффекты при переходе от трёхмерной структуры к двумерному изображению. Их вклад можно формально учесть моделью наблюдаемого изображения (2.7).

С учётом этих факторов наблюдаемое изображение можно представить в виде

$$I_{\text{obs}}(x,y) = (I_{\text{true}}(x,y) * PSF(x,y)) + \eta(x,y), \quad (2.7)$$

где I_{true} — истинное распределение интенсивности, PSF — функция отклика оптической системы, η — шумовая компонента, а символ $*$ обозначает операцию свёртки. Из соотношения (2.7) следует, что измеряемая интенсивность не совпадает с искомыми структурными характеристиками ансамбля и требует предварительной обработки перед детекцией объектов.

Таким образом, уже на уровне формирования изображения возникают систематические и случайные искажения, которые могут переноситься на последующие этапы анализа. Поэтому предварительная обработка должна рассматриваться как обязательный этап подготовки данных к детекции, сегментации и морфометрической параметризации объектов.

2.2.2. Влияние искажений на измерение структурных параметров

Искажения изображения непосредственно влияют на точность объектной параметризации (2.3) и, следовательно, на достоверность ансамблевого анализа. Шум вызывает флуктуации границ объектов, неравномерный фон приводит к ложной сегментации или потере слабоконтрастных объектов, размытие и дефокусировка искажают характерные размеры, а артефакты съёмки могут менять локальную связность структуры. Поэтому ошибки на уровне изображения способны переноситься на координаты, размеры, граф межчастичных связей, кластерный состав и послойные профили.

Характерный пример влияния оптических искажений на измерение параметров объектов даёт задача визуализации трёхмерной самосборки микрочастиц методом лазерной плоскостной микроскопии. В работе [1], посвящённой анализу трёхмерной самосборки коллоидных микрочастиц, показано, что картина рассеяния лазерного луча на одной и той же частице существенно зависит от её положения относительно фокальной плоскости камеры: ниже и выше фокальной плоскости формируются различные изображения одного и того же объекта. Это иллюстрируется на Рисунке 2.1, где представлены картины рассеяния на одной и той же частице ниже и выше фокальной плоскости камеры. Кроме того, сам подход к детектированию микрочастиц в объёме в данной работе основан

именно на зависимости картины рассеяния от положения частицы относительно фокальной плоскости, а характерные признаки изображения затем используются для восстановления пространственной координаты частицы. Следовательно, даже при неизменных геометрических параметрах объекта его регистрируемый оптический образ меняется при смещении по координате z , а без учёта дефокусировки измеряемые координаты и морфометрические характеристики могут содержать систематическую ошибку.

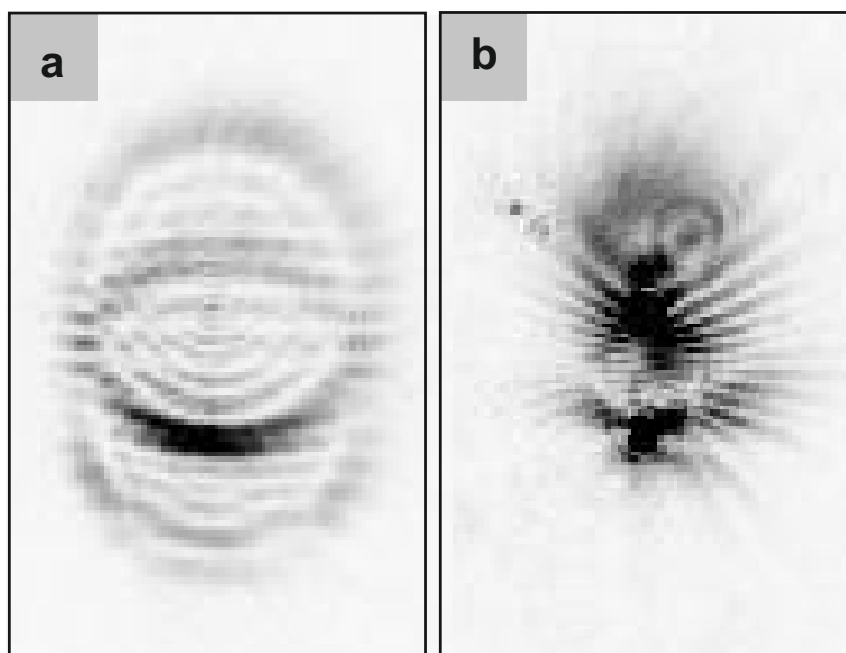


Рисунок 2.1 — Изменение картины рассеяния на одной и той же микрочастице при смещении относительно фокальной плоскости камеры: а — ниже фокальной плоскости; б — выше фокальной плоскости [1]

С методической точки зрения это означает, что в микроскопических системах с конечной глубиной резкости и сложным механизмом контрастообразования наблюдаемое изображение не является однозначным отображением геометрии объекта. Один и тот же объект может давать различные по форме, размеру и распределению интенсивности изображения в зависимости от положения относительно фокальной плоскости. Поэтому предварительная обработка и последующая параметризация должны учитывать не только наличие шумов, но и оптическую природу формирования сигнала.

В анализе полидисперсных эмульсий во вращающемся электрическом поле аналогичная проблема связана с отбором капель, находящихся в рабочей плоскости электродов. Капли вне этой плоскости не должны включаться в структурный анализ квазидвумерного ансамбля. Поэтому предварительная

обработка должна не только повышать контраст, но и подготавливать изображение к устойчивому выделению объектов, формирующих наблюдаемые кластеры. Такой переход показан на Рисунке 2.4.

Ещё более явно влияние дефокусировки проявляется в задаче самосборки вертикальных коллоидных струн в магнитном поле [7]. В соответствующей работе показано, что используемая U-Net-модель детектирует только те частицы, которые находятся в фокальной плоскости камеры, и не детектирует частицы, вошедшие в состав вертикальной струны и поднявшиеся над подложкой, то есть вышедшие из фокуса. Это непосредственно видно на Рисунке 2.2: на панели а–с показаны экспериментальные снимки системы до формирования струн, в момент существования сформированных вертикальных струн и после их распада, тогда как на панели d приведены зависимости полного числа частиц, детектируемых в фокусе, от времени для различных значений тока в катушках. Уменьшение числа наблюдаемых частиц в момент формирования струн связано именно с выходом части частиц из фокальной плоскости. Тем самым дефокусировка влияет уже не только на точность определения параметров отдельных объектов, но и на ансамблевые характеристики — число частиц, кластерный состав и распределения по размерам структурных образований.

Этот пример принципиален для логики настоящей работы, поскольку показывает, что искажения изображения могут приводить к систематическому смещению статистических характеристик ансамбля. Если не учитывать ограниченную глубину резкости и потерю части объектов из фокальной плоскости, то наблюдаемое уменьшение числа частиц может быть ошибочно интерпретировано как изменение концентрации, исчезновение частиц или перестройка структуры, тогда как в действительности оно связано с особенностями регистрации изображения.

Для неупорядоченных систем такие ошибки носят не только локальный характер. Они способны существенно исказить распределения размеров, координационные числа, параметры кластерной структуры и послойные профили, то есть именно те характеристики, которые далее используются для физической интерпретации ансамбля. Следовательно, предварительная обработка должна рассматриваться как этап, обеспечивающий корректность всего последующего статистического и физического анализа.

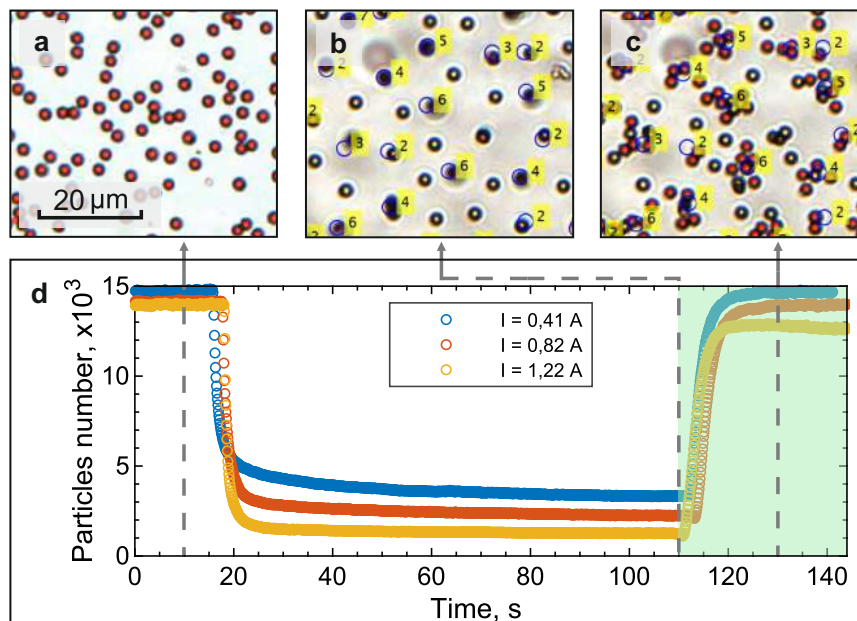


Рисунок 2.2 — Влияние выхода частиц из фокальной плоскости на детектируемое число объектов при формировании вертикальных коллоидных струн по данным работы: а–с — экспериментальные снимки системы до формирования струн, в момент существования вертикальных струн и после их распада; d — изменение полного числа частиц, детектируемых в фокусе, во времени для различных значений тока в катушках, уменьшение числа наблюдаемых объектов связано с выходом части частиц из фокальной плоскости и влияет на оценку параметров кластерной структуры [7]

2.2.3. Основные процедуры предварительной обработки

Конкретный набор операций предварительной обработки определяется типом изображения и должен быть согласован с теми структурными параметрами, которые предполагается извлекать на следующем этапе анализа. В рамках разработанного метода используются процедуры, направленные на подавление шумов, устранение фоновых искажений и стандартизацию изображения перед этапом детекции объектов. В зависимости от природы системы и типа изображений конкретная реализация этих операций может различаться, однако их общая функция остаётся одной и той же: обеспечить устойчивый и физически содержательный переход от исходного изображения к параметризованному объектному описанию ансамбля.

Ниже перечислены типовые операции, использованные в различных реализациях метода. Их назначение состоит не в универсальном улучшении

изображения, а в уменьшении тех искажений, которые непосредственно влияют на извлекаемые координаты, размеры, форму и принадлежность объектов к структурным образованиям. Операции (2.8)–(2.11) не являются обязательными для всех типов данных, но задают типовой набор преобразований, направленных на уменьшение шумов, фоновых вариаций и межсерийных различий перед переходом к объектному описанию (2.3).

Типовые операции предварительной обработки

В зависимости от типа изображения используются операции подавления локальных выбросов, сглаживания высокочастотного шума, удаления фоновой компоненты и нормализации интенсивности. Медианная фильтрация

$$I_{\text{med}}(x,y) = \text{median}_{(u,v) \in W} I(x+u, y+v) \quad (2.8)$$

подавляет импульсные выбросы без существенного размытия границ. Гауссово сглаживание

$$I_{\sigma}(x,y) = G_{\sigma} * I(x,y) \quad (2.9)$$

уменьшает высокочастотные шумы, причём параметр σ выбирается с учётом характерного размера объектов. Медленно меняющийся фон может быть удалён вычитанием размытой компоненты:

$$I'(x,y) = I(x,y) - G_{\sigma_b} * I(x,y), \quad (2.10)$$

где σ_b превышает размер анализируемых объектов. Для сопоставимости кадров и экспериментальных серий применяется нормализация

$$I_{\text{norm}}(x,y) = \frac{I'(x,y) - I_{\min}}{I_{\max} - I_{\min}}. \quad (2.11)$$

Операции (2.8)–(2.11) не являются универсально обязательными, но задают типовой набор преобразований, уменьшающих влияние шумов, фоновых вариаций и межсерийных различий перед переходом к объектному описанию (2.3).

Стандартизация контраста и цветового распределения

В ряде задач вариативность изображений определяется не только шумом и фоном, но и различиями в цветовом и контрастном представлении

данных, возникающими из-за использования разных микроскопов, камер и режимов подготовки образца. В таких случаях предварительная обработка должна включать не только локальные фильтры, но и процедуры межсерийной стандартизации изображения.

Характерным примером является задача сегментации изображений клеток, окрашенных трипановым синим. В работе [8] было показано, что изображения, полученные на разных микроскопах, различались по цвету и резкости, что затрудняло последующее обучение нейросетевой модели. Для уменьшения этой межсерийной вариативности применялась нормализация изображений к эталонному образцу с использованием методов Reinhard и Vahadane. Как показано на Рисунке 2.3, такая процедура позволяет привести изображения к единому стандарту представления по цветовому распределению и тем самым уменьшить влияние различий условий съёмки на последующий этап сегментации. В той же работе было отмечено, что среди рассмотренных вариантов нормализации метод Reinhard показал несколько лучший результат и оказался проще в применении, вследствие чего именно он был выбран для дальнейшей обработки всего набора данных.

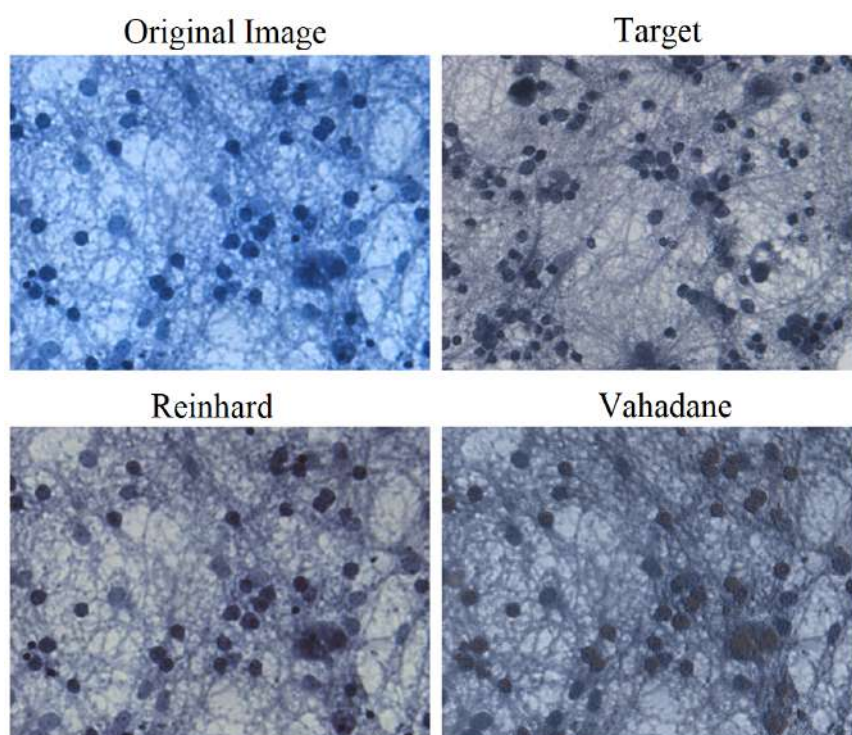


Рисунок 2.3 — Пример стандартизации цветового распределения изображений перед нейросетевой сегментацией: исходное изображение, эталонное изображение и результаты нормализации методами Reinhard и Vahadane [8]

С методической точки зрения данный пример важен тем, что показывает: в задачах анализа изображений сложных биологических объектов предобработка должна обеспечивать не только подавление помех внутри одного кадра, но и согласование статистических свойств изображений между различными сериями экспериментов. Иначе различия, не связанные с физической природой исследуемой системы, будут переноситься на этап сегментации и искажать извлекаемые параметры.

Пороговая подготовка изображений для детекции объектов

Для систем, в которых объекты обладают сравнительно простыми границами и хорошо различимы по интенсивности, важным этапом предварительной обработки является перевод изображения в более удобное для детекции скалярное представление и последующая пороговая подготовка.

Такой подход использовался при обработке изображений полидисперсной эмульсионной системы во вращающемся электрическом поле, подробно рассматриваемой в Главе 3. Экспериментальные изображения сначала переводились в градации серого, что позволяло перейти от многоканального изображения к полю интенсивности, удобному для дальнейшего анализа. Затем применялась бинарная пороговая обработка: пиксели с интенсивностью выше выбранного порога относились к изображению капель, а остальные — к фону. При этом порог подбирался индивидуально для каждого эксперимента, а его значения варьировали в зависимости от качества изображения и условий освещения. Как схематически показано на Рисунке 2.4, такая подготовка обеспечивает устойчивое отделение изображений капель от фона и создаёт основу для последующего этапа детекции частиц и измерения их размеров.

Важно подчеркнуть, что в данном случае пороговая обработка выступает не как самостоятельный метод сегментации в полном смысле слова, а как этап предварительного упрощения изображения, уменьшающий влияние фоновых неоднородностей и подготавливающий данные к дальнейшему выделению объектов. Тем самым она относится именно к стадии предварительной обработки, а не к финальному этапу параметризации.

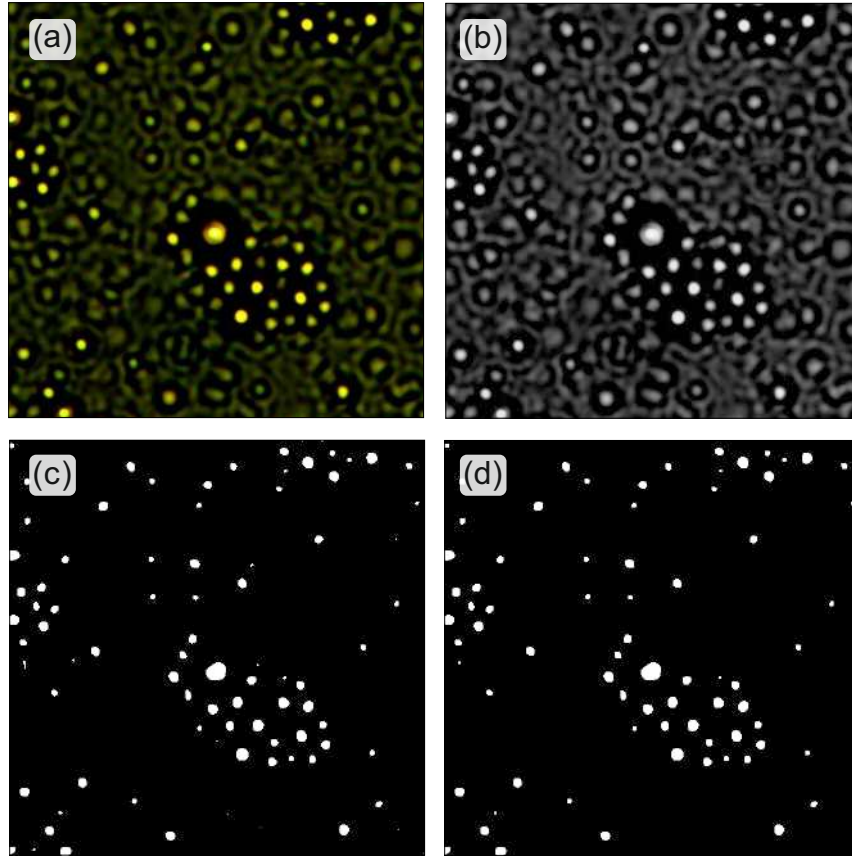


Рисунок 2.4 — Схема предварительной обработки изображений полидисперсной эмульсии перед детекцией частиц по данным работы: а — исходное микроскопическое изображение; б — перевод в градации серого; в — бинарная пороговая обработка; д — результат подготовки изображения к последующей детекции частиц [3]

2.3. Методы детекции, сегментации и параметризации объектов на изображениях неупорядоченных систем

Физические предпосылки структурообразования в полидисперсных системах с управляемыми взаимодействиями, роль внешних полей и ограничения стандартных методов анализа структуры были рассмотрены в Главе 1. Далее рассматриваются только те методы, которые непосредственно обеспечивают переход от микроскопического изображения к объектному описанию системы, то есть реализуют первый этап количественной структурной параметризации

$$\mathcal{F}_1 : I(x, y, t) \rightarrow \{\mathbf{p}_i(t)\}_{i=1}^N. \quad (2.12)$$

Как было показано в разделе 2.2, предобработка изображения уменьшает влияние шумов, фоновых неоднородностей и оптических артефактов и тем са-

мым подготавливает данные к последующему этапу детекции и сегментации. Однако сама процедура выделения объектов не может быть универсальной для всех классов систем. Выбор алгоритма определяется морфологией объекта, степенью его перекрытия с соседними объектами, характером искажений изображения и тем, какие параметры необходимо извлечь для последующего графового, кластерного и ансамблевого анализа.

С методической точки зрения здесь принципиально важно, что результатом этапа (2.12) являются не маски и не контуры сами по себе, а набор параметров объектов, пригодный для дальнейшего физически интерпретируемого анализа. Поэтому в настоящем разделе методы рассматриваются не как самоцель, а как инструменты перехода от изображения к объектному описанию неупорядоченного ансамбля.

2.3.1. Квазисферические и слабо перекрывающиеся объекты

Для частиц, проекция которых на плоскость изображения близка к круговой и которые в значительной степени пространственно разделены, целесообразно применение классических методов компьютерного зрения. В системах такого типа основными определяемыми параметрами являются координаты центров объектов, их характерные размеры, а при анализе динамики — временные зависимости взаимного расположения частиц.

Классическая детекция координат и размеров частиц

В простейшем случае обработка изображения включает последовательность стандартных процедур: перевод изображения в оттенки серого, пороговую сегментацию и последующее выделение квазикруглых объектов. Для решения этой задачи эффективным инструментом является преобразование Хафа, позволяющее обнаруживать окружности даже при умеренном уровне шума и частичном нарушении контуров объектов. В результате работы алгоритма определяются координаты центра и радиус частицы, что непосредственно задаёт базовую часть вектора параметров (2.13)

$$\mathbf{p}_i = (x_i, y_i, d_i, \dots). \quad (2.13)$$

Экспериментальные изображения переводились в оттенки серого, затем подвергались бинаризации с индивидуально подбираемым порогом, после че-

го для выделения частиц применялось преобразование Хафа. Это позволило автоматически определять координаты (x_i, y_i) и диаметры σ_i частиц даже в условиях полидисперсности и плотной упаковки. Полученные значения размеров далее использовались как входные данные для выделения кластеров, классификации частиц по внутренним слоям и построения послойных профилей размеров.

На Рисунке 2.5 в качестве иллюстрации представлены панели а и б. На панели а приведено экспериментальное изображение полидисперсного кластера, тогда как панель б содержит результат автоматической детекции частиц. Данный пример отражает переход от исходного микроскопического изображения к набору геометрических параметров, непосредственно используемых в последующем количественном анализе структуры системы.

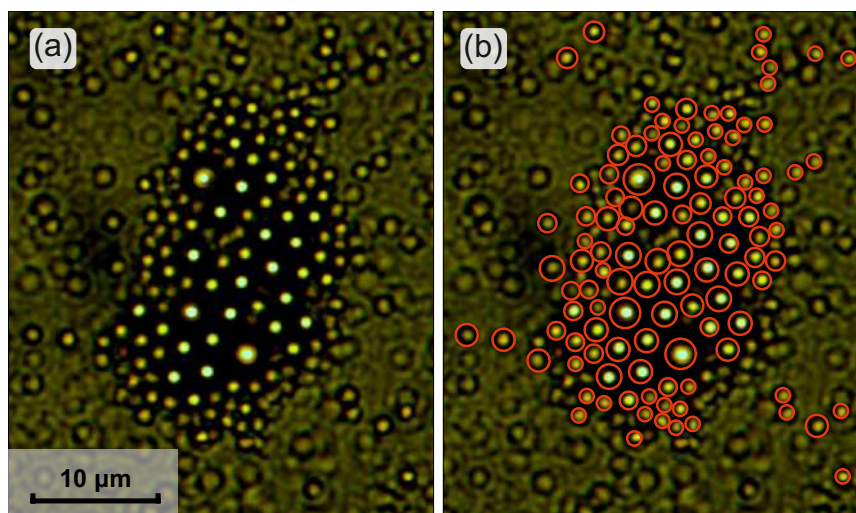


Рисунок 2.5 — Пример детекции частиц на микроизображении полидисперсного коллоидного кластера: а — исходное изображение кластера; б — результат автоматического выделения квазикруглых объектов [3]

Методическое значение данного подхода состоит в том, что для квазисферических объектов классические методы компьютерного зрения обеспечивают воспроизводимое извлечение параметров без необходимости привлечения более сложных нейросетевых моделей. При этом уже на этапе детекции определяются не произвольные признаки изображения, а именно те характеристики, которые далее входят в процедуры построения графа соседства, выделения кластеров и анализа внутренней структуры полидисперсного ансамбля.

Классическая детекция в задаче коллоидных спиннеров

Другой пример применения классической детекции связан с задачей коллоидных спиннеров во вращающемся электрическом поле [6]. В данной системе объектами наблюдения являются пары сферических коллоидных частиц, вращающиеся вследствие гидродинамического взаимодействия. В отличие от предыдущего случая, здесь требуется определение не только геометрических параметров частиц, но и динамических характеристик, прежде всего зависимости угловой скорости вращения пары от межчастичного расстояния.

При обработке экспериментальных видеоданных детекция центров частиц осуществлялась на основе пороговой обработки по интенсивности пикселей. В каждом кадре определялись центры всех наблюдаемых частиц, после чего для выделения именно пар частиц применялся алгоритм DBSCAN с радиусом окрестности, равным трём диаметрам частицы, и минимальным размером кластера, равным двум частицам. Такой подход позволял выделять из общего ансамбля те объекты, которые образовывали вращающиеся пары и могли быть использованы для дальнейшего динамического анализа.

На Рисунке 2.6 представлены экспериментальные данные, характеризующие вращение пары коллоидных частиц. Панель а содержит последовательность кадров, полученных в различные моменты времени и иллюстрирующих вращение пары частиц при напряжении на электродах $U = 270$ В и частоте внешнего поля $\omega_f = 30$ кГц. Панель b показывает представление диапазонов межчастичного расстояния и соответствующих им диапазонов угловой скорости вращения, получаемое после обработки временного ряда координат. Тем самым рисунок иллюстрирует переход от исходных изображений к динамическим характеристикам системы.

После выделения пар по временной последовательности координат вычислялись межчастичное расстояние $r(t)$ и угол между частицами в паре. Временная зависимость этого угла использовалась для расчёта угловой скорости вращения. Перед процедурой дифференцирования траектории применялось сглаживание методом робастной локально взвешенной регрессии (*robust locally weighted regression*), что позволяло подавить высокочастотные флуктуации, обусловленные дрожанием изображения и броуновским шумом. Численная производная по времени давала зависимость угловой скорости от времени, которая затем усреднялась по интервалам межчастичных расстояний.

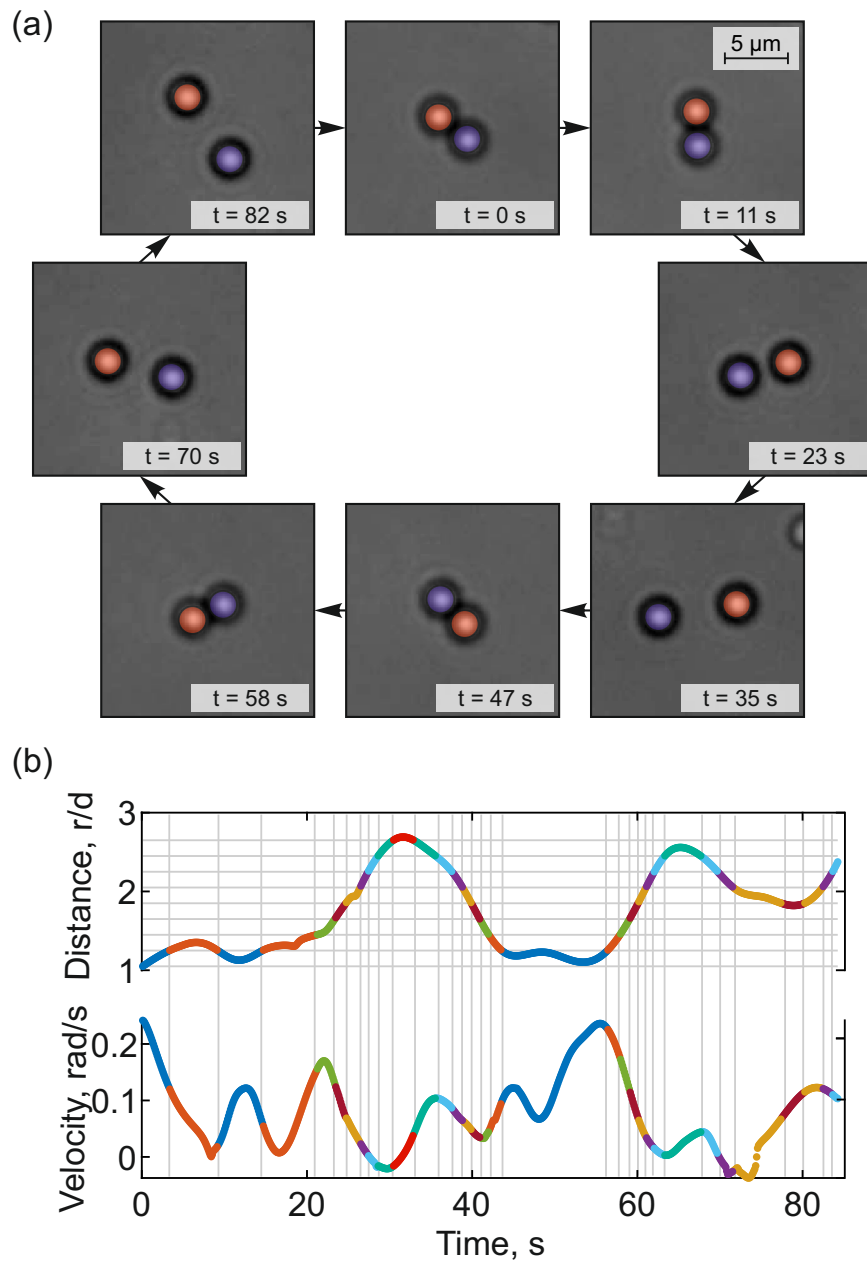


Рисунок 2.6 — Микроснимки вращения пары коллоидных частиц: а — последовательность кадров пары частиц в различные моменты времени, иллюстрирующую вращение коллоидной пары при напряжении на электродах $U = 270$ В и частоте внешнего поля $\omega_f = 30$ кГц; б — графики межчастичного расстояния и соответствующих им диапазонов угловой скорости вращения [6]

Рассмотренный пример показывает, что классическая детекция может служить основой не только для определения геометрии квазисферических частиц, но и для извлечения динамических характеристик системы при корректном переходе от координат объектов к физически содержательным величинам. В задаче спиннеров такими величинами являются межчастичное расстояние и угловая скорость вращения пары, а их сопоставление с результатами численного моделирования позволяет интерпретировать наблюдаемую динамику в терминах физических механизмов взаимодействия.

Методическое значение классической детекции

Таким образом, для квазисферических и слабо перекрывающихся объектов классические методы детекции сохраняют самостоятельное методическое значение. Они обеспечивают высокую интерпретируемость результата, не требуют больших размеченных выборок и непосредственно возвращают параметры, используемые на последующих этапах количественной структурной параметризации. В задачах настоящей диссертации это относится как к анализу полидисперсных коллоидных кластеров, где из изображений извлекаются координаты и размеры частиц, так и к анализу спиннеров, где детекция центров частиц служит основой для вычисления расстояний, углов и угловых скоростей. Следовательно, классические методы следует рассматривать не как вспомогательную или устаревшую альтернативу нейросетевым подходам, а как адекватный и физически обоснованный инструмент для определённого класса морфологических и динамических задач.

2.3.2. Анизотропные объекты

В случае анизотропных объектов, таких как микростержни, вытянутые коллоидные частицы или клеточные структуры, ключевым параметром, характеризующим их состояние, является ориентация в пространстве. В отличие от квазисферических объектов, для которых достаточно определения координат и размера, анализ анизотропных частиц требует извлечения угловых характеристик, определяющих направление главной оси объекта.

В системах с внешним полевым воздействием ориентация анизотропного объекта является не только геометрическим признаком изображения, но и физи-

ческой переменной, связанной с моментом сил, анизотропией поляризуемости и режимом вращательной динамики. Поэтому корректное извлечение $\theta(t)$ из микроскопических изображений является необходимым условием для анализа переходов между различными динамическими режимами.

В рамках разработанного метода ориентация объектов определяется на основе анализа геометрии их бинарного представления. После сегментации изображения каждый объект представляется как множество точек (x, y) , принадлежащих соответствующей области. Для количественного описания формы объекта используется тензор инерции (2.14):

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} \sum (y - \bar{y})^2 & -\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y}) \\ -\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y}) & \sum (x - \bar{x})^2 \end{pmatrix}, \quad (2.14)$$

где $(\bar{x}, \bar{y})$ — координаты центра масс объекта.

Собственные векторы тензора инерции определяют направления главных осей объекта, а соответствующие собственные значения характеризуют распределение площади вдоль этих направлений. Ориентация частицы определяется по формуле (2.15) как угол между главной осью и выбранной осью координат:

$$\theta = \frac{1}{2} \text{atan2} \left(2 \sum (x - \bar{x})(y - \bar{y}), \sum (x - \bar{x})^2 - \sum (y - \bar{y})^2 \right). \quad (2.15)$$

Геометрическая интерпретация данного подхода представлена на Рисунке 2.7. На панели а приведено исходное изображение анизотропных объектов, тогда как панель b иллюстрирует результат сегментации и определение главной оси каждой частицы. Таким образом, ориентация определяется не локально, а как интегральная характеристика всей области объекта.

Данный подход позволяет устойчиво определять ориентацию даже при наличии шумов и неидеальной форме объектов, поскольку использует интегральные характеристики области, а не локальные градиенты.

Извлечение динамических характеристик

При наличии последовательности изображений $I(x, y, t)$ ориентация становится функцией времени $\theta(t)$, что позволяет перейти к анализу динамики частиц. В частности, угловая скорость определяется как аппроксимация конечными разностями:

$$\omega_i = \frac{\theta_{i+1} - \theta_i}{\Delta t}. \quad (2.16)$$

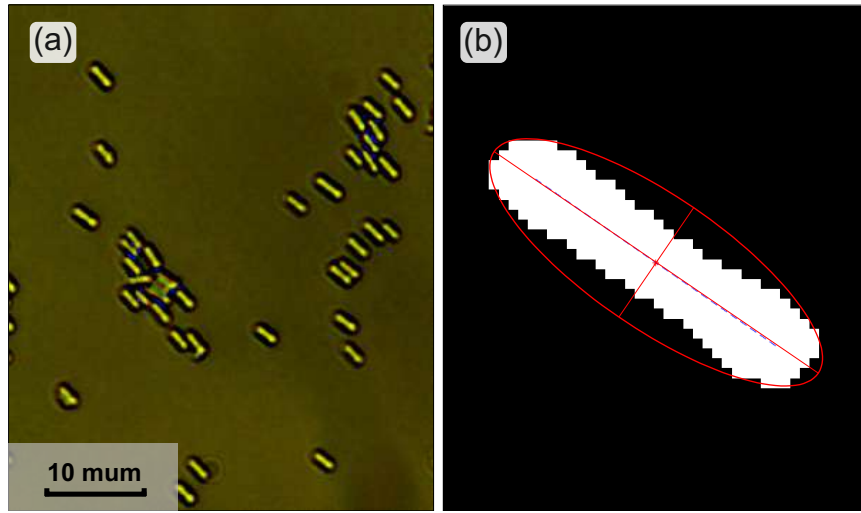


Рисунок 2.7 — Определение ориентации анизотропных микрообъектов на основе их бинарного представления: а — исходное изображение системы вытянутых частиц (микростержней) б — результат сегментации

При использовании (2.16) необходимо учитывать периодичность угловой переменной и предварительно выполнять разворачивание фазы.

Описанный подход был применён при анализе анизотропных микрочастиц во вращающемся электрическом поле, где из изображений извлекались временные зависимости ориентации и угловой скорости [4]. Полученные параметры затем использовались как элементы вектора $\mathbf{p}_i$ и служили основой для дальнейшего анализа динамических режимов и коллективного поведения системы.

Методическое значение сегментации анизотропных объектов

Анализ анизотропных объектов показывает, что этап $\mathcal{F}_1$ не сводится к определению координат центров и размеров. В системах, где существенны ориентационные степени свободы, результатом параметризации становятся не только геометрические, но и динамические характеристики объекта. Тем самым модуль $\mathcal{F}_1$ расширяется от простой локализации к восстановлению направления, формы и их эволюции во времени.

2.3.3. Сегментация перекрывающихся объектов

Одной из наиболее сложных задач количественного анализа микроскопических изображений является обработка систем, в которых изображения

отдельных объектов частично или полностью перекрываются на плоскости детектора. Для неупорядоченных систем мягкой материи это возникает при высокой концентрации частиц, в плотных газожидкостных потоках, при формировании агломератов и кластеров, а также в системах, где объекты выходят из фокальной плоскости или меняют видимую проекцию в процессе эволюции.

С методической точки зрения здесь следует различать по меньшей мере три типа осложнений: геометрическое перекрытие, оптическую окклюзию и дефокусировку, а также динамическое перекрытие, при котором для восстановления структуры требуется использовать временную последовательность изображений. Во всех этих случаях классические методы, основанные на бинаризации, выделении границ, морфологических операциях или преобразовании Хафа, оказываются ограниченными, поскольку не способны устойчиво восстанавливать индивидуальные параметры объектов при слиянии их изображений.

Instance-сегментация квазикруглых объектов: модель StarDist

Для задач, в которых объекты имеют квазикруглую или, в более общем виде, звёздно-выпуклую форму (*star-convex*) форму, эффективным инструментом является модель StarDist [159]. Объект в этой модели представляется звездообразным многоугольником, задаваемым набором радиальных расстояний:

$$r_k = r(\varphi_k), \quad k = 1, \dots, K, \quad (2.17)$$

где φ_k — фиксированные углы, равномерно распределённые на интервале $[0, 2\pi)$.

Сеть предсказывает карту вероятностей центров объектов и набор радиальных расстояний, после чего выполняется реконструкция индивидуальных масок и процедура подавления немаксимумов. Такой подход позволяет разделять перекрывающиеся экземпляры объектов, сохраняя их геометрическую индивидуальность.

В задаче анализа пузырьковых потоков в биореакторах выбор StarDist оказался методически обоснованным, поскольку предобученный Mask R-CNN показал недостаточное качество на собственных данных ($AP_{50} = 0,244$), тогда как StarDist лучше согласовывался с геометрией пузырьков и обеспечивал устойчивое разделение перекрывающихся экземпляров [9]. Как показано на Рисунке 2.8а, даже при использовании высокоскоростной камеры, высокого

пространственного разрешения и дополнительной подсветки изображения пузырькового потока остаются сложными для разметки и последующего обучения модели: отдельные объекты перекрываются, их контуры частично размыты, а локальный контраст оказывается неоднородным. Именно эта специфика потока определяет принципиальную сложность исходной задачи выделения отдельных пузырьков.

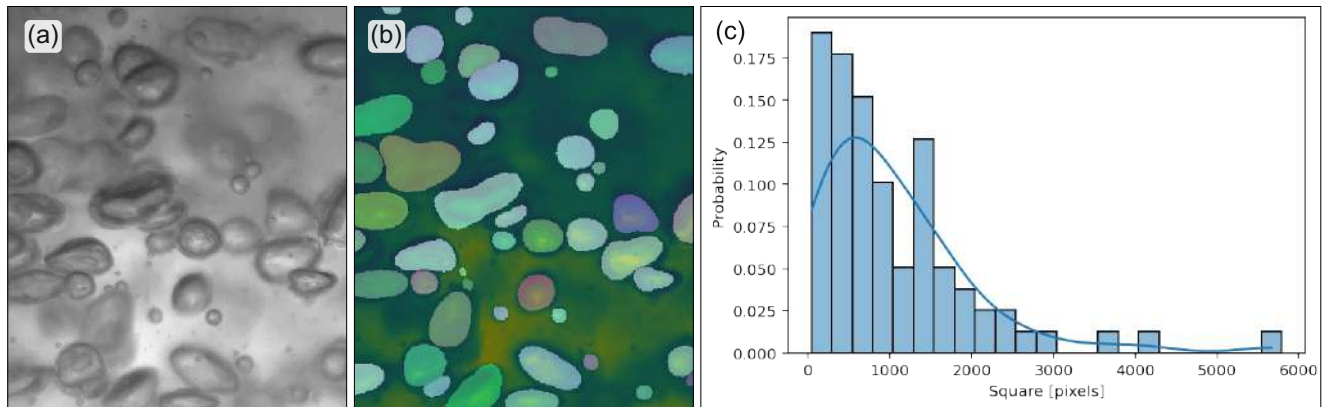


Рисунок 2.8 — Иллюстрация применения модели StarDist к изображениям перекрывающихся пузырьков: а — пример исходного кадра пузырькового потока из видео; б — пример применения метода StarDist к исходному изображению; с — пример количественного выхода сегментации [9]

Для обучения модели был сформирован набор из 25 исходных изображений размером 1280×800 пикселей, который после нарезки и аугментации был расширен до 500 изображений. На обучающем наборе были получены значения $AP_{50} = 0,731$ и $AP_{75} = 0,544$, а время обработки одного кадра составило около 0,28 с [9]. Пример применения обученной модели приведён на Рисунке 2.8 б, где показан результат сегментации изображения из обучающего набора. Видно, что StarDist позволяет перейти от сложного исходного изображения к набору индивидуально выделенных объектов, для которых далее могут быть вычислены координаты центров, площади, периметры и другие геометрические признаки.

Принципиально важно, что результатом данного этапа являются не только сами маски объектов, но и количественные распределения, строящиеся на их основе. В частности, по выделенным пузырькам может быть определено распределение площадей, пример которого приведён на Рисунке 2.8с. Тем самым instance-сегментация выступает не как конечная цель анализа, а как средство перехода к объектной параметризации и статистическому описанию ансамбля. Именно такая логика — от изображения к индивидуальным маскам, а затем к

распределениям морфометрических характеристик — соответствует общей схеме количественной структурной параметризации, принятой в настоящей работе.

С методической точки зрения данный пример важен тем, что StarDist используется здесь не как универсальный “чёрный ящик”, а как специализированный модуль этапа $\mathcal{F}_1$, ориентированный на случай плотных ансамблей квазикруглых объектов с частичным перекрытием. Тем самым результатом применения модели становятся не только маски, но и количественное описание системы, пригодное для последующей параметризации и ансамблевого анализа.

Динамическая локализация частиц в условиях окклюзии

Более сложный сценарий реализуется в задаче кинетически заблокированной самосборки вертикальных коллоидных струн в магнитном поле. Здесь часть частиц перекрывается на проекции, а часть выходит из фокальной плоскости, так что сегментация всех объектов по одному кадру становится невозможной. В этой ситуации используется не instance-сегментация масок, а устойчивое восстановление положений наблюдаемых частиц и последующая реконструкция структуры по временной динамике.

В работе [7] для этой цели использовалась обученная U-Net-модель, локализующая частицы, находящиеся в фокальной плоскости. Дальнейшее восстановление принадлежности частиц струнам осуществлялось за счёт обратного трекинга на стадии распада струн и последующей DBSCAN-кластеризации. Совмещение моделирования и экспериментальных изображений в данном случае важно методически, поскольку позволяет сопоставить наблюдаемую на изображении окклюзию с реальной трёхмерной перестройкой структуры.

Физический смысл этой задачи иллюстрируется на Рисунке 2.9. В отличие от обычного геометрического перекрытия, здесь наблюдаемая проекция не содержит полного состава структуры: часть частиц оказывается вне фокальной плоскости, а их принадлежность к струнам восстанавливается только с использованием временной информации. Поэтому для таких систем этап $\mathcal{F}_1$ фактически включает не только локализацию объектов, но и динамическую реконструкцию их структурной принадлежности.

Таким образом, в отличие от случая плотных ансамблей пузырьков, где задача сводится к instance-сегментации перекрывающихся квазикруглых объектов, в задаче вертикальных коллоидных струн необходима комбинированная

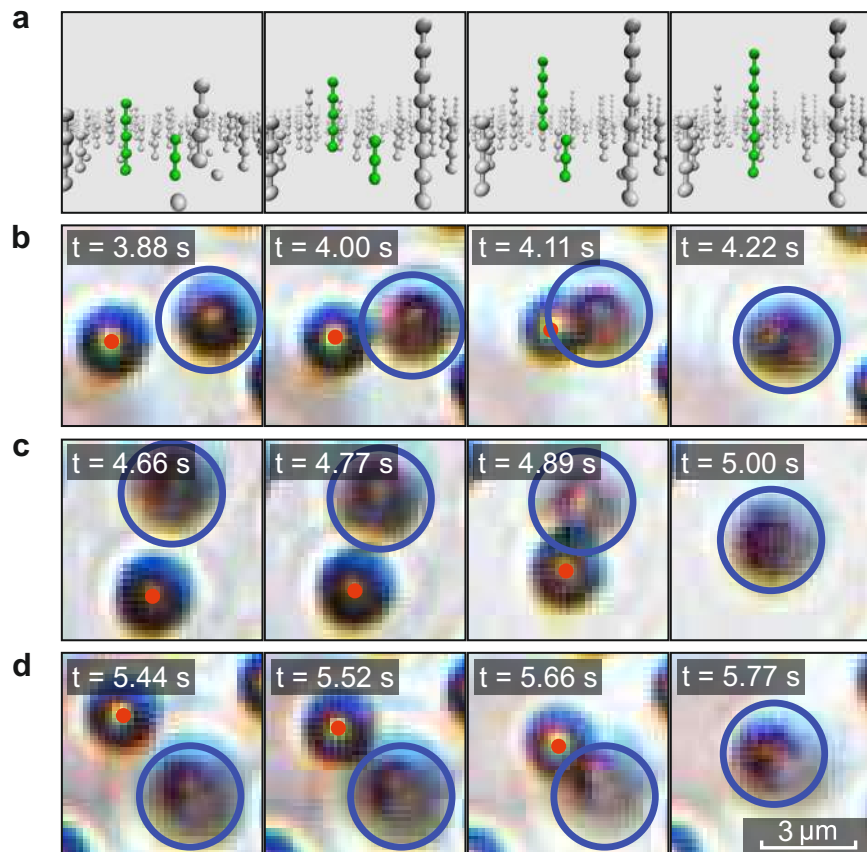


Рисунок 2.9 — Схема формирования и слияния микроколлоидных струн: а — последовательность кадров моделирования методом молекулярной динамики процесса слияния струн; b–d — экспериментальные примеры слияния струн и одиночных частиц в проекции сверху, где струны обведены синими контурами, а одиночные частицы отмечены красной точкой [7]

стратегия: нейросетевая локализация наблюдаемых объектов, временной трекинг и последующая кластеризация. Получаемым результатом здесь являются уже не только координаты наблюдаемых частиц, но и восстановленная принадлежность частиц к формирующимся структурам, что далее используется в кластерном и ансамблевом анализе.

Методическое значение сегментации перекрывающихся объектов

Рассмотренные примеры показывают, что для перекрывающихся объектов не существует единственного универсального решения. В случае плотных ансамблей квазикруглых объектов, сохраняющих индивидуальную геометрическую идентичность на изображении, эффективным оказывается подход instance-сегментации, реализованный в модели StarDist. В более сложных системах, где

перекрытие сопровождается окклюзией, выходом объектов из фокальной плоскости и трёхмерной перестройкой структуры, одного лишь разделения масок недостаточно; здесь требуется комбинированная стратегия, включающая локализацию наблюдаемых объектов, временной трекинг и кластеризацию.

Тем самым переход $I(x, y, t) \rightarrow \{\mathbf{p}_i(t)\}$ в задачах перекрытия может включать не только сегментацию в узком смысле слова, но и процедуры постобработки, использующие временную информацию и физический контекст задачи. Это ещё раз подчёркивает, что модуль $\mathcal{F}_1$ в разработанном методе является адаптивным и должен согласовываться не только с морфологией объектов, но и с механизмом формирования наблюдаемой структуры.

2.3.4. Сегментация и параметризация объектов сложной морфологии

Хотя центральный экспериментальный объект настоящей диссертации представляет собой полидисперсные квазисферические кластеры, включение задач сложной морфологии важно для обоснования общей структуры разработанного метода. Эти примеры показывают, что этап перехода от изображения к объектному описанию может иметь различную алгоритмическую реализацию, но сохраняет единую методическую цель: получение физически или биологически интерпретируемых параметров объекта.

Для объектов сложной морфологии применение классических методов компьютерного зрения оказывается принципиально ограниченным. В отличие от квазисферических или анизотропных частиц с хорошо определяемой главной осью, биологические структуры часто обладают разветвлённой, топологически сложной и существенно вариабельной формой. В подобных задачах границы объектов могут быть слабо выражены, контраст между объектом и фоном нестабилен, а отдельные морфологические элементы имеют размеры, сопоставимые с масштабом шумов и артефактов регистрации.

Именно в таких условиях методы машинного обучения становятся необходимым инструментом перехода от изображения к количественному описанию структуры. Их ключевое преимущество состоит в способности учитывать не только локальные градиенты интенсивности, но и многомасштабный контекст, признаки формы и статистические закономерности, усвоенные в процессе обучения на размеченных данных. При этом принципиально важно, что в задачах

настоящей работы результатом сегментации должны становиться не только маски объектов, но и морфометрические и топологические дескрипторы, пригодные для дальнейшего анализа.

Mask R-CNN для объектов сложной ветвящейся морфологии

Характерным примером является задача сегментации астроцитов на фазово-контрастных изображениях. Для таких объектов требуется не просто выделение общей области, а получение индивидуальных масок отдельных клеток, пригодных для последующего морфометрического и топологического анализа. В этой задаче был использован подход на основе Mask R-CNN [160], обеспечивающий одновременную детекцию объектов, построение ограничивающих рамок и предсказание их масок.

В работе [5] использовалась модель Mask R-CNN, предварительно обученная на СОСО и дообученная на собственных размеченных данных. Для обучения изображения астроцитов, полученные методом фазово-контрастной микроскопии, были разбиты на фрагменты 1024×1024 пикселей, содержащие до шести астроцитов; после отбора и аугментации был сформирован обучающий набор из 1105 изображений. Сравнение нескольких вариантов модели показало, что наилучшее качество было достигнуто для модели с размером входного изображения 700×700 пикселей, для которой коэффициент Dice составил 0,72.

Принципиально важно, что в данной работе сегментация не заканчивалась построением маски клетки. После выделения астроцита выполнялась дополнительная морфометрическая обработка, включавшая выделение сомы, отделение ветвей, скелетизацию и последующий анализ структуры ветвления. Как показано на Рисунке 2.10, для этого использовался локальный показатель направленности изображения: панель 2.10, а демонстрирует исходное фазово-контрастное изображение астроцита, панель 2.10, b — изображение, окрашенное в соответствии с локальным показателем направленности (*directional ratio*), панель 2.10, c — выделенную сомю, а панель 2.10, d — итоговую сегментированную маску астроцита и скелетизированные ветви, где различными цветами показаны распознанные сегменты ветвящейся структуры.

После выделения сомы из полной маски клетки вычиталась маска центральной области, а оставшиеся ветви подвергались скелетизации. Далее на основе скелета определялись сегменты, узлы ветвления и суммарная длина

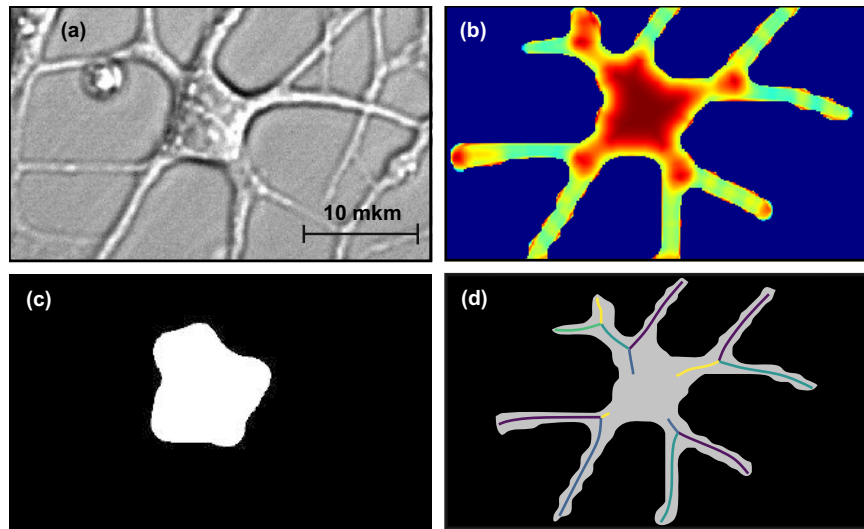


Рисунок 2.10 — Этапы выделения сомы и ветвящейся структуры астроцита: а — исходное фазово-контрастное изображение астроцита; б — изображение, окрашенное в соответствии с локальным показателем направленности (*directional ratio*), используемым для отделения компактной сомы от вытянутых ветвей; в — выделенная сома астроцита; г — сегментированная маска астроцита и результат скелетизации его ветвей [5]

отростков. Тем самым результат сегментации непосредственно преобразовывался в набор морфометрических и топологических параметров, включаемых в вектор $\mathbf{p}_i$: площадь клетки, длины ветвей, число узлов и характеристики ветвления.

С методической точки зрения этот пример особенно важен для настоящей диссертации, поскольку показывает, что в задачах сложной морфологии этап $\mathcal{F}_1$ может включать не только нейросетевую сегментацию, но и последующую специализированную постобработку, извлекающую физически или биологически интерпретируемые признаки структуры объекта.

U-Net для семантической сегментации клеток

Другой вариант сложной морфологии реализуется в задачах, где требуется надёжно выделить целевой класс объектов на неоднородном фоне, но не обязательно реконструировать топологию каждой клетки индивидуально. Для этого более естественным является использование семантической сегментации на основе U-Net [161].

В задаче сегментации живых нейронов на изображениях, окрашенных трипановым синим, была разработана модель на основе U-Net, позволившая выделять живые нейроны на сложном клеточном фоне [8]. В статье отмечено, что на изображениях, помимо живых и нежизнеспособных нейронов, могут присутствовать макрофаги, фибробласты, астроциты и другие глиальные клетки, поэтому задача автоматического анализа сводится не к простому поиску всех объектов, а к семантическому выделению именно нужного клеточного класса. Лучшая модель достигла значения Dice 0,9189.

Содержательно важным является и характер самих изображений. Как показано на Рисунке 2.11, изображения клеток, окрашенных трипановым синим, могут содержать крупные скопления нейронов, перекрывающиеся клетки и неоднородный фон. В таких условиях объектная детекция отдельных экземпляров оказывается не всегда естественной постановкой задачи, тогда как семантическая сегментация позволяет выделить области, соответствующие целевому классу клеток, даже при их плотном расположении и частичном наложении.

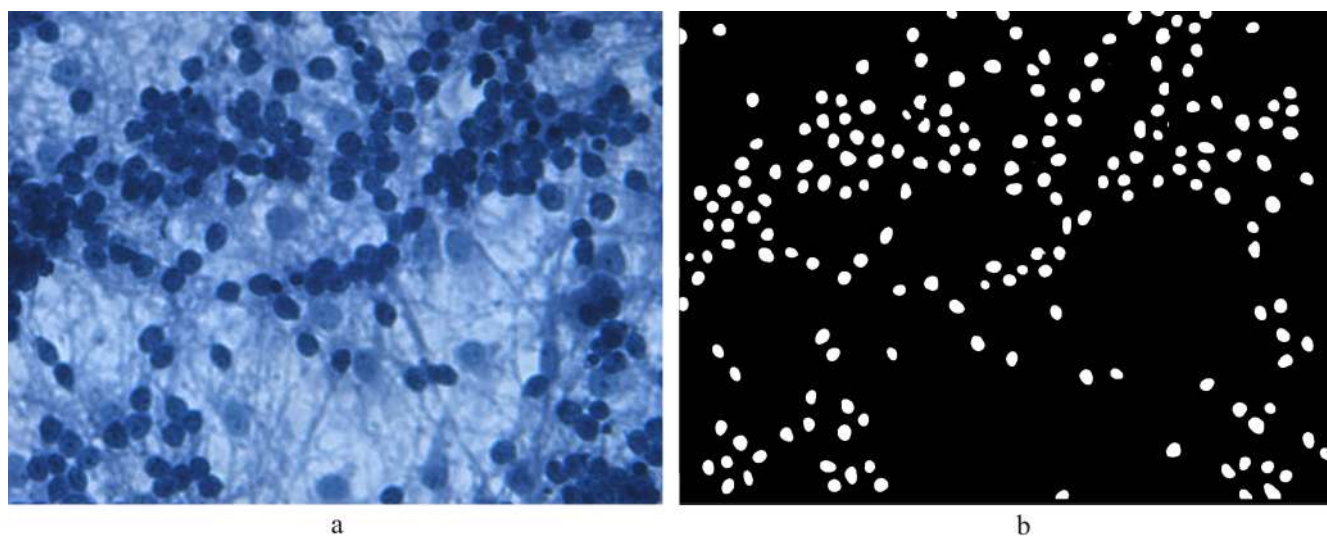


Рисунок 2.11 — Пример изображения клеток головного мозга, окрашенных трипановым синим: а — с крупными скоплениями нейронов; б — маски детектированных нейронов с помощью обученной модели нейронной сети U-Net [8]

Для повышения устойчивости модели в работе использовались предварительная нормализация окраски, разбиение исходных изображений на фрагменты 512×512 пикселей и аугментация данных. После сегментации выполнялась постобработка, включавшая фильтрацию ложных срабатываний по

площади и эксцентриситету, а также определение центров и границ rozpoznанных клеток. Таким образом, и в этом случае нейросетевая сегментация выступала не как самоцель, а как основа для последующего количественного анализа клеточной популяции.

Методическое значение сегментации объектов сложной морфологии

Рассмотренные примеры показывают, что для объектов сложной морфологии универсального алгоритма сегментации не существует. Выбор нейросетевой модели определяется не только геометрией объекта, но и постановкой задачи. Если требуется получить индивидуальные маски разветвлённых объектов с последующим топологическим анализом, предпочтителен подход на основе instance segmentation, такой как Mask R-CNN. Если же задача состоит в выделении целевого класса объектов на сложном фоне, более уместным является semantic segmentation на основе U-Net.

Для разработанного в диссертации метода это имеет принципиальное значение, поскольку показывает, что нейросетевая сегментация выступает не как самоцель, а как специализированный модуль этапа

$$\mathcal{F}_1 : I(x, y, t) \rightarrow \{\mathbf{p}_i(t)\},$$

обеспечивающий переход от изображения к набору параметров объектов в тех случаях, когда классические методы компьютерного зрения недостаточны. В задачах сложной морфологии этот переход включает не только выделение области объекта, но и построение признакового описания его формы, ветвления и внутренней организации.

2.3.5. Критерии выбора метода сегментации и параметризации

Разработанный в настоящей работе подход к количественной структурной параметризации исходит из того, что универсального алгоритма сегментации, одинаково эффективного для всех типов объектов и всех режимов наблюдения, не существует. Выбор метода детекции и сегментации определяется морфологией объекта, характером искажений изображения и тем, какие именно параметры необходимо извлечь для последующего структурного анализа.

Поэтому в укрупнённой схеме

$$I(x,y,t) \rightarrow \{\mathbf{p}_i(t)\} \rightarrow G \rightarrow \mathcal{S}$$

этап

$$\mathcal{F}_1 : I(x,y,t) \rightarrow \{\mathbf{p}_i(t)\}$$

следует рассматривать как адаптивный модуль, включающий предварительную обработку, детекцию, сегментацию и морфометрическую параметризацию объектов. Конкретная реализация этого модуля выбирается в зависимости от физической постановки задачи, морфологии объектов, качества изображений и требуемого набора выходных параметров.

Выбор алгоритма определяется четырьмя основными факторами: морфологией объекта, степени перекрытия и наблюдаемости, требуемым выходным параметром и типом экспериментальных данных. Для объектов простой формы обычно достаточно классической детекции; для перекрывающихся объектов требуется *instance segmentation*; при потере фокуса и неполной наблюдаемости необходимо использовать временную информацию; для объектов сложной морфологии применяются нейросетевые модели с последующей специализированной постобработкой. Эти варианты сведены в Таблице 1.

Таким образом, выбор метода сегментации определяется не отдельным свойством изображения, а совокупностью морфологии объекта, характера искажений и требуемого уровня описания системы. Это означает, что модуль $\mathcal{F}_1$ в общей схеме количественной структурной параметризации должен рассматриваться как *адаптивный этап*, в котором конкретный алгоритм подбирается под тип объекта и режим наблюдения, но результат всегда приводится к единому формату параметров $\{\mathbf{p}_i\}$. Именно такая организация обеспечивает согласованный переход от изображения к объектному, а затем к графовому и ансамблевому описанию структуры неупорядоченной системы.

2.4. Структура разработанного метода и основные этапы количественной параметризации

В разделе 2.1–2.3 были рассмотрены отдельные элементы количественного анализа изображений: методологическая постановка, предварительная обработка и этап объектной параметризации (2.12). В настоящем разделе эти элементы

Таблица 1 — Выбор метода детекции, сегментации и параметризации в зависимости от морфологии объекта и требуемого структурного результата

Объекты	Ограничение	Метод	Выход этапа $\mathcal{F}_1$	Структурный результат
Квази-сферические частицы, слабое перекрытие	Шум, контраст, полидисперсность	Пороговая обработка, Хаф, бинарные области	Центры, диаметры, площади; для динамики — $r(t)$, $\omega(t)$	Граф соседства, кластеры, распределения размеров, динамика пар
Анизотропные объекты	Необходимость ориентационной параметризации	Тензор инерции, эллиптическая аппроксимация	Ориентация $\theta(t)$, отношение сторон, форма	Режимы вращения, ориентационный порядок, динамика анизотропных частиц
Перекрывающиеся квазикруглые объекты	Слияние контуров и частичное наложение	StarDist / instance segmentation	Индивидуальные маски, центры, площади, периметры	Морфометрические распределения плотных ансамблей
Окклюзия и потеря фокуса	Неполная наблюдаемость в одном кадре	U-Net, трекинг, DBSCAN	Координаты видимых частиц, принадлежность к структурам	Реконструкция состава струн и статистика структурных образований
Ветвящаяся морфология	Сложная форма, слабый контраст, топология	Mask R-CNN и постобработка	Маска, сома, скелет, ветви, узлы	Морфометрия и топология индивидуальных объектов
Плотные клеточные изображения	Гетерогенный фон, выделение целевого класса	U-Net / semantic segmentation	Семантическая маска, площадь, число объектов	Количественное описание клеточной популяции

объединяются в целостный метод, реализующий переход

$$I(x,y,t) \rightarrow \{\mathbf{p}_i(t)\} \rightarrow G \rightarrow \mathcal{S}. \quad (2.18)$$

В цепочке (2.18) первый переход соответствует детекции и морфометрической параметризации объектов, второй — построению структурного представления локального окружения, а третий — расчёту ансамблевых характеристик, используемых для физической интерпретации.

Под *разработанным методом количественной структурной параметризации* в настоящей работе понимается воспроизводимая последовательность операций, объединяющая обработку микроскопических изображений, объектную морфометрию, построение структурного представления локального окружения, выделение кластеров, их послойную декомпозицию и расчёт ансамблевых характеристик. В отличие от отдельных алгоритмов сегментации, данный метод задаёт полный путь от экспериментального сигнала к физически интерпретируемым параметрам структуры.

В наиболее общем виде метод реализует цепочку (2.18), где $I(x,y,t)$ — микроскопическое изображение, $\{\mathbf{p}_i(t)\}$ — набор параметров выделенных объектов, G — структурное представление локального окружения и межчастичных связей, а $\mathcal{S}$ — ансамблевые структурные характеристики. Первый переход соответствует детекции, сегментации и параметризации объектов; второй — восстановлению соседства, кластерной организации и внутреннего положения объектов в составе агломератов; третий — построению статистических и топологических величин, непосредственно используемых для физической интерпретации структуры.

Следует подчеркнуть, что конкретная реализация промежуточного этапа

$$\{\mathbf{p}_i(t)\} \rightarrow G$$

зависит от природы системы и постановки задачи. В общем случае он может быть сформулирован на языке графов межчастичных связей, однако для анализа полидисперсных кластеров во вращающемся электрическом поле, рассматриваемого в Главе 3, практически использовалась комбинированная процедура на основе диаграммы Вороного и матрицы межчастичных расстояний, позволявшая как выделять отдельные кластеры, так и классифицировать частицы по слоям от внешнего к центральному. Именно такая реализация соответствует методике, использованной в работе [3].

Для задач настоящей диссертации данная цепочка имеет конкретный физический смысл. В случае полидисперсных кластеров во вращающемся электрическом поле она обеспечивает переход от изображений эмульсионной системы к описанию внутренней стратификации кластеров и распределения размеров частиц по слоям, что используется далее в Главе 3. В случае размер-селективной конденсации, рассматриваемой в Главе 4, используется не полный измерительный контур метода, а его структурно-аналитическая часть: после выделения конденсированной фазы и идентификации кластерных образований рассчитываются ансамблевые характеристики, включая средний размерный состав конденсированной фазы и ширину её внутреннего распределения размеров.

С методической точки зрения разработанный подход основан на четырёх уровнях представления данных: уровне изображения $I(x, y, t)$, объектном уровне $\{\mathbf{p}_i(t)\}_{i=1}^N$, топологическом уровне $G = (V, E)$ и ансамблевом уровне $\mathcal{S}$. Переход между этими уровнями задаётся схемой (2.18). Для задач настоящей работы ключевыми являются два шага: выделение кластеров и определение внутреннего положения частиц в их составе.

При этом переход от объектного уровня к ансамблевому в задачах настоящей работы включает два принципиально важных шага: идентификацию кластеров и определение внутреннего положения объектов в их составе. В случае полидисперсных кластеров во вращающемся электрическом поле эти шаги реализуются через анализ соседства частиц по диаграмме Вороного и анализ матрицы межчастичных расстояний, что позволяет не только выделять отдельные агломераты, но и классифицировать их по слоям от внешнего к центральному [3]. Именно эти шаги обеспечивают переход от локального описания окружения частиц к характеристикам внутренней структуры агломератов.

Содержательная связь между этапами, подробно рассмотренными в разделе 2.2 и 2.3, и последующим переходом к структурному описанию ансамбля представлена на Рисунке 2.12.

Как видно из Рисунка 2.12, предварительная обработка изображений (разделе 2.2) и детекция/сегментация объектов (разделе 2.3) являются необходимыми, но не конечными этапами анализа. Ключевым содержанием разработанного метода является дальнейший переход от объектного описания к графовому, кластерному и ансамблевому уровням, на которых уже формулируются физические выводы о структуре системы.

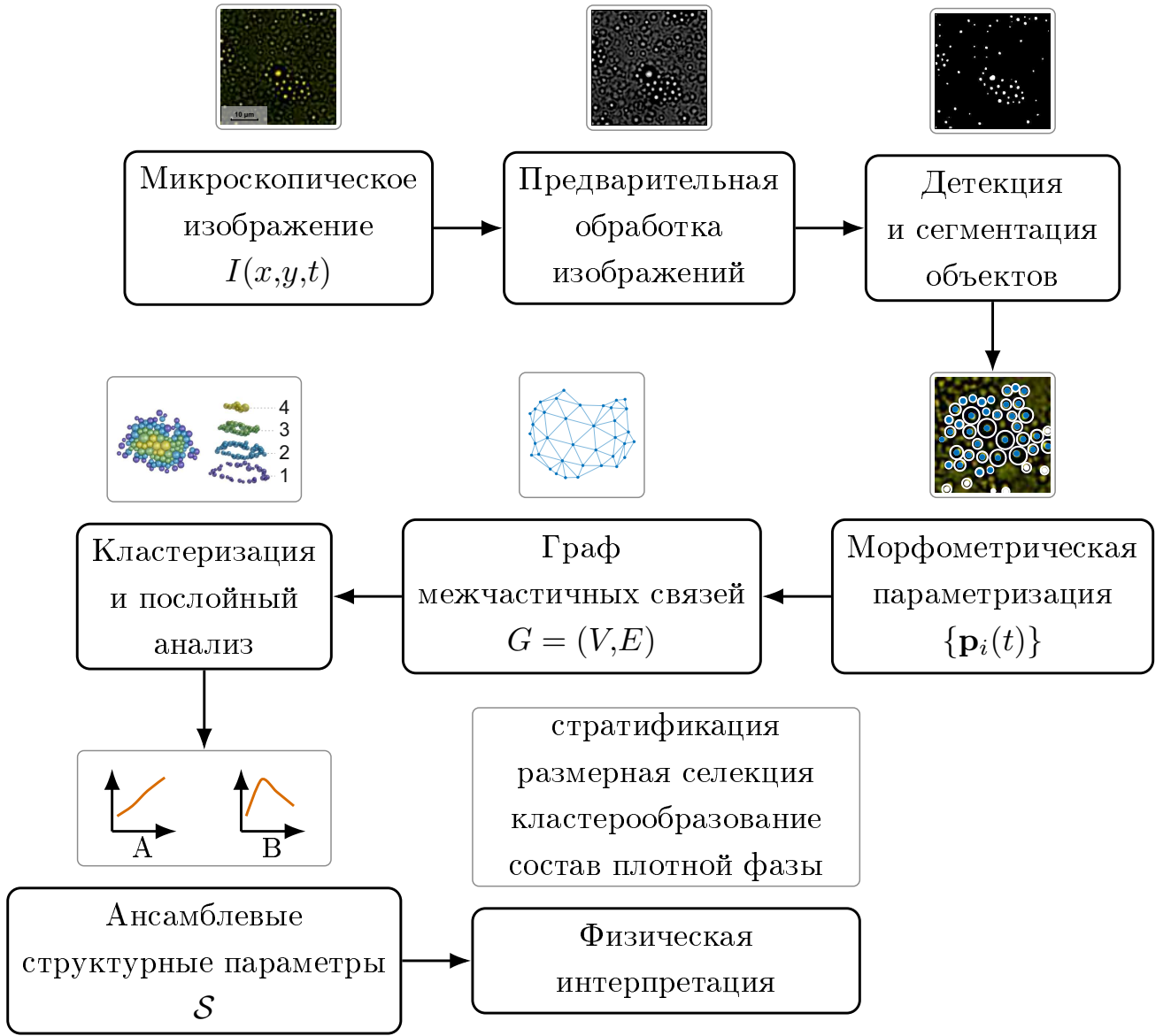


Рисунок 2.12 — Структура разработанного метода количественной параметризации неупорядоченных систем

2.4.1. Объектная параметризация и структурное представление локального окружения

Ключевым этапом метода является переход от результатов сегментации к объектному описанию системы, пригодному для последующего анализа взаимного расположения частиц. В общем случае каждый объект описывается вектором

$$\mathbf{p}_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{g}_i, \mathbf{o}_i, \mathbf{m}_i, \mathbf{t}_i), \quad (2.19)$$

где $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i)$ задаёт координаты, $\mathbf{g}_i = (d_i, A_i, P_i)$ — размерные характеристики, $\mathbf{o}_i = (\theta_i)$ — ориентационные параметры, $\mathbf{m}_i = (\lambda_i, e_i, c_i)$ — признаки

формы, а $\mathbf{t}_i = (n_i^{\text{branch}}, L_i^{\text{skel}}, \dots)$ — топологические характеристики для объектов сложной морфологии.

Конкретный состав вектора (2.19) определяется природой объекта и задачей исследования. Для квазисферических частиц основными являются координаты и размеры; для микростержней — ориентация и её динамика; для ветвящихся клеточных структур — характеристики маски, сомы, скелета и ветвления. Однако независимо от используемого алгоритма сегментации результат приводится к единому объектному формату, пригодному для дальнейшего структурного анализа.

Следующим шагом является переход от описания отдельных объектов к описанию их взаимного расположения. В наиболее общем случае эта процедура формулируется как построение графа межобъектных связей

$$G = (V, E), \quad (2.20)$$

где вершины V соответствуют объектам, а рёбра E отражают их пространственную близость и принадлежность к одному локальному окружению. Такое представление позволяет перейти от набора координат и размеров к описанию структуры как сети взаимосвязанных объектов.

Конкретная реализация графа (2.20) определяется особенностями системы и типом решаемой задачи. Для полидисперсных коллоидных кластеров, рассматриваемых в Главе 3, использовалась процедура, основанная на диаграмме Вороного и анализе матрицы межчастичных расстояний. На основе координат частиц строилась диаграмма Вороного, задающая локальное соседство. Затем вводилась безразмерная межчастичная дистанция, учитывающая размеры взаимодействующих частиц, и формировалась симметричная матрица расстояний. После пороговой обработки этой матрицы выделялись связные структурные образования, интерпретируемые как отдельные кластеры.

С физической точки зрения такая процедура соответствует восстановлению локального окружения частиц в полидисперсной системе. В отличие от критерия с фиксированным радиусом отсечения, она учитывает как геометрию локальной упаковки, так и различие размеров частиц. Поэтому для анализа эмульсионных кластеров во вращающемся электрическом поле диаграмма Вороного и матрица межчастичных расстояний оказываются более естественным инструментом, чем универсальное задание соседства по одному абсолютному расстоянию.

В других задачах структурное представление может строиться иначе: на основе фиксированного радиуса отсечения, триангуляции Делоне, алгоритмов ближайших соседей или явно заданной матрицы смежности. В настоящей работе важно не привязать метод к одной вычислительной реализации, а зафиксировать общий принцип: после объектной параметризации система должна быть переведена к описанию локального окружения и структурных связей. Именно этот переход обеспечивает дальнейшее выделение кластеров, послойный анализ и расчёт ансамблевых характеристик.

2.4.2. Кластеризация объектов

После построения структурного представления локального окружения кластер определяется как связное структурное образование, выделяемое на основе отношения соседства между объектами. Тем самым кластеризация в настоящей работе понимается не как самостоятельная задача распознавания, а как прямое следствие выбранного определения межобъектной связи.

В графовой формулировке этому соответствует выделение связных компонент графа межчастичных связей. Пусть

$$\mathcal{C} = \{C_1, C_2, \dots, C_M\} \quad (2.21)$$

— множество связных компонент графа G . Каждая компонента C_m интерпретируется как отдельный кластер, а число объектов в ней задаёт размер кластера $N_c = |C_m|$. Такое определение позволяет перейти от совокупности отдельных объектов к ансамблю структурных образований, обладающих собственной внутренней организацией.

В реализации, использованной для анализа полидисперсных коллоидных кластеров во вращающемся электрическом поле, идентификация кластеров проводилась на основе диаграммы Вороного и матрицы межчастичных расстояний; подробнее эта процедура описана в Главе 3. После порогования матрицы расстояний выделялись связные структурные образования, интерпретируемые как отдельные кластеры. Дополнительно для исключения слабо связанных частиц использовался критерий минимального числа внутрикластерных связей, что позволяло уменьшить влияние случайных “перемычек” и неустойчивых присоединений.

Каждый выделенный кластер далее описывается числом частиц N_c , числом структурных слоёв N_l , множествами частиц L_k , принадлежащих отдельным слоям, а также характеристиками размерного состава: средним размером частиц в кластере $\langle d \rangle_c$, шириной внутрикластерного распределения размеров $\sigma_{d,c}$ и послойными профилями $\langle d \rangle(k)$ и $\sigma_d(k)$. Именно эти параметры используются далее для количественного анализа внутренней размерной стратификации.

Следует подчеркнуть, что плотностные алгоритмы кластеризации, например DBSCAN, в рамках разработанного метода не используются как универсальное определение кластера. Они выступают как специальные вычислительные инструменты в частных задачах, где структура не может быть полностью восстановлена из одного статического графа. Характерным примером является задача вертикальных коллоидных струн, где плотностная кластеризация применяется совместно с динамической локализацией и трекингом. Тем самым общее определение кластера в настоящей работе остаётся графовым.

2.4.3. Послойный анализ кластеров

Для анализа внутренней структуры кластеров недостаточно ограничиться их выделением как связных структурных образований. Требуется определить, как частицы различных размеров распределены внутри агломерата. В простейшем случае для этого можно использовать радиальное усреднение относительно геометрического центра кластера. Однако такой подход предполагает наличие квазирadiaльной симметрии и становится ненадёжным для деформированных, неупорядоченных и полидисперсных кластеров, в которых центр масс, геометрический центр и реальная внутренняя организация могут не совпадать.

В настоящей работе для анализа внутренней структуры полидисперсных кластеров используется послойная декомпозиция, основанная на последовательном выделении периферических частиц. После идентификации кластера определяется его внешний слой L_1 , включающий частицы, расположенные на границе агломерата. Затем частицы этого слоя исключаются из рассмотрения, после чего для оставшейся связной части кластера повторно определяется новый внешний слой L_2 . Итерационная процедура продолжается до тех пор, пока не будет достигнута центральная область агломерата. В результате каждому

объекту внутри кластера сопоставляется номер структурного слоя k , отсчитываемый от периферии к центру.

Такой подход принципиально отличается от радиального усреднения. Слой определяется не расстоянием частицы до условного центра кластера, а её положением в локальной структуре упаковки и отношением к границе агломерата. Поэтому метод применим к кластерам неупорядоченной формы и не требует предположения о сферической или квазисферической симметрии.

В реализации, использованной для анализа полидисперсных кластеров во вращающемся электрическом поле, послойная классификация выполнялась на основе диаграммы Вороного и матрицы межчастичных расстояний; подробное описание этой процедуры приведено в Главе 3. Эти инструменты позволяли определить локальное соседство частиц, выделить границу агломерата и последовательно перейти от внешних слоёв к центральной области.

В результате слой становится базовой единицей анализа внутренней структуры. Для каждого слоя могут быть рассчитаны средний размер частиц, локальная дисперсия размеров, число частиц и другие характеристики. Это имеет принципиальное значение для Главы 3, где необходимо различать типы внутренней организации полидисперсных кластеров, в том числе структуры с максимумом среднего размера частиц в центре и структуры с максимумом в промежуточных слоях.

2.4.4. Ансамблевые структурные параметры

На основе полученных объектных, графовых и послойных характеристик вычисляются ансамблевые параметры системы, являющиеся конечным результатом количественной параметризации. Именно на уровне этих величин формулируются физические выводы о структуре и самоорганизации неупорядоченного ансамбля.

С методической точки зрения ансамблевые параметры удобно разделить на несколько классов:

- **одночастичные распределения**, например распределение размеров $P(d)$;
- **топологические распределения**, включая распределения координационных чисел;

- **кластерные характеристики**, в частности распределения по размерам кластеров $P(N_c)$;
- **послойные профили**, описывающие изменение морфометрических характеристик по слоям кластера.

К числу важнейших послойных характеристик относятся средний размер объектов в слое

$$\langle d \rangle(k) = \frac{1}{N_k} \sum_{i \in L_k} d_i, \quad (2.22)$$

и локальная ширина распределения размеров:

$$\sigma_d(k) = \left[\frac{1}{N_k} \sum_{i \in L_k} (d_i - \langle d \rangle(k))^2 \right]^{1/2}. \quad (2.23)$$

Здесь L_k — множество частиц k -го слоя, а N_k — их число.

В задачах Главы 3 профили (2.22) и (2.23) выступают основными диагностическими признаками внутренней стратификации полидисперсных кластеров. При этом сами слои в данном случае определяются не по расстоянию до центра кластера, а в рамках структурной классификации частиц от внешнего слоя к центральному, основанной на анализе локального окружения. Именно это делает послойные профили корректным инструментом анализа для неупорядоченных и деформированных полидисперсных агломератов. В задачах Главы 4 исходные объектные параметры задаются не процедурой сегментации изображения, а непосредственно модельной конфигурацией частиц. Поэтому используется не полный измерительный контур метода, а его структурно-аналитическая часть: выделение связанных областей, определение состава конденсированной фазы и расчёт ансамблевых характеристик размерного состава.

Таким образом, итогом разработанного метода являются не маски объектов и не сами по себе графы межчастичных связей, а ансамблевые структурные параметры, на языке которых формулируются физические выводы. Именно этот уровень описания делает возможной физическую интерпретацию закономерностей стратификации, самоорганизации и размер-селективных эффектов в полидисперсных системах.

2.4.5. Связь метода с задачами диссертации и область его применимости

Разработанный метод количественной структурной параметризации является инструментальной основой последующего физического анализа, проводимого в диссертации. Его назначение состоит в том, чтобы обеспечить воспроизводимый переход от микроскопических изображений неупорядоченных систем к набору объектных, структурных, кластерных и ансамблевых характеристик, на языке которых формулируются физические выводы.

Тем самым Глава 3 опирается на полный экспериментально-измерительный контур разработанного метода, тогда как Глава 4 использует его структурно-аналитическую часть на уровне выделения кластерных образований и расчёта ансамблевых характеристик для модельных конфигураций, в которых объектные параметры заданы непосредственно.

Таким образом, разработанный метод служит связующим звеном между экспериментальным или модельным изображением системы и физической интерпретацией закономерностей её самоорганизации. При этом его область применимости определяется не только типом анализируемой системы, но и возможностью построить воспроизводимый и физически содержательный переход от изображения к структурному описанию ансамбля.

Прежде всего метод ориентирован на неупорядоченные системы, состоящие из дискретных объектов, допускающих устойчивую сегментацию и физически интерпретируемое морфометрическое описание. Иными словами, он применим в тех случаях, когда из изображения можно воспроизводимо извлечь набор параметров объектов, обладающих содержательным физическим смыслом и пригодных для последующего графового, кластерного и ансамблевого анализа.

К основным ограничениям метода относятся:

- сильная дефокусировка изображений, при которой невозможна надёжная детекция объектов;
- полное слияние объектов без возможности их разделения и без дополнительной динамической информации;
- сложные трёхмерные структуры, наблюдаемые только в двумерной проекции без дополнительных средств реконструкции;

- зависимость качества результата от обучающих данных в задачах, где используются методы машинного обучения.

В зависимости от морфологии объектов, степени их перекрытия и характера экспериментальной последовательности в разработанном методе могут использоваться различные алгоритмические модули: классическая детекция, нейросетевая сегментация, динамическая постобработка и топологическая параметризация. Однако при различии конкретных инструментов их результат всегда приводится к единому объектному описанию, пригодному для последующего графового и ансамблевого анализа.

Тем самым разработанный метод не претендует на универсальность в отношении любых изображений и любых типов структур, однако охватывает широкий класс задач, характерных для неупорядоченных дисперсных систем во внешних полях, и обеспечивает для них единый воспроизводимый переход к физически интерпретируемым характеристикам структуры.

2.5. Выводы по Главе 2

Разработана методическая схема количественной структурной параметризации неупорядоченных систем, обеспечивающая воспроизводимый переход от микроскопического изображения к физически интерпретируемому описанию структуры ансамбля. Показано, что цифровое изображение является опосредованным оптическим представлением системы, поэтому для его использования в физическом анализе необходима формализованная последовательность преобразований.

Предложена общая структура метода в виде цепочки (2.18), где исходное изображение преобразуется в набор объектных параметров, затем в структурное представление локального окружения и далее в ансамблевые характеристики. Такая схема отделяет этап детекции и сегментации объектов от последующего физического анализа структуры.

Показано, что предварительная обработка изображений является необходимым этапом метода, поскольку шум, неоднородность освещения, дефокусировка, оптические aberrации и проекционные эффекты могут приводить к систематическим ошибкам в определении координат, размеров, числа объектов, кластерного состава и послойных характеристик. Тем самым предобработка рас-

сматривается не как улучшение визуального качества изображения, а как этап обеспечения достоверности измеряемых структурных параметров.

Обосновано, что этап перехода (2.12) должен быть адаптивным: конкретный метод детекции или сегментации выбирается в зависимости от морфологии объектов, степени их перекрытия, характера экспериментальной последовательности и требуемого набора выходных параметров. Для квазисферических частиц достаточны классические методы детекции; для анизотропных объектов необходима ориентационная параметризация; для перекрывающихся и сложноморфологических объектов применяются методы instance- или semantic segmentation и специализированная постобработка.

Введена унифицированная морфометрическая параметризация объектов, включающая координатные, размерные, ориентационные, формовые и, при необходимости, топологические характеристики. Эта параметризация обеспечивает общий формат представления результатов, полученных различными алгоритмами сегментации, и создаёт основу для графового, кластерного и ансамблевого анализа.

Разработан подход к построению структурного представления локального окружения и выделению кластеров как связанных структурных образований. Для полидисперсных кластеров во вращающемся электрическом поле этот этап реализуется на основе диаграммы Вороного и матрицы межчастичных расстояний, что позволяет учитывать локальную упаковку и различие размеров частиц.

Предложен подход к послойному анализу неупорядоченных полидисперсных кластеров, основанный на последовательном выделении периферических слоёв и переходе к центральной области агломерата. В отличие от радиального усреднения, такой подход не требует предположения о сферической симметрии кластера и позволяет количественно описывать внутреннюю размерную стратификацию через профили $\langle d \rangle(k)$ и $\sigma_d(k)$.

Показано, что конечным результатом количественной структурной параметризации являются не изображения, маски или графы сами по себе, а ансамблевые структурные параметры, на языке которых формулируются физические выводы о самоорганизации системы. В Главе 3 разработанный метод используется как полный экспериментально-измерительный контур для анализа внутренней стратификации полидисперсных кластеров, а в Главе 4 — как структурно-аналитическая основа для исследования размер-селективной конденсации.

Глава 3. Структурная стратификация полидисперсных кластеров во внешнем вращающемся электрическом поле

Глава 3 посвящена структурной стратификации полидисперсных кластеров во внешнем вращающемся электрическом поле. В Главе 1 было показано, что в системах с управляемыми межчастичными взаимодействиями полидисперсность может входить в задачу не только как геометрическая неоднородность, но и как фактор, изменяющий энергетический выигрыш при образовании межчастичных контактов. Поэтому для таких систем принципиален вопрос о том, как распределение частиц по размерам преобразуется во внутреннюю пространственную организацию конечного агломерата.

В разделе 3.1 рассматриваются экспериментальная система и условия управляемой самосборки. Объектом исследования является квазидвумерный ансамбль эмульсионных капель типа масло-в-воде, в котором вращающееся электрическое поле индуцирует эффективное размерно-зависимое притяжение между каплями и приводит к формированию кластеров. Для сферических частиц величина такого притяжения зависит от их размеров, поэтому более крупные капли в среднем получают больший энергетический выигрыш при включении в плотную структуру. На качественном уровне это позволяет ожидать локализации крупных частиц во внутренних областях кластера, однако, как показано в Главе, такая картина не является единственно возможной.

В разделе 3.2 с использованием метода количественной структурной параметризации, разработанного в Главе 2, выполняется переход от микроскопических изображений к объектному, графовому и послойному описанию кластеров. На этой основе проводится экспериментальное выявление двух типов внутренней размерной стратификации. Для кластеров типа А характерна локализация более крупных частиц во внутренних слоях, тогда как для кластеров типа В максимум среднего размера частиц смещён в промежуточные слои. Для количественного различения этих типов рассчитываются послойные профили нормированного среднего диаметра частиц.

В разделе 3.3 анализируется зависимость внутренней стратификации от параметров системы и даётся её физическая интерпретация. Рассматриваются закономерности перехода между структурами типов А и В, проводится сопоставление экспериментальных данных с молекулярно-динамическим моде-

лированием и используется упрощённая теоретическая модель. А/В-переход интерпретируется как результат конкуренции размерно-зависимого энергетического выигрыша, геометрии упаковки и конечного размера агломерата. Для проверки того, что различие между А- и В-кластерами связано именно с размерным перераспределением, а не с общей дефектностью упаковки, проводится анализ топологического беспорядка на основе энтропии Вороного. Существенное перекрытие распределений энтропии для кластеров типов А и В показывает, что оба типа имеют сопоставимый уровень топологического беспорядка, а различие между ними определяется прежде всего внутренним размерным перераспределением частиц.

В разделе 3.4 приведены выводы по Главе. Полученные результаты формируют центральную экспериментальную часть диссертации и подготавливают переход к Главе 4, где рассматривается ансамблевый аспект того же механизма — размер-селективная конденсация в системах с размерно-зависимым притяжением.

3.1. Экспериментальная система и условия управляемой самосборки

Экспериментальное исследование выполнялось на полидисперсной эмульсионной системе типа масло-в-воде, в которой формирование кластеров индуцировалось внешним вращающимся электрическим полем. В качестве модельного объекта была выбрана система эмульсионных капель, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином (BSA), поскольку она сочетает выраженную полидисперсность с возможностью непосредственного наблюдения процесса самосборки на уровне отдельных частиц.

Экспериментальные схемы с вращающимися электрическими полями ранее использовались для исследования управляемой самосборки и динамики коллоидных систем [6; 7; 69; 71; 162; 163].

Общие физические предпосылки управляемой самосборки во вращающихся электрических полях были рассмотрены в Главе 1, где показано, что внешнее поле позволяет направленно изменять эффективное межчастичное взаимодействие, а в полидисперсных системах это взаимодействие становится размерно-зависимым и создаёт предпосылки для внутренней стратификации кластеров. В настоящем разделе рассматривается конкретная эксперимен-

тальная реализация этой физической схемы для полидисперсной эмульсии масло-в-воде, использованной в работе, лежащей в основе данной Главы.

Эмульсия готовилась ультразвуковой эмульсификацией смеси 0,5 мл льняного масла и 4,5 мл водного раствора BSA с концентрацией $4 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$. Ультразвуковое воздействие в течение 1,5 мин приводило к формированию устойчивых микрокапель [164], стабилизированных адсорбированным белковым слоем BSA, препятствующим коалесценции и последующему укрупнению капель вследствие оствальдовского созревания [165]. Такая устойчивость связана с функциональными свойствами белкового межфазного слоя, формирующего вязкоупругий барьер на поверхности капель [166].

Для создания управляемого межчастичного взаимодействия использовалась восьмиэлектродная ячейка с характерным размером рабочей области порядка 400 мкм, аналогичная ячейкам, применявшимся ранее для исследования управляемой самосборки в переменных и вращающихся полях [69; 71]. Вращающееся электрическое поле формировалось подачей синусоидальных напряжений на пары противоположных электродов с фазовым сдвигом $\pi/4$ между соседними парами. Схема экспериментальной ячейки приведена на Рисунке 3.1.

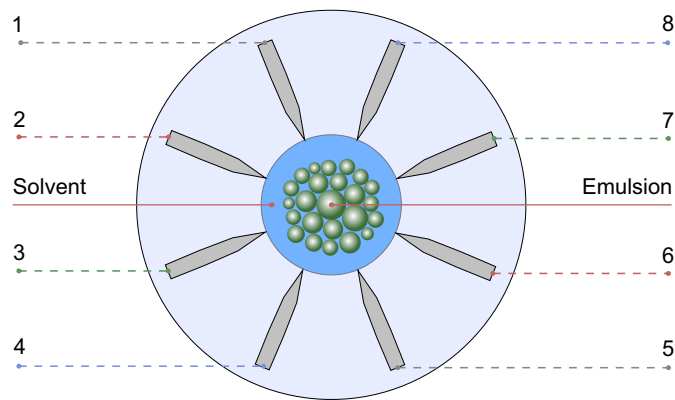


Рисунок 3.1 — Схематическое изображение экспериментальной ячейки. Ячейка состоит из восьми электродов, расположенных по окружности; в центральной области диаметром порядка 400 мкм размещается полидисперсная эмульсия, на противоположные пары электродов (1–5, 2–6 и т.д.) подаются синусоидальные напряжения, при этом между соседними парами поддерживается фазовый сдвиг $\pi/4$, что обеспечивает формирование вращающегося электрического поля и индуцированную самосборку эмульсионных капель [3]

При достаточно высокой частоте вращения поля мгновенные диполь-дипольные взаимодействия усредняются по периоду, в результате чего между

каплями возникает эффективное изотропизированное притяжение [70; 72; 73]. Для сферических частиц величина этого притяжения возрастает с увеличением амплитуды поля и зависит от размеров взаимодействующих частиц, так что внешнее поле изменяет не только общий уровень агрегации, но и энергетический баланс между фракциями разных размеров [3; 71; 73]. Именно это управляемое притяжение и создаёт условия для формирования устойчивых кластеров в плоскости наблюдения. Тем самым рассматриваемая система представляет собой конкретную экспериментальную реализацию физической схемы, обсуждавшейся в разделе 1.1, посвящённом управляемым межчастичным взаимодействиям во внешних полях.

Во всех экспериментах частота вращения поля составляла 30 кГц, а амплитуда напряжения на электродах изменялась в диапазоне 50–600 В. Существенным экспериментальным фактом является переход к выраженному режиму кластерообразования при увеличении амплитуды поля. При малых напряжениях наблюдаются преимущественно небольшие и слабо развитые агломераты, тогда как при $U \gtrsim 300$ В индуцированное притяжение становится достаточным для формирования устойчивых многослойных полидисперсных кластеров. Характерные конфигурации системы при различных амплитудах внешнего напряжения приведены на Рисунке 3.2. На этом рисунке частицы окрашены в соответствии с принадлежностью к слоям выделенных кластеров, что позволяет непосредственно проследить усиление самосборки при росте напряжения.

Основные параметры экспериментальной системы сведены в Таблице 2. В таблице зафиксированы только те характеристики установки и образца, которые непосредственно используются в дальнейшем при интерпретации результатов: состав эмульсии, параметры её приготовления, геометрия ячейки, условия внешнего воздействия и режим регистрации изображений.

Регистрация структуры системы выполнялась методом оптической микроскопии. Самосборка записывалась с помощью CCD-камеры при увеличении 40 $\times$, после чего видеоданные подвергались цифровой обработке. Такая схема регистрации позволяла перейти от визуального наблюдения отдельных кадров к количественному описанию конфигураций системы на уровне частиц, кластеров и их внутренних слоёв. Как следует из Таблицы 2, параметры эксперимента были выбраны таким образом, чтобы обеспечить, с одной стороны, выраженный

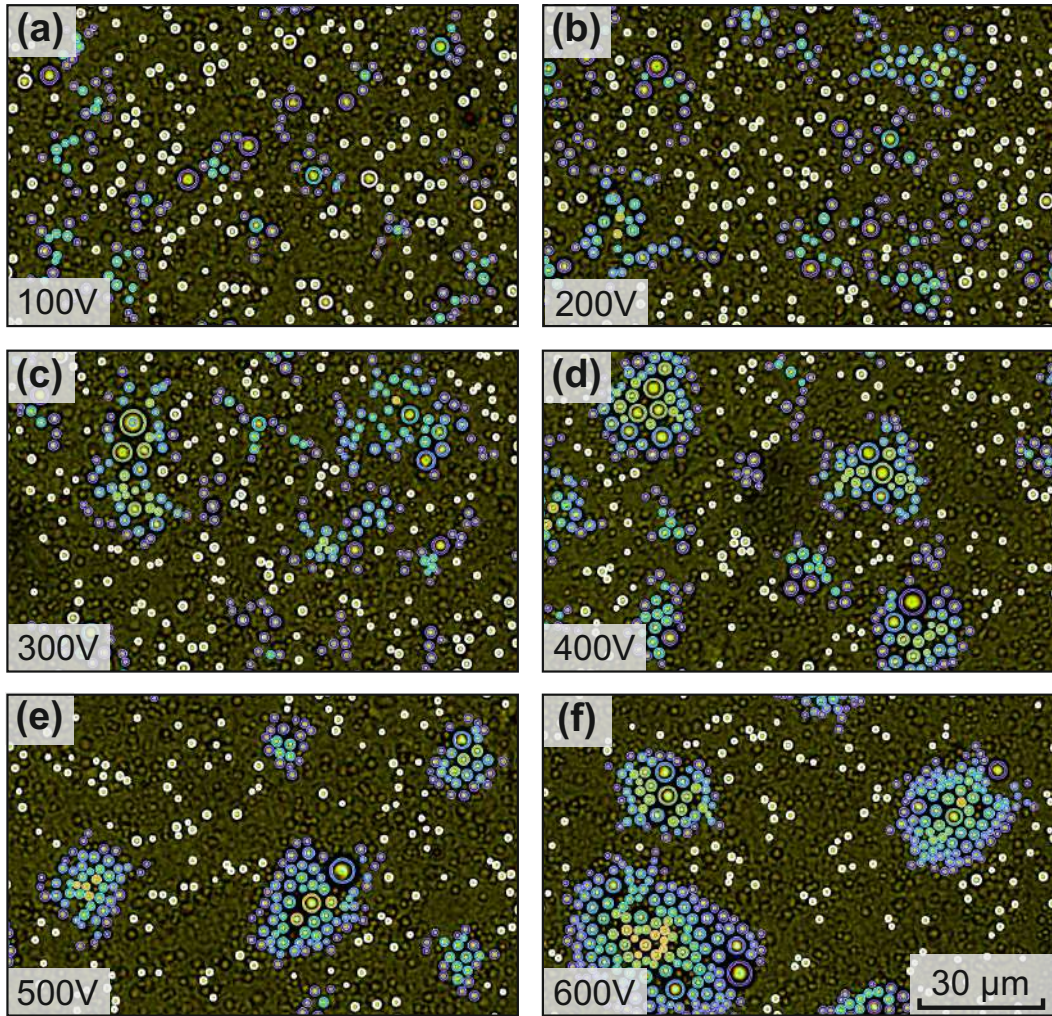


Рисунок 3.2 — Кластеры, формирующиеся при различных амплитудах напряжения внешнего поля, частицы окрашены в соответствии с номером структурного слоя k , отсчитываемым от периферии к центру кластера: фиолетовый цвет соответствует внешнему слою $k = 1$, последующие цвета — более внутренним слоям, белые частицы не отнесены ни к одному кластеру [3]

режим управляемой самосборки, а с другой возможность последующего количественного анализа внутренней структуры формирующихся кластеров.

Таким образом, рассматриваемая система представляет собой квазидвумерный полидисперсный ансамбль с управляемым размерно-зависимым притяжением и служит прямой экспериментальной основой для анализа внутренней стратификации кластеров, который проводится в последующих разделах настоящей Главы.

Таблица 2 — Основные параметры экспериментальной системы

Параметр	Значение / описание
Тип системы	Полидисперсная эмульсия типа масло-в-воде
Стабилизатор капель	BSA
Состав исходной смеси	0,5 мл льняного масла + 4,5 мл раствора BSA
Концентрация BSA	$4 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$
Метод приготовления	Ультразвуковая эмульсификация
Время ультразвукового воздействия	1,5 мин
Тип ячейки	Восьмиэлектродная
Характерный размер рабочей области	400 мкм
Частота вращения поля	30 кГц
Диапазон напряжений	50–600 В
Порог выраженного кластерообразования	$\sim 300 \text{ В}$
Метод регистрации	Оптическая микроскопия + CCD-камера
Увеличение	40×

3.2. Экспериментальное выявление двух типов внутренней структуры кластеров

Для выявления внутренней размерной стратификации кластеров использовался метод количественной структурной параметризации, разработанный в Главе 2. Выделение частиц на изображениях выполнялось в рамках процедуры цифровой обработки микроскопических данных: изображения переводились в градации серого, подвергались пороговой обработке, после чего для квазикруглых объектов определялись координаты центров и эквивалентные диаметры. Эта процедура соответствует объектной параметризации, описанной в разделе 2.3.1. Далее в рамках настоящей задачи выполнялись построение структурного представления межчастичных связей, выделение кластеров и их послойная декомпозиция, как описано в разделах 2.4.2 и 2.4.3. Тем самым визуально наблю-

даемая структура системы переводилась в набор количественных параметров, пригодных для статистического анализа и физической интерпретации. В качестве иллюстрации этого этапа на Рисунке 3.3 представлена процедура детекции кластеров.

В обозначениях Главы 2 характерный размер объекта обозначался как d_i . В настоящей Главе, поскольку анализируются квазисферические эмульсионные капли и далее проводится сопоставление с моделью межчастичного взаимодействия, для эквивалентного диаметра частицы используется обозначение σ_i . Тем самым σ_i является конкретизацией обобщённого параметра d_i для рассматриваемой экспериментальной системы. Для характеристики ширины распределений размеров далее используется обозначение $\delta\sigma$: величина $\delta\sigma(k)$ задаёт стандартное отклонение диаметров частиц в k -м слое кластера, $\delta\sigma_{\text{parent}}$ – стандартное отклонение исходного распределения размеров, а $\delta\sigma_c$ в Главе 4 используется для описания ширины распределения размеров в конденсированной фазе.

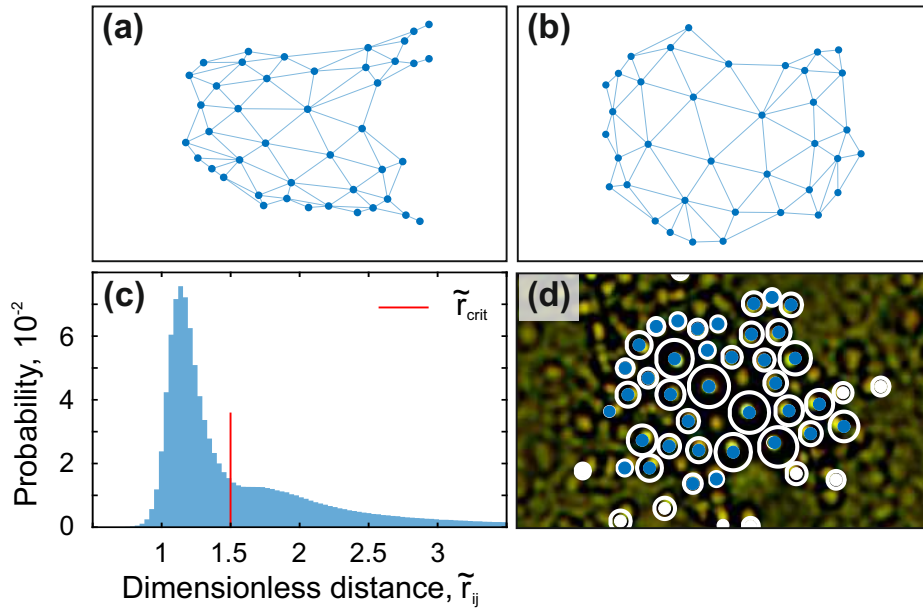


Рисунок 3.3 — Иллюстрация выделения кластеров: а — граф межчастичных связей; б — изменение графа после применения дополнительного структурного критерия, исключающего слабо связанные частицы; в — гистограмма значений $\tilde{r}_{ij}$, по которой определяется критическое значение $\tilde{r}_{\text{crit}}$ (красная линия); д — обнаруженный кластер (д) [3]

Затем на основе межцентровых расстояний строился граф межчастичных связей, из которого выделялись отдельные кластеры. При определении кластеров использовался метод, описанный в разделе 2.4.2. Ввиду полидисперсности

системы в качестве меры близости использовалась нормированная межцентровая дистанция

$$\tilde{r}_{ij} = \frac{\sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2}}{\sigma_i + \sigma_j}, \quad (3.1)$$

где x_i , y_i и σ_i обозначают координаты и диаметр i -й частицы. Такая нормировка позволяет сравнивать расстояния между парами частиц разных размеров и использовать единый порог $\tilde{r}_{\text{crit}}$ для построения графа связей. Критическое значение $\tilde{r}_{\text{crit}}$, определяющее принадлежность частиц к одному кластеру, выбиралось на основе анализа экспериментальных распределений нормированных межцентровых дистанций; соответствующая гистограмма приведена на Рисунке 3.3 с. Как видно из Рисунка 3.3 а–б, для исключения частиц, не принадлежащих реальной структуре кластера, использовался дополнительный структурный критерий: каждая частица, отнесённая к кластеру, должна иметь по меньшей мере две связи с другими частицами того же кластера.

После выделения кластеров выполнялась их послойная декомпозиция. Процедура начиналась с определения внешнего слоя частиц, лежащих на границе агломерата, после чего эти частицы удалялись из набора данных и операция повторялась для оставшейся внутренней части кластера. В результате каждый кластер представлялся в виде конечной последовательности топологических слоёв. В настоящей Главе используется нумерация слоёв от периферии к центру: $k = 1$ соответствует внешнему слою, $k = 2$ – следующему за ним внутреннему слою и т.д. Такой подход не требует предположения о радиальной симметрии кластера и поэтому особенно удобен для анализа полидисперсных кластеров. Иллюстрация послойной декомпозиции приведена на Рисунке 3.4, где показаны исходное изображение кластера, его разбиение на слои и их отдельное представление.

Для дальнейшего анализа вводились количественные параметры, описывающие как отдельные частицы, так и внутреннюю структуру кластера в целом. Используемые обозначения и их физический смысл приведены в Таблице 3. Эта таблица фиксирует единый язык описания, который далее используется при анализе послойных профилей и различении кластеров двух типов.

Для каждого слоя вычислялись послойные структурные параметры: число частиц в слое n_k , средний эквивалентный диаметр частиц

$$\langle \sigma \rangle(k) = \frac{1}{n_k} \sum_{i \in L_k} \sigma_i, \quad (3.2)$$

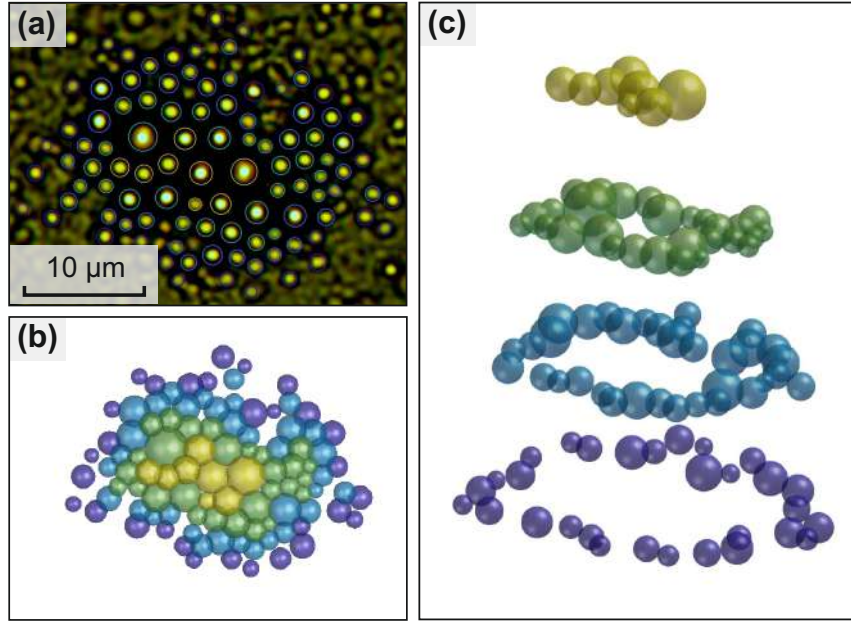


Рисунок 3.4 — Послойная декомпозиция кластера: а — исходное изображение экспериментальной системы; б — тот же кластер представлен после разбиения на структурные слои, где внешний слой имеет номер $k = 1$, а последующие значения k соответствуют движению от периферии к центральной области кластера; с — выделенные слои в трёхмерном представлении для наглядной визуализации последовательного удаления периферических слоёв [3]

и стандартное отклонение размеров

$$\delta\sigma(k) = \sqrt{\frac{1}{n_k} \sum_{i \in L_k} (\sigma_i - \langle\sigma\rangle(k))^2}. \quad (3.3)$$

Основное внимание далее сосредоточено на профилях $\langle\sigma\rangle(k)$ и $\delta\sigma(k)$, определяемых выражениями (3.2) и (3.3), поскольку именно они наиболее чувствительны к внутреннему размерному перераспределению частиц между слоями кластера.

Для сопоставления экспериментальных данных с результатами молекулярно-динамического моделирования далее также используется нормированный средний диаметр частиц в слое

$$\langle\sigma\rangle_{\text{norm}}(k) = \frac{\langle\sigma\rangle(k)}{\langle\sigma\rangle_{\text{parent}}}, \quad (3.4)$$

где $\langle\sigma\rangle_{\text{parent}}$ — средний диаметр частиц в исходном распределении. Такая нормировка устраняет различие абсолютных масштабов между экспериментом и моделью и позволяет сравнивать форму послойных профилей.

Таблица 3 — Количественные параметры, используемые для описания внутренней структуры кластера

Обозначение	Смысл параметра
N_c	число частиц в отдельном кластере
N_L	число структурных слоёв в кластере
k	номер слоя, отсчитываемый от периферии к центру; $k = 1$ соответствует внешнему слою
n_k	число частиц в k -м слое
A_i	площадь изображения i -й частицы
σ_i	эквивалентный диаметр i -й частицы
$\langle \sigma \rangle(k)$	средний эквивалентный диаметр частиц в слое k
$\langle \sigma \rangle_{\text{norm}}(k)$	средний эквивалентный диаметр частиц в слое k , нормированный на средний диаметр исходного распределения
$\delta \sigma(k)$	стандартное отклонение эквивалентных диаметров частиц в слое k
$\delta \sigma_{\text{parent}}$	стандартное отклонение исходного распределения диаметров частиц
PDI	относительная полидисперсность исходной системы: $\text{PDI} = \delta \sigma_{\text{parent}} / \langle \sigma \rangle_{\text{parent}}$

На заключительном этапе выполнялось ансамблевое усреднение послойных характеристик по множеству кластеров близкого размера. Такой переход от анализа отдельных реализаций к усреднённым профилям был необходим для подавления флуктуаций, связанных с индивидуальными особенностями конкретных конфигураций, и для выявления статистически устойчивых закономерностей внутренней организации кластеров. В Таблице 4 приведены параметры экспериментальной выборки, использованной для количественного анализа: число обработанных видеосерий, число выделенных кластеров, среднее число структурных слоёв $\langle N_L \rangle$ и диапазон значений N_L для различных амплитуд напряжения U .

Таблица 4 — Параметры экспериментальной выборки для анализа кластеров при различных амплитудах напряжения

U , В	Видеосерий	Кластеров	$\langle N_L \rangle$	Диапазон N_L
50	3	120	1,9	1–2
100	8	452	1,9	1–3
150	3	112	1,9	1–4
200	8	452	1,9	1–7
250	3	86	2,1	1–7
300	7	289	2,0	1–7
400	8	285	2,2	1–8
500	7	187	2,6	1–8
600	9	190	2,9	1–8

Для качественного сопоставления послойных профилей с реальными экспериментальными конфигурациями удобно рассматривать их совместно. На Рисунке 3.5 приведены характерные кластеры, наблюдаемые при разных амплитудах напряжения внешнего поля, вместе с соответствующими профилями нормированного среднего размера частиц $\langle \sigma \rangle_{\text{norm}}(k)$. Панель а, соответствующая $U = 200$ В, иллюстрирует сравнительно малый кластер, для которого максимум профиля располагается во внутренней области. Панели b и c, соответствующие $U = 400$ В и $U = 600$ В, демонстрируют более крупные кластеры, для которых максимум $\langle \sigma \rangle_{\text{norm}}(k)$ смещается в промежуточные слои. Тем самым уже на уровне характерных экспериментальных реализаций видно, что с ростом напряжения поля, сопровождающимся усилением самосборки и укрупнением кластеров, внутренняя стратификация перестаёт быть монотонной.

Для наглядного различения двух выявленных режимов внутренней организации удобно ввести их схематическое представление. На Рисунке 3.6 показаны кластеры двух типов. В кластере типа А максимум среднего размера располагается во внутренних слоях, что соответствует преимущественной локализации крупных частиц в центральной области агломерата. В кластере типа В максимум смещён в промежуточные слои, тогда как центральная область не содержит наиболее крупных частиц.

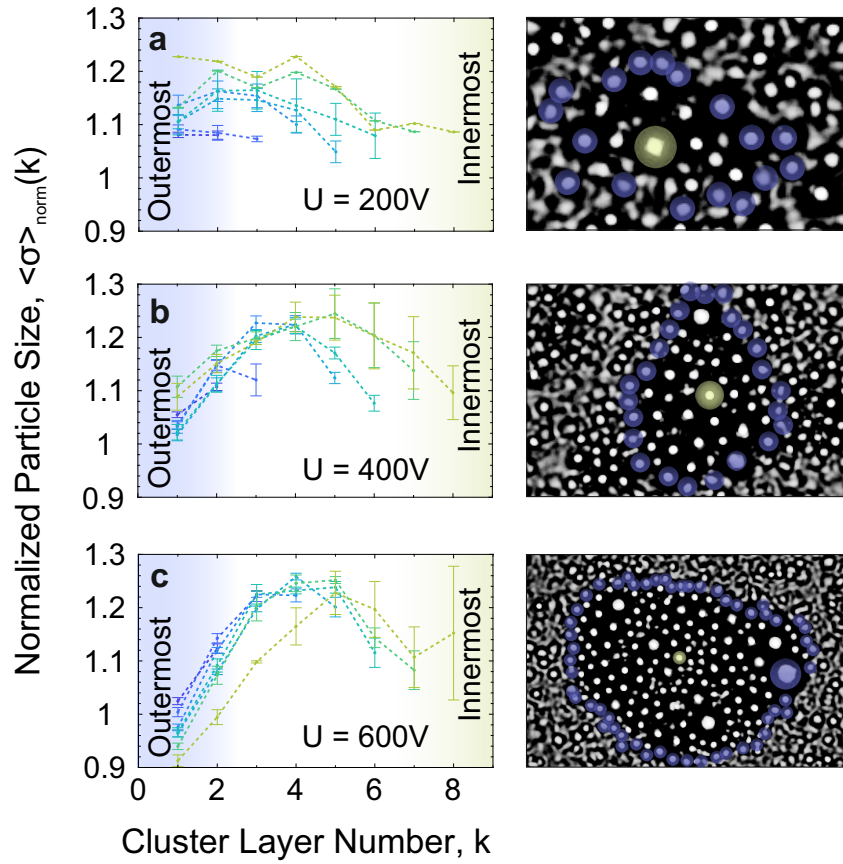


Рисунок 3.5 — Характерные экспериментальные кластеры и соответствующие им послойные профили нормированного среднего диаметра частиц при разных амплитудах напряжения внешнего поля: а — $U = 200$ В; б — $U = 400$ В; в — $U = 600$ В

Для проверки того, что различие между А- и В-кластерами связано именно с внутренним распределением частиц по размерам, а не является следствием существенно различающейся степени локальной упаковочной дефектности, дополнительно был выполнен анализ топологического беспорядка кластеров с использованием энтропии Вороного. Для каждого выделенного кластера по координатам центров частиц строилось разбиение Вороного, после чего для каждой ячейки определялось число её сторон j , а затем вычислялась вероятность P_j обнаружения ячейки с данным числом сторон внутри кластера. На этой основе энтропия Вороного определялась как

$$S_v = - \sum_j P_j \ln P_j, \quad (3.5)$$

где меньшие значения S_v соответствуют более упорядоченным локальным конфигурациям, близким к гексагональной упаковке, а большие значения отражают более высокий уровень топологического беспорядка. Как видно из

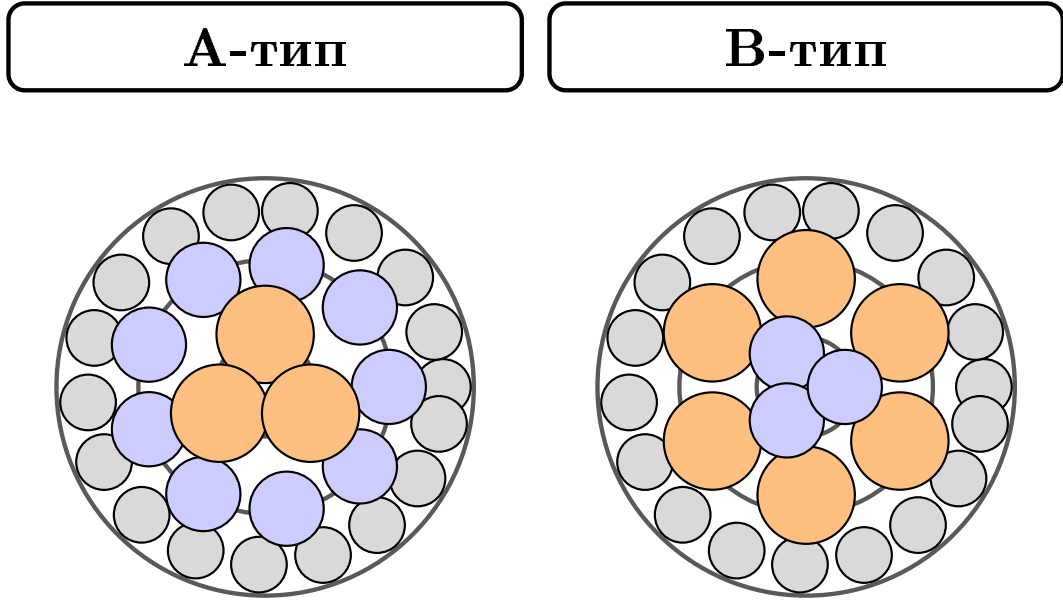


Рисунок 3.6 — Примеры двух типов внутренней структуры кластеров: кластер типа А характеризуется преимущественной локализацией крупных частиц во внутренних слоях, в кластере типа В наиболее крупные частицы смещены в промежуточные слои, тогда как центральная область занята частицами меньшего или промежуточного размера

Рисунка 3.7, распределения S_v для кластеров типов А и В являются широкими и существенно перекрываются во всём исследованном диапазоне числа слоёв. Это указывает на то, что оба типа кластеров характеризуются сопоставимым уровнем топологического беспорядка. Следовательно, различие между А- и В-стратификацией связано прежде всего с перераспределением крупных частиц между центральными и промежуточными слоями, а не с заметным изменением общей степени топологической упорядоченности кластера.

Таким образом, применённая процедура обработки, основанная на методе, разработанном в Главе 2, позволила перейти от микроскопических изображений к количественному послойному описанию внутренней структуры кластеров. Введённые характеристики $\langle \sigma \rangle(k)$, $\langle \sigma \rangle_{\text{norm}}(k)$ и $\delta \sigma(k)$ задают воспроизводимый набор критериев для анализа внутренней размерной стратификации: ненормированный профиль характеризует абсолютный средний диаметр частиц в слое, нормированный профиль используется для сопоставления эксперимента с моделированием, а $\delta \sigma(k)$ описывает ширину локального распределения размеров. Сопоставление профилей с характерными экспериментальными конфигурациями на Рисунке 3.5 и их идеализированной схемой на Рисунке 3.6 показывает, что в системе реализуются два качественно различных типа внутренней организа-

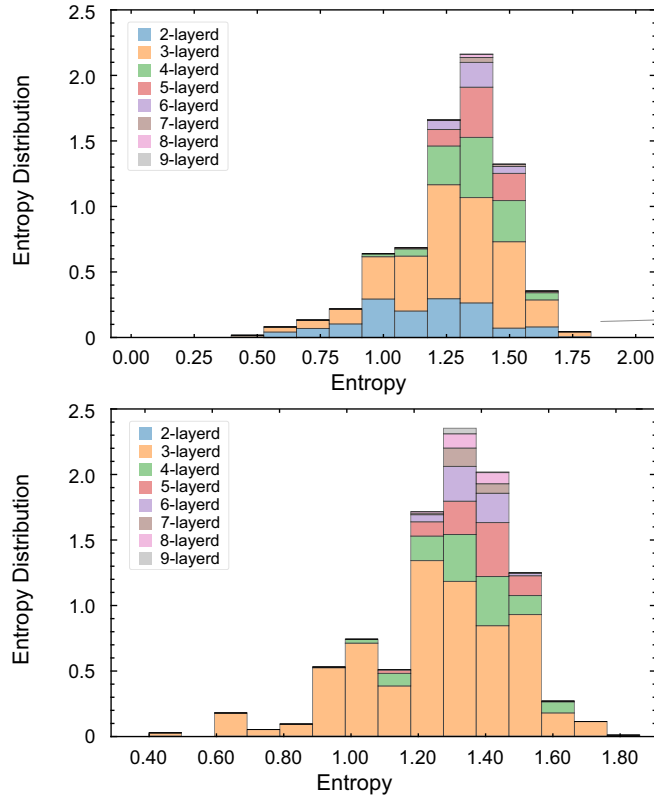


Рисунок 3.7 — Распределение энтропии Вороного S_v для кластеров типов А и В с различным числом структурных слоёв [3]

ции кластеров. Дополнительный анализ энтропии Вороного, представленный на Рисунке 3.7, показывает, что эти два типа не различаются по общему уровню топологического беспорядка. Следовательно, различие между А- и В-кластерами определяется именно характером внутреннего размерного перераспределения частиц, а не простой разницей в степени локальной дефектности упаковки. Далее эти два режима внутренней структуры обозначаются как кластеры типов А и В, а в следующем разделе анализируется, каким образом реализация каждого из них зависит от параметров системы.

3.3. Зависимость внутренней стратификации от параметров системы и её физическая интерпретация

Установление двух типов внутренней размерной стратификации кластеров, выполненное в предыдущем разделе, ставит следующий вопрос: при каких условиях реализуется каждый из этих типов и какова их физическая природа. Как показано в Главе 1, в полидисперсных системах с управляемыми взаимодействиями размер частиц влияет не только на геометрию упаковки, но и

на величину эффективного притяжения между объектами. Поэтому переход между А- и В-структурами следует рассматривать как результат совместного действия масштабного, композиционного и энергетического факторов.

В настоящем разделе этот переход анализируется последовательно на трёх уровнях. Сначала рассматриваются экспериментальные закономерности, связывающие появление А- и В-кластеров с режимом самосборки и размером формирующихся агломератов. Затем эта картина сопоставляется с результатами молекулярно-динамического моделирования, позволяющего проверить универсальность наблюдаемого сценария. Наконец, с помощью упрощённой теоретической модели обсуждается вопрос о том, может ли В-стратификация соответствовать не только кинетически заблокированному, но и энергетически предпочтительному состоянию системы.

3.3.1. Экспериментальные закономерности перехода между А- и В-структурами

Количественная обработка экспериментальных данных показала, что тип внутренней стратификации не является случайной особенностью отдельных конфигураций, а систематически связан с размером формирующегося кластера. Для сравнительно малых кластеров более типичной является А-структура, при которой наиболее крупные частицы локализованы во внутренней области агломерата. В этом случае послойный профиль $\langle \sigma \rangle(k)$ демонстрирует монотонный или близкий к монотонному рост при переходе от периферии к центру.

По мере увеличения размера кластера ситуация качественно меняется. Для более крупных агломератов максимум профиля $\langle \sigma \rangle(k)$ смещается из центральных слоёв в промежуточную область, что соответствует переходу к В-стратификации. Именно такая эволюция профилей является главным экспериментальным признаком того, что внутренняя организация полидисперсных кластеров не сводится к единственному сценарию. Наиболее наглядно данная тенденция представлена на Рисунке 3.5, где в панелях а–с показаны экспериментальные профили для различных амплитуд внешнего напряжения. Из этого рисунка видно, что при усилении самосборки и росте характерного размера кластеров максимум $\langle \sigma \rangle(k)$ смещается из центральной области во внутренние промежуточные слои.

Важно подчеркнуть, что в экспериментальной части настоящей работы независимо варьировалась амплитуда внешнего напряжения, тогда как полидисперсность являлась характеристикой исследуемой эмульсионной системы, а не отдельным управляющим параметром. Поэтому непосредственный экспериментальный вывод данного подраздела состоит в том, что появление кластеров типа В связано с переходом к режиму более выраженной самосборки, сопровождающемуся формированием более крупных агломератов. Иными словами, в эксперименте переход от А- к В-стратификации наблюдается прежде всего как эффект роста размера кластера при увеличении напряжения.

В монодисперсных системах с индуцированным притяжением обычно реализуется более простая картина, близкая к жидкость–газовому расслоению с эффективной температурой, задаваемой величиной взаимодействия [71; 83]. В полидисперсном случае ситуация усложняется, поскольку размерно-зависимое притяжение создаёт дополнительный канал внутреннего перераспределения частиц разных размеров внутри агломерата. Поэтому полученная экспериментальная картина указывает на то, что наблюдаемый А/В-переход связан не только с общим усилением агрегации, но и с самой природой взаимодействий в полидисперсной системе.

Однако сама по себе экспериментальная зависимость ещё не позволяет установить, является ли наблюдаемая В-стратификация универсальным следствием размерно-зависимого притяжения или же она определяется специфическими особенностями именно данной эмульсионной системы. По этой причине следующим шагом является сопоставление экспериментальных результатов с данными молекулярно-динамического моделирования.

3.3.2. Сопоставление экспериментальных данных с молекулярно-динамическим моделированием

Для проверки того, что обнаруженные в эксперименте типы внутренней стратификации не являются артефактом обработки изображений или частным следствием конкретной экспериментальной конфигурации, были выполнены молекулярно-динамические расчёты с использованием пакета LAMMPS [167] для полидисперсной системы с короткодействующим отталкиванием и эффективным дальнедействующим притяжением.

В модели использовался эффективный парный потенциал

$$\varphi(r_{ij}) = \varphi_{\text{WCA}}(r_{ij}) + \varphi_{\text{IPL3}}(r_{ij}), \quad (3.6)$$

где φ_{WCA} задаёт короткодействующее отталкивание типа Уикса–Чандлера–Андерсена (Weeks–Chandler–Andersen, WCA), а φ_{IPL3} описывает размерно-зависимое диполь-подобное притяжение, убывающее как $(r_{ij})^{-3}$ [71; 73; 83]:

$$\varphi_{\text{IPL3}}(r_{ij}) = -\varepsilon \frac{\sigma_i^3 \sigma_j^3}{(r_{ij})^3}. \quad (3.7)$$

Короткодействующее отталкивание задавалось потенциалом WCA:

$$\varphi_{\text{WCA}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon_{\text{WCA}} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \varepsilon_{\text{WCA}}, & r_{ij} < 2^{1/6} \sigma_{ij}, \\ 0, & r_{ij} \geq 2^{1/6} \sigma_{ij}, \end{cases} \quad (3.8)$$

где $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ задаёт характерный контактный размер пары частиц.

Здесь σ_i и σ_j — диаметры взаимодействующих частиц, r_{ij} — физическое расстояние между их центрами, в отличие от нормированной дистанции (3.1), использованной при построении графа связей, а ε характеризует величину управляемого притяжения.

В расчётах рассматривалась полидисперсная система из $N = 1600$ частиц. Диаметры частиц σ_i задавались нормальным распределением со средним значением $\langle \sigma \rangle_{\text{parent}} = 1$. Ширина исходного распределения характеризовалась стандартным отклонением $\delta \sigma_{\text{parent}}$, а относительная полидисперсность определялась как

$$\text{PDI} = \frac{\delta \sigma_{\text{parent}}}{\langle \sigma \rangle_{\text{parent}}}. \quad (3.9)$$

Поскольку в расчётах использовалась нормировка $\langle \sigma \rangle_{\text{parent}} = 1$, численное значение PDI совпадает со стандартным отклонением исходного распределения размеров. В настоящей диссертации далее используется обозначение PDI для относительной полидисперсности и $\delta \sigma$ для стандартного отклонения распределения размеров.

Взаимодействие вычислялось с радиусом отсечения $r_c = 15 \langle \sigma \rangle_{\text{parent}}$ [3]. Такое описание не претендует на полное воспроизведение всех особенностей экспериментальной эмульсии, но позволяет выделить главный физический

механизм — зависимость величины индуцированного притяжения от размеров взаимодействующих частиц. Использование WCA-потенциала в качестве приближения жёсткосферного отталкивания соответствует распространённой практике моделирования дисперсных систем с короткодействующим отталкиванием [7; 71; 162].

Наиболее важным результатом является то, что MD-моделирование качественно воспроизводит оба наблюдаемых типа внутренней стратификации. Как и в эксперименте, малые кластеры демонстрируют А-структуру с локализацией крупных частиц в центральной области, тогда как в более крупных кластерах появляется В-режим с максимумом $\langle \sigma \rangle_{\text{norm}}(k)$ в промежуточных слоях. Кроме того, при малых значениях эффективного взаимодействия выраженная стратификация может нарушаться, что также согласуется с экспериментальной картиной. На Рисунке 3.8 экспериментальные и модельные данные представлены в виде нормированных послойных профилей $\langle \sigma \rangle_{\text{norm}}(k)$. Использование нормировки на средний размер частиц в исходном распределении позволяет сопоставлять экспериментальные данные и результаты моделирования, несмотря на различие абсолютных масштабов длины.

Существенно, что достигнутое согласие является именно качественным. Используемая MD-модель является упрощённой: она не учитывает многочастичные эффекты, возможную деформируемость эмульсионных капель, различие высот центров частиц и ряд других факторов, которые могут быть важны в реальной системе. Тем не менее воспроизведение той же общей картины — кластеры типа А для малых агломератов и кластеры типа В для больших — показывает, что ключевую роль играет сама размерная зависимость управляемого притяжения, а не детали конкретной процедуры наблюдения или обработки.

Таким образом, MD-расчёты подтверждают, что переход между А- и В-структурами обусловлен физикой взаимодействий в полидисперсной системе и не сводится к экспериментальному артефакту. Однако сами по себе MD-результаты ещё не отвечают на принципиальный вопрос: является ли В-стратификация только кинетически заблокированным состоянием. Для систем с управляемой самосборкой известны как diffusion-limited режимы агрегации, так и kinetically-blocked структуры, в которых система не достигает истинного равновесия [7; 168—171]. Поэтому следующим шагом является рассмотрение упрощённой теоретической модели, позволяющей оценить, может ли В-структура быть энергетически предпочтительной.

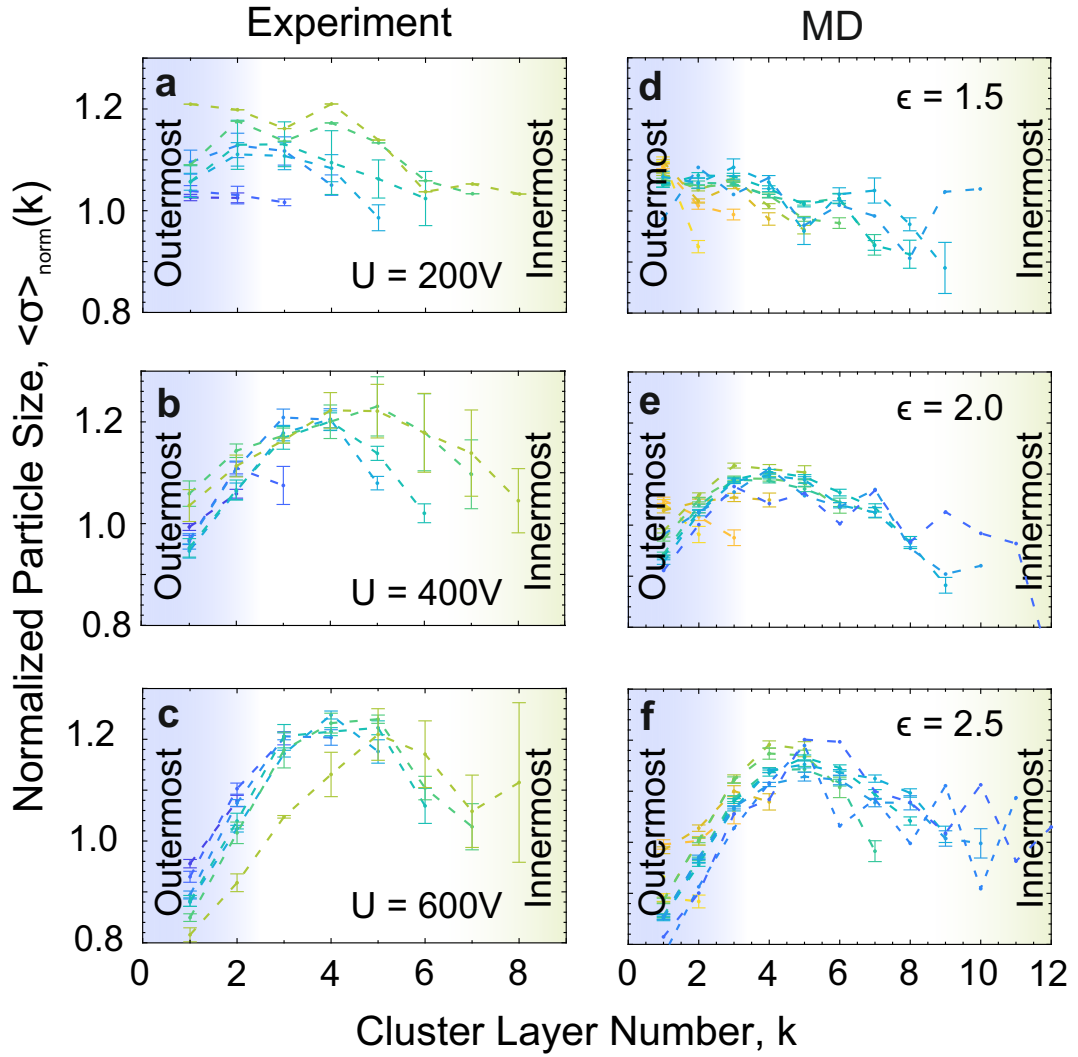


Рисунок 3.8 — Послойные профили среднего диаметра частиц в кластерах: а–с — для различных значений напряжения в эксперименте: d–f — для различных значений параметра взаимодействия в моделировании методом молекулярной динамики [3]

3.3.3. Упрощённая теоретическая модель и физическая интерпретация А/В-перехода

Для ответа на вопрос о природе кластеров типа В в настоящей работе использовалась упрощённая теоретическая модель, в которой кластер рассматривается как система из N_c частиц, распределённых по N_L слоям. Цель данной модели состоит не в точном воспроизведении всех деталей экспериментальной эмульсионной системы, а в выяснении того, может ли В-структура, характеризующаяся локализацией крупных частиц в промежуточных слоях, быть энергетически предпочтительной конфигурацией. Для этого необходимо оце-

нить полную энергию слоистой структуры как функцию распределения частиц по слоям. Модель является укрупнённым описанием: реальный неупорядоченный кластер заменяется набором концентрических слоёв с заданным числом частиц и средним диаметром в каждом слое. Такое приближение не предназначено для точного восстановления геометрии конкретного агломерата, но позволяет оценить энергетический эффект перераспределения частиц разных размеров между центральными и промежуточными слоями.

Пусть для каждого j -го слоя известны число частиц n_j и средний эквивалентный диаметр частиц $\langle\sigma\rangle(j)$. В грубом кольцевом приближении, когда частицы слоя располагаются вдоль окружности без учёта локальных дефектов упаковки, радиус слоя оценивается как

$$R_j = \frac{\langle\sigma\rangle(j) n_j}{2\pi}. \quad (3.10)$$

Чтобы исключить среднее перекрытие частиц в соседних слоях, должно выполняться условие

$$R_{j+1} - R_j \geq \frac{\langle\sigma\rangle(j+1) + \langle\sigma\rangle(j)}{2}. \quad (3.11)$$

Отсюда для радиусов последовательных слоёв записывается рекуррентное соотношение

$$R_{j+1} = \max \left\{ \frac{\langle\sigma\rangle(j+1) n_{j+1}}{2\pi}, R_j + \frac{\langle\sigma\rangle(j+1) + \langle\sigma\rangle(j)}{2} \right\}. \quad (3.12)$$

Таким образом, соотношения (3.10)–(3.12) задают геометрию слоистой структуры через набор величин $\{R_j, n_j, \langle\sigma\rangle(j)\}$. Зная эти параметры, можно оценить энергию индуцированного притяжения между различными слоями и внутри каждого слоя. В предположении диполь-подобного эффективного притяжения взаимодействие между слоями i и j записывается в виде

$$E_{ij} = -\frac{n_i n_j}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\langle\sigma\rangle^3(i) \langle\sigma\rangle^3(j)}{r_{ij}^3(\theta)} d\theta, \quad r_{ij}(\theta) = \sqrt{R_i^2 + R_j^2 - 2R_i R_j \cos \theta}. \quad (3.13)$$

Аналогично, энергия взаимодействия частиц внутри одного слоя оценивается как

$$E_i = -\frac{(n_i - 1)n_i}{4(\pi - \varphi_i)} \int_{\varphi_i}^{2\pi - \varphi_i} \frac{\langle\sigma\rangle^6(i)}{r_{ii}^3(\theta)} d\theta, \quad (3.14)$$

где $\varphi_i \simeq \langle \sigma \rangle(i)/R_i$ — угловой параметр отсечения в малоугловом приближении, исключаяющий область непосредственного перекрытия соседних частиц в одном слое.

Тогда полная энергия индуцированных взаимодействий в кластере определяется как

$$E_{\text{full}} = \sum_{i=1}^{N_L} E_i + \sum_{i < j}^{N_L} E_{ij}. \quad (3.15)$$

При этом используется приближение $T \rightarrow 0$, соответствующее режиму достаточно сильного внешнего воздействия, при котором энтропийным вкладом и тепловым расширением системы можно пренебречь. В этом случае задача о равновесном распределении частиц по слоям сводится к минимизации энергии межчастичных взаимодействий E_{full} , тогда как короткодействующее отталкивание учитывается геометрически через условие неперекрывания слоёв (3.11). Такое упрощение позволяет выделить именно вклад размерно-зависимого притяжения в формирование А- и В-структур.

Минимизация полной энергии E_{full} в выражении (3.15) по возможным распределениям частиц между слоями позволяет определить, в какой области параметров системы энергетически предпочтительны А- или В-кластеры. Численная минимизация энергии выполнялась с использованием эволюционной стратегии (μ, λ) , реализованной в библиотеке DEAP. При этом учитывались мутации, изменяющие принадлежность отдельной частицы к слою, а также перестановки частиц между слоями. Для каждого набора параметров проводилась серия независимых минимизаций, что позволяло оценивать вероятность реализации различных типов внутренней структуры.

Принципиально важный результат этой модели состоит в том, что В-структуры в рамках принятого слоевого приближения могут возникать не только как кинетически заблокированные состояния, но и как энергетически предпочтительные конфигурации. Поэтому наблюдение В-стратификации в эксперименте не обязательно следует интерпретировать исключительно как следствие неравновесной остановки роста кластера. На Рисунке 3.9 показан пример кластера, полученного в результате минимизации энергии. Как видно из этого рисунка, максимум среднего размера частиц может располагаться не в центральной области, а в промежуточных слоях. Этот результат особенно ва-

жен, поскольку он демонстрирует саму возможность равновесной реализации кластера типа В.

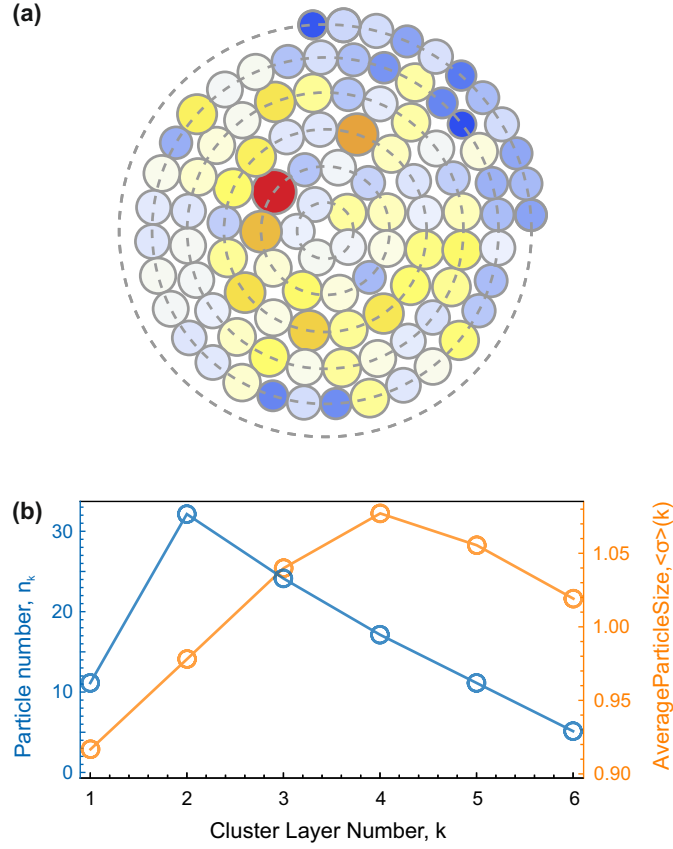


Рисунок 3.9 — Результат минимизации энергии взаимодействия (3.15): а — пример полидисперсного кластера из $N_c = 100$ частиц со средним диаметром $\langle \sigma \rangle_{\text{parent}} = 1$ и $\text{PDI} = 0.1$; б — зависимости среднего диаметра частиц $\langle \sigma \rangle(k)$ и числа частиц n_k от номера слоя k [3]

Дальнейший анализ модели показывает, что тип внутренней структуры определяется балансом между числом частиц N_c в кластере и степенью полидисперсности системы. Наиболее наглядно это следует из Рисунка 3.10. Панель а этого рисунка демонстрирует, как при фиксированном числе частиц в кластере N_c рост PDI приводит к смещению максимума $\langle \sigma \rangle(k)$ из центральной области в промежуточные слои. Панель (б) показывает вероятность $P(N_c, \text{PDI})$ того, что максимум $\langle \sigma \rangle(k)$ расположен в центральной области кластера.

Чёрная пунктирная линия $P(N_c, \text{PDI}) = 0.5$ аппроксимируется зависимостью

$$N_c = 46.3 \text{PDI}^{-0.4}. \quad (3.16)$$

Эта линия разделяет области преимущественного существования А- и В-режимов.

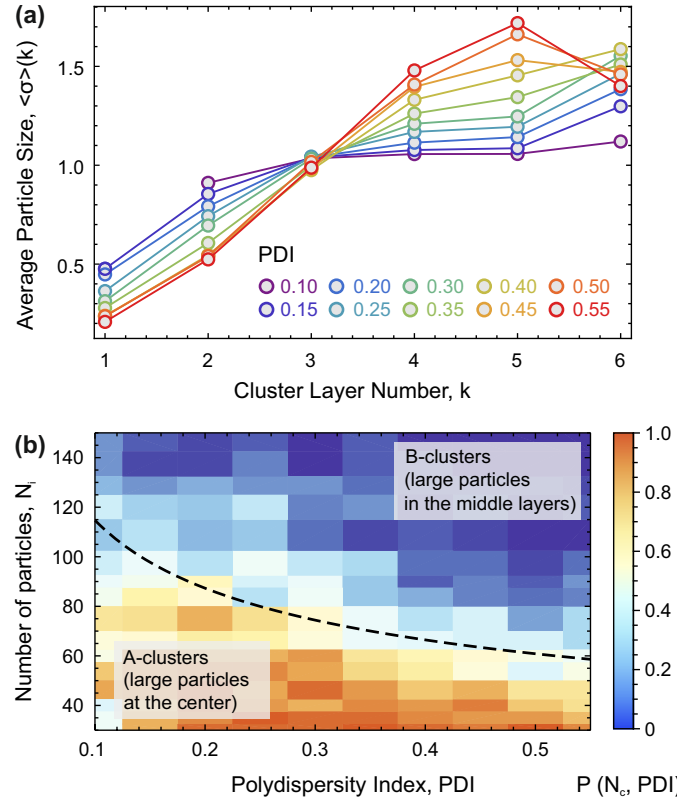


Рисунок 3.10 — Влияние размера кластера и полидисперсности частиц на внутреннюю структуру кластера по данным упрощённой теоретической модели: а — зависимости среднего диаметра частиц $\langle\sigma\rangle(k)$ от номера слоя k для кластера из $N_c = 60$ частиц при различных значениях PDI; б — вероятность $P(N_c, \text{PDI})$ того, что при минимизации энергии максимум $\langle\sigma\rangle(k)$ расположен во внутренних слоях кластера, как функция числа частиц N_c и относительной полидисперсности PDI (б) [3]

Полученные результаты позволяют дать физическую интерпретацию А/В-перехода. Для малых кластеров доминирует наиболее интуитивный сценарий: крупные частицы, обладая более сильным индуцированным притяжением, локализуются в центре, где число межчастичных связей и энергетический выигрыш максимальны. Однако по мере увеличения размера кластера и усиления полидисперсности возрастает роль геометрии упаковки и коллективных ограничений. В этих условиях энергетически и геометрически более выгодным может оказаться состояние, в котором крупные частицы смещаются в промежуточные слои, а центральная область занята частицами меньшего или промежуточного размера.

Следовательно, В-структуры не следует интерпретировать исключительно как аномальные или метастабильные конфигурации. В определённой области параметров они представляют собой физически допустимый, а в рамках упрощённой модели – и равновесный режим внутренней организации полидисперсного кластера. Тем самым переход между А- и В-стратификацией оказывается закономерным следствием конкуренции размерно-зависимого притяжения, геометрии упаковки и конечного размера агломерата. Именно эта логика делает полученные в настоящей Главе результаты естественным переходом к Главе 4, где рассматривается более общий эффект размерно-селективной конденсации.

3.4. Выводы по Главе 3

В настоящей Главе метод количественной структурной параметризации, разработанный в Главе 2, применён к экспериментальному исследованию полидисперсной эмульсионной системы, в которой кластеры формируются под действием внешнего вращающегося электрического поля. Основные результаты Главы состоят в следующем.

Показано, что переход от микроскопических изображений к объектному, графовому и послойному описанию позволяет получать воспроизводимые количественные характеристики внутренней структуры полидисперсных кластеров. Основными диагностическими величинами выбраны послойный профиль среднего эквивалентного диаметра $\langle \sigma \rangle(k)$, его нормированная форма $\langle \sigma \rangle_{\text{norm}}(k)$, используемая для сопоставления эксперимента с моделированием, и стандартное отклонение диаметров $\delta \sigma(k)$.

Экспериментально выявлены два устойчиво воспроизводимых типа внутренней размерной стратификации кластеров. Для кластеров типа А характерна локализация более крупных частиц во внутренних слоях, тогда как для кластеров типа В максимум среднего размера частиц смещён из центральной области в промежуточные слои.

Установлено, что переход от А- к В-стратификации в эксперименте связан с усилением режима самосборки и ростом характерного размера кластеров при увеличении амплитуды внешнего напряжения. Это показывает, что В-структуры не являются случайными конфигурациями, а представляют со-

бой закономерный режим внутренней организации крупных полидисперсных агломератов.

Показано, что А- и В-кластеры имеют сопоставимый уровень топологического беспорядка по энтропии Вороного. Следовательно, различие между ними определяется не общей степенью дефектности упаковки, а пространственным перераспределением частиц разных размеров между центральными и промежуточными слоями.

Сопоставление с молекулярно-динамическим моделированием показало, что оба типа стратификации воспроизводятся в системе с короткодействующим отталкиванием и размерно-зависимым дальнодействующим притяжением. Это указывает на общий физический характер А/В-перехода и связывает его с размерной зависимостью эффективного межчастичного взаимодействия.

В рамках упрощённой слоевой модели установлено, что В-структуры могут соответствовать не только кинетически заблокированным, но и энергетически предпочтительным конфигурациям. Таким образом, А/В-переход является следствием конкуренции размерно-зависимого индуцированного притяжения, геометрии упаковки и конечного размера агломерата.

Глава 4. Размер-селективная конденсация в полидисперсных системах

Глава 4 посвящена размер-селективной конденсации в полидисперсных системах. В отличие от Главы 3, где основное внимание было сосредоточено на внутреннем распределении частиц различных размеров внутри отдельных кластеров, здесь рассматривается ансамблевый уровень размерно-зависимой самоорганизации, то есть состав конденсированной фазы в целом и вопрос о том, какие размерные фракции преимущественно вовлекаются в плотное состояние.

Такая постановка принципиальна для полидисперсных систем с размерно-зависимым притяжением. В монодисперсном случае конденсация характеризуется главным образом изменением плотности, связности и размера агломератов. В полидисперсном ансамбле переход к плотному состоянию может сопровождаться размерным фракционированием, при котором состав конденсированной фазы отличается от состава исходной системы. Поэтому для описания самоорганизации необходимо учитывать не только долю частиц в плотной фазе, но и изменение среднего диаметра и стандартного отклонения распределения размеров этой фазы.

В разделе 4.1 формулируется постановка задачи, вводится модель системы и описывается методика численного исследования. Для анализа используется минимальная модель квазидвумерной полидисперсной системы с короткодействующим отталкиванием и дальнодействующим диполь-подобным притяжением, амплитуда которого зависит от диаметров взаимодействующих частиц. В этом же разделе вводятся количественные характеристики состава конденсированной фазы, позволяющие отличать простое образование плотного состояния от селективного изменения его размерного состава.

В разделе 4.2 анализируется размер-селективная конденсация в модели управляемых коллоидов. На основе молекулярно-динамического моделирования исследуются области параметров, в которых конденсированная фаза обогащается более крупными частицами и одновременно характеризуется более узким распределением размеров по сравнению с исходным ансамблем. Рассматривается влияние плотности, полидисперсности, силы притяжения и эволюции распределений размеров на состав плотной фазы.

В разделе 4.3 обсуждается общность механизма размер-селективной конденсации и его связь с внутренней стратификацией кластеров. Для проверки того, что выявленный сценарий не является частным следствием конкретной формы потенциала управляемых коллоидов, дополнительно рассматривается модельная бинарная белковая смесь с размерно-зависимым притяжением. Показано, что определяющим условием размерной селективности является наличие размерно-зависимого энергетического выигрыша при переходе частиц в плотную фазу. Это позволяет связать размер-селективную конденсацию с результатами Главы 3: на ансамблевом уровне тот же механизм проявляется как изменение состава конденсированной фазы, а на уровне отдельного кластера — как пространственное перераспределение размерных фракций между слоями агломерата.

В разделе 4.4 приведены выводы по Главе.

4.1. Постановка задачи, модель и методика численного исследования

4.1.1. Постановка задачи

В Главе 3 было показано, что в полидисперсных кластерах, формирующихся во вращающемся электрическом поле, частицы разных размеров занимают неэквивалентные пространственные положения. Это означает, что размерная неоднородность в сочетании с управляемым межчастичным взаимодействием влияет не только на вероятность образования агломератов, но и на их внутреннюю композиционную структуру.

Однако анализ отдельных кластеров не исчерпывает физику самоорганизации полидисперсной системы. До формирования внутренней стратификации должен реализоваться более общий процесс: часть частиц переходит из разреженного состояния в плотную, конденсированную фазу. В полидисперсной системе этот переход может быть селективным, поскольку частицы различных размеров получают различный энергетический выигрыш при образовании контактов.

Тем самым возникает следующая физическая задача: установить, приводит ли размерно-зависимое притяжение только к усилению общей агрегации или же оно вызывает фракционирование по размеру, при котором конденса-

рованная фаза становится обогащённой крупными частицами и более узкой по распределению размеров. В первом случае полидисперсность выступала бы лишь как источник разброса параметров. Во втором случае она становится самостоятельным фактором самоорганизации, задающим состав плотной фазы.

Для решения этой задачи в настоящей Главе используется минимальная модель, сохраняющая два ключевых физических признака рассматриваемых систем: короткодействующее стабилизирующее отталкивание и дальнедействующее притяжение, амплитуда которого возрастает с размером взаимодействующих частиц. Такая модель не предназначена для полного воспроизведения всех деталей конкретного эксперимента, но позволяет выделить основной механизм размерной селекции при переходе частиц в конденсированное состояние.

4.1.2. Модель системы

Для описания полидисперсной квазидвумерной системы с управляемым притяжением используется эффективный парный потенциал

$$\varphi_{ij}(r_{ij}) = \varphi_{\text{WCA}}(r_{ij}) + \varphi_{\text{IPL3}}(r_{ij}), \quad (4.1)$$

где $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ — физическое расстояние между центрами частиц i и j . В отличие от нормированной межцентровой дистанции, использованной в Главе 3 для построения графа связей, здесь r_{ij} входит непосредственно в выражение для энергии межчастичного взаимодействия.

Короткодействующее отталкивание задаётся потенциалом WCA:

$$\varphi_{\text{WCA}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4 \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & r_{ij} \leq 2^{1/6} \sigma_{ij}, \\ 0, & r_{ij} > 2^{1/6} \sigma_{ij}. \end{cases} \quad (4.2)$$

где средний диаметр взаимодействующей пары определяется как

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}. \quad (4.3)$$

Этот вклад моделирует стабилизирующее стерическое отталкивание и задаёт эффективное условие неперекрывания частиц в плотных конфигурациях. В выражении (4.2) энергия отталкивания записана в безразмерных единицах, что соответствует выбору $\varepsilon_{\text{WCA}} = 1$.

Дальнодействующее притяжение задаётся обратно-степенным вкладом третьей степени:

$$\varphi_{\text{IPL3}}(r_{ij}) = -\varepsilon \frac{\sigma_i^3 \sigma_j^3}{r_{ij}^3}, \quad (4.4)$$

где ε — безразмерная амплитуда управляемого притяжения. Такая форма соответствует усреднённому диполь-подобному взаимодействию поляризуемых частиц во вращающемся внешнем поле. Существенно, что притягательный вклад масштабируется как $\sigma_i^3 \sigma_j^3$. Поэтому частицы разных размеров оказываются энергетически неэквивалентными: включение более крупных частиц в плотную фазу даёт больший выигрыш энергии, чем включение частиц меньшего диаметра.

Именно эта размерная зависимость энергетического выигрыша является центральным элементом модели. Она связывает полидисперсность не только с геометрией упаковки, но и с составом конденсированной фазы, создавая предпосылки для размер-селективной конденсации.

Для проверки общности выявленного механизма дополнительно рассматривается модельная бинарная смесь частиц, взаимодействующих посредством потенциала Леннард–Джонса. Эта система не используется как детальная модель конкретного белкового раствора; её роль состоит в том, чтобы проверить, сохраняется ли размерная селективность в системе с иной функциональной формой притяжения и другим управляющим параметром.

В качестве характерного примера рассматривается смесь с размерным соотношением компонентов 3 : 1, что отражает различие эффективных гидродинамических масштабов в белковых системах [172–176]. Потенциал взаимодействия записывается в виде

$$\varphi_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4.5)$$

где $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$, а энергетические параметры задаются правилом Лоренца–Бертло:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}. \quad (4.6)$$

В расчётах используется зависимость $\varepsilon_i \propto \sigma_i^2$, соответствующая эффективному масштабированию энергии взаимодействия с площадью контакта [177; 178]. В отличие от модели управляемых коллоидов, где параметром управления является амплитуда притяжения ε , в бинарной смеси роль управляющего параметра

играет температура T . Сопоставление этих двух моделей позволяет отделить общий механизм размерной селекции от частных деталей конкретного потенциала.

4.1.3. Методика численного исследования

Численное исследование направлено на установление того, каким образом полидисперсность и размерно-зависимое притяжение влияют на состав конденсированной фазы в широком диапазоне параметров. Для этого используется молекулярно-динамическое моделирование в термостате Ланжевена, учитывающее как детерминированный вклад межчастичных сил, так и стохастическое воздействие среды [167; 179]. Такой подход позволяет проводить систематическое сканирование по параметрам системы и получать статистически устойчивые характеристики формирующейся конденсированной фазы.

Для системы управляемых коллоидов расчёты выполнялись в пакете LAMMPS [167]. Динамика i -й частицы описывалась уравнением Ланжевена

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i - m_i \gamma_i \dot{\mathbf{r}}_i + \boldsymbol{\xi}_i(t), \quad (4.7)$$

где $\mathbf{r}_i$ — радиус-вектор частицы, $\mathbf{F}_i = -\nabla_i \sum_{j \neq i} \varphi_{ij}$ — суммарная сила межчастичного взаимодействия, m_i — масса частицы, γ_i — коэффициент вязкого торможения, а $\boldsymbol{\xi}_i(t)$ — случайная сила термостата. Масса частиц выбиралась пропорциональной объёму,

$$m_i \propto \sigma_i^3, \quad (4.8)$$

а коэффициент торможения задавался как

$$\gamma_i \propto \sigma_i^{-2}, \quad (4.9)$$

что обеспечивает стоксовское масштабирование эффективного вязкого сопротивления $m_i \gamma_i \propto \sigma_i$. Случайная сила удовлетворяла условиям

$$\langle \xi_{i\alpha}(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi_{i\alpha}(t) \xi_{i\beta}(t') \rangle = 2m_i \gamma_i T \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t'), \quad (4.10)$$

где α и β обозначают декартовы компоненты. Температура T выражена в энергетических единицах, что соответствует выбору $k_B = 1$.

Все расчёты проводились в безразмерных единицах. Длины нормировались на средний диаметр частиц исходного ансамбля $\langle \sigma \rangle_{\text{parent}}$, так что $\langle \sigma \rangle_{\text{parent}} =$

1, а температура термостата фиксировалась на уровне $T = 1$. Диаметры частиц σ_i задавались нормальным распределением со средним значением $\langle \sigma \rangle_{\text{parent}} = 1$ и стандартным отклонением $\delta \sigma_{\text{parent}}$. Относительная полидисперсность определялась как

$$\text{PDI} = \frac{\delta \sigma_{\text{parent}}}{\langle \sigma \rangle_{\text{parent}}}. \quad (4.11)$$

Поскольку в выбранной системе единиц $\langle \sigma \rangle_{\text{parent}} = 1$, численное значение PDI совпадает с $\delta \sigma_{\text{parent}}$. В расчётах рассматривались значения $\text{PDI} = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$. Каждая расчётная система содержала $N = 1600$ частиц, начальная конфигурация задавалась в виде квадратной решётки. Приведённая двумерная числовая плотность ρ изменялась в диапазоне $\rho = 0.2 \dots 0.8$ с шагом 0.1, а безразмерная амплитуда эффективного притяжения ϵ принимала десять значений в диапазоне от 0.735 до 11.391. Радиус отсечения взаимодействия выбирался равным $r_{\text{cut}} = 15 \langle \sigma \rangle_{\text{parent}}$, интегрирование уравнений движения выполнялось с шагом $\Delta t = 10^{-4}$ в течение 1.1×10^6 шагов, из которых первые 10^5 шагов рассчитывались при $\epsilon = 0$ и использовались для предварительной релаксации системы. Для каждого набора параметров проводилось по пять независимых реализаций.

Для модели бинарной белковой смеси использовалась аналогичная расчётная схема. Система также содержала $N = 1600$ частиц, первоначально расположенных на квадратной решётке. Расчёты выполнялись в ансамбле NVT с термостатом Ланжевена. Длины и энергии нормировались на параметры меньшего компонента смеси, температура варьировалась в диапазоне $T = 0.3 \dots 4.0$, а плотность – в диапазоне $\rho = 0.02 \dots 0.08$. Интегрирование проводилось в течение 8×10^6 шагов с шагом 10^{-3} , статистика усреднялась по пяти независимым реализациям.

Характерные стационарные конфигурации системы при различных значениях плотности и полидисперсности приведены на Рисунке 4.1. Рисунок иллюстрирует качественное проявление селективного включения крупных частиц в конденсированную фазу: частицы, отнесённые к плотному состоянию, преимущественно принадлежат к верхней части исходного распределения по размерам, тогда как значительная доля более мелких частиц остаётся в разреженной фазе.

Идентификация частиц конденсированной фазы выполнялась на основе анализа локальной плотности с использованием разбиения Вороного, аналогич-

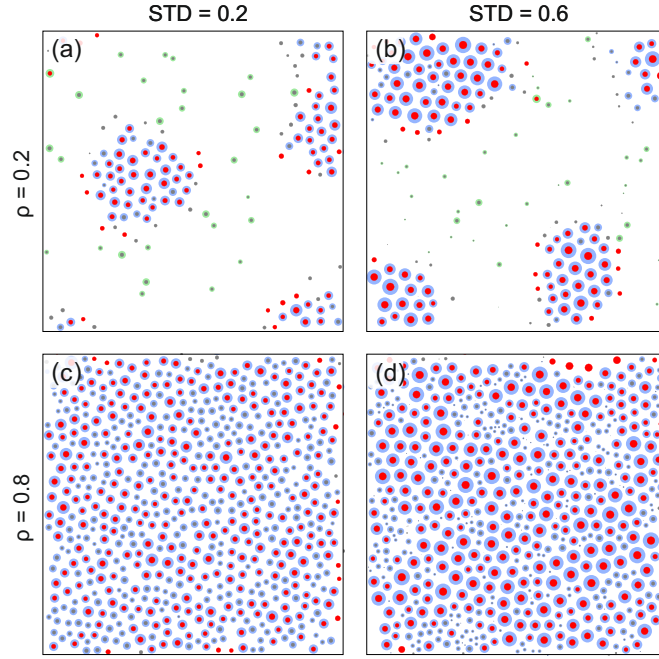


Рисунок 4.1 — Характерные конфигурации полидисперсной системы при различных значениях плотности ρ и относительной полидисперсности PDI (на рисунке обозначено как STD, что при $\langle \sigma \rangle_{\text{parent}} = 1$ это численно совпадает с $\delta\sigma_{\text{parent}}$ и PDI)

но подходу, применённому ранее для систем с дипольными взаимодействиями [74]. Такой критерий позволяет выделять плотные самособранные области без введения априорных предположений о форме кластера или его характерном размере, что особенно важно для полидисперсных систем с нерегулярной геометрией агломератов.

4.1.4. Параметры размерного состава конденсированной фазы

Для количественного описания размер-селективной конденсации недостаточно установить сам факт появления плотной фазы. Необходимо одновременно характеризовать долю частиц, перешедших в конденсированное состояние, средний размер этих частиц и изменение ширины их распределения по сравнению с исходным ансамблем. Поэтому в настоящей Главе используются три взаимодополняющие характеристики.

Пусть после выделения конденсированной фазы идентифицировано N_{cond} частиц из общего числа N_{tot} . Средний диаметр частиц в конденсированной фа-

зе определяется как

$$\langle \sigma \rangle_{\text{cond}} = \frac{1}{N_{\text{cond}}} \sum_{i \in \text{cond}} \sigma_i. \quad (4.12)$$

Для сопоставления систем с различным исходным распределением размеров используется нормированная величина

$$\frac{\langle \sigma \rangle_{\text{cond}}}{\langle \sigma \rangle_{\text{parent}}}, \quad (4.13)$$

где $\langle \sigma \rangle_{\text{parent}}$ — средний диаметр частиц в исходном ансамбле. Значение $\langle \sigma \rangle_{\text{cond}} / \langle \sigma \rangle_{\text{parent}} > 1$ означает, что конденсированная фаза обогащена более крупными частицами.

Стандартное отклонение распределения диаметров в конденсированной фазе задаётся выражением

$$\delta \sigma_{\text{cond}} = \sqrt{\frac{1}{N_{\text{cond}}} \sum_{i \in \text{cond}} (\sigma_i - \langle \sigma \rangle_{\text{cond}})^2}. \quad (4.14)$$

Для оценки относительного сужения размерного состава используется отношение

$$\frac{\delta \sigma_{\text{cond}}}{\delta \sigma_{\text{parent}}}, \quad (4.15)$$

где $\delta \sigma_{\text{parent}}$ — стандартное отклонение исходного распределения диаметров. Условие $\delta \sigma_{\text{cond}} / \delta \sigma_{\text{parent}} < 1$ означает, что конденсированная фаза имеет более узкий размерный состав, чем исходная система.

Масштаб конденсации характеризуется долей частиц в конденсированной фазе:

$$f_{\text{cond}} = \frac{N_{\text{cond}}}{N_{\text{tot}}}. \quad (4.16)$$

Эта величина необходима для отделения собственно размерной селективности от тривиального случая, когда в плотную фазу попадает лишь малая статистически нерепрезентативная часть системы.

Таким образом, размер-селективная конденсация в настоящей Главе характеризуется одновременным выполнением двух композиционных условий

$$\frac{\langle \sigma \rangle_{\text{cond}}}{\langle \sigma \rangle_{\text{parent}}} > 1, \quad \frac{\delta \sigma_{\text{cond}}}{\delta \sigma_{\text{parent}}} < 1, \quad (4.17)$$

при конечной статистически значимой доле частиц в конденсированной фазе $f_{\text{cond}} = N_{\text{cond}} / N_{\text{tot}}$. Этот критерий не задаёт строгую термодинамическую фазовую границу, а используется как операциональное определение режима, в

котором плотная фаза одновременно обогащается крупными частицами и становится более узкой по распределению размеров.

4.2. Размер-селективная конденсация в модели управляемых коллоидов

Результаты численного моделирования показывают, что в полидисперсной системе с размерно-зависимым притяжением конденсация не сводится к простому появлению плотной фазы, а сопровождается изменением её композиционного состава. Для количественного описания этого эффекта в разделе 4.1.4 были введены три характеристики: нормированный средний диаметр частиц в конденсированной фазе $\langle \sigma \rangle_{\text{cond}} / \langle \sigma \rangle_{\text{parent}}$, нормированное стандартное отклонение распределения размеров $\delta \sigma_{\text{cond}} / \delta \sigma_{\text{parent}}$ и доля частиц, вошедших в конденсированную фазу, $f_{\text{cond}} = N_{\text{cond}} / N_{\text{tot}}$. Их совместный анализ позволяет различать собственно конденсацию как образование плотной фазы и размер-селективную конденсацию как селективное изменение её размерного состава.

Общая картина поведения системы в пространстве параметров ρ и $1/\epsilon$ представлена на Рисунке 4.2. Как видно из карт состояний, при изменении обратной амплитуды притяжения $1/\epsilon$ система проходит через несколько качественно различных режимов. При относительно слабом притяжении конденсация либо отсутствует, либо оказывается сильно чувствительной к плотности. При промежуточных значениях амплитуды притяжения возникает область, в которой средний размер частиц в конденсированной фазе превышает средний размер в исходной системе, $\langle \sigma \rangle_{\text{cond}} / \langle \sigma \rangle_{\text{parent}} > 1$, а стандартное отклонение распределения размеров уменьшается, $\delta \sigma_{\text{cond}} / \delta \sigma_{\text{parent}} < 1$. Именно этот режим соответствует размер-селективной конденсации. При дальнейшем усилении притяжения конденсированная фаза занимает всё большую долю системы, однако её селективность по размеру ослабевает. Следовательно, размер-селективная конденсация реализуется не при произвольно большой силе взаимодействия, а в конечной области параметров, связанной с промежуточным режимом самоорганизации [3].

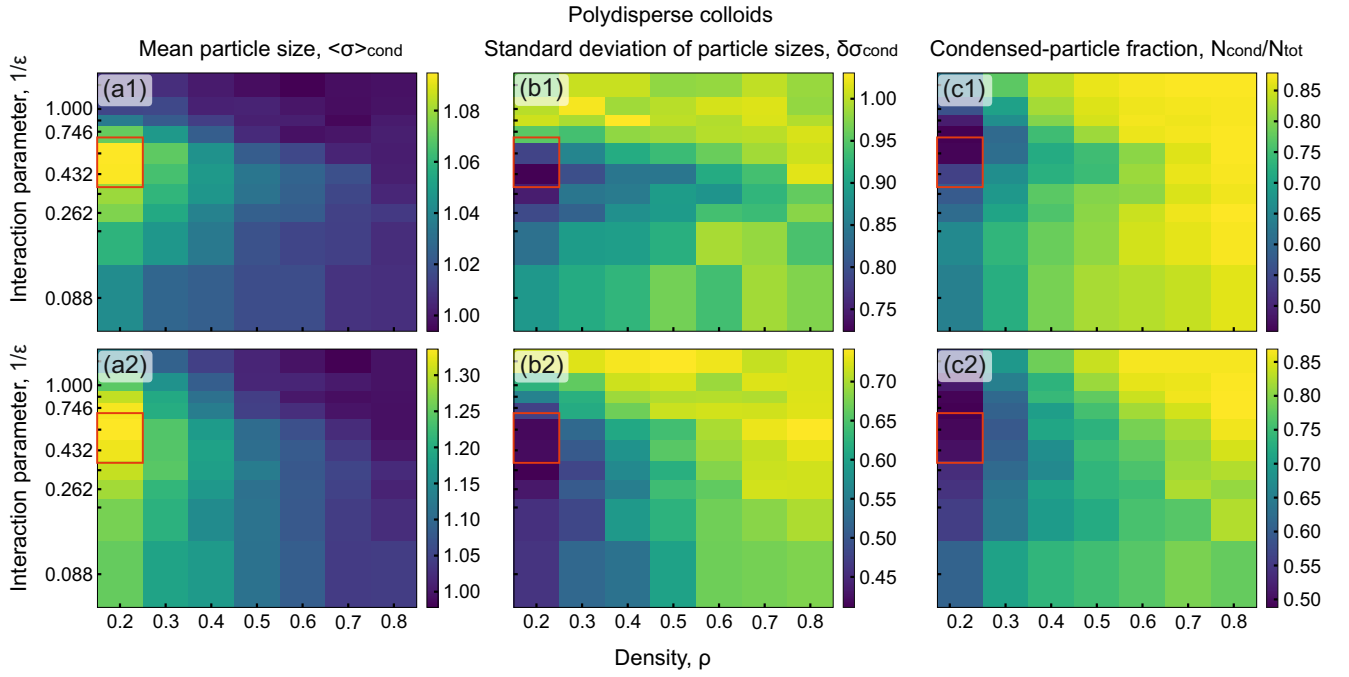


Рисунок 4.2 — Карты состояний конденсированной фазы в координатах ρ и $1/\epsilon$ для двух характерных степеней полидисперсности: $PDI = 0.2$ и $PDI = 0.6$

4.2.1. Режимы размер-селективной конденсации

Изменение $1/\epsilon$ позволяет последовательно проследить переход от слабой агрегации к почти полной конденсации системы. При больших значениях $1/\epsilon$, соответствующих слабому притяжению, энергетический выигрыш от образования контактов недостаточен для выраженного фракционирования по размеру. В этой области плотные области либо не формируются, либо их состав близок к исходному распределению: $\langle \sigma \rangle_{\text{cond}} / \langle \sigma \rangle_{\text{parent}} \approx 1$, а $\delta \sigma_{\text{cond}} / \delta \sigma_{\text{parent}}$ не демонстрирует устойчивого уменьшения.

При промежуточных значениях $1/\epsilon$ возникает качественно иной режим. Притяжение крупных частиц становится достаточно сильным для их преимущественного включения в плотную фазу, тогда как частицы меньшего диаметра вовлекаются менее эффективно. В результате конденсированная фаза одновременно смещается в сторону больших размеров и сужается по распределению:

$$\langle \sigma \rangle_{\text{cond}} / \langle \sigma \rangle_{\text{parent}} > 1, \quad \delta \sigma_{\text{cond}} / \delta \sigma_{\text{parent}} < 1.$$

Именно этот режим соответствует размер-селективной конденсации.

При дальнейшем усилении притяжения, то есть при малых $1/\epsilon$, селективность ослабевает. Энергетический выигрыш становится достаточным уже для

широкого диапазона размерных фракций, поэтому в плотную фазу вовлекаются не только крупные, но и всё более мелкие частицы. Доля f_{cond} возрастает, однако нормированное стандартное отклонение $\delta\sigma_{\text{cond}}/\delta\sigma_{\text{parent}}$ возвращается к значениям, близким к единице. Следовательно, размер-селективная конденсация является не пределом сильного притяжения, а промежуточным режимом между слабой агрегацией и почти полной конденсацией.

4.2.2. Влияние плотности, полидисперсности и эволюция распределений

Карты состояний на Рисунке 4.2 показывают, что размер-селективная конденсация занимает не одну точку в пространстве параметров, а конечную область, положение и ширина которой зависят как от плотности, так и от степени полидисперсности. При увеличении плотности возрастает доля частиц, вовлечённых в конденсированную фазу, что естественно связано с более высокой вероятностью межчастичных контактов и образованием протяжённых агломератов. Вместе с тем высокая плотность сама по себе ещё не гарантирует выраженной размерной селективности: последняя возникает лишь тогда, когда усиление конденсации сопровождается ростом $\langle\sigma\rangle_{\text{cond}}/\langle\sigma\rangle_{\text{parent}}$ и уменьшением $\delta\sigma_{\text{cond}}/\delta\sigma_{\text{parent}}$. Иными словами, плотность определяет прежде всего интенсивность агрегации, но не задаёт автоматически её селективный характер.

Степень полидисперсности влияет на область существования селективного режима ещё более существенно. Для системы с $\text{PDI} = 0.6$ размер-селективный сценарий сохраняется в более широком диапазоне взаимодействий, чем для системы с $\text{PDI} = 0.2$. Это особенно хорошо видно при сравнении карт $\delta\sigma_{\text{cond}}/\delta\sigma_{\text{parent}}$: в более полидисперсной системе уменьшение ширины распределения размеров в конденсированной фазе наблюдается в более широкой области значений $1/\epsilon$. Следовательно, высокая полидисперсность не подавляет эффект, а, напротив, расширяет область его существования. В этом смысле полидисперсность выступает не только как источник структурного разброса, но и как самостоятельный параметр, определяющий условия реализации селективного режима. Такой вывод согласуется с обсуждением роли полидисперсности в структурообразовании, приведённым в Главе 1, а также с результатами Главы 3, где полидисперсность определяла внутреннюю стратификацию конечных кластеров.

Для более детального анализа необходимо перейти от интегральных характеристик к самим распределениям размеров частиц в конденсированной фазе. На Рисунке 4.3 показана эволюция этих распределений при изменении обратной амплитуды притяжения $1/\epsilon$ для двух значений исходной полидисперсности при фиксированной плотности $\rho = 0.2$. Серым цветом обозначено исходное распределение размеров, а цветные кривые соответствуют распределениям размеров частиц, выделенных как принадлежащие конденсированной фазе при различных значениях $1/\epsilon$.

Видно, что в промежуточном режиме распределение в конденсированной фазе не только смещается в сторону больших размеров, но и становится уже по сравнению с исходным. Это означает, что плотная фаза формируется из более крупной и одновременно более однородной по размеру подвыборки частиц. При дальнейшем усилении притяжения распределение размеров в конденсированной фазе вновь начинает уширяться, поскольку сильное взаимодействие вовлекает в агрегацию более широкий диапазон размерных фракций. Особенно наглядно это проявляется для системы с меньшей полидисперсностью, где при сильных взаимодействиях эффект сужения распределения практически исчезает. Для более полидисперсной системы сдвиг в сторону крупных размеров и относительное сужение распределения сохраняются в более широкой области параметров, что согласуется с анализом карт состояний на Рисунке 4.2. Тем самым эволюция распределений подтверждает вывод, сделанный на основе интегральных характеристик: размер-селективная конденсация соответствует промежуточному режиму, в котором конденсированная фаза становится более узкой по размерному составу по сравнению с исходной полидисперсной системой [3].

Таким образом, для модели управляемых коллоидов размер-селективная конденсация представляет собой устойчивый режим самоорганизации, характеризующийся одновременным ростом среднего размера частиц в конденсированной фазе, уменьшением ширины их распределения и существованием конечной доли системы, перешедшей в плотное состояние. Полученные результаты показывают, что размерная неоднородность в сочетании с управляемым притяжением приводит к селективному изменению состава конденсированной фазы.

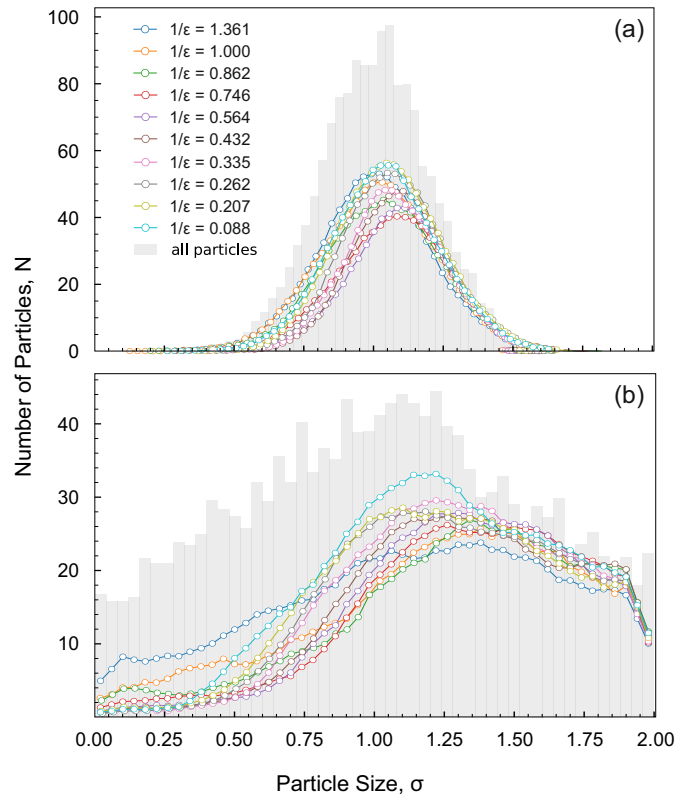


Рисунок 4.3 — Распределения размеров частиц в конденсированной фазе при различных значениях обратной амплитуды притяжения $1/\epsilon$: серым показано исходное распределение размеров в системе, цветные кривые соответствуют частицам, входящим в конденсированную фазу: а — $\rho = 0.2$, $\text{PDI} = 0.2$; б — $\rho = 0.2$, $\text{PDI} = 0.6$

4.3. Общность механизма размер-селективной конденсации и связь с внутренней стратификацией кластеров

4.3.1. Сопоставление с модельной бинарной белковой смесью

Для проверки того, является ли размер-селективная конденсация частным следствием выбранного IRL3-потенциала или отражает более общий механизм, дополнительно рассмотрена модельная бинарная смесь белковых частиц. В отличие от системы управляемых коллоидов, здесь притяжение описывается потенциалом Леннарда–Джонса, а роль управляющего параметра играет температура. Тем самым сопоставляются две системы, различающиеся функциональной формой потенциала и способом управления, но обладающие общей физической особенностью: более крупные частицы имеют больший энергетический выигрыш при включении в плотную фазу.

Результаты расчётов показывают, что в этой модельной системе воспроизводятся те же два признака размер-селективной конденсации: увеличение среднего размера частиц в конденсированной фазе и уменьшение стандартного отклонения распределения размеров по сравнению с исходной смесью. Следовательно, обнаруженный эффект не сводится к частной форме диполь-подобного r^{-3} -притяжения, а связан с более общим условием – размерной зависимостью энергетического выигрыша при образовании плотной фазы.

На Рисунке 4.4 представлены карты состояний для среднего размера частиц в конденсированной фазе, нормированного стандартного отклонения распределения размеров и доли частиц, вошедших в конденсированную фазу, в координатах ρ и T . Видно, что в некоторой области параметров конденсированная фаза оказывается обогащённой более крупными частицами, а её внутреннее распределение по размерам становится более узким по сравнению с исходной смесью.

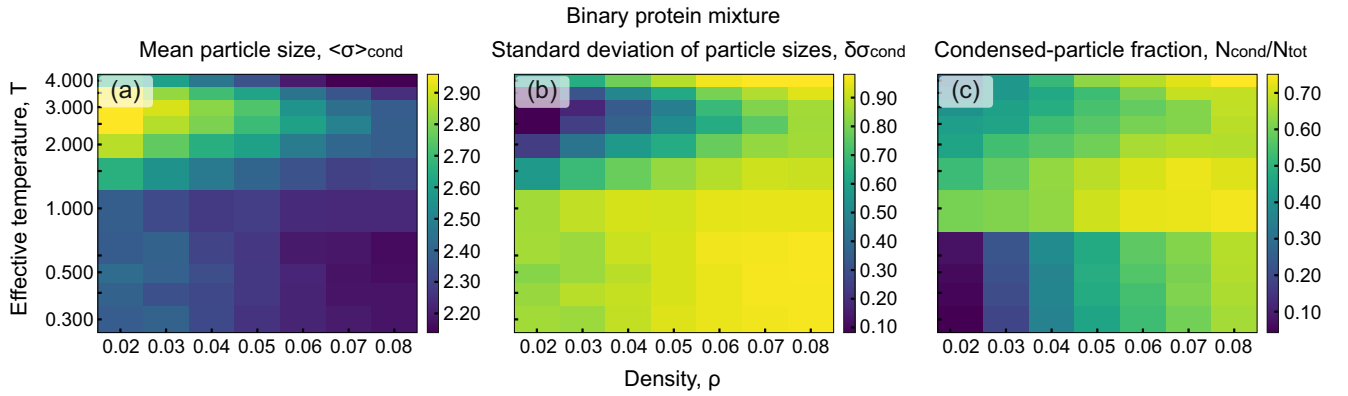


Рисунок 4.4 — Карты состояния для модельной бинарной белковой смеси в координатах ρ и T

При низких температурах система находится в выражено конденсированном состоянии, что отражается в больших значениях доли частиц, относящихся к плотной фазе. При промежуточных температурах в конденсированной фазе одновременно наблюдаются увеличение среднего размера частиц и уменьшение нормированного стандартного отклонения распределения размеров. Следовательно, для белковой смеси, как и для управляемых коллоидов, размер-селективная конденсация реализуется в конечной области параметров, соответствующей промежуточному режиму взаимодействия. Это позволяет заключить, что определяющим условием возникновения эффекта является не

конкретная функциональная форма потенциала, а наличие размерно-зависимого энергетического выигрыша при переходе частиц в плотную фазу.

4.3.2. Физическая интерпретация и связь с результатами Главы 3

Полученные результаты позволяют предложить качественную физическую интерпретацию режима размер-селективной конденсации. Исходной предпосылкой является то, что энергия притяжения между частицами возрастает с увеличением их размера. В модели управляемых коллоидов это непосредственно следует из вида эффективного потенциала, в котором амплитуда притягательного вклада пропорциональна произведению $\sigma_i^3 \sigma_j^3$. Аналогичная ситуация реализуется и в модельной бинарной белковой смеси, где размерная зависимость параметров взаимодействия также приводит к более сильному эффективному притяжению крупного компонента. Следовательно, частицы разных размеров оказываются неэквивалентными с точки зрения энергетического выигрыша при включении в конденсированную фазу.

Однако сам по себе факт более сильного притяжения крупных частиц ещё не означает автоматического возникновения размерной селективности. Если взаимодействие слишком слабо, то выигрыш от включения частицы в плотную фазу остаётся недостаточным для заметного композиционного перераспределения. В этом случае система либо вообще не конденсируется, либо формирует лишь небольшие плотные области, состав которых остаётся близким к исходному распределению. Именно поэтому в области слабых взаимодействий, рассмотренной в разделе 4.2.1, величина $\langle \sigma \rangle_{\text{cond}} / \langle \sigma \rangle_{\text{parent}}$ остаётся близкой к единице, а уменьшение $\delta \sigma_{\text{cond}} / \delta \sigma_{\text{parent}}$ выражено слабо.

Качественно иная ситуация возникает при промежуточной силе взаимодействия. В этом случае более сильное притяжение крупных частиц начинает играть ключевую роль, тогда как для мелких частиц эффект ещё выражен слабее. Это можно интерпретировать как селективное вовлечение в плотную фазу прежде всего тех размерных фракций, для которых энергетический выигрыш оказывается наибольшим. В результате конденсированная фаза смещается по среднему размеру в сторону крупных частиц и одновременно становится уже по составу. Именно этому соответствует рабочий критерий (4.17), используемый в настоящей Главе для интерпретации режима размер-селективной конденсации.

При дальнейшем усилении притяжения селективный характер конденсации ослабевает. Когда энергия связи становится достаточно большой для широкого диапазона размерных фракций, система уже не демонстрирует выраженного отбора по размеру, а стремится к более полной агрегации. В результате доля частиц в плотной фазе возрастает, но её внутреннее распределение по размерам вновь уширяется. Именно этим можно качественно объяснить наблюдаемое в расчётах возвращение $\delta\sigma_{\text{cond}}/\delta\sigma_{\text{parent}}$ к значениям, близким к единице, а также ослабление роста $\langle\sigma\rangle_{\text{cond}}/\langle\sigma\rangle_{\text{parent}}$ в области сильных взаимодействий. Следовательно, размер-селективная конденсация реализуется не как предельный случай сильной агрегации, а как промежуточный режим между слабой конденсацией и почти полной агрегацией частиц всех размеров.

Эта логика согласуется и с эволюцией распределений размеров, рассмотренной в подразделе 4.2.2. В промежуточном режиме распределение в конденсированной фазе смещается в сторону больших размеров и одновременно сужается, тогда как при дальнейшем усилении притяжения начинает вновь уширяться. Таким образом, интегральные характеристики и форма распределений дают согласованную картину механизма размер-селективной конденсации [3].

Результаты настоящей Главы позволяют связать два уровня описания полидисперсной системы. В Главе 3 анализировалось пространственное распределение частиц различных размеров внутри отдельных кластеров. В настоящей Главе рассматривается другой уровень — состав конденсированной фазы в целом, то есть селективное вовлечение частиц разных размеров в плотное состояние.

Эти эффекты не тождественны. Размер-селективная конденсация характеризует то, какие частицы преимущественно входят в плотную фазу. Внутренняя стратификация характеризует то, как эти частицы распределяются внутри уже сформированного агломерата. Тем не менее оба явления имеют общий физический источник: размерно-зависимый энергетический выигрыш при образовании межчастичных контактов.

В этом смысле результаты Главы 3 можно рассматривать как локальное, пространственно разрешённое проявление той же размерно-зависимой самоорганизации, которая в настоящей Главе проявляется на ансамблевом уровне как селективное изменение состава конденсированной фазы. Кластеры типов А и В не противоречат механизму размер-селективной конденсации: в обоих случаях крупные частицы имеют преимущество при включении в плотную структуру,

однако конечный размер агломерата, геометрия упаковки и распределение числа контактов определяют, будет ли максимум среднего размера расположен в центральных или промежуточных слоях.

Таким образом, Глава 3 и настоящая Глава описывают взаимосвязанные, но различные проявления одного механизма. На ансамблевом уровне он приводит к обогащению конденсированной фазы крупными частицами и сужению её размерного состава; на уровне отдельного кластера — к внутренней размерной стратификации. Такое сопоставление замыкает физическую логику диссертации: метод количественной структурной параметризации, разработанный в Главе 2, позволяет выявить локальную стратификацию в эксперименте, а минимальная модель, рассмотренная в настоящей Главе, связывает её с более общим механизмом размерно-зависимой самоорганизации.

4.4. Выводы по Главе 4

В настоящей Главе исследован ансамблевый уровень самоорганизации полидисперсных систем с размерно-зависимым притяжением и установлены условия формирования размер-селективной конденсированной фазы. Основные результаты состоят в следующем.

Введена система количественных характеристик состава конденсированной фазы: нормированный средний диаметр частиц $\langle \sigma \rangle_{\text{cond}} / \langle \sigma \rangle_{\text{parent}}$, нормированное стандартное отклонение размеров $\delta \sigma_{\text{cond}} / \delta \sigma_{\text{parent}}$ и доля частиц в конденсированной фазе $f_{\text{cond}} = N_{\text{cond}} / N_{\text{tot}}$. Показано, что совместный анализ этих величин позволяет различать простое образование плотной фазы и селективное изменение её размерного состава.

На основе минимальной модели полидисперсной квазидвумерной системы с короткодействующим отталкиванием и дальнедействующим размерно-зависимым притяжением установлено существование режима размер-селективной конденсации. В этом режиме конденсированная фаза обогащается более крупными частицами, $\langle \sigma \rangle_{\text{cond}} / \langle \sigma \rangle_{\text{parent}} > 1$, и одновременно имеет более узкое распределение размеров, $\delta \sigma_{\text{cond}} / \delta \sigma_{\text{parent}} < 1$.

Показано, что размер-селективная конденсация реализуется в конечной области параметров и не является предельным случаем сильного притяжения. При слабом притяжении конденсация выражена слабо и не сопровождается заметным фракционированием по размеру; при промежуточной силе взаимодей-

ствия селективность максимальна; при сильном притяжении в плотную фазу вовлекается широкий диапазон размерных фракций, вследствие чего селективность ослабевает.

Показано, что размер-селективная конденсация реализуется в конечной области параметров и не является предельным случаем сильного притяжения. Для полидисперсных коллоидов этот эффект наиболее наглядно проявляется при низкой плотности $\rho = 0.2$, где при промежуточных значениях параметра взаимодействия $1/\epsilon \in [0.432, 0.746]$ распределение размеров частиц в конденсированной фазе смещается в область больших σ и становится уже по сравнению с исходным распределением. При более слабом притяжении, соответствующем большим значениям $1/\epsilon$, конденсация выражена слабо и не сопровождается заметным фракционированием по размеру. Напротив, при сильном притяжении, например при $1/\epsilon \leq 0.262$, в плотную фазу вовлекается более широкий диапазон размерных фракций, вследствие чего селективность ослабевает.

Установлено, что увеличение относительной полидисперсности PDI расширяет область существования размер-селективного режима. Тем самым полидисперсность выступает не только как источник структурного разброса, но и как физический параметр, определяющий условия формирования состава конденсированной фазы.

На модельной бинарной белковой смеси показано, что аналогичный сценарий может воспроизводиться и при другой функциональной форме потенциала взаимодействия. Это указывает на общность механизма: определяющим условием является не конкретный вид потенциала, а наличие размерно-зависимого энергетического выигрыша при переходе частиц в плотную фазу.

Установлена связь между размер-селективной конденсацией и внутренней стратификацией полидисперсных кластеров, рассмотренной в Главе 3. Размер-селективная конденсация характеризует изменение состава плотной фазы на ансамблевом уровне, тогда как внутренняя стратификация описывает пространственное распределение размерных фракций внутри отдельного агломерата. Оба эффекта являются различными проявлениями размерно-зависимой самоорганизации в полидисперсных системах: первый описывает селекцию состава плотной фазы на ансамблевом уровне, второй – пространственную реализацию этой селекции внутри конечного агломерата.

Общие выводы и заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем. В диссертационной работе решена научная задача, состоящая в установлении закономерностей размерно-зависимой структурной самоорганизации неупорядоченных полидисперсных систем с управляемыми межчастичными взаимодействиями. Для решения этой задачи разработан метод количественной структурной параметризации неупорядоченных систем и применён к анализу внутренней размерной стратификации кластеров и размер-селективной конденсации в системах с размерно-зависимым притяжением.

В основе работы лежит представление о том, что в системах с размерно-зависимым притяжением полидисперсность выступает не только геометрическим, но и энергетическим фактором структурообразования. Это проявляется на двух уровнях: в распределении размерных фракций внутри отдельных кластеров и в изменении размерного состава конденсированной фазы.

Основные результаты диссертационной работы состоят в следующем:

1. Разработан метод количественной структурной параметризации неупорядоченных дисперсных систем, обеспечивающий переход от микроскопических изображений и координатных данных к объектному, графовому, кластерному, послойному и ансамблевому описанию структуры. Метод позволяет восстанавливать координаты, размеры, связи и кластерную организацию объектов и применим к системам различной физической природы после настройки этапа детекции.

2. Введён послойный способ анализа неупорядоченных полидисперсных кластеров, не требующий предположения о радиальной симметрии агломерата. Послойные профили среднего размера и дисперсии размеров частиц позволяют количественно описывать распределение размерных фракций между периферическими, промежуточными и внутренними областями кластера.

3. На экспериментальных данных по полидисперсной эмульсионной системе типа масло-в-воде во внешнем вращающемся электрическом поле установлены два воспроизводимых типа внутренней размерной стратификации кластеров. Для А-типа максимум среднего размера частиц расположен во внутренних слоях, тогда как для В-типа максимум среднего размера смещён в промежуточные слои.

4. Показано, что переход от А- к В-типу стратификации связан с ростом характерного размера кластера, степенью полидисперсности и геометрическими ограничениями конечного агломерата при размерно-зависимой энергии межчастичного взаимодействия. Установлено, что различие между А- и В-кластерами не сводится к изменению общего уровня топологического беспорядка, а определяется пространственным перераспределением частиц различных размеров между слоями агломерата.

5. Установлен режим размер-селективной конденсации, в котором плотная фаза одновременно обогащается крупными частицами и имеет более узкое распределение размеров по сравнению с исходным ансамблем. Этот режим реализуется не в пределе сильного притяжения, а в конечной области параметров, в частности при $\rho = 0.2$ и промежуточных значениях параметра взаимодействия $1/\varepsilon \in [0.432, 0.746]$. При более слабом притяжении конденсация выражена слабо, а при более сильном притяжении селективность ослабевает из-за вовлечения в плотную фазу широкого диапазона размерных фракций.

6. Установлена связь между внутренней размерной стратификацией кластеров и размер-селективной конденсацией как кластерным и ансамблевым проявлениями общего механизма размерно-зависимой самоорганизации. На уровне отдельного кластера этот механизм приводит к перераспределению размерных фракций между слоями агломерата, а на ансамблевом уровне проявляется в обогащении конденсированной фазы крупными частицами и сужении её размерного состава.

Полученные результаты показывают, что внешние вращающиеся электрические поля могут использоваться не только для инициирования самосборки, но и для направленного изменения внутренней структуры полидисперсных кластеров и размерного состава конденсированной фазы. Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с распространением предложенного подхода на трёхмерные и квазитрёхмерные системы, учётом многочастичных эффектов, деформируемости частиц и гидродинамических взаимодействий, а также применением методики к другим системам мягкой материи и биофизики.

Список литературы

1. Метод исследования механизмов трехмерной самосборки коллоидных микрочастиц с применением глубокого обучения / И. В. Симкин [и др.] // Письма в Журнал технической физики. 2025. Т. 50, № 24. С. 22—25.
2. Метод автоматизированного отслеживания морфологии астроцитов *in vitro* на основе фазово-контрастной микроскопии и глубокого обучения / И. В. Симкин [и др.] // Оптика и спектроскопия. 2026. Т. 134, № 5. С. 496—501.
3. Engineering of cluster structure in polydisperse colloids by tunable self-assembly in a rotating electric field / I. V. Simkin [et al.] // Journal of Molecular Liquids. 2025. Vol. 439. P. 128856.
4. Spinning microrods in a rotating electric field with tunable hodograph / I. V. Simkin [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. 2025. Vol. 692. P. 137456.
5. Machine learning approach for recognition and morphological analysis of isolated astrocytes in phase contrast microscopy / I. V. Simkin [et al.] // Scientific Reports. 2024. Vol. 14, № 1. P. 9846.
6. Tunable colloidal spinners: Active chirality and hydrodynamic interactions governed by rotating external electric fields / I. V. Simkin [et al.] // The Journal of Chemical Physics. 2024. Vol. 161, № 4. P. 044903.
7. Kinetically blocked self-assembly of colloidal strings with tunable interactions in magnetic fields / I. V. Simkin [et al.] // The Journal of Chemical Physics. 2024. Vol. 161, № 18. P. 184907.
8. BCSnet: A U-Net-Based Model for Segmentation of Brain Cells in Trypan Blue Images / I. V. Simkin [et al.] // IEEE Access. 2024. Vol. 12. P. 192915—192930.
9. Assessing the Mass Transfer Coefficient in Jet Bioreactors with Classical Computer Vision Methods and Neural Networks Algorithms / I. V. Simkin [et al.] // Algorithms. 2023. Vol. 16, № 3. P. 125.
10. Arora A. K., Rajagopalan R. Applications of colloids in studies of phase transitions and patterning of surfaces // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 1997. Vol. 2, № 4. P. 391—396.

11. Poon W. C. Phase separation, aggregation and gelation in colloid-polymer mixtures and related systems // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 1998. Vol. 3, № 6. P. 593—599.
12. Colloidal Self-Assembly: From Passive to Active Systems / Y. Huang [et al.] // *Angewandte Chemie*. 2023. Vol. 136, № 9. P. 202313885.
13. Colloidal self-assembly at an interface / R. McGorty [et al.] // *Materials Today*. 2010. Vol. 13, № 6. P. 34—42.
14. Maciołek A., Dietrich S. Collective behavior of colloids due to critical Casimir interactions // *Reviews of Modern Physics*. 2018. Vol. 90, № 4. P. 045001.
15. Camacho G., Morillas J., Vicente J. Self-assembly of magnetic colloids under unsteady fields // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2025. Vol. 76. P. 101903.
16. Pal R. Non-Newtonian behaviour of suspensions and emulsions: Review of different mechanisms // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2024. Vol. 333. P. 103299.
17. Wu C., Fan Q., Yin Y. Emulsion-confined self-assembly of colloidal nanoparticles into 3D superstructures // *Cell Reports Physical Science*. 2022. Vol. 3, № 12. P. 101162.
18. Rodríguez-Abreu C., Lazzari M. Emulsions with structured continuous phases // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2008. Vol. 13, № 4. P. 198—205.
19. Polymeric micelles in drug delivery: An insight of the techniques for their characterization and assessment in biorelevant conditions / M. Ghezzi [et al.] // *Journal of Controlled Release*. 2021. Vol. 332. P. 312—336.
20. Leermakers F., Eriksson J. C., Lyklema H. Association Colloids and their Equilibrium Modelling // *Soft Colloids*. Elsevier, 2005. P. 4.1—4.123.
21. Acosta E. Association colloids as delivery systems: principles and applications in the food and nutraceutical industries // *Nanotechnology in the Food, Beverage and Nutraceutical Industries*. Elsevier, 2012. P. 257—292.
22. Micelle kinetics of photoswitchable surfactants: Self-assembly pathways and relaxation mechanisms / V. A. Bjørnstad [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2023. Vol. 646. P. 883—899.

23. Exploring proteins at soft interfaces and in thin liquid films – From classical methods to advanced applications of reflectometry / G. G. Gochev [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2024. Vol. 329. P. 103187.

24. Nicolai T., Durand D. Protein aggregation and gel formation studied with scattering methods and computer simulations // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2007. Vol. 12, № 1. P. 23—28.

25. Understanding and controlling the molecular mechanisms of protein aggregation in mAb therapeutics / K. T. Pang [et al.] // *Biotechnology Advances*. 2023. Vol. 67. P. 108192.

26. Protein aggregation, particle formation, characterization & rheology / S. Amin [et al.] // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2014. Vol. 19, № 5. P. 438—449.

27. Visualizing liquid-liquid phase separation and protein aggregates / J. Xue [et al.] // *Communications Chemistry*. 2025. Vol. 8, № 1. P. 370.

28. Simulating tissue mechanics with agent-based models: concepts, perspectives and some novel results / P. Van Liedekerke [et al.] // *Computational Particle Mechanics*. 2015. Vol. 2, № 4. P. 401—444.

29. Strategies to control cellular spatial organization in microphysiological systems / H. D. Truong [et al.] // *Microsystems & Nanoengineering*. 2026. Vol. 12, № 1. P. 85.

30. Mathematical and computational models in spheroid-based biofabrication / S. Arjoca [et al.] // *Acta Biomaterialia*. 2023. Vol. 165. P. 125—139.

31. Therapeutic strategies of three-dimensional stem cell spheroids and organoids for tissue repair and regeneration / W. Kim [et al.] // *Bioactive Materials*. 2023. Vol. 19. P. 50—74.

32. Burdis R., Kelly D. J. Biofabrication and bioprinting using cellular aggregates, microtissues and organoids for the engineering of musculoskeletal tissues // *Acta Biomaterialia*. 2021. Vol. 126. P. 1—14.

33. Miklosic G., Ferguson S. J., D'Este M. Engineering complex tissue-like microenvironments with biomaterials and biofabrication // *Trends in Biotechnology*. 2024. Vol. 42, № 10. P. 1241—1257.

34. Fernandez-Nieves A., Puertas A. M. *Fluids, Colloids and Soft Materials: An Introduction to Soft Matter Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 2016. 432 p. ISBN 9781118065624.
35. Skjeltorp A. T., Edwards S. F. *Soft Condensed Matter: Configurations, Dynamics and Functionality*. Springer Netherlands, 2000. 295 p. ISBN 9789401141895.
36. Statics and dynamics of strongly charged soft matter / H. Boroudjerdi [et al.] // *Physics Reports*. 2005. Vol. 416, № 3—4. P. 129—199.
37. Sollich P. Predicting phase equilibria in polydisperse systems // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2001. Vol. 14, № 3. R79—R117.
38. Kalyuzhnyi Y. V., Hlushak S. P. Phase coexistence in polydisperse multi-Yukawa hard-sphere fluid: High temperature approximation // *The Journal of Chemical Physics*. 2006. Vol. 125, № 3. P. 034501.
39. Baranau V., Tallarek U. Random-close packing limits for monodisperse and polydisperse hard spheres // *Soft Matter*. 2014. Vol. 10, № 21. P. 3826.
40. Estimating random close packing in polydisperse and bidisperse hard spheres via an equilibrium model of crowding / C. Anzivino [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. 2023. Vol. 158, № 4. P. 044901.
41. Coupling effects of particle size and shape on improving the density of disordered polydisperse packings / Y. Yuan [et al.] // *Physical Review E*. 2018. Vol. 98, № 4. P. 042903.
42. Sturtewagen L., Linden E. Towards Predicting Partitioning of Enzymes between Macromolecular Phases: Effects of Polydispersity on the Phase Behavior of Nonadditive Hard Spheres in Solution // *Molecules*. 2022. Vol. 27, № 19. P. 6354.
43. Eggersdorfer M. L., Pratsinis S. E. The Structure of Agglomerates Consisting of Polydisperse Particles // *Aerosol Science and Technology*. 2012. Vol. 46, № 3. P. 347—353.
44. Clusters in colloidal dispersions with a short-range depletion attraction: Thermodynamic identification and morphology / F. Soto-Bustamante [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022. Vol. 618. P. 442—450.
45. Patchy particles made by colloidal fusion / Z. Gong [et al.] // *Nature*. 2017. Vol. 550, № 7675. P. 234—238.

46. Hierarchical self-assembly of 3D lattices from polydisperse anisometric colloids / B. Luo [et al.] // Nature Communications. 2019. Vol. 10, № 1. P. 1815.
47. Molecularly Stimuli-Responsive Self-Assembled Peptide Nanoparticles for Targeted Imaging and Therapy / Y. Zhou [et al.] // ACS Nano. 2023. Vol. 17, № 9. P. 8004—8025.
48. Formation of two-dimensional diamond-like colloidal crystals using layer-by-layer electrostatic self-assembly / M. Fujita [et al.] // Soft Matter. 2024. Vol. 20, № 5. P. 985—992.
49. Structural phases of classical 2D clusters with competing two-body and three-body interactions / M. V. Correia [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. 2023. Vol. 35, № 41. P. 415404.
50. Hiding in Plain View: Colloidal Self-Assembly from Polydisperse Populations / B. Cabane [et al.] // Physical Review Letters. 2016. Vol. 116, № 20. P. 208001.
51. Kalapurakal R. A. M., Rocha B. C., Vashisth H. Self-Assembly in an Experimentally Realistic Model of Lobed Patchy Colloids // ACS Applied Bio Materials. 2023. Vol. 7, № 2. P. 535—542.
52. Danisch M., Jin Y., Makse H. A. Model of random packings of different size balls // Physical Review E. 2010. Vol. 81, № 5. P. 051303.
53. Kim H., Ikeda A. Replica theory for the dynamic glass transition of hard spheres with continuous polydispersity // Physical Review E. 2025. Vol. 111, № 3. P. 035401.
54. Vlassopoulos D., Cloitre M. Tunable rheology of dense soft deformable colloids // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2014. Vol. 19, № 6. P. 561—574.
55. Malkin A. Shear-induced transitions in colloidal and polymeric liquids // Advances in Colloid and Interface Science. 2021. Vol. 290. P. 102381.
56. Real-space studies of the structure and dynamics of self-assembled colloidal clusters / R. W. Perry [et al.] // Faraday Discussions. 2012. Vol. 159. P. 211.
57. Manoharan V. N. Colloidal matter: Packing, geometry, and entropy // Science. 2015. Vol. 349, № 6251. P. 1253751.

58. Manipulating the self assembly of colloids in electric fields / A. van Blaaderen [et al.] // The European Physical Journal Special Topics. 2013. Vol. 222, № 11. P. 2895—2909.
59. Dijkstra M., Luijten E. From predictive modelling to machine learning and reverse engineering of colloidal self-assembly // Nature Materials. 2021. Vol. 20, № 6. P. 762—773.
60. Light-induced phase transitions of colloidal monolayers with crystalline order / L. Zaidouny [et al.] // Soft Matter. 2013. Vol. 9, № 38. P. 9230.
61. Fernández-Rico C., Dullens R. P. A. Hierarchical self-assembly of polydisperse colloidal bananas into a two-dimensional vortex phase // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2021. Vol. 118, № 33. P. 2107241118.
62. Gonzalez E., Aponte-Rivera C., Zia R. N. Impact of polydispersity and confinement on diffusion in hydrodynamically interacting colloidal suspensions // Journal of Fluid Mechanics. 2021. Vol. 925. P. 35.
63. Utilizing APTV to investigate the dynamics of polydisperse suspension flows beyond the dilute regime: Applying APTV to polydisperse suspensions flows / P. Brockmann [et al.] // Experiments in Fluids. 2022. Vol. 63, № 8. P. 129.
64. Pednekar S., Chun J., Morris J. F. Bidisperse and polydisperse suspension rheology at large solid fraction // Journal of Rheology. 2018. Vol. 62, № 2. P. 513—526.
65. Self-assembly of freely-rotating polydisperse cuboids: unveiling the boundaries of the biaxial nematic phase / E. Mirzad Rafael [et al.] // Soft Matter. 2020. Vol. 16, № 24. P. 5565—5570.
66. Orientation dynamics of anisotropic and polydisperse colloidal suspensions / N. Mohammad Mehdipour [et al.] // Physics of Fluids. 2022. Vol. 34, № 8. P. 083317.
67. Mobility and settling rate of agglomerates of polydisperse nanoparticles / A. Spyrogianni [et al.] // The Journal of Chemical Physics. 2018. Vol. 148, № 6. P. 064703.
68. Simple models for two-dimensional tunable colloidal crystals in rotating ac electric fields / N. Elsner [et al.] // The Journal of Chemical Physics. 2009. Vol. 130, № 15. P. 154901.

69. Tunable two-dimensional assembly of colloidal particles in rotating electric fields / E. V. Yakovlev [et al.] // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7, № 1. P. 13727.
70. Komarov K. A., Kryuchkov N. P., Yurchenko S. O. Tunable interactions between particles in conically rotating electric fields // *Soft Matter*. 2018. Vol. 14, № 47. P. 9657—9674.
71. 2D colloids in rotating electric fields: A laboratory of strong tunable three-body interactions / E. V. Yakovlev [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022. Vol. 608. P. 564—574.
72. Komarov K. A., Yarkov A. V., Yurchenko S. O. Diagrammatic method for tunable interactions in colloidal suspensions in rotating electric or magnetic fields // *The Journal of Chemical Physics*. 2019. Vol. 151, № 24. P. 244103.
73. Komarov K. A., Yurchenko S. O. Colloids in rotating electric and magnetic fields: designing tunable interactions with spatial field hodographs // *Soft Matter*. 2020. Vol. 16, № 35. P. 8155—8168.
74. Particle-Resolved Phase Identification in Two-Dimensional Condensable Systems / P. V. Ovcharov [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. Vol. 121, № 48. P. 26860—26868.
75. Field-induced assembly of colloidal ellipsoids into well-defined microtubules / J. J. Crassous [et al.] // *Nature Communications*. 2014. Vol. 5, № 1. P. 5516.
76. Byrom J., Biswal S. L. Magnetic field directed assembly of two-dimensional fractal colloidal aggregates // *Soft Matter*. 2013. Vol. 9, № 38. P. 9167.
77. Wang L., Urbas A. M., Li Q. Nature-Inspired Emerging Chiral Liquid Crystal Nanostructures: From Molecular Self-Assembly to DNA Mesophase and Nanocolloids // *Advanced Materials*. 2018. Vol. 32, № 41. P. 1801335.
78. In situ self-assembly for cancer therapy and imaging / J. Kim [et al.] // *Nature Reviews Materials*. 2023. Vol. 8, № 11. P. 710—725.
79. Self-Assembled Metal Complexes in Biomedical Research / W. Wang [и др.] // *Advanced Materials*. 2024. T. 37, № 9. C. 2416122.
80. Self-Assembled Au Nanoparticle Arrays for Precise Metabolic Assay of Cerebrospinal Fluid / Y. Wang [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. Vol. 13, № 4. P. 4886—4893.

81. Electric field induced charging of colloidal particles in a nonpolar liquid / C. Schreuer [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. Vol. 515. P. 248—254.
82. Droplet clusters: nature-inspired biological reactors and aerosols / A. A. Fedorets [et al.] // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2019. Vol. 377, № 2150. P. 20190121.
83. Phase diagram of two-dimensional colloids with Yukawa repulsion and dipolar attraction / N. P. Kryuchkov [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. 2019. Vol. 150, № 10. P. 104903.
84. Martin J. E., Snezhko A. Driving self-assembly and emergent dynamics in colloidal suspensions by time-dependent magnetic fields // *Reports on Progress in Physics*. 2013. Vol. 76, № 12. P. 126601.
85. Löwen H. Introduction to colloidal dispersions in external fields // *The European Physical Journal Special Topics*. 2013. Vol. 222, № 11. P. 2727—2737.
86. Snezhko A., Aranson I. S. Magnetic manipulation of self-assembled colloidal asters // *Nature Materials*. 2011. Vol. 10, № 9. P. 698—703.
87. Harraq A. A., Choudhury B. D., Bharti B. Field-Induced Assembly and Propulsion of Colloids // *Langmuir*. 2022. Vol. 38, № 10. P. 3001—3016.
88. Komarov K. A., Yurchenko S. O. Diagrammatics of tunable interactions in anisotropic colloids in rotating electric or magnetic fields: New kind of dipole-like interactions // *The Journal of Chemical Physics*. 2021. Vol. 155, № 11. P. 114107.
89. Martinez-Pedrero F., Cebers A., Tierno P. Orientational dynamics of colloidal ribbons self-assembled from microscopic magnetic ellipsoids // *Soft Matter*. 2016. Vol. 12, № 16. P. 3688—3695.
90. Martinez-Pedrero F., Tierno P. Magnetic Propulsion of Self-Assembled Colloidal Carpets: Efficient Cargo Transport via a Conveyor-Belt Effect // *Physical Review Applied*. 2015. Vol. 3, № 5. P. 051003.
91. Budkov Y. A. Statistical field theory of ion–molecular solutions // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. Vol. 22, № 26. P. 14756—14772.
92. Coughlan A. C. H., Bevan M. A. Rotating colloids in rotating magnetic fields: Dipolar relaxation and hydrodynamic coupling // *Physical Review E*. 2016. Vol. 94, № 4. P. 042613.

93. Acceleration of the condensational growth of water droplets in an external electric field / D. N. Gabyshev [et al.] // Journal of Aerosol Science. 2019. Vol. 135. P. 103—112.
94. Effect of external electric field on dynamics of levitating water droplets / A. A. Fedorets [et al.] // International Journal of Thermal Sciences. 2020. Vol. 153. P. 106375.
95. Li B., Zhou D., Han Y. Assembly and phase transitions of colloidal crystals // Nature Reviews Materials. 2016. Vol. 1, № 2. P. 15011.
96. Direct observation of liquid nucleus growth in homogeneous melting of colloidal crystals / Z. Wang [et al.] // Nature Communications. 2015. Vol. 6, № 1. P. 6942.
97. Mean-field model of melting in superheated crystals based on a single experimentally measurable order parameter / N. P. Kryuchkov [et al.] // Scientific Reports. 2021. Vol. 11, № 1. P. 17963.
98. Meijer J.-M., Crassous J. J. Phase Behavior of Bowl-Shaped Colloids: Order and Dynamics in Plastic Crystals and Glasses // Small. 2018. Vol. 14, № 46. P. 1802049.
99. Lavergne F. A., Aarts D. G., Dullens R. P. Anomalous Grain Growth in a Polycrystalline Monolayer of Colloidal Hard Spheres // Physical Review X. 2017. Vol. 7, № 4. P. 041064.
100. Colloidal crystal grain boundary formation and motion / T. D. Edwards [et al.] // Scientific Reports. 2014. Vol. 4, № 1. P. 6132.
101. Pertsinidis A., Ling X. S. Diffusion of point defects in two-dimensional colloidal crystals // Nature. 2001. Vol. 413, № 6852. P. 147—150.
102. Schall P. Visualization of Dislocation Dynamics in Colloidal Crystals // Science. 2004. Vol. 305, № 5692. P. 1944—1948.
103. Юрченко С. О. Коллективная динамика, термодинамика и парные корреляции в системах с регулируемым межчастичным взаимодействием: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М. 2019. 324 с.
104. Яковлев Е. В. Экспериментальное исследование неравновесных фазовых переходов и коллективной динамики в конденсированной мягкой материи при помощи модельных систем: дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. 2019. 155 с.

105. Крючков Н. П. Элементарные возбуждения и термодинамика простых жидкостей с модельными межчастичными потенциалами взаимодействия: дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. 2019. 168 с.
106. Effect of polydispersity on the dynamics of active Brownian particles / S. Kumar [et al.] // *Physical Review E*. 2021. Vol. 104, № 2. P. 024601.
107. Fasolo M., Sollich P. Fractionation effects in phase equilibria of polydisperse hard-sphere colloids // *Physical Review E*. 2004. Vol. 70, № 4. P. 041410.
108. Fasolo M., Sollich P. Effects of colloid polydispersity on the phase behavior of colloid-polymer mixtures // *The Journal of Chemical Physics*. 2005. Vol. 122, № 7. P. 074904.
109. Williamson J. J., Evans R. M. L. Spinodal fractionation in a polydisperse square-well fluid // *Physical Review E*. 2012. Vol. 86, № 1. P. 011405.
110. Ivanov A. O., Kantorovich S. S. Chain aggregate structure and magnetic birefringence in polydisperse ferrofluids // *Physical Review E*. 2004. Vol. 70, № 2. P. 021401.
111. Magnetic properties of polydisperse ferrofluids: A critical comparison between experiment, theory, and computer simulation / A. O. Ivanov [et al.] // *Physical Review E*. 2007. Vol. 75, № 6. P. 061405.
112. Ivanov A. O., Zubarev A. Chain Formation and Phase Separation in Ferrofluids: The Influence on Viscous Properties // *Materials*. 2020. Vol. 13, № 18. P. 3956.
113. Budkov Y. A. Nonlocal statistical field theory of dipolar particles forming chain-like clusters // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 276. P. 812—818.
114. Budkov Y. A. A statistical field theory of salt solutions of ‘hairy’ dielectric particles // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2019. Vol. 32, № 5. P. 055101.
115. Levashov V., Ryltsev R., Chtchelkatchev N. Investigation of the degree of local structural similarity between the parent-liquid and children-crystal states for a model soft matter system // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2022. Vol. 585. P. 126387.
116. Balyakin I. A., Ryltsev R. E., Chtchelkatchev N. M. Liquid–Crystal Structure Inheritance in Machine Learning Potentials for Network-Forming Systems // *JETP Letters*. 2023. Vol. 117, № 5. P. 370—376.

117. Mokshin A. V., Barrat J.-L. Crystal nucleation and cluster-growth kinetics in a model glass under shear // *Physical Review E*. 2010. Vol. 82, № 2. P. 021505.
118. Geometric Structure of an Aqueous Solution of Paramagnetic Nanoparticles in the Presence of a Magnetic Field / E. N. Tsiok [et al.] // *Physics of Wave Phenomena*. 2024. Vol. 32, № 3. P. 171—177.
119. Self-Assembly of Paramagnetic Nanoparticles in the Presence of a Magnetic Field: Influence of the Long-Range Radius of Three-Body Interactions / E. N. Tsiok [et al.] // *Physics of Particles and Nuclei Letters*. 2025. Vol. 22, № 3. P. 505—508.
120. Random Pinning Models: Phase Transitions in Aqueous Solutions of Colloidal Particles / E. N. Tsiok [et al.] // *Physics of Wave Phenomena*. 2025. Vol. 33, № 3. P. 169—176.
121. Shear dynamics of polydisperse double emulsions / A. Tiribocchi [et al.] // *Physics of Fluids*. 2021. Vol. 33, № 4. P. 047105.
122. Shahid S., Basavaraj M. G. Controlling the microstructure of emulsions by exploiting particle-polyelectrolyte association // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021. Vol. 597. P. 409—421.
123. Surface-Mediated Molecular Transport of a Lipophilic Fluorescent Probe in Polydisperse Oil-in-Water Emulsions / M. R. Bittermann [et al.] // *Langmuir*. 2023. Vol. 39, № 12. P. 4207—4215.
124. Droplet size distribution of oil-in-water Pickering emulsions stabilized by cellulose nanofibers using restricted diffusion NMR / N. Kanai [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. 2024. Vol. 403. P. 124793.
125. Unravelling the effect of droplet size on lipid oxidation in O/W emulsions by using microfluidics / S. ten Klooster [et al.] // *Scientific Reports*. 2024. Vol. 14, № 1. P. 8895.
126. Bridged emulsion gels from polymer–nanoparticle enabling large-amount biomedical encapsulation and functionalization / C. Wan [et al.] // *Nature Communications*. 2024. Vol. 15, № 1. P. 10789.
127. Pickering emulsions with low interface coverage but enhanced stability for emulsion interface catalysis and SERS-based detection / M. Li [et al.] // *Nature Communications*. 2025. Vol. 16, № 1. P. 2490.

128. Medicinal plant cell suspension cultures: pharmaceutical applications and high-yielding strategies for the desired secondary metabolites / W. Yue [et al.] // *Critical Reviews in Biotechnology*. 2014. Vol. 36, № 2. P. 215—232.
129. Moscatiello R., Baldan B., Navazio L. *Plant Cell Suspension Cultures* // *Plant Mineral Nutrients*. Humana Press, 2012. P. 77—93.
130. Mechanically enhanced biogenesis of gut spheroids with instability-driven morphomechanics / F. Lin [et al.] // *Nature Communications*. 2023. Vol. 14, № 1. P. 6016.
131. Cell-like pressure sensors reveal increase of mechanical stress towards the core of multicellular spheroids under compression / M. E. Dolega [et al.] // *Nature Communications*. 2017. Vol. 8, № 1. P. 14056.
132. Intravital measurements of solid stresses in tumours reveal length-scale and microenvironmentally dependent force transmission / S. Zhang [et al.] // *Nature Biomedical Engineering*. 2023. Vol. 7, № 11. P. 1473—1492.
133. Preparation of single-cell suspensions from the human placenta / V. Garcia-Flores [et al.] // *Nature Protocols*. 2022. Vol. 18, № 3. P. 732—754.
134. Preparation of single-cell suspensions of mouse glomeruli for high-throughput analysis / B. Korin [et al.] // *Nature Protocols*. 2021. Vol. 16, № 8. P. 4068—4083.
135. Gangrade A., Stephanopoulos N., Bhatia D. Programmable, self-assembled DNA nanodevices for cellular programming and tissue engineering // *Nanoscale*. 2021. Vol. 13, № 40. P. 16834—16846.
136. Precise hierarchical self-assembly of multicompartment micelles / A. H. Gröschel [et al.] // *Nature Communications*. 2012. Vol. 3, № 1. P. 710.
137. Lunn D. J., Finnegan J. R., Manners I. Self-assembly of “patchy” nanoparticles: a versatile approach to functional hierarchical materials // *Chemical Science*. 2015. Vol. 6, № 7. P. 3663—3673.
138. Grunwald M., Geissler P. L. Patterns without Patches: Hierarchical Self-Assembly of Complex Structures from Simple Building Blocks // *ACS Nano*. 2014. Vol. 8, № 6. P. 5891—5897.
139. Nanotechnology based drug delivery systems: Does shape really matter? / S. Shah [et al.] // *International Journal of Pharmaceutics*. 2022. Vol. 625. P. 122101.

140. Nature-inspired platform nanotechnology for RNA delivery to myeloid cells and their bone marrow progenitors / S. R. J. Hofstraat [et al.] // Nature Nanotechnology. 2025. Vol. 20, № 4. P. 532—542.
141. Impact of Particle Size and Polydispersity Index on the Clinical Applications of Lipidic Nanocarrier Systems / M. Danaei [et al.] // Pharmaceutics. 2018. Vol. 10, № 2. P. 57.
142. From colloidal particles to photonic crystals: advances in self-assembly and their emerging applications / Z. Cai [et al.] // Chemical Society Reviews. 2021. Vol. 50, № 10. P. 5898—5951.
143. Depletion-interaction-driven assembly of golf ball-like particles for development of colloidal macromolecules / K. Watanabe [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. 2019. Vol. 534. P. 81—87.
144. Colloidal Materials for 3D Printing / C. Zhu [et al.] // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. 2019. Vol. 10, № 1. P. 17—42.
145. Tailoring the Morphology of Supraparticles by Primary Colloids with Different Shapes, Sizes and Dispersities / W. Shim [et al.] // Crystals. 2021. Vol. 11, № 2. P. 79.
146. Surface-dictated sorting in colloidal mixtures / J. Tong [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. 2026. Vol. 717. P. 140421.
147. Segregation in Drying Binary Colloidal Droplets / W. Liu [et al.] // ACS Nano. 2019. Vol. 13, № 5. P. 4972—4979.
148. Jana P. K., Mognetti B. M. Self-assembly of finite-sized colloidal aggregates // Soft Matter. 2020. Vol. 16, № 25. P. 5915—5924.
149. Light induced assembly and self-sorting of silica microparticles / N. Vilanova [et al.] // Scientific Reports. 2018. Vol. 8, № 1. P. 1271.
150. Howard M. P., Nikoubashman A., Panagiotopoulos A. Z. Stratification Dynamics in Drying Colloidal Mixtures // Langmuir. 2017. Vol. 33, № 15. P. 3685—3693.
151. Fortini A., Sear R. P. Stratification and Size Segregation of Ternary and Polydisperse Colloidal Suspensions during Drying // Langmuir. 2017. Vol. 33, № 19. P. 4796—4805.

152. Colloidal assembly of polydisperse particle blends during drying / Y. Dong [et al.] // *Soft Matter*. 2020. Vol. 16, № 36. P. 8453—8461.
153. A Deep Learning Framework Discovers Compositional Order and Self-Assembly Pathways in Binary Colloidal Mixtures / R. Mao [et al.] // *JACS Au*. 2022. Vol. 2, № 8. P. 1818—1828.
154. Evidence of Size Stratification in Colloidal Glass Microgranules Realized by Rapid Evaporative Assembly / A. K. Tiwari [et al.] // *Langmuir*. 2023. Vol. 39, № 44. P. 15572—15586.
155. Mechanics of colloidal supraparticles under compression / J. Wang [et al.] // *Science Advances*. 2021. Vol. 7, № 42. P. 0954.
156. Nguyen H. Q., Seo T. S. A 3D printed size-tunable flow-focusing droplet microdevice to produce cell-laden hydrogel microspheres // *Analytica Chimica Acta*. 2022. Vol. 1192. P. 339344.
157. Mimicking arterial thrombosis in a 3D-printed microfluidic in vitro vascular model based on computed tomography angiography data / P. F. Costa [et al.] // *Lab on a Chip*. 2017. Vol. 17, № 16. P. 2785—2792.
158. Study of Surface Morphology of Microfluidic Chip Channels via X-Ray Tomography and Scanning Electron Microscopy / S. V. Chapek [et al.] // *Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2023. № 3. P. 92—97.
159. Cell Detection with Star-Convex Polygons / U. Schmidt [et al.] // *Medical Image Computing and Computer Assisted Intervention – MICCAI 2018*. Springer International Publishing, 2018. P. 265—273.
160. Mask R-CNN / K. He [et al.] // *2017 IEEE International Conference on Computer Vision (ICCV)*. IEEE 2017. P. 2980—2988.
161. Ronneberger O., Fischer P., Brox T. U-Net: Convolutional Networks for Biomedical Image Segmentation // *Medical Image Computing and Computer-Assisted Intervention – MICCAI 2015*. Springer International Publishing, 2015. P. 234—241.
162. Experimental validation of interpolation method for pair correlations in model crystals / E. V. Yakovlev [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. 2019. Vol. 151, № 11. P. 114502.

163. Experimental validation of correlation peak universality in classical fluids / A. D. Nasyrov [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. 2025. Vol. 426. P. 127241.
164. Ultrasonic emulsification: basic characteristics, cavitation, mechanism, devices and application / C. Yao [et al.] // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2022. Vol. 16, № 11. P. 1560—1583.
165. Kinetic stability of water-dispersed oil droplets encapsulated in a polyelectrolyte multilayer shell / A. V. Sadovoy [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. Vol. 13, № 9. P. 4005.
166. Layer-by-Layer Assembled Multilayer Shells for Encapsulation and Release of Fragrance / A. V. Sadovoy [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013. Vol. 5, № 18. P. 8948—8954.
167. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales / A. P. Thompson [et al.] // *Computer Physics Communications*. 2022. Vol. 271. P. 108171.
168. Predicting the Self-Assembly of Superparamagnetic Colloids under Magnetic Fields / J. Faraudo [et al.] // *Advanced Functional Materials*. 2016. Vol. 26, № 22. P. 3837—3858.
169. Domínguez-García P., Melle S., Rubio M. Morphology of anisotropic chains in a magneto-rheological fluid during aggregation and disaggregation processes // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. Vol. 333, № 1. P. 221—229.
170. Kinetic study of coupled field-induced aggregation and sedimentation processes arising in magnetic fluids / F. Martínez-Pedrero [et al.] // *Physical Review E*. 2008. Vol. 78, № 1. P. 011403.
171. Andreu J. S., Camacho J., Faraudo J. Aggregation of superparamagnetic colloids in magnetic fields: the quest for the equilibrium state // *Soft Matter*. 2011. Vol. 7, № 6. P. 2336.
172. Improvement of Glucose Control and Reduction of Hypoglycemia Following Intravenous Immune Globulins in a Child With Type 1 Diabetes and High Levels of Insulin Antibodies / L. Marchand [et al.] // *Diabetes Care*. 2017. Vol. 40, № 6. P. 69—70.

173. High-Dose Intravenous Immunoglobulin Is Effective in Painful Diabetic Polyneuropathy Resistant to Conventional Treatments. Results of a Double-Blind, Randomized, Placebo-Controlled, Multicenter Trial / S. Jann [et al.] // Pain Medicine. 2020. Vol. 21, № 3. P. 576—585.

174. The influence of high dose intravenous immunoglobulins on immunological and metabolic pattern in newly diagnosed type I diabetic patients / F. Pant [et al.] // Journal of Autoimmunity. 1990. Vol. 3, № 5. P. 587—592.

175. A Nanoengineering Approach for Investigation and Regulation of Protein Immobilization / Y. H. Tan [et al.] // ACS Nano. 2008. Vol. 2, № 11. P. 2374—2384.

176. Structural Insight of Amyloidogenic Intermediates of Human Insulin / S. Dolui [et al.] // ACS Omega. 2018. Vol. 3, № 2. P. 2452—2462.

177. Chen J., Sawyer N., Regan L. Protein–protein interactions: General trends in the relationship between binding affinity and interfacial buried surface area // Protein Science. 2013. Vol. 22, № 4. P. 510—515.

178. Oliveira M. P., Hünenberger P. H. Influence of the Lennard-Jones Combination Rules on the Simulated Properties of Organic Liquids at Optimal Force-Field Parametrization // Journal of Chemical Theory and Computation. 2023. Vol. 19, № 7. P. 2048—2063.

179. Antonov A. P., Ryabov A., Maass P. Solitons in Overdamped Brownian Dynamics // Physical Review Letters. 2022. Vol. 129, № 8. P. 080601.