

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

На правах рукопису

ТРОХИМЧУК Андрій Дмитрович

УДК 536.75; 538.9

**СТРУКТУРНІ ВЗАЄМОДІЇ В КОЛОЇДНИХ ДИСПЕРСНИХ СЕРЕДОВИЩАХ:
СТАТИСТИКО-МЕХАНІЧНИЙ ПІДХІД**

01.04.24 – фізика колоїдних систем

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Львів – 2007

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України

Офіційні опоненти:

Академік НАН України, доктор фіз.-мат. наук, професор *Булавін Леонід Анатолієвич*, Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, завідувач кафедри молекулярної фізики;

Доктор фіз.-мат. наук, професор *Головач Юрій Васильович*, Інституту фізики конденсованих систем НАН України, м. Львів, провідний науковий співробітник;

Доктор фіз.-мат. наук, професор *Лев Богдан Іванович*, Інститут теоретичної фізики ім. М.М.Боголюбова НАН України, завідувач відділом.

Захист відбудеться “ 26 ” грудня 2007 р. о 15³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем НАН України за адресою: 79011, м. Львів-11, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою: 79026, м. Львів-26, вул. Козельницька, 4.

Автореферат розісланий “ 26 ” листопада 2007 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01
кандидат фіз.-мат. наук

Т.Є.Крохмальський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Колоїдні дисперсії належать до класу складних флюїдів, які дуже часто зустрічаються в природних умовах і одночасно є надзвичайно важливими у різноманітних технічних та технологічних застосуваннях. З точки зору статистичної фізики, колоїдні дисперсії – це багатокомпонентні системи, де кожна з компонент характеризується своїми власними характерними масштабами. З огляду на розміри частинок в колоїдних дисперсіях, можна виділити такі чотири характерні масштаби довжин: (i) *молекулярний* (до 10\AA), пов'язаний з молекулами, атомами та іонами; (ii) *субмікроскопічний* або *нанометровий* (від 1nm до 100nm), який об'єднує наночастинки та міцелоутворення; (iii) *мікроскопічний* (від $1\ \mu\text{m}$ до $100\ \mu\text{m}$), що є характерним для крапель рідини та газу в емульсіях та пінах та (iv) *макроскопічний*.

Результатом співіснування в рамках однієї системи кількох підсистем з різними характерними розмірами частинок є явище *шарування* молекул або менших частинок біля поверхонь більших частинок. Якщо відстань між двома великими частинками буде такою, що ширина щілини між їх поверхнями дозволить розмістити ціле число шарів менших частинок, то поряд з прямою взаємодією, між такими великими частинками виникне додаткова відштовхувальна взаємодія. Якщо ж відстань між великими частинками буде такою, що ширина щілини не дозволить розмістити ціле число шарів менших частинок, то зовнішній осмотичний тиск приведе до того, що між такими великими частинками виникне додаткове притягання. Саме такі взаємодії ми і називаємо *структурними*. Їх існування підтверджено експериментальними вимірюваннями поверхневих сил в різноманітних органічних і неорганічних розчинниках [Israelachvili J., *Intermolecular and surface forces*. Academic Press: NY (1991)], а також експериментами на тонких колоїдних плівках [Nikolov A., Wasan D.T., *J. Coll. Interface Sci.* 1(1989)], і зараз є незаперечним фактом [1].

Особливої уваги заслуговує випадок, коли відстані між великими частинками такі, що ширина щілини, утвореної їх поверхнями, не дозволяє розмістити навіть один шар менших частинок. Тоді структурне притягання між великими частинками є найсильнішим і може приводити до утворення комплексів двох або більшого числа великих частинок, або навіть і до зміни агрегатного стану підсистеми великих частинок з відповідним впливом на властивості системи в цілому. Можливість такого сценарію була теоретично передбачена японськими вченими Асакурою і Оосавою ще у 1954 році, а відповідна притягальна взаємодія дістала назву "*depletion attraction*", що українською мовою могло б означати *притягання через збіднення* або просто *притягання збіднення*. Довгий час ніхто не брав до уваги це теоретичне передбачення аж поки в кінці 80-х

років [Liinon F.K.R. *et al.*, *ACS Symp. Ser.* 165(1975)] експериментально було виявлено, що шляхом зміни концентрації полімерних макромолекул можна впливати на агрегатний стан стерично стабілізованої дисперсії латексних частинок. Зокрема було показано, що із збільшенням концентрації макромолекул, до співіснуючих флюїдної та кристалічної фаз, що є характерним для типового твердосферного середовища, на фазовій діаграмі спочатку з'являється критична точка колоїдний газ–колоїдна рідина, а потім і трифазна область співіснування колоїдного газу, колоїдної рідини і колоїдного твердого тіла. Більше того, експериментальні дослідження засвідчили суттєву залежність топології рівноважної фазової діаграми від відносних розмірів макромолекул і мезоколоїдів, тобто від радіусу *притягання збіднення*. Проведений теоретичний аналіз [Tejero C.F. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 752(1994)] взаємозв'язку радіусу міжчастинкової взаємодії та діаграми співіснування фаз підтвердив експериментальні дані, а також передбачив можливість появи нових колоїдних фаз, таких як перехідні гелі та колоїдне скло. Такі фази з'являються у випадку дуже короткосяжних притягальних взаємодій, тобто при збільшенні асиметрії розмірів частинок колоїдних компонент.

Стало цілком очевидним, що в дослідженнях колоїдних дисперсій необхідно виходити за рамки існуючих теорій, які беруть до уваги тільки класичні взаємодії, основною рисою яких є нехтування дискретною природою як молекулярного розчинника, так і більш загально – нехтування розмірами частинок менших компонент при теоретичному описі дисперсій великих частинок. Незаперечна експериментальна очевидність існування структурних взаємодій ставить на порядок денний нагальну потребу проведення фундаментальних теоретичних досліджень умов їх виникнення та особливостей їх прояву. Такі дослідження дозволять принципово розуміти, пояснювати та передбачати властивості найрізноманітніших колоїдних дисперсій. А це у свою чергу є визначальним для вже існуючих застосувань колоїдних дисперсій в різних галузях матеріалознавства, енергетики, медицини та фармації, в багатьох галузях харчової промисловості тощо, а також для майбутніх потенційних застосувань при розробці новітніх технологій у цих та суміжних галузях.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відповідності до досліджень, які проводилися у рамках бюджетних відомчих тем НАН України: “Вивчення рівноважних і кінетичних властивостей іонних та іонно-молекулярних систем” (номер державної реєстрації 01.9.10 013040), “Дослідження властивостей складних рідин” (0194 022988), “Врахування ефектів асоціації, орієнтаційного впорядкування та просторової неоднорідності в статистичній теорії складних рідин” (БТ00399 0199V001137), “Розвиток та застосування статистико-механічних підходів у теорії складних рідин” (0105U002082). Дослідження були проведені у відділі

теорії розчинів Інституту фізики конденсованих систем (ІФКС) НАН України, а вибраний напрямок досліджень пов'язаний з науковою тематикою ІФКС. **Об'єкт, мета і завдання дослідження.** *Об'єктом дослідження* дисертаційної роботи є явище співіснування в межах однієї фізичної системи кількох ($n = 1, \dots, 4$) підсистем, які характеризуються суттєво різними масштабами довжин L_n ,

$$L_1 \ll L_2 \ll L_3 \ll L_4. \quad (i)$$

Така особливість багатокомпонентних та сильно асиметричних за розмірами систем приводить до того, що у їхніх властивостях суттєву роль відіграє ентропійна складова вільної енергії, індукована частинками менших розмірів. Усереднення шляхом інтегрування за координатами частинок з меншими розмірами трансформує ці ентропійні зміни у ефективні взаємодії між частинками з більшими розмірами. Системи, для яких виконується умова (i) можна моделювати чисто теоретично або штучно створювати в лабораторних умовах. В природі та повсякденному житті людини такі системи найбільш поширені у вигляді колоїдних дисперсій.

Вивчення ролі та впливу структурних взаємодій на рівноважні властивості та явища, що є притаманними і спостерігаються у колоїдних дисперсіях складає *предмет дослідження* даної роботи. З чисто наукової точки зору ця область досліджень становить інтерес для кількох суміжних природничих дисциплін, таких як математика, фізика, хімія та біологія. Проте основним, напевно, все-таки є та роль, яку колоїдні дисперсії відіграють в різних галузях матеріалознавства, енергетики, медицини, харчової промисловості тощо.

Метою дисертаційної роботи є побудова цілісної класичної статистико-механічної теорії структурних взаємодій у незаряджених та заряджених колоїдних дисперсіях, які характеризуються кількома характерними розмірами частинок. Критеріями для такої теорії є дві вимоги. По-перше, це необхідність давати статистико-механічне трактування особливих властивостей та явищ, які мають місце у колоїдних дисперсіях. А по-друге, це здатність теорії формулювати, принаймні на якісному рівні, рекомендації по практичному застосуванню колоїдних дисперсних систем.

Для досягнення мети дисертаційної роботи, в процесі роботи над дисертацією необхідно було виконати наступні *завдання*:

1. Запропонувати та розробити теоретичний підхід для розрахунку ефективних структурних взаємодій та сформулювати набір адекватних математичних моделей для широкого класу колоїдних систем, які враховують специфіку пов'язану з одночасною присутністю кількох масштабів довжин.
2. Дослідити роль, яку відіграють у властивостях колоїдних дисперсних систем структурні взаємодії обумовлені врахуванням ефектів виключеного

об'єму менших частинок, їх геометричної форми, полідисперсності розмірів.

3. Дослідити роль електростатичних ефектів (дипольних моментів полярних молекул, зарядів іонів та макроіонів) в умовах просторового обмеження та скінчених розмірів заряджених мезоскопічних та макроскопічних об'єктів; розробити молекулярну теорію гідратаційних сил для електролітичних колоїдних дисперсій.

4. Пояснити природу утворення колоїдних плівок та механізм явища стрибкоподібного зменшення їх товщини; дослідити умови стійкості тонких колоїдних плівок та виявити роль виключеного об'єму та електростатичних взаємодій; дослідити роль молекулярного розчинника в проблематиці колоїдних плівок.

5. Розробити методику та провести комп'ютерні експерименти для явища шарування (нано)колоїдів у клиновидній щілині; вивчити особливості виникнення порядку в моношарах утворених як незарядженими, так і зарядженими колоїдними частинками; дослідити природу явища затвердіння (замерзання) моношарів незаряджених колоїдних частинок; запропонувати механізм поширення нанорідин.

6. Провести узагальнення методу реплік, розвинутого в теорії інтегральних рівнянь для опису твердосферних пористих середовищ, для опису колоїдних дисперсних середовищ зі структурними взаємодіями; дослідити вплив колоїдного безладу на структурні та термодинамічні властивості як чистого молекулярного розчинника, так і модельних колоїдних дисперсій; вивчити особливості явища екранування електростатичних взаємодій в умовах структурного безладу.

Основними *методами дослідження* у дисертаційній роботі є аналітичні та числові методи теорії інтегральних рівнянь та методи комп'ютерного експерименту Монте Карло та молекулярної динаміки. Окрім цього проводилось порівняння отриманих теоретичних результатів з даними відповідних експериментальних досліджень.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Розглянуто систематичний підхід до статистичної теорії рівноважних властивостей класичних багатокомпонентних систем, які характеризуються кількома різними масштабами довжин. Типовим представником таких систем є колоїдні дисперсії. Враховуючи факт, що в таких системах частинки з меншими розмірами є джерелом структурних взаємодій між більшими частинками, статистико-механічний опис пропонується завжди проводити для ефективних однокомпонентних систем, які містять найбільші частинки. Окремий випадок становлять колоїдні плівки, які утворюються флюїдами менших частинок як результат їх просторового обмеження більшими частинками. В цьому випадку ефективна

однокомпонентна система включає більші частинки, а найбільші частинки трактуються як зовнішнє поле. Взявши до уваги те, що в колоїдних дисперсіях ефективна структурна взаємодія між двома великими частинками є сумою n -частинкових ($n = 2, 3, \dots$) потенціалів середньої сили, в роботі запропоновано підхід для розрахунку парної структурної взаємодії у найбільш загальному випадку дисперсного середовища, яке складається з нейтральних або заряджених частинок в інертному, полярному або електролітичному розчинниках. Для найпростішого нетривіального випадку, яким є бідисперсна (двокомпонентна) система твердих сфер з різницею розмірів 1:10, методом комп'ютерного експерименту, проведеного окремо для вихідної двокомпонентної системи та ефективної однокомпонентної системи тільки великих частинок показано, що ефективні парні структурні взаємодії є визначальними.

2. На основі проведеного аналізу рівнянь для розрахунку ефективної парної взаємодії у колоїдних дисперсіях показано, що функціональна форма $A \cos(\omega r + \varphi) e^{-\kappa r} / r$ є загальною формою для ефективної парної взаємодій між двома більшими частинками, які знаходяться у чистому молекулярному розчиннику або в колоїдному розчині менших частинок. У випадку колоїдних дисперсій незаряджених частинок, коли джерелом структурних взаємодій є ефекти виключеного об'єму, то коефіцієнти A, ω, φ та κ , є функціями густини молекул та концентрації менших частинок; ці коефіцієнти стають рівними нулю, якщо розмірами молекул розчинника та менших частинок дисперсного середовища знехтувати. Проведені чисельні розрахунки та аналіз отриманих аналітичних виразів показують, що інтенсивність структурних взаємодій між макроскопічними колоїдними частинками, які індукуються наноколоїдними частинками, є слабшою у порівнянні з інтенсивністю структурних взаємодій індукованих молекулярним розчинником. Проте діапазон поширення структурних взаємодій індукованих наноколоїдними частинками сягає кількох їхніх діаметрів, що може становити кілька сотень ангстрем, тоді як структурні молекулярні (наприклад, гідратаційні) взаємодії сягають не більше кількох десятків ангстрем.

3. Багатогустинний формалізм теорії інтегральних рівнянь, розвинутий для асоціативних рідин, був поширений на випадок систем з інтенсивним короткосяжним структурним притяганням і застосований для розрахунку властивостей колоїдних дисперсних систем пов'язаних з агрегацією частинок. Запропоновано теорію інтегральних рівнянь другого порядку (так звану парну теорію) для систем з інтенсивним короткосяжним притяганням. Теорія бере до уваги, що в околі великих частинок існує відхилення локальної густини молекул та менших частинок дисперсного середовища від їх густини в об'ємній фазі. Одним із важливих наслідків такої теорії є залежність комплексоутворення у підсистемі менших частинок від відстані до поверхні більших частинок, тобто від концентрації

більших частинок.

4. Проведено систематичне дослідження ролі розмірів молекул розчинника, а також ролі розмірів, геометричної форми та полідисперсності розмірів менших колоїдних частинок на структурні взаємодії між більшими частинками та поверхнями. Для моделювання різної геометричної форми розглядалися: (i) двоатомні твердосферні молекули та частинки, утворені взаємопроникними твердими сферами з різним ступенем проникання; (ii) багатоатомні стержні різної довжини, утворені взаємопроникними твердими сферами з глибиною прониканням, яке забезпечує абсолютну жорсткість; (iii) гнучкі лінійні ланцюгові комплекси різної довжини, утворені дотичними твердими сферами з двома зв'язуючими силовими центрами; (iv) розгалужені ланцюгові, зіркоподібні та більш загальні сіткоподібні комплекси, утворені дотичними твердими сферами з чотирма зв'язуючими силовими центрами. Показано, що в загальному випадку відхилення від сферичної форми проявляється у пониженні рівня пошарового впорядкування молекул та менших частинок дисперсного середовища біля поверхні, що в кінцевому підсумку показує тенденцію до звуження діапазону дії структурних сил, обумовлених ефектами виключеного об'єму. Отримані результати якісно, а в окремих випадках і кількісно, узгоджуються з даними експериментальних досліджень з використанням апаратів поверхневих сил. Показано, що присутність полідисперсних за розмірами частинок у колоїдному дисперсному середовищі зменшує інтенсивність структурних взаємодій на коротких відстанях, при цьому дещо розширюючи на більші відстані діапазон їх дії.

5. Запропоновано молекулярну теорію структурних взаємодій в колоїдних дисперсіях заряджених частинок у полярному молекулярному розчиннику. Показано, що структурні взаємодії індуковані полярним розчинником (наприклад, гідратаційні взаємодії у випадку води) містять два основні вклади - від виключеного об'єму та від електростатичних взаємодій. Використовуючи твердосферно-дипольну модель молекулярного розчинника, поряд із вкладом від виключеного об'єму в роботі отримано і досліджено вклад до структурних взаємодій від впорядкування дипольних моментів молекул розчинника біля поверхні колоїдних частинок. Показано, що на малих відстанях між частинками отриманий електростатичний дипольний вклад складає порядку 5% від вкладу обумовленого врахуванням розмірів молекул розчинника (виключеного об'єму розчинника), але має значно більш далекосяжну асимптотику. Врахування електростатичного доданку веде до кращого узгодження теорії з експериментальними вимірюваннями поверхневих структурних сил.

6. Використовуючи точні співвідношення запропоновано прості аналітичні рівняння для розрахунку енергії та розклинюючого тиску колоїдних плівок, утворених з колоїдних дисперсій незаряджених частинок. Використовуючи

метод комп'ютерного експерименту, шляхом розрахунку розподілу густини заряджених наноколоїдів, в роботі запропоновано механізм для пояснення моношарової адсорбції однойменно заряджених наноколоїдів на незаряджену поверхню. В основі механізму є ефективна притягальна взаємодія однойменно заряджених колоїдних частинок до незарядженої поверхні, що спричиняється так званим зарядовим збідненням в околі поверхні. Вперше запропоновано теоретичне пояснення та механізм експериментально спостережуваного явища стрибко-подібного зменшення товщини наноколоїдних плівок.

7. Використовуючи метод комп'ютерного моделювання, в роботі показана принципова відмінність явища шарування заряджених колоїдів у щілині утвореній двома паралельними поверхнями та щілині утвореній двома похилими поверхнями, тобто у вигляді клина. Якщо у випадку паралельних поверхонь число шарів у щілині залежить від відстані між поверхнями і змінюється стрибкоподібно, то у випадку клиновидної щілини число шарів залежить від відстані до вершини клина і змінюється неперервно вздовж щілини. Важливим наслідком цієї особливості клиновидної щілини є відмінний від нуля градієнт структурного розклинюючого тиску вздовж щілини. Ця знахідка лежить в основі запропонованого нами механізму поширення нанорідин на поверхнях. Проведено також аналіз впливу величини кута клина на явище шарування і обговорено його зв'язок з макроскопічними властивостями 2D колоїдних систем. Запропоновано коміркову модель 2D системи, яка пояснює механізм замерзання у моношарах утворених незарядженими сферичними частинками.

8. В рамках поширення концепції пористості на колоїдні дисперсні середовища, реплічний формалізм на основі рівнянь Орнштейна-Церніке був узагальнений на випадок структурного безладу в колоїдних дисперсіях. Принципова новизна такого узагальнення полягає в тому, що явно враховується висока інтенсивність притягальних структурних взаємодій на коротких відстанях між частинками флюїду та між флюїдом і частинками, що формують безлад. Показано, що присутність безладу посилює комплексоутворення як у флюїді, так і в усій системі в цілому. Проведено дослідження впливу структурного безладу на структурні та термодинамічні властивості молекулярних та колоїдних флюїдів. Показано, що під впливом структурного безладу суттєво змінюються умови фазової рівноваги рідина-пара в модельних флюїдних системах: критична температура знижується а область співіснування звужується. У випадку заряджених колоїдних дисперсій присутність структурного безладу приводить до якісних змін в явищі екранування в порівнянні з тим, що відбувається в однорідних колоїдних дисперсіях заряджених частинок.

Практичне значення одержаних результатів. Перш за все, отримані в роботі

результати та зроблені висновки незаперечно вказують, що в інженерних та інших практичних розрахунках з участю концентрованих колоїдних дисперсій, слід виходити за межі класичних феноменологічних теорій (таких як, наприклад, DLVO), основною рисою яких є нехтування розмірами молекул, іонів та менших колоїдних частинок. Завдяки проведеним у дисертаційній роботі дослідженням, відкрилась можливість застосування до опису рівноважних властивостей колоїдних дисперсних систем таких потужних методів статистичної фізики як термодинамічна теорія збурень та теорія інтегральних рівнянь, які вже були успішно апробовані в теорії простих рідин.

З огляду на комп'ютерне моделювання колоїдних дисперсій, у роботі показана важливість вкладів від далекосяжних молекулярних та структурних сил на встановлення гідростатичної (механічної) рівноваги співіснуючих фаз. Запропоновані у роботі прості аналітичні алгоритми для розрахунку компонент тензора тиску для системи, яка включає обидві співіснуючі фази та міжфазну область, вже отримали широке застосування в літературі.

Проведені дослідження показали, що вклади від далекосяжних структурних сил відіграють важливу роль в явищах змочування та поширення (нано)колоїдних флюїдів на твердих поверхнях. Структурні сили також є невід'ємною складовою механізмів очищення твердих поверхонь від нафти в технологіях нафтодобування, при проведенні різного роду очисних робіт та в процесах захоронення шкідливих відходів. Окрім цього, розуміння принципу дії та природи виникнення структурних сил є важливим для механізмів стабілізації/дестабілізації колоїдних дисперсій, масляних та нафтових емульсій та піноутворення. Запропоноване у роботі рівняння для енергії взаємодії та розклинюючого тиску між двома поверхнями успішно використовується в експериментальних дослідженнях для оцінки стійкості тонких колоїдних плівок.

Особистий внесок здобувача. У роботах, виконаних зі співавторами, внесок здобувача визначається таким чином. В роботах [2,7-12,14,20-22,30,31,33,34,37,43] здобувач на паритетних засадах проводив розрахунки, приймав участь у виборі конкретних задач та аналізі результатів. В роботах [3-5,15-19,23,24,27-29,32,35,36,38-41] здобувач проводив аналітичні та числові розрахунки, приймав безпосередню участь у виборі проблем для наукових досліджень і постановці конкретних задач, обговоренні, аналізі та інтерпретації отриманих результатів. В роботі [6] здобувач скористався розв'язком MSA для багатокомпонентної іонно-дипольної моделі, який був отриманий співавторами, для того аби отримати так звану колоїдну границю для випадку колоїдних дисперсій заряджених частинок. В роботах [1,26] здобувач приймав рівноправну участь в постановці задач, аналізі та інтерпретації отриманих результатів; експериментальні дані, отримані в цих роботах, повністю належать співавторам.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи були

представлені в тезах та доповідях на міжнародних конференціях, зокрема на таких як: 18th International Conference on Statistical Physics (Berlin, Germany, 1992), 2nd Liquid Matter Conference (Firenze, Italy, 1993), EMLG Annual Meeting "Ultrafast Phenomena in Liquids and Glasses" (Zakopane, Poland, 1994), 3rd UNAM-CRAY Supercomputing Conference, Mexico, 1996), EMLG Annual Meeting (Balatonfured, Hungary, 1996), 5th Chemical Congress of North America (Cancun, Quintana Roo, Mexico, 1997), AIChE's Annual Meeting (Dallas, Texas, USA, 1999), West Coast Theoretical Chemistry Conference (Salt Lake City, Utah, USA, 2000), Workshop on Modern Problems of Soft Matter Theory (Lviv, Ukraine, 2000), International Chemical Congress (Honolulu, Hawaii, USA, 2000), ACS Colloid and Surface Science Symposium (Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 2001), Applied Statistical Physics Molecular Engineering Conference (Cancun, Quintana Roo, Mexico, 2001) 1st International conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" (Kyiv, Ukraine, 2001), 6th Liblice Conference on the Statistical Mechanics of Liquids (Spindleruv Mlyn, Czech Republic, 2002), Yangtze Conference of Fluids and Interfaces (Nanjing/Three Gorges/Chongqing, China, 2002), 2-nd International conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" (Kyiv, Ukraine, 2003), 3rd International Conference on Computational Modelling and Simulation of Materials: From the Atomistic to the Engineering Scales (Acireale, Catania, Sicily, Italy, 2004), Henderson Symposium on Basic and Applied Statistical Mechanics of Condensed Matter (Provo, Utah, USA, 2004), NATO Advanced Research Workshop "Ionic Soft Matter: Novel Trends in Theory and Applications" (Lviv, Ukraine, 2004), Науковий семінар "Різдвяні дискусії" (Львів, 2004), 3rd International conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" (Kyiv, Ukraine, 2005), Statistical Physics 2005 (Lviv, Ukraine, 2005), International Chemical Congress Pacifichem 2005 (Honolulu, Hawaii, USA, 2005), 7th Liblice Conference on the Statistical Mechanics of Liquids (Lednice, Czech Republic, 2006).
Результати дисертаційного дослідження доповідались та обговорювались в Інституті фізики конденсованих систем НАН України, де дисертант працює протягом усього часу, а також в Інституті хімії Мексиканського національного університету (UNAM, Мехіко, Мексика), де дисертант був у довготривалих відрядженнях протягом 1994-99 років, на факультеті хімії і біохімії університету Брігама Янга (BYU, Юта, США) та факультеті хімічної інженерії Іллінойського технологічного інституту (ІТ, Чікаго, США), де дисертант перебував на стажуваннях протягом 2000-06 років.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано в 42 роботах, список яких приведено в кінці автореферату.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних джерел із 202 найменувань, містить 94 рисунки та 4 таблиці. Повний обсяг дисертації - 298 сторінок.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** висвітлено актуальність теми досліджень, сформульовано мету дисертаційної роботи та відзначено її наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, а також інші питання пов'язані із загальною характеристикою дисертації.

У **першому розділі** названо основні історичні етапи становлення сучасного розуміння структурних взаємодій в колоїдних дисперсіях. Зокрема, сюди віднесено формулювання у 50-х роках, незалежно Дерягіним і Ландау та Вервейем і Овербеком, основ класичної теорії DLVO для колоїдних систем. Наступним важливим етапом, вже у 60-х роках, стало теоретичне передбачення Асакурою та Осавою можливості виникнення притягання збіднення між двома поверхнями, зануреними у макромолекулярний розчин. Тільки через чверть століття ця гіпотеза отримала належну оцінку, після того, як в кінці 80-х років Вінцент з колегами експериментально показали, що агрегатний стан стерично стабілізованої (тобто нейтральної та подібної до твердих сфер) дисперсії латексних частинок можна змінювати шляхом зміни концентрації полімерних макромолекул. Більше того, експериментальні дослідження засвідчили суттєву залежність топології рівноважної фазової діаграми від відносних розмірів макромолекул і мезоколоїдів. Це в свою чергу стимулювало теоретичні дослідження про роль радіуса сил притягання на фазову поведінку флюїдних систем. Отримані результати не тільки пояснили існуючі експериментальні дані, але і вказали на потенційну можливість існування нових областей на фазовій діаграмі колоїдних дисперсій.

Наступним дуже важливим етапом для розуміння і остаточного утвердження явища структурних взаємодій виявилось конструювання Джекобом Ізраелашвілі [Israelachvili, *Intermolecular and surface forces* Academic Press: NY (1991)] експериментальної установки для вимірювання сили взаємодії між двома поверхнями, відомої як *Surface Force Apparatus*. З огляду на проблематику структурних сил, важливим результатом експериментів проведених у лабораторії Ізраелашвілі була незаперечна констатація осцилюючого характеру поведінки поверхневих сил. До певної міри несподіванкою було те, що така ж осциляційна поведінка поверхневих сил була отримана і для випадку, коли середовищем була чиста вода. Але той факт, що періодичність осциляцій вимірної сили співпадала з розміром молекул води не давав сумнівів, що джерелом взаємодії є шарування молекул води. Проте остаточний висновок про структурні взаємодії саме в колоїдних дисперсіях було зроблено після експериментів Ніколова і Васана [Nikolov and Wasan *J. Coll. Interface Sci.* 1(1989)], які розробили спеціальну методику балансу капілярних сил для вимірювання товщини тонких колоїдних плівок.

Другий розділ є визначальним в методичному плані для цього дисертаційного

дослідження. Його основним завданням є формулювання та розв'язок методологічних завдань та проблем, які є важливими для представлення матеріалу в наступних розділах роботи. З цією метою були запропоновані як оригінальні методи та підходи, так і узагальнення та відповідна адаптація вже існуючих методик, які були зроблені іншими авторами і застосовувались до суміжних проблем.

Подібно до простих рідин, ключовим у нашому підході є твердження про те, що властивості (структура, термодинаміка, фазова поведінка) колоїдної дисперсії визначаються, і відповідним чином можуть бути пояснені та спрогнозовані, якщо є достатня інформація про взаємодії між частинками у системі. З цією метою у *підрозділі 2.1* сформульовано статистико-механічне означення ефективних структурних взаємодій для загального випадку колоїдної дисперсії, яка складається з $\alpha = 1, \dots, M$ компонент. При цьому, вся система умовно розділяється на дві підсистеми – великі частинки (p) та середовище (s), яке в загальному випадку може бути представлене підсистемою молекулярного розчинника та довільним числом компонент менших частинок. Перехід до ефективної однокомпонентної системи тільки великих частинок найбільш зручно робити у так званому "напіввеликому" канонічному ансамблі, де фіксованими є число частинок N_p та хімічні потенціали компонент середовища μ_2, \dots, μ_M [Dijkstra M. *et al.*, *Phys. Rev. E* 5744(1999)]. Термодинамічний потенціал $F(N_p, \mu_1, \dots, \mu_M, V, T)$ такого ансамблю пов'язаний з відповідним термодинамічним потенціалом канонічного ансамблю, $F_k(N_p, N_1, \dots, N_M, V, T)$, перетворенням Лежандра,

$$F(N_p, \{\mu_s\}, V, T) = F_k(N_p, \{N_s\}, V, T) - \sum_{\alpha=2}^M \mu_\alpha N_\alpha. \quad (1)$$

Тоді

$$\begin{aligned} \exp[-\beta F] &= \sum_{N_2=0}^{\infty} \dots \sum_{N_M=0}^{\infty} \exp[-\beta(F_k - \sum_{\alpha=2}^M \mu_\alpha N_\alpha)] \\ &= \frac{1}{N_p! \Lambda_p^{3N_p}} \text{Tr}_p \exp[-\beta(U_{pp} + \Omega)], \end{aligned} \quad (2)$$

де Ω означене в термінах активності $z_\alpha = \Lambda_\alpha^{-3} \exp(\beta \mu_\alpha)$ складників середовища ($\alpha = 2, \dots, M$),

$$\exp[-\beta \Omega] = \sum_{N_2=0}^{\infty} \dots \sum_{N_M=0}^{\infty} \left(\prod_{\alpha=2}^M \frac{z_\alpha^{N_\alpha}}{N_\alpha!} \right) \text{Tr}_s \exp[-\beta(U_{sp} + U_{ss})], \quad (3)$$

а U_{ss} , U_{sp} та U_{pp} – потенціальні енергії відповідних парних взаємодій

$u_{\alpha\beta}(r)$, $u_{p\alpha}(r)$ та $u_{pp}(r)$. Слід зауважити, що Ω залежить не тільки від $\{N_s\}, \{z_s\}, V$ та T , але і від біжучих координат \mathbf{R}_i для $i=1, 2, \dots, N_p$ всіх частинок які трактуються канонічним чином. І дійсно, права сторона рівняння (3) може розглядатись як велика статистична сума складників середовища в зовнішньому полі створеному фіксованою конфігурацією частинок, тобто $\Omega = \Omega(\{\mathbf{R}\}; \{N_s\}, \{z_s\}, V, T)$. Тоді права сторона рівняння (2) є канонічною статистичною сумою системи частинок з ефективним гамільтоніаном $U_{pp} + \Omega$.

Ввівши відповідні функції Майєра для потенціалів $u_{p\alpha}(r)$ та $u_{\alpha\beta}(r)$, рівняння (3) можна переписати у вигляді групового розкладу, після аналізу якого отримуємо, що $\Omega = \Omega_0 + \Omega_1 + \Omega_2 + \dots$, де нижній індекс позначає число великих частинок які одночасно взаємодіють з молекулами та меншими частинками компонент середовища, що характеризуються активностями z_2, \dots, z_M . Фізичний зміст Ω_n можна з'ясувати з аналізу групових розкладів, збираючи окремо діаграми з відповідним числом світлих вершин. Так у випадку двох вершин маємо,

$$\exp[-\beta\Omega_2] = \prod_{i < j}^{N_p} \frac{\Xi_2(\mathbf{R}_{ij}; z_2, \dots, z_M, V, T) / \Xi_0(z_2, \dots, z_M, V, T)}{\Xi_1^2(z_2, \dots, z_M, V, T) / \Xi_0^2(z_2, \dots, z_M, V, T)}, \quad (4)$$

де $\Xi_2(\mathbf{R}_{ij}; z_2, \dots, z_M, V, T)$ – велика статистична сума системи що містить дві частинки (з координатами \mathbf{R}_i та \mathbf{R}_j) у середовищі. З рівняння (4) прямо слідує, що $\Omega_2(\mathbf{R}; N_p, z_2, \dots, z_M, V, T)$ є сумою парних потенціалів ω_2 , означених рівнянням,

$$\exp[-\beta\omega_2(\mathbf{R}_{ij}; z_2, \dots, z_M, V, T)] = \frac{\langle \exp[-\beta U_{ps}^{(2)}(\mathbf{R}_{ij})] \rangle_{z_2, \dots, z_M}}{\langle \exp[-\beta U_{ps}^{(1)}] \rangle_{z_2, \dots, z_M}^2}. \quad (5)$$

Аналогічно отримується подібний результат для випадку трьох і більшого числа світлих вершин. При цьому доданок з $n=0$ відповідає чистому середовищу, а доданок з $n=1$ не залежать від біжучих координат великих частинок. Таким чином, взаємодія між двома великими частинками у колоїдному середовищі окрім прямої взаємодії містить суму парного і вищих потенціалів середньої сили,

$$u_{pp}(\mathbf{R}_{ij}) + \omega_2(\mathbf{R}_{ij}; z_2, \dots, z_M) + \sum_{i < j < k}^{N_p} \omega_3(\mathbf{R}_{i,j,k}; z_2, \dots, z_M) + \dots \quad (6)$$

У підрозділі 2.2 обговорюються теоретичні та комп'ютерні підходи до розрахунку ефективної взаємодії. Зокрема, для дисперсного середовища, що

містить довільне число компонент, запропоновано підхід, який базується на теорії інтегральних рівнянь, в основі якої є рівняння Орнштейна-Церніке (OZ),

$$h_{\alpha\beta}(R_{ij}) = c_{\alpha\beta}(R_{ij}) + \sum_{\gamma=1}^M \rho_{\gamma} \int h_{\alpha\gamma}(R_{ik}) c_{\gamma\beta}(R_{kj}) d\mathbf{R}_k. \quad (7)$$

Для знаходження парного потенціалу середньої сили, розглянемо випадок однієї або двох великих частинок у середовищі менших частинок, тобто коли $\rho_p \rightarrow 0$.

Допустивши, що в такій колоїдній границі виконується умова $\rho_p D^3 = 0$, рівняння (7) розчіплюється на три рівняння,

$$h_{\alpha\beta}(r_{12}) - c_{\alpha\beta}(r_{12}) = \sum_{\gamma=2}^M \rho_{\gamma} \int h_{\alpha\gamma}(r_{13}) c_{\gamma\beta}(r_{32}) d\mathbf{r}_3, \quad (8)$$

$$h_{\alpha p}(r_{12}) - c_{\alpha p}(r_{12}) = \sum_{\beta=2}^M \rho_{\beta} \int h_{\alpha\beta}(r_{13}) c_{\beta p}(r_{32}) d\mathbf{r}_3, \quad (9)$$

$$h_{pp}^o(r_{12}) - c_{pp}^o(r_{12}) = \sum_{\alpha=2}^M \rho_{\alpha} \int h_{p\alpha}(r_{13}) c_{\alpha p}(r_{32}) d\mathbf{r}_3, \quad (10)$$

де вже індекси позначені грецькими літерами приймають значення тільки компонент середовища, тобто $\alpha, \beta, \gamma = 2, 3, \dots, M$.

Перше рівняння (8) є рівнянням OZ для багатоконцентного однорідного середовища тільки менших частинок. Рівняння (9) і (10) враховують присутність великих частинок і відіграють важливу роль в статистичній механіці обмежених систем. Зокрема, рівняння (9) описує неоднорідність середовища менших частинок через профілі розподілу їх локальної густини в околі однієї великої частинки. В свою чергу, рівняння (10) описує кореляції між двома великими частинками опосередковані середовищем менших частинок і, що важливо для нас, на основі співвідношення $\omega_2(r) = -k_B T \ln[h_{pp}^o(r) + 1]$, містить інформацію про парний потенціал середньої сили. При цьому зауважимо, що кореляційні функції великих частинок відсутні у правій стороні рівняння (10). Це означає, що застосування того чи іншого наближення для цих кореляційних функцій ніяким чином не пов'язане з наближеннями для кореляційних функцій частинок середовища. Тому, застосувавши достатньо точне гіперланцюжкове (HNC) наближення для кореляцій між великими частинками, рівняння (10) можна переписати у вигляді,

$$k_B T \ln g_{pp}^o(r_{12}) = -u_{pp}(r_{12}) + k_B T \sum_{\alpha=2}^M \rho_{\alpha} \int h_{p\alpha}(r_{13}) c_{\alpha p}(r_{32}) d\mathbf{r}_3, \quad (11)$$

де $g_{pp}^o(r) = h_{pp}^o(r) + 1$ є радіальна функція розподілу двох великих частинок, а

$u_{pp}(r)$ є вихідна взаємодія між ними. У випадку коли розмір D великих частинок є набагато більшим за розміри частинок середовища $D \gg d_\alpha$, з практичних міркувань доцільно ввести нові змінні для відстаней: $x = R_{12} - D$, $s = r_{13} - D/2$ та $t = r_{23} - D/2$. Після цього, рівняння для потенціалу середньої сили набирає зручного вигляду,

$$\omega_2(x) = -k_B T \pi D \sum_{\alpha=2}^M \rho_\alpha \int_{-\infty}^{\infty} h_{p\alpha}(s) ds \int_{x-s}^{\infty} c_{\alpha p}(t) dt. \quad (12)$$

Відразу слід відмітити, що рівняння (12) на якісному рівні вірно відтворює експериментальний факт про те, що енергія взаємодії двох великих сферичних частинок є пропорційною до їх діаметра D .

Практичний розрахунок парного потенціалу середньої сили $\omega_2(r)$ зводиться до знаходження кореляційних функцій у правій стороні рівняння (12) та обчислення самого інтеграла. Зауважимо, що рівняння (12) не містить ніяких обмежень чи умов щодо наближень, які можуть при цьому використовуватися. Зокрема, необхідні кореляційні функції у правій стороні рівняння (12) можуть бути отримані як з наближених теоретичних підходів [2], наприклад, Перкуса-Йевіка (PY) чи середньо-сферичного наближення (MSA), так і з комп'ютерного експерименту. Як альтернатива, у кінці цього підрозділу, розглядаються проблеми виключно комп'ютерного моделювання структурних взаємодій між двома макроповерхнями. Для прикладу проведено розрахунок сили між двома поверхнями, які знаходяться у чистому водному розчиннику [14].

Проте для проведення досліджень, чи то методами теорії інтегральних рівнянь, чи комп'ютерного експерименту, дуже зручно, а інколи і просто необхідно мати аналітичне функціональне представлення для потенціалів міжчастинкової взаємодії. Саме цьому і присвячено *підрозділ 2.3*. Зокрема, ми показуємо, що в результаті застосування наближення PY або наближення MSA для кореляційних функцій у рівняннях (8) та (9), інтеграл у правій стороні рівняння (12) можна наближено порахувати по теорії лишків, взявши до уваги вклад тільки від пари комплексно-спряжених полюсів, які є найближчі до дійсної осі. Тоді отримаємо,

$$\omega_2(x) \approx \frac{A}{x} \cos(\omega x + \varphi) \exp(-\kappa x), \quad (13)$$

де коефіцієнти A, ω, φ та κ є функціями густини малих частинок. Проведене порівняння з результатами точного інтегрування (12) показало [18], що рівняння (13) є досить акуратним представленням ефективної парної взаємодії, обумовленої структурними силами, практично для всіх відстаней, за винятком дуже коротких. Для того щоб описати малі відстані, у роботі [29] ми

запропонували оригінальну параметризацію як для енергії $W(H) = -(\partial\omega_2(H+D)/\pi D\partial H)$ структурної взаємодії між плоскими поверхнями у границі $D \rightarrow \infty$,

$$W(H) = \begin{cases} -P[d-H] - 2\gamma, & 0 < H < d \\ W_0 \cos(\omega H + \varphi_1) e^{-\kappa H} + W_1 e^{-\varphi(H-d)}, & H \geq d, \end{cases} \quad (14)$$

так і для розклинюючого тиску $\Pi(H) = -(\partial W(H)/\partial H)$,

$$\Pi(H) = \begin{cases} -P, & 0 < H < d \\ \Pi_0 \cos(\omega H + \varphi_2) e^{-\kappa H} + \Pi_1 e^{-\varphi(H-d)}, & H \geq d. \end{cases} \quad (15)$$

В основу запропонованої параметризації покладена умова відтворення існуючих точних результатів та співвідношень для цих двох величин. На підставі цієї умови були отримані вирази для всіх коефіцієнтів у рівняннях (14) і (15). У рівняннях (14) і (15) і далі у тексті H позначає щілину між плоскими поверхнями, на відміну від x , що має таке ж значення, але для сферичних поверхонь. На рис. 1 показано результат для розклинюючого тиску, який слідує з рівняння (15), у порівнянні з даними комп'ютерного експерименту.

Одним із важливих наслідків функціонального представлення ефективної структурної взаємодії є наглядна можливість оцінити залежність її радіуса та її інтенсивності від розмірів частинок. Аналізуючи результати приведені на рис. 2, можна бачити одну з основних відмінностей колоїдних дисперсій та структурних взаємодій у колоїдних дисперсіях у порівнянні з простими рідинами – це одночасна присутність трьох різновидів взаємодій, кожен з яких є визначальним для певного діапазону відстаней між двома великими частинками. Зокрема, на відміну від простих рідин, де достатньо взяти до уваги тільки короткосяжне відштовхування, обумовлене твердим кором та далекосяжне притягання ван-дер-ваальсівського походження, у випадку навіть найпростішої колоїдної дисперсії (твердосферні колоїди у воді) невід'ємною складовою є надзвичайно інтенсивна структурна (також відома як гідратаційна або більш загально сольватаційна) взаємодія, обумовлена структуруванням молекул розчинника (води в даному випадку) біля поверхні колоїдної частинки. Як вже неодноразово наголошувалось, особливістю цієї взаємодії є надзвичайно вузький діапазон її поширення (співрозмірний кільком діаметрам молекули розчинника, тобто 5-10 Å у випадку води).

У підрозділі 2.4 розглядаються методи, які використовуються в даному дослідженні для опису систем з ефективними структурними взаємодіями. Перш за все, це методи класичної теорії інтегральних рівнянь та комп'ютерного експерименту, які були розвинуті для опису простих рідин. Проте, як і слід було очікувати, ці методи не завжди є адекватними. Особливо це стає помітним, коли структурне притягання стає джерелом комплексоутворення в досліджуваній системі. Як один із способів врахування утворення комплексів частинок, ми розглядаємо застосування окремих підходів, які були розвинуті у проблематиці асоціативних молекулярних рідин. Зокрема, досить природним тут є поширення на системи з інтенсивними структурними взаємодіями багатогустинної версії теорії інтегральних рівнянь, запропонованої Вертхаймом і розвинутої у роботах Головка, Калюжного, Дуди та Вакаріна. Ця теорія допускає, що кожна частинка має на своїй поверхні певне число довільним чином розміщених силових центрів, які і є відповідальними за утворення комплексів. Топологія комплексів, які можуть виникати у системі, залежить від числа силових центрів, тобто від кількості зв'язків, у яких може приймати участь одна частинка. Найбільш оптимальною для колоїдних дисперсій є модель чотирьох силових центрів, яка і розглядалась нами у роботі [25]. Зокрема, ми припускаємо, що кожна частинка має чотири взаємодіючих силових центри, які є двох типів – a та b ; дві частинки утворюють комплекс тільки за рахунок взаємодії $(a-b)$; комплексоутворення посередництвом силових центрів одного типу, $(a-a)$ або $(b-b)$, не допускається. Повна парна взаємодія між частинками 1 і 2 включає неасоціативну взаємодію u^{non} (12) та асоціативне притягання u^{ass} (12) = $\sum_{a,b} U_b^a(1,2) + \sum_{a,b} U_b^a(2,1)$. Основою ж теорії є багатогустинне рівняння ОЦ, яке у випадку такої моделі має вигляд,

$$h_{kl}^{\alpha\beta}(12) - c_{kl}^{\alpha\beta}(12) = \sum_m \sum_{\mu\nu} \int h_{km}^{\alpha\mu}(13) \rho_{\Gamma}^{\Gamma-\mu-\nu}(3) c_{nl}^{\nu\beta}(32) d(3), \quad (16)$$

де $h_{kl}^{\alpha\beta}(r)$ і $c_{kl}^{\alpha\beta}(r)$ є відповідно парціальні парні та парціальні прямі кореляційні функції, а індекси $\{\alpha, \beta, \mu, \nu\}$ та $\{k, l, m, n\}$ позначають зв'язані/незв'язані стани силових центрів відповідно типу a та b кожної частинки. Матриця густини $[\rho_k^\alpha]$ містить інформацію про типи комплексів, які третя частинка може формувати з двома фіксованими частинками 1 і 2. В залежності від моделі комплексоутворення (димеризація, полімеризація чи сіткоутворення), така інформація отримується, якщо є відомі так звані парціальні густини вільних ρ_0 та зв'язаних ρ_1 частинок у системі. Останні ж знаходяться самоузгоджено з рівняння,

$$\rho(1) = \rho_0(1) + \rho_0(1) \int \rho_0(2) [h_{00}^{00}(12) + 1] \bar{f}^{\text{ass}}(12) d(2), \quad (17)$$

де $\bar{f}^{\text{ass}}(12) = \exp[-\beta u^{\text{ass}}(12)] - 1$. Такий підхід до колоїдних дисперсій був застосований нами у роботі [24] для випадку зіркоподібних комплексів. А в роботі [18], ми використали цей підхід дослідження властивостей колоїдних дисперсій з димерними, ланцюговими та сіткоподібними утвореннями.

Описаний вище підхід постулює, що з огляду на комплексоутворення, досліджувана система є однорідною. Іншими словами, вважається, що парціальні густини ρ_0 та ρ_1 є фіксованими і залежать тільки від загальної густини частинок в системі. Проте, з огляду на означення структурних взаємодій як результату зміни локальної густини малих частинок в околі великих, для колоїдних дисперсій важливо вийти за рамки наближення однорідності. Саме така спроба розглядається у *підрозділі 2.5*, де сформульовано неоднорідну (або парну) теорію інтегральних рівнянь для випадку асоціативних взаємодій. В рамках цієї теорії ми вважаємо, що матриця густини $[\rho_k^\alpha]$ вже залежить від координати малої частинки i , відповідно, від її положення відносно великої частинки або поверхні. Відповідно залежними від координат є i парціальні густини ρ_0 та ρ_1 , які самоузгоджено знаходяться з розв'язку системи рівнянь [11],

$$\nabla_1 \ln t_0(1) = \int d(2) \left(-h_{00}(12) \rho(2) \nabla_2 [-\beta v(2)] - h_{10}(12) \rho_0(2) \nabla_2 \ln t_0(2) - \right), \quad (18)$$

$$\nabla_1 \frac{t_1(1)}{t_0(1)} = \int d(2) \left(-h_{01}(12) \rho(2) \nabla_2 [-\beta v(2)] - h_{11}(12) \rho_0(2) \nabla_2 \ln t_0(2) - \right), \quad (19)$$

де $t_0(i)$ і $t_1(i)$ є одно-частинкові функції порожнин, відповідно для вільних та зв'язаних частинок згідно до означення $\rho_0(i) = t_0(i) \exp[-\beta v(i)]$ та $\rho_1(i) = t_1(i) \exp[-\beta v(i)]$, а $v(i)$ є потенціал взаємодії частинок флюїду з поверхнею.

Третій розділ присвячено дослідженню проявів структурних взаємодій в незаряджених колоїдних дисперсіях. У *підрозділі 3.1* розглядається найпростіша модель колоїдної дисперсії – бінарна система великих (діаметр D) і малих (діаметр d) твердих сфер. Проведено дослідження рівноважних структурних та термодинамічних властивостей цієї системи. Показано, що основним недоліком теорії інтегральних рівнянь в наближенні РУ для такої модельної колоїдної дисперсії є суттєво занижене значення радіальної функції розподілу великих частинок $g_{pp}(r)$ в області їх контакту $r \approx D$. Виходячи з віріального рівняння стану бінарної системи великих і малих твердих сфер, у роботі [41] запропоновано наближене рівняння для контактного значення $g_{pp}(D)$ і показано, що воно добре описує існуючі дані комп'ютерних експериментів.

Для перевірки точності однокомпонентного підходу в роботі [28] проведено комп'ютерне моделювання як вихідної двокомпонентної системи великих і малих твердих сфер, так і відповідної їй ефективної однокомпонентної системи тільки великих сфер з ефективною взаємодією,

$$u_{pp}^{\text{eff}}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq D \\ \omega_2(r), & r > D. \end{cases}$$

Порівнюючи отримані результати, зроблено висновок, що для бідисперсних систем із співвідношенням розмірів більшим ніж 1:5, парні структурні взаємодії є надзвичайно суттєвими. І, зокрема, як можна бачити з рис. 3, парні структурні взаємодії є визначальними для бідисперсних систем з різницею розмірів 1:10.

У *підрозділі 3.2* розглядаються структурні взаємодії між двома поверхнями індуковані вже самим бідисперсним колоїдним середовищем. З цією метою спочатку було досліджено особливості розподілу густини великих і малих частинок біля однієї поверхні [28]. Як можна бачити з рис. 4, поведінка профілю густини $\rho_p(z)$ великих частинок демонструє зовсім нові риси, які відсутні у випадку монодисперсної системи тільки великих частинок. Такі суттєві зміни локального розподілу густини великих частинок бідисперсної системи у порівнянні з монодисперсною системою вказують на те, що ефективна структурна взаємодія між двома поверхнями у бідисперсному колоїдному середовищі також буде іншою. Подібно до монодисперсного випадку, для розрахунку цієї взаємодії ми скористаємось рівнянням (6). Проте на відміну від монодисперсного випадку, процедура розрахунку парної кореляційної функції $h_{pp}^o(x)$ для бідисперсного випадку ускладнюється, і спосіб розрахунку парного потенціалу середньої сили, аналогічний монодисперсному випадку, стає надзвичайно громіздким. Тому у роботі [35] ми запропонували і розвинули досить зручний чисельний алгоритм, який може бути застосований і до колоїдних середовищ з довільним числом компонент. Використовуючи цей метод було розраховано енергію ефективної структурної взаємодії та відповідну їй структурну силу між двома поверхнями у бідисперсному середовищі малих та великих частинок.

У *підрозділі 3.3* проведено система-тичне дослідження впливу полідисперсності розмірів менших частинок середовища на структурні взаємодії між великими частинками. Показано, що полідисперсність середовища зменшує інтенсивність структурних взаємодій, хоч дещо розширює діапазон їх дії. У *підрозділі 3.4* проведено дослідження ролі геометричної форми малих частинок колоїдного середовища на структурні взаємодії між великими частинками та поверхнями. Зокрема, детально проаналізовано [19] розподіл локальної густини димерних утворень, лінійних ланцюгів, жорстких стержнів та більш складних комплексів частинок. *Підрозділ 3.5* присвячено дослідженню впливу радіусу

ефективного притягання на фазову рівновагу рідина-пара у флюїдних системах з модельною взаємодією між двома частинками, яка для відстаней $r > D$ задається притяганням Юкави, $-\varepsilon \exp[-z(r-D)]/r$ зі змінним параметром z , що дозволяє змінювати радіус сил притягання. Дослідження проведено методом комп'ютерного експерименту, а саме з використанням *NVT* версій методу Монте Карло та молекулярної динаміки [23,30].

У **четвертому розділі** основна увага зосереджена на ролі електростатичних взаємодій у ефективних структурних взаємодіях в колоїдних дисперсних системах. Електростатичні ефекти у колоїдних дисперсіях проявляється у кількох різних аспектах. Перш за все, через полярність чистого молекулярного розчинника або розчину електроліту. У цьому випадку вплив електростатичних взаємодій пов'язується з діелектричними властивостями середовища, роль яких у випадку розчинів електролітів суттєво зростає через специфіку іонних взаємодій [18]. Все це ще більше ускладнюється, оскільки самі колоїдні частинки у переважній більшості випадків також є зарядженими. При цьому, характерною особливістю заряджених колоїдних частинок по відношенню до іонів електроліту (катіонів та аніонів) є те, що колоїди є однойменно зарядженими. Особливо цікавим є випадок, коли у дисперсній системі присутні як заряджені, так і незаряджені колоїдні частинки, які належать до підсистем з різними масштабами довжин.

У *підрозділі 4.1* викладена запропонована нами молекулярна теорія структурних взаємодій у електролітичних колоїдних дисперсіях [18]. Теорія базується на іонно-дипольній моделі розчинів електролітів, в рамках якої молекули води трактуються як тверді сфери з точковим дипольним моментом. Показано, що в таких системах надзвичайно важливим є врахування дискретної природи молекулярного розчинника. У випадку водних розчинів електролітів це приводить до так званих гідратаційних сил, які можна міряти експериментально з допомогою апаратів поверхневих сил. Використовуючи дипольну модель молекулярного розчинника, в роботі вперше пораховано і досліджено вклад, який вносить до структурних взаємодій між частинками впорядкування дипольних моментів молекул, що є наслідком їх шарування самих молекул.

Розглянута вище модель дипольних твердих сфер добре описує вклади до структурних взаємодій від виключеного об'єму. Разом з тим, вклади від електростатичних взаємодій, які значною мірою визначаються діелектричними властивостями, не достатньою мірою враховуються в цій моделі, яка не враховує розподілу електричного заряду всередині молекули. Більш реалістичними з огляду на діелектричні властивості є атом-атомні моделі води. Тому у *підрозділі 4.2* розглядаються складніші моделі для води, які враховують несферичність геометричної форми та/або розподілу електричного заряду молекули води. Основна увага приділена опису діелектричних властивостей

води у моделі центральних сил [5]. З цією метою запропоновано підхід [4], який поєднує комп'ютерний експеримент і теорію інтегральних рівнянь. У *підрозділі 4.3* розглядається комп'ютерне моделювання гідратаційних взаємодій. Досліджено, як веде себе вода при атом-атомному моделюванні в умовах просторового обмеження, зокрема у щілині, утвореній двома плоскими поверхнями [14]. Досліджено адсорбційну поведінку молекул води, їх просторове та орієнтаційне впорядкування у щілині. У *підрозділі 4.4*, використовуючи ефективний однокомпонентний підхід, методом Монте Карло проведено комп'ютерне моделювання об'ємних властивостей модельних заряджених (нано)колоїдних систем та іонних міцелярних розчинів [31]. Досліджено роль дискретності молекулярного розчинника в умовах, коли між однойменно зарядженими частинками діють сили електростатичного відштовхування, які не дозволяють частинкам підходити на близькі відстані. Показано, що для об'ємних властивостей заряджених частинок зі збільшенням заряду частинок та зменшенням їх концентрації дискретна природа молекулярного розчинника є менш важливою.

П'ятий розділ присвячений одно-му з найбільш значимих проявів структурних сил у колоїдних дис-персних системах – утворенню тонких колоїдних плівок. Окрім важливої ролі, яку колоїдні плівки відіграють у різних сферах життєдіяльності людини і загалом у природі, в контексті даного дисперсійного дослідження тонкі колоїдні плівки надають унікальну можливість для того, щоб теоретичні уявлення про природу їх виникнення могли бути підтверджені лабораторними вимірюваннями. Характерною ознакою утворення колоїдних плівок є тенденція до шарової структуризації колоїдної дисперсії або до шарування в околі окремої поверхні та у щілині між двома поверхнями. У *підрозділі 5.1* детально досліджуються особливості шарування у щілині, утвореній двома паралельними поверхнями, які знаходяться у колоїдній дисперсії незаряджених та заряджених частинок. Результатом шарування частинок є структурна взаємодія між обмежуючими поверхнями плівки. Важливою характеристикою, яка пов'язана з енергією структурної взаємодії, є структурний розклинюючий тиск Π , нульові значення якого пов'язані зі стійкості колоїдних плівок [27]. Зокрема, у роботі показано, що змінюючи композицію колоїдної системи з монодисперсної до бідисперсної, можна суттєвим чином впливати на стійкість утворюваних плівок (рис. 5), що підтверджується лабораторними експериментами. З точки зору теоретичного опису колоїдних плівок, такий результат є ще одним свідченням важливості врахування дискретної природи молекулярного розчинника.

У переважній більшості реальних випадків, виникнення колоїдних плівок спостерігається в колоїдних дисперсіях заряджених частинок. В роботі досліджено роль електростатичних взаємодій, і зокрема електростатичного відштовхування між (однойменно)зарядженими частинками, на явище шарування у паралельній щілині. Показано принципову відмінність структурної організації заряджених і незаряджених частинок у щілині, яка проявляється як у напрямку впоперек щілини (при однаковій ширині щілини виникає різне число шарів), так і в напрямку вздовж щілини (різне впорядкування в межах квазі-двовимірних шарів, особливо приповерхневих). Одним із яскравих проявів явища шарування заряджених колоїдних частинок є експериментальні вимірювання зміни товщини плівок, утворених з іонних міцелярних розчинів. Було показано, що товщина міцелярних плівок зменшується від одного метастабільного значення до іншого стрибкоподібно, аж поки плівка не досягне стабільної товщини або ж розірветься, а ширина стрибка є співмірною до величини діаметра міцелярних колоїдів. Проведені в дисертації комп'ютерні експерименти з зарядженими частинками перш за все вказали, що слід розрізняти шари частинок, які утворюються на обмежуючих поверхнях (так звані поверхневі шари) та шари у середній частині плівки. Було показано, що метастабільні товщини міцелярних плівок є кратними до числа шарів у середній частині плівки, і саме ці шари залишають плівку і є відповідальними за стрибкоподібний характер зменшення її товщини (табл. 1). У свою чергу, поверхневі шари є відповідальними за стабільність плівок. Вказується на особливості двовимірного структурного впорядкування в поверхневих шарах та в шарах з середньої частини плівок [39].

У *підрозділі 5.2* досліджуються особлива роль просторового обмеження у вигляді клину. Показано, що обмеження клином є невід'ємним атрибутом колоїдних дисперсій. Використовуючи метод комп'ютерного моделювання, показано принципову відмінність явища шарування заряджених (нано)колоїдів у щілині утвореній паралельними та похилими поверхнями [40].

Якщо у випадку паралельних поверхонь число шарів у щілині залежить від відстані між поверхнями і змінюється стрибкоподібно, то у випадку похилих поверхонь число шарів залежить від відстані до точки перетину поверхонь і змінюється неперервно вздовж щілини. Шари частинок є квазі-двовірними утвореннями в загалом рівноважній тривимірній системі. Таке співіснування та взаємоперетворення систем різної вимірності стає можливим і забезпечується виключно завдяки наявності у колоїдній дисперсійній системі перехідної області, якою є простір обмежений двома сферичними поверхнями. Проведено аналіз

ролі кута нахилу клину (або радіуса кривизни обмежуючих сферичних поверхонь) на явище шарування і показано його зв'язок з макроскопічними властивостями колоїдних дисперсних середовищ.

Одним із важливих результатів дослідження явища шарування (нано)колоїдів у клиновидній геометрії є отримані результати для локального розподілу густини вздовж щілини. Зокрема, з них слідує, що вздовж клину також виникає пошарове впорядкування макроіонів, про яке свідчить характерна осциляційна поведінка відповідного профілю густини на рис. 7. Важливість такого результату полягає у тому, що наявність пошарового впорядкування вздовж клиновидної щілини приводить до появи осциляцій у відповідній компоненті розклинюючого тиску. При цьому, оскільки амплітуда осциляцій густини зростає в міру наближення до вершини клину, то і осциляції розклинюючого тиску будуть вести себе відповідним чином.

Ми скористались цим результатом у *підрозділі 5.3*, де запропоновано механізм поширення (нано)колоїдних плівок вздовж границі розділу тверде тіло/рідина [38]. Основною складовою цього механізму є врахування вкладу від структурного розклинюючого тиску Π у рівнянні Лапласа,

$\sigma(d\theta/ds) = (\sigma/b) + z\Delta\rho g$, при розрахунку форми меніска dh/dx рідинної краплі в околі контактної лінії,

$$\frac{\sigma(d^2h/dx^2)}{[1+(dh/dx)^2]^{3/2}} - \Pi(h) + \Delta\rho gh = p_w - p_o, \quad (21)$$

де $\Delta\rho = \rho_w - \rho_o$ – різниця густин відповідно, води (w) і, скажемо, нафти (o). Перший доданок зліва у рівнянні (21) характеризує капілярний вклад до тиску, а p_w і p_o є об'ємні тиски відповідно води та нафти. Проінтегрувавши рівняння (21) відносно x , отримаємо шуканий результат у формі,

$$\frac{dh}{dx} = \left(\left\{ \frac{\sigma}{C - A(h)} \right\}^2 - 1 \right)^{1/2}, \quad (22)$$

де

$$A(h) = (p_w - p_o)(h_\infty - h) - \frac{1}{2} \Delta\rho g (h_\infty^2 - h^2) + W(h). \quad (23)$$

Рівняння (21) описує профіль меніска, який утворюється як результат дії гідростатичного, капілярного та розклинюючого тисків. В цьому рівнянні h_∞ висота меніска в кінці клину, що у відповідності з попередніми результатами, складає приблизно п'ять діаметрів частинок, коли втрачається здатність частинок до шарування, і відповідно приводить до зникнення структурної складової розклинюючого тиску. Става інтегрування C визначається покладаванням $h = h_\infty$, з тим, що $W(h_\infty)$ рівне нулеві. На рис. 1 показано, який

вигляд має профіль меніска краплі нафти у чистій воді, і те як змінюється його форма при наявності у воді частинок. Досліджено також вплив концентрації та розмірів частинок на зміну меніска.

Підрозділ 5.4 присвячено дослідженню 2D систем, утворених незарядженими частинками. Спершу розглядається роль радіуса сил притягання на структурне впорядкування в 2D моношарах твердосферних частинок діаметром d . При цьому, для того щоб отримати інформацію про ефект радіуса дії сил притягання, потенціал міжчастинкової взаємодії вибирається у формі прямокутної ями з шириною δ та глибиною ε . Кількісною оцінкою структурного орієнтаційного впорядкування в 2D системах є параметр $\psi_6 = \left| (1/N_{nn}) \sum_{jk} e^{i6\theta_{jk}} \right|$, де j нумерує частинки системи, тоді як k – тільки найближчі сусіди (nn) частинки j , а N_{nn} є число таких сусідів у системі в цілому. Кут θ_{jk} означений як кут між певним фіксованим напрямком та вектором, який з'єднує сусідні частинки j та k . На рис. 9 показано набір кривих ψ_6 як функцій параметру упаковки ϕ . Основний результат нашого дослідження слідує з аналізу поведінки параметру орієнтаційного впорядкування з поступовим скороченням радіуса дії притягання між частинками δ , який ми змінювали в межах від $\delta = 0.3$ до 0.05 ; інтенсивність притягання при цьому залишалася постійною. Можна бачити, що частинки з радіусом притягання порядку 15% від їх розміру, впорядковуються подібно до твердих сфер [33]. Якщо ж радіус притягання є більший – то впорядкування підсилюється, а коли радіус притягання є дуже малий – то впорядкування у такій 2D системі понижується, і є слабшим ніж у випадку твердих сфер.

У підрозділі 5.5 аналізується проблема замерзання моношарів твердо-сферних колоїдів діаметром d . Ми показали, що структурна реорганізація, яка відбувається у 2D системі зі зростанням густини частинок, супроводжується утворенням навколо кожної частинки характерного трикутного оточення трьома її найближчими сусідами [42]. При поверхневому 2D пакуванні $\phi = \pi\sqrt{3}/8 \approx 0.68$, коли середнє значення щілини Δ між сусідніми частинками у системі стає рівним $\Delta/d = 2/\sqrt{3} - 1 \approx 0.155$, таке трикутне оточення стає кліткою для центральної частинки.

Аналізуючи дані комп'ютерних експериментів було знайдено, що вся 2D система замерзає, якщо частка закритих у клітці частинок досягає 40%. Крім цього, ми використали спостереження про трикутне оточення у комірковій моделі рівняння стану двовимірної системи [42],

$$\frac{pa}{kT} = \frac{\sigma^2}{2a_f} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{3}{\sigma d} \sqrt{1 - \left(\frac{\sigma d}{2} \right)^2} \right), \quad (24)$$

де a_f – вільна площа на одну частинку, а $(\sigma d)^2 = \pi\sqrt{3}/(2\phi)$ є відстань між частинками, які утворюють трикутну базову комірку (дивись рис. 10). Якщо, $\sigma d > 2$, то у рівнянні (24) розглядається тільки перший член. Результати, отримані з рівняння (24) показані на рис. 23 разом з даними комп'ютерних експериментів як для флюїдної та твердої фази, так і для фази їх співіснування. Запропоноване рівняння (24) дещо відхиляється від даних комп'ютерного експерименту для флюїдної фази, але добре описує тверду фазу і, що найбільш важливо, правильно вказує на існування перехідної області.

У **шостому розділі** розглядається випадок, коли одна із компонент колоїдної дисперсії є джерелом структурного безладу по відношенню до молекулярного розчинника або/та компонент менших колоїдних частинок. Для теоретичного опису таких систем, у *підрозділі 6.1* реплічний формалізм на основі рівнянь OZ, який Гівен і Стел розробили для дослідження адсорбції твердосферного флюїду у твердосферне пористе середовище, узагальнюється на випадок дуже інтенсивних (асоціативних) структурних взаємодій з використанням багатогустинного формалізму Вертхайма [8]. Принципова новизна такого узагальнення полягає в тому, що розглядається найбільш загальний випадок, коли асоціативний характер структурних взаємодій має місце між усіма компонентами такої складної системи, а саме: (i) між частинками, які формують структурний безлад; (ii) між частинками колоїдного флюїду, який знаходиться під впливом структурного безладу; (iii) між частинками флюїду та частинками безладу. При цьому, для структурного безладу використовується модель твердих сфер з двома силовими центрами, тоді як для частинок флюїдної підсистеми розглядається більш загальний випадок, коли поряд з короткосяжним притяганням можуть бути присутні і далекосяжні взаємодії. Використовуючи для опису інтенсивного короткосяжного притягання багатогустинний формалізм Вертхайма, для системи звичайних реплічних рівнянь OZ ми отримуємо їх відповідну асоціативну версію. Ці рівняння мають такий вигляд [8],

$$h_{\alpha\beta}^{00} - c_{\alpha\beta}^{00} = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}^0 c_{\alpha\mu}^{00} \otimes h_{\nu\beta}^{00}, \quad (25)$$

для кореляційних функцій частинок підсистеми безладу, та

$$h_{\alpha\beta}^{10} - c_{\alpha\beta}^{10} = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}^0 c_{\alpha\mu}^{10} \otimes h_{\nu\beta}^{00} + \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}^1 c_{\alpha\mu}^{11,c} \otimes h_{\nu\beta}^{10}, \quad (26)$$

для кореляційних функцій між частинками флюїду та частинками безладу. Для кореляційних функцій колоїдного флюїду є два рівняння,

$$h_{\alpha\beta}^{11} - c_{\alpha\beta}^{11} = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}^0 c_{\alpha\mu}^{10} \otimes h_{\nu\beta}^{01} + \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}^1 c_{\alpha\mu}^{11,c} \otimes h_{\nu\beta}^{11} + \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}^1 c_{\alpha\mu}^{11,b} \otimes h_{\nu\beta}^{11,c}, \quad (27)$$

та

$$h_{\alpha\beta}^{11,c} - c_{\alpha\beta}^{11,c} = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}^1 c_{\alpha\mu}^{11,c} \otimes h_{\nu\beta}^{11,c}. \quad (28)$$

Подібно як і рівняння (25) та (26), два останні також є дуже подібними до відповідних рівнянь у звичайному реплічному OZ формалізмі, тільки з тією різницею, що в даному випадку вже вертхаймівські кореляційні функції розбиваються на блокуючий (b) та з'єднуючий (c) вклади,

$$h_{\alpha\beta}^{11}(r) = h_{\alpha\beta}^{11,b}(r) + h_{\alpha\beta}^{11,c}(r), \quad (29)$$

$$c_{\alpha\beta}^{11}(r) = c_{\alpha\beta}^{11,b}(r) + c_{\alpha\beta}^{11,c}(r),$$

зберігаючи за ними той же самий фізичний зміст. Допускаючи певний рівень асоціації частинок флюїду (димеризація, ланцюжкова або сіткова полімеризація), записана вище система асоціативних реплічних OZ рівнянь (25) - (29) доповнюється самоузгодженим розрахунком компонент $\rho_{\mu\nu}$ матриці густини, яка містить інформацію про комплексоутворення у флюїдній підсистемі.

Окрім теорії інтегральних рівнянь у роботі розвинуто також відповідну методику комп'ютерного експерименту для систем зі структурним безладом [15,20,21]. У наступних підрозділах розглядаються застосування теорії та комп'ютерного експерименту до широкого кола модельних систем зі структурним безладом та вивчається різноманітний спектр їх властивостей.

У *підрозділі 6.2* розглядається найпростіший випадок структурного безладу, утвореного колоїдними мономерами. Проведено систематичні дослідження впливу структурного безладу на структурні та термодинамічні властивості флюїдного середовища. Зокрема, на рис. 29 приведено результати теорії та комп'ютерного експерименту, які ілюструють вплив структурного безладу на фазову рівновагу рідина-пара в підсистемі ленард-джонсівського молекулярного розчинника. Показано, що зі збільшенням густини ρ_m матричних частинок, область співіснування рідини на пари звужується, критична температура понижується а критична густина зменшується [15].

Структурний безлад, який досліджується у *підрозділі 6.3*, має складнішу топологію і формується димерними на ланцюговими комплексами частинок. Були досліджені структурні та термодинамічні властивості таких систем [9,12,16,17]. Порівнюючи теоретичні результати з даними комп'ютерного експерименту, можна зробити висновок, що асоціативна реплічна теорія є адекватною і для опису ефектів структурного безладу, сформованого

ланцюговими агрегатами. Стосовно впливу такого безладу на фізичні властивості ми знайшли, що, наприклад, термодинамічні властивості флюїдної підсистеми є не дуже чутливими до геометрії безладу, а залежать в основному від долі об'єму, який займають частинки, що формують безлад.

У підрозділі 6.4 розглядається модель так званого примітивного іонного флюїду в умовах структурного безладу, утвореного іонною матрицею. Характерною особливістю іонних систем є явище екранування, яке є для об'ємного випадку є досить добре вивченим і зрозумілим. В дисертації ж детально розглядається екранування в умовах структурного безладу. Подібно до того як це було зроблено для випадку об'ємних іонних систем з використанням звичайного рівняння OZ, ренормалізаційна схема, яку ми запропонували для середовищ зі структурним безладом, отримується вже з рівнянь OZ у формалізмі реплік. Кожне з цих рівнянь у випадку іонних систем є 2×2 матричним рівнянням, а кореляційні функції h і c є симетричними 2×2 матрицями \mathbf{H}^{mn} і \mathbf{C}^{mn} з елементами h_{ij} і c_{ij} відповідно. Як зазвичай, розділимо кореляційні функції на коротко- та далекосяжну складові, $\mathbf{C}^{mn}(r) = \mathbf{C}_{(s)}^{mn}(r) + \Phi^{mn}(r)$, $\mathbf{C}^{0m}(r) = \mathbf{C}_{(s)}^{0m}(r) + \Phi^{0m}(r)$, $\mathbf{C}^{12}(r) = \mathbf{C}_{(s)}^{12}(r)$ і $\mathbf{H}^{mn}(r) = \mathbf{H}_{(s)}^{mn}(r) + \mathbf{q}^{mn}(r)$, де верхні індекси m і n приймають значення 0, 1, 2. Найважливішим тут є пам'ятати, що оскільки частинки з різних реплік не взаємодіють, то $\Phi^{12}(r) = 0$. Тоді як інші матричні елементи матриці $\Phi^{mn}(r)$ визначаються вихідною кулонівською взаємодією. Далекосіяжні складові, тобто шукані екрановані потенціали $\mathbf{q}^{mn}(r)$ задовільняють систему рівнянь [10],

$$\begin{aligned} \mathbf{q}^{00} - \Phi^{00} &= \Phi^{00} \otimes \rho^0 \mathbf{q}^{00}, \\ \mathbf{q}^{10} - \Phi^{10} &= \Phi^{10} \otimes \rho^0 \mathbf{q}^{00} + \Phi^{11} \otimes \rho^1 \mathbf{q}^{10}, \\ \mathbf{q}^{11} - \Phi^{11} &= \Phi^{10} \otimes \rho^0 \mathbf{q}^{01} + \Phi^{11} \otimes \rho^1 \mathbf{q}^{11}, \end{aligned} \tag{30}$$

$$\mathbf{q}^{12} = \Phi^{10} \otimes \rho^0 \mathbf{q}^{01} + \Phi^{11} \otimes \rho^1 \mathbf{q}^{12}.$$

де ρ^0 і ρ^1 є діагональні матриці розміром 2×2 з елементами $\rho_+^0 = \rho_-^0 = \rho_0/2$ і $\rho_+^1 = \rho_-^1 = \rho_1/2$ відповідно. Система рівнянь (30) досить легко розв'язується у фур'є-просторі, звідки отримуються екрановані потенціали в реальному просторі. Поряд з іншими відмінностями отриманих рівнянь у порівнянні з випадком об'ємного флюїду, ми звертаємо увагу на те, що екрановані потенціали адсорбованого іонного флюїду,

$$\begin{pmatrix} q_{++}^{11}(r) & q_{+-}^{11}(r) \\ q_{+-}^{11}(r) & q_{--}^{11}(r) \end{pmatrix} = L_B \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \exp(-\kappa_1 r)/r + \begin{pmatrix} q_{++}^{12}(r) & q_{+-}^{12}(r) \\ q_{+-}^{12}(r) & q_{--}^{12}(r) \end{pmatrix}, \quad (31)$$

містять новий доданок, зумовлений присутністю структурного безладу. Зовсім очевидно, що при певних умовах, цей доданок може приводити до важливих змін в екрануванні взаємодій в іонному флюїді. Проведені чисельні розрахунки підтверджують, що ефекти блокування, які є притаманні структурному безладу, сформованому зарядженими об'єктами, мають значний вплив на екранування в адсорбованому іонному флюїді [22]. При цьому, такий вплив є сильнішим для малих концентрацій іонного флюїду.

ВИСНОВКИ

В дисертації вирішено наукову проблему статистико-механічного трактування (означення, розрахунку та врахування вкладу у рівноважні структурні і термодинамічні властивості) ефективних структурних взаємодій, які природним чином виникають в колоїдних дисперсіях, де розміри частинок різних підсистем суттєвим чином (на порядок, або і більше) різняться між собою. Основні висновки роботи можна сформулювати у вигляді таких тверджень:

1. Запропоновано цілісний статистико-механічний підхід до опису колоїдних дисперсних систем, які складаються з довільного числа компонент, частинки кожної з яких мають різні розміри і в найбільш загальному випадку можуть бути віднесені до одного з чотирьох масштабів: *молекулярного, субмікроскопічного або нанометрового, мікроскопічного та макроскопічного*. Для опису таких систем використовується поширений у статистичній фізиці підхід ефективної однокомпонентної системи. Показано, що ефективні взаємодії між частинками, наприклад, мікроскопічного масштабу отримуються шляхом інтегрування за координатами молекул та частинок меншого субмікроскопічного (нанометрового) масштабів. Основу цих взаємодій складають двочастинкові, тричастинкові та вищі потенціали середньої сили.

2. Взявши за основу теорію інтегральних рівнянь, запропоновано метод отримання ефективної парної взаємодії для загального випадку колоїдної дисперсії. Показано, що ефективні і, зокрема, структурні взаємодії між двома більшими частинками мають характерну функціональну форму, якою є узагальнена взаємодія Юкави, $A \cos(\omega r + \varphi) e^{-\kappa r}/r$, з коефіцієнтами, що є функціями концентрації молекул та менших частинок дисперсного середовища; ці коефіцієнти перетворюються в нулі, якщо розмірами молекул та менших частинок дисперсного середовища знехтувати.

3. В залежності від радіусу та інтенсивності парних структурних притягальних взаємодій між великими частинками, статистико-механічний опис ефективної однокомпонентної системи великих частинок можна проводити з використанням класичних підходів, апробованих у теорії простих рідин (далекосяжне притягання), або ж використовувати підходи, які були розвинуті у теорії асоціативних та хімічно-реагуючих рідин. Теорія асоціативних рідин Вертхайма була застосована для розрахунку властивостей та характеристик колоїдних дисперсій. Запропоновано теорію інтегральних рівнянь другого порядку для систем з інтенсивним короткосяжним притяганням. Теорія враховує відхилення локальної густини молекул та менших частинок дисперсного середовища в околі великих частинок від їх густини в об'ємній фазі. Одним із важливих наслідків такої теорії є залежність комплексоутворення у підсистемі менших частинок від відстані від поверхні більших частинок, тобто від концентрації більших частинок.

4. Для найпростішого випадку бідисперсного середовища, яким є двокомпонентна система малих та великих твердих сфер із співвідношенням розмірів 1:10, проведено незалежні комп'ютерні експерименти як для вихідної системи, так і для ефективної однокомпонентної системи тільки великих сфер з ефективною структурною взаємодією. Шляхом порівняння отриманих результатів продемонстровано ефективність запропонованого підходу. Показано, що парні структурні взаємодії є визначальними.

5. Проведено систематичне дослідження ролі геометричної форми молекул та менших частинок дисперсного середовища, а також полідисперсності розмірів менших частинок на структурні взаємодії між більшими частинками та поверхнями. Показано, що як відхилення від сферичної форми менших частинок дисперсного середовища, так і збільшення полідисперсності їх розмірів приводить до послаблення структурного відштовхування між поверхнями двох великих частинок, а отже у зростанні ймовірності їх агрегації. Крім цього, слід відмітити, що полідисперсність середовища зменшуючи інтенсивність структурних взаємодій, дещо розширює радіус їх дії.

6. Запропоновано методика комп'ютерного моделювання рівноваги рідина-пара у модельних системах з різними радіусами притягання. Показано важливість більш точного врахування вкладів від далекосяжних молекулярних та структурних сил при розрахунку компонент тензора тиску співіснуючих фаз та запропоновано прості аналітичні алгоритми для їх врахування.

7. Використовуючи дипольну модель для молекулярної підсистеми, в роботі отримано, що структурна взаємодія між двома частинками у полярному розчиннику крім вкладу від ефектів виключеного об'єму, тобто врахуванням розмірів молекул, також містить вклад електростатичного походження, який

зумовлений відповідним впорядкуванням дипольних моментів молекул. Для розглянутого у роботі випадку водного розчинника отриманий дипольний вклад є в межах 10% від повного вкладу і його врахування є важливим при порівнянні теоретичних результатів з даними експериментальних вимірювань.

8. На основі результатів комп'ютерного моделювання розподілу густини заряджених частинок у паралельній щілині, в роботі запропоновано теоретичне пояснення явища стрибкоподібного зменшення товщини колоїдних плівок. Запропоновано механізм для пояснення моношарової адсорбції заряджених (нано)колоїдів на незаряджену поверхню, який в свою чергу покладений в основу механізму стабілізації колоїдних дисперсій незаряджених частинок.

9. Використовуючи метод комп'ютерного моделювання, в роботі вперше показані принципові відмінності у явищі шарування заряджених частинок у щілинах утворених паралельними та похилими поверхнями. Якщо у випадку паралельних поверхонь число шарів у щілині залежить тільки від відстані між поверхнями і змінюється стрибкоподібно, то у випадку похилих поверхонь число шарів у щілині залежить від відстані до кута клину і змінюється неперервно вздовж щілини. Проведено аналіз ролі кута нахилу на особливості явища шарування частинок. Показано зв'язок кута нахилу з макроскопічними властивостями колоїдних дисперсних середовищ. Запропоновано механізм поширення (нано)рідин.

10. В рамках поширення концепції пористості на дисперсні середовища формалізм реплік на основі рівнянь Орнштейна-Церніке був узагальнений для дослідження впливу структурного колоїдного безладу на властивості молекулярних та колоїдних флюїдів. Принципова новизна полягає в тому, що запропоноване узагальнення передбачає можливість утворення комплексів частинок у системі, як наслідок інтенсивного структурного притягання на коротких відстанях як між частинками флюїду, так і між частинками та поверхнями безладу. Досліджено вплив колоїдного безладу на структурні, термодинамічні а також окремі кінетичні властивості молекулярних та колоїдних флюїдів.

11. Показано, що у випадку коли флюїдні частинки є носіями електричних зарядів, то присутність структурного безладу приводить до якісних змін в явищі екранування в порівнянні до того що відбувається в об'ємному електроліті. Проведено систематичні дослідження впливу колоїдного безладу на структурні та термодинамічні властивості електролітичних флюїдів. Проведено дослідження впливу структурного безладу на фазову рівновагу рідина-пара в модельних електролітичних середовищах.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Wasan D.T., Nikolov A.D., Henderson D., Trokhymchuk, A.D. Confinement-induced structural forces in colloidal systems. // In: Encyclopedia of Surface and Colloid Science, (Ed. by Hubbard A.T.), Marcel Dekker, Inc.- 2005.- P.1181–1192; (Ed. by Somasundaran P.) 2nd Edition, Boca Raton: Taylor & Francis.- 2006.- P.1485–1494.
2. Henderson D., Trokhymchuk A.D., Wasan, D.T. Structure and layering of fluids in thin films. // In: Emulsions: Structure, Stability and Interactions, (Ed. by Petsev D.), Elsevier Ltd.- 2004.- Chapter 7.- P.259–311.
3. Trokhymchuk A., Henderson D., Wasan D.T., Nikolov A. Macroions under confinement. // In: Ionic Soft Matter: Modern trends in theory and applications, (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry.-Vol.206), (Eds. Henderson D., Holovko M., Trokhymchuk A.), Springer.- 2005.- P.249–290.
4. Trokhymchuk A., Holovko M., Spohr E., Heinzinger K. Combination of computer simulation methods and optimized cluster theory in determining equilibrium properties of electrolyte solutions. // Mol. Phys.- 1992.- Vol. 77.- No5.- P.903–919.
5. Trokhymchuk A., Holovko M., Heinzinger K. Static dielectric properties of a flexible water model. // J. Chem. Phys.- 1993.- Vol. 99.- No4.- P.2964–2971.
6. Holovko M.F., Trokhymchuk A.D., Protsykevich I.A., Henderson D. The Laplace transform of the MSA pair distribution functions between macroions in an ion-dipole fluid. // J. Stat. Phys.- 1993.- Vol.72.- No5/6.- P.1391–1400.
7. Trokhymchuk A., Pizio O., Henderson D., Sokołowski S. The reference inhomogeneous Percus-Yevick approximation for a dimerizing fluid near a hard wall. // Chem. Phys. Lett.- 1996.- Vol. 262.- P.33–40.
8. Trokhymchuk A., Pizio O., Holovko M., Sokolowski S. Associative replica Ornstein-Zernike equations and the structure of chemically reacting fluids in porous media. // J. Chem. Phys.- 1997.- Vol. 106.- No1.- P.200–209.
9. Pizio O., Trokhymchuk A., Henderson D., Labik S. Adsorption of a hard-sphere fluid in a disordered polymerized matrix. Application of the replica Ornstein-Zernike equations. // J. Coll. Interface Sci.- 1997.- Vol. 191.- No1.- P.86–94.

10. Hribar B., Trokhymchuk A., Vlachy V., Pizio O. Screening of ion-ion correlations in electrolyte solutions adsorbed in electroneutral disordered matrices of charged particles. Application of replica Ornstein-Zernike equations. // *J. Chem. Phys.*- 1997.- Vol. 107.- No16.- P.6335–6341.
11. Henderson D., Pizio O., Sokolowski S., Trokhymchuk A. The nonuniform Wertheim Ornstein-Zernike equation: Density profiles and pair correlation functions of dimerizing hard spheres near a hard wall. // *Physica A.*- 1997.- Vol. 244.- No1/4.- P.147–163.
12. Anguiano Orozco G., Pizio O., Sokolowski S., Trokhymchuk A. Replica Ornstein-Zernike theory for chemically associating fluids with directional forces in disordered porous media. Smith-Nezbeda model in a hard sphere matrix. // *Mol. Phys.*- 1997.- Vol. 91.- No4.- P.625–634.
13. Trokhymchuk A. Application of the integral equation theory for the treatment of long-range forces in computer simulation of liquids with electrostatic interactions. // *Computational Chemistry and Chemical Engineering. Proc. of 3rd UNAM-CRAY Supercomputing Conference, World Scientific, Singapore.*- 1997.- P.341-352.
14. Spohr E., Trokhymchuk A., Henderson D. Adsorption of water molecules in slit pores. // *J. Electroanal. Chem.*- 1998.- Vol. 450.- No2.- P.281–287.
15. Trokhymchuk A., Sokolowski S. Phase coexistence and interphase structure of a Lennard-Jones fluid in porous media. Application of Born-Green-Yvon equation. // *J. Chem. Phys.*- 1998.- Vol. 109.- No12.- P.5044–5049.
16. Trokhymchuk A., Anguiano Orozco G., Pizio O., Vlachy V. Liquid-vapour coexistence in the screened coulomb (Yukawa) hard sphere binary mixture in disordered porous media: The mean spherical approximation. // *J. Coll. Interface Sci.*- 1998.- Vol. 207.- No2.- P.379–385.
17. Padilla P., Vega C., Pizio O., Trokhymchuk A. The structure and adsorption of diatomic fluids in disordered porous media. A Monte Carlo simulation study. // *Mol. Phys.*- 1998.- Vol. 95.- No4.- P.701–712.
18. Trokhymchuk A., Henderson D., Wasan D. A molecular theory of the hydration force in an electrolyte solution. // *J. Coll. Interface Sci.*- 1999.- Vol. 210.- No2.- P.320–331.

19. Duda Y., Henderson D., Trokhymchuk A., Wasan D. Integral equation study of the solvation force between macroscopic surfaces separated by thin films of diatomic, chain and network solvents. // *J. Phys. Chem. B.*- 1999.- Vol. 103.- No35.- P.7495–7504.
20. Millan Malo B., Pizio O., Trokhymchuk A., Duda Yu. Adsorption of hard sphere fluid in disordered microporous quenched matrix of short chain molecules. Integral equations and grand canonical Monte Carlo simulations. // *J. Coll. Interface Sci.*- 1999.- Vol. 211.- No2.- P.387–394.
21. Ibarra Bracamontes L., Pizio O., Sokolowski S., Trokhymchuk A. Adsorption and the structure of a hard sphere fluid in disordered quenched microporous matrices of permeable species. // *Mol. Phys.*- 1999.- Vol. 96.- No9.- P.1341– 1348.
22. Hribar B., Vlachy V., Trokhymchuk A., Pizio O. Structure and thermodynamics of asymmetric electrolytes adsorbed in disordered electroneutral charged matrices from replica Ornstein-Zernike equations. // *J. Phys. Chem. B.*- 1999.- Vol. 103.- No25.- P.5361–5369.
23. Trokhymchuk A., Alejandre, J. Computer simulations of liquid/vapor interphase in a Lennard-Jones fluids: Some questions and answers. // *J. Chem. Phys.*- 1999.- Vol. 111.- No18.- P.8510–8523.
24. Duda Yu., Lara Ochoa F., Trokhymchuk A. Adsorption of chain molecules into a thin film: Film structure and solvation interaction versus molecular flexibility. // *Colloids and Surfaces. A.*- 2000.- Vol. 161.- No3.- P.477–488.
25. Duda Yu., Garcia I., Trokhymchuk A., Henderson, D. The correlations in a star molecule fluid. Integral equation theory and Monte Carlo study. // *Mol. Phys.*- 2000.- Vol. 98.- No17.- P.1287-1293.
26. Wasan D.T, Nikolov A., Trokhymchuk A., Henderson D. Colloidal suspensions confined to a film: Local structure and film stability. // *Cond. Mat. Phys.*- 2001.- Vol. 4.- No2(26).- P.361–374.
27. Trokhymchuk A., Henderson D., Nikolov A., Wasan, D. Depletion and structural forces between two macrosurfaces immersed in bidisperse colloidal suspension. // *J. Coll. Interface Sci.*- 2001.- Vol. 243.- No1.- P.116–127.

28. Trokhymchuk A., Henderson D., Nikolov A., Wasan D.T. Entropically driven ordering in a binary colloidal suspension near a planar wall. // *Phys. Rev. E.*- 2001.- Vol. 64.- No1.- P.012401:1-4.
29. Trokhymchuk A., Henderson D., Nikolov A., Wasan, D.T. A Simple calculation of structural and depletion forces for fluids/suspensions confined in a film. // *Langmuir.*- 2001.- Vol. 17.- No16.- P.4940–4947.
30. Gonzales-Melchor M., Trokhymchuk A., Alejandre J. Surface tension at the vapor/liquid interface in an attractive hard-core yukawa fluid. // *J. Chem. Phys.*- 2001.- Vol. 115.- No8.- P.3862–3872.
31. Trokhymchuk A., Henderson D., Nikolov A., Wasan D.T. Computer modeling of ionic micelle structuring in thin films. // *J. Phys. Chem. B.*- 2003.- Vol. 107.- No16.- P.3927–3937.
32. Spohr E., Trokhymchuk A., Sovyak E., Henderson D., Wasan D.T. Computer simulations of a monolayer of like-charged particles condensed on an oppositely-charged flat area. // *Mol. Simul.*- 2003.- Vol. 29.- No12.- P.755–760.
33. Huerta A., Naumis G., Henderson D., Wasan D.T., Trokhymchuk A. Attraction driven disorder in a hard-core colloidal monolayer. // *J. Chem. Phys.*- 2004.- Vol. 120.- No3.- P.1506–1510.
34. Henderson D., Trokhymchuk A.D., Wasan D.T. Interaction energy and force for a pair of colloidal particles in a bidisperse hard-sphere solvent. // *J. Mol. Liq.*- 2004.- Vol. 112.- No1/2.- P.21–28.
35. Henderson D., Wasan D.T. Trokhymchuk A. Effective interaction between two giant spheres suspended in a size polydisperse hard-sphere fluid. // *Mol. Phys.*- 2004.- Vol. 102.- No19/20.- P.2081–2090.
36. Trokhymchuk A., Henderson D., Sovyak E., Wasan D.T. The apparent attraction between like-charged particles next to an oppositely charged planar surface. // *J. Mol. Liq.*- 2004.- Vol. 109.- No2.- P.109–113.
37. Trokhymchuk A., Henderson D., Nikolov A. Wasan D.T. Interaction between a macrosphere and a flat wall mediated by a hard-sphere colloidal suspension. // *Langmuir.*- 2004.- Vol. 20.- No17.- P.7036–7044.

38. Chengara A., Nikolov A. D., Wasan D. T, Trokhymchuk A. D., Henderson D. Spreading of nanofluids driven by structural disjoining pressure gradient. // J. Coll. Interface Sci.- 2004.- Vol.280.- No1.- P.192–201.
39. Henderson D., Trokhymchuk A., Nikolov A., Wasan D.T. In-layer structuring of like-charged macroions in a thin film. // Ind. & Engineering Chem. Research .- 2005.- Vol. 44.- No5.- P.1175–1180.
40. Trokhymchuk A., Henderson D., Nikolov A. Wasan D.T. Computer simulation of macroion layering in a wedge film. // Langmuir.- 2005.- Vol. 21, No22.- P.10240–10250.
41. Henderson D., Trokhymchuk A., Woodcock L.J., Chan K.Y. Simulation and approximate formulae for the radial distribution functions of highly asymmetric hard sphere mixtures. // Mol. Phys.- 2005.- Vol. 103, No5.- P.667–674.
42. Huerta A., Henderson D., Trokhymchuk A. Freezing of two-dimensional hard disks // Phys. Rev. E.- 2006.- Vol. 74, No1.- P.061106:1-4.

Анотація

Трохимчук А.Д. Структурні взаємодії в колоїдних дисперсних середовищах: Статистико-механічний підхід. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24 - фізика колоїдних систем. Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2007.

Робота присвячена проблемі статистико-механічного опису колоїдних дисперсій. Детально аналізується особливість колоїдних дисперсій зумовлена одночасним співіснуванням кількох підсистем з різними масштабами довжин. Аргументовано продемонстровано, що в таких системах, поряд з прямими взаємодіями, між більшими частинками виникають ефективні структурні взаємодії, які є наслідком шарування молекул та менших частинок. Запропоновано загальний метод розрахунку структурних взаємодій. Окремо розглядається випадок просторового обмеження двома паралельними та двома похилими поверхнями, що приводить до утворення тонких колоїдних плівок. Досліджено вплив структурного безладу, утвореного частинками однієї з підсистем дисперсії, на властивості молекулярного флюїду та модельних колоїдних флюїдів.

Ключові слова: структурні взаємодії, колоїдні дисперсії, тонкі колоїдні плівки, розклинюючий тиск, колоїдний безлад.

Аннотация

Трохимчук А.Д. Структурные взаимодействия в коллоидных дисперсных средах: Статистико-механический подход. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.24 - физика коллоидных систем. Институт физики конденсированных систем НАН Украины, Львов, 2007.

Работа посвящена проблеме статистико-механического описания коллоидных дисперсий. Подробно анализируется особенность коллоидных дисперсий, обусловленная сосуществованием нескольких подсистем с различными масштабами длин. Показано, что в таких системах наряду с прямыми взаимодействиями, между большими частицами имеют место эффективные взаимодействия, являющиеся следствием слоения молекул и малых частиц. Предложен общий метод расчета эффективных структурных взаимодействий. Отдельно рассматривается случай пространственного ограничения двумя паралельными и двумя косыми поверхностями, что приводит к образованию тонких коллоидных пленок. Исследовано влияние структурного беспорядка, образованного частицами одной из подсистем на свойства модельных флюидов.

Ключевые слова: структурные взаимодействия, коллоидные дисперсии, тонкие коллоидные пленки, расклинивающее давление, коллоидный беспорядок.

Abstract

Trokhymchuk A.D. Structural interactions in colloidal dispersed media: Statistical-mechanical approach. - Manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Sciences in Physics and Mathematics on the speciality 01.04.24 - Physics of Colloidal Systems. Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2007.

This thesis is devoted to a problem of the statistical-mechanical description of the class of systems known as colloidal dispersions. Colloidal dispersions are characterized by a set of features that qualitatively separate them from simple fluids. The key feature in the course of present study is a coexistence within the same colloidal dispersion of the different subsystems composed of the particles whose sizes belong to different length scales: a molecular scale; a submicroscopic scale (1 nm to 100 nm) that encompasses nanoparticles or surfactant aggregates called micelles; a microscopic scale (1 μm to 100 μm) that characterizes the size of liquid droplets or bubbles in emulsion and foam systems; and a macroscopic scale. By analyzing and comparing well known experimental data on colloidal dispersions, as well as the results obtained for these systems within the framework of classical phenomenological approaches and from original theoretical and computer simulation studies it is argued, that any two larger particles of colloidal dispersions, in addition to the bare forces are experiencing an extra force, that is originated by the layering of smaller particles in the gap between them. Such kind of forces/interactions are referred to as the structural forces/interactions. The thesis is composed of six chapters, conclusions and list of references.

Chapter I presents brief review of the important steps in the foundation of the modern understanding of the structural forces. *Chapter II* is aimed to introduce the first principles formulation of the problem of statistical-mechanics description of the many-particle and the many-component systems. By choosing the grand canonical ensemble, the effective one-component system of only larger species is defined. It is shown that the corresponding effective interaction in such a system is the sum of n -particle potentials of mean force. Within the framework of the integral equation theory, the equation to calculate the pair potential of mean force in a very general case of colloidal dispersions is presented. It is shown that different length scales of the colloidal dispersion, i.e. subsystems with particles of different sizes, result in different ranges and different intensities of an effective interaction: molecular subsystem originates very intensive structural forces but for rather short range, while structural forces induced by the particles of microscopic scale, being extended to very large distances at the same time are too weak; the structural forces due to the (nano)particles from the submicroscopic scale are somewhere in the middle. It is underlined that such a property of the structural interactions is fundamental in view that the range of interaction is crucial for the phase behavior of the statistical system.

Two following *Chapters III* and *Chapter IV* consider separately two main classes of colloidal suspensions, namely, suspensions formed by non-charged and charged particles. The case of non-charged and, especially, hard-sphere particles is essential to understand the role of excluded volume effects while in the case of charged particles both the excluded volume effects and electrostatic effects are present and mixed. Considering non-charged colloidal dispersions, the role of important physical properties of the small particle such as the geometrical shape of the particles and size polydispersity on the structural forces between larger particles are analyzed. The general conclusion is that deviation from sphericity of the particle shape and monodispersity of their size result in decreasing of the role of structural forces. In contrast, suspensions composed of charged particles are governed by electrostatic forces. To reveal the contribution of electrostatics to the structural interactions we examine the role of dipole moment carried out by the polar molecular solvent.

In *Chapter V* separate attention is paid to the limiting case when (nano)colloidal suspension is confined to a narrow slit formed by a pair of parallel and a pair of inclined (wedge shaped) surfaces. In reality such a kind of confinement corresponds to the case of a very high size asymmetry of the particles, that compose colloidal dispersion, and results in a phenomenon of the thin colloidal films. The main feature of thin colloidal films is particle layering while particle ordering within the layers is responsible for the film stability. The mechanism of an experimentally observed step-by-step thinning of the colloidal films is explained. The origin of a freezing transition in two dimensional array of the hard-sphere particles is discussed. The role of the finite size of a charged macroscopic confinement in colloidal dispersions of charged particles is studied by means of computer simulations.

Finally, in *Chapter VI* the role of colloidal disorder formed by the particles belonging to one of the subsystems of colloidal dispersion on the properties of a pure molecular solvent and properties of the model colloidal fluid is studied. A generalization of the replica integral equation approach on the systems with intensive short-ranged structural forces is performed. The structural disorder formed by non-charged hard-sphere and polymerized colloidal units as well as charged colloids is considered. It is shown, that under structural disorder formed by non-charged particles, the liquid/vapor critical temperature in a Lennard-Jones fluid decreases, the critical density is lowering and coexistence envelope is shrinking. In the case of charged particles, structural disorder brings new features to the screening of the electrostatic interactions.

Keywords: structural forces, colloidal dispersions, thin colloidal films, disjoining pressure, colloidal disorder