УДК 544.77.022.54

УПРУГИЕ ПОСТОЯННЫЕ ДВУМЕРНОГО КОЛЛОИДНОГО КРИСТАЛЛА В МОДЕЛИ УРАВНЕНИЯ ПУАССОНА-БОЛЬЦМАНА

© 2012 Е.В. Гладкова, П.Е. Дышловенко, Ю.Г. Титаренко, Д.В. Чернятьев

Ульяновский государственный технический университет

Поступила в редакцию 02.11.2012

Рассматривается модель двумерного электрически стабилизированного коллоидного кристалла с квадратной решеткой. Рассмотрение ведется в рамках теории на основе нелинейного дифференциального уравнения Пуассона-Больцмана. Описывается методика вычислительного эксперимента, основанного на определении зависимости напряжения от деформации. Приводятся результаты моделирования упругих постоянных кристалла в широком диапазоне значений параметра решетки.
Ключевые слова: упругие постоянные, уравнение Пуассона-Больцмана, коллоидные кристаллы, электрически стабилизированные коллоидные системы.

Коллоидные кристаллы – это дисперсии частиц твердой фазы в жидкости, в которых частицы, несмотря на наличие жидкой среды, пространственно упорядочены, образуя кристаллическую решетку того или иного типа. В последнее время коллоидные кристаллы вызывают большой интерес в связи с развитием современных технологий создания фотонных кристаллов [1–3]. Кроме того, коллоидные кристаллы интересны еще в двух аспектах. Во-первых, они служат простыми моделями обычных молекулярных кристаллов. Свойствами коллоидных кристаллов, в отличие от молекулярных, относительно легко управлять. За поведением коллоидных кристаллов можно наблюдать в обычный оптический микроскоп. Во-вторых, коллоидные кристаллы являются удобной отправной точкой при исследовании неупорядоченных конденсированных коллоидных систем: наличие кристаллической решетки существенно упрощает решение структурных проблем по сравнению с неупорядоченными системами. Важный класс коллоидных систем составляют электрически стабилизированные системы, в которых частицы твердой фазы, макроионы, обладают способностью нести электрический заряд [4]. Примером может служить система одинаковых латексных шариков субмикронного размера, находящихся в растворе электролита, например, водном растворе поваренной соли.

В настоящей работе рассматривается модель двумерного электрически стабилизированного коллоидного кристалла с квадратной решеткой. Электростатическое взаимодействие макрочастиц в ней полностью описывается нелинейным уравнением Пуассона-Больцмана [5,6]. Помимо этого не делается никаких дополнительных предположений о характере межчастичного взаимодействия, в частности, оно априори не предполагается парным. Все макроскопические свойства коллоидного кристалла, обусловленные электростатическим взаимодействием его частиц, выводятся исключительно из решений уравнения ПБ и соответствующего ему тензора напряжений.

В работе средствами вычислительного эксперимента на основе численного решения уравнения Пуассона-Больцмана находятся упругие постоянные 1-го и 2-го порядка Нахождение упругих постоянных основывается на определении зависимости напряжения от деформации. Для электрически стабилизированных коллоидных кристаллов такой подход ранее не применялся. Уравнение Пуассона-Больцмана для каждой пространственной конфигурации решается методом конечных элементов. Наличие пространственной симметрии как в исходной конфигурации, так и при наложении деформации дает возможность ограничиться рассмотрением всего одной элементарной ячейки. Платой за это является необходимость использовать периодические граничные условия для потенциала и его градиента.

Элементарная ячейка исследуемого в данной работе двумерного коллоидного кристалла показана на рисунке 1. Кристалл образован бесконечно длинными цилиндрическими частицами радиуса R, расположенными в узлах квадратной решетки Бравэ. В силу того, что в направлении вдоль оси частиц свойства системы не ме-

Гладкова Елена Владимировна, аспирантка. E-mail: e.gladkova@mail.ru
Дышловенко Павел Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, доцент. E-mail: pavel58@mail.ru
Титаренко Юлия Генадьевна, аспирантка. E-mail: julgt@mail.ru
Чернятьев Дмитрий Владимирович, аспирант. E-mail: sooth-saver@mail.ru

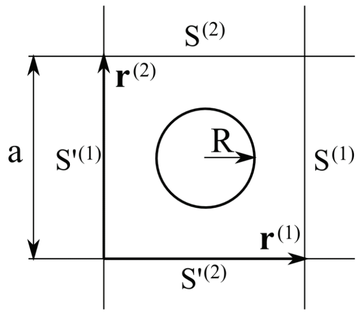


Рис. 1. Ячейка Вигнера-Зейтца двумерного электрически стабилизированного коллоидного кристалла с квадратной решеткой

няются, система может рассматриваться также как система двумерных жестких дисков на плоскости. Векторы $\mathbf{r}^{(1)}$ и $\mathbf{r}^{(2)}$ – векторы примитивных трансляций; величина $a = \left|\mathbf{r}^{(1)}\right| = \left|\mathbf{r}^{(2)}\right|$ называется параметром решетки. Система частиц погружена в жидкий электролит. Частицы являются абсолютно твердыми диэлектриками. Частицы электрически заряжены, при этом на поверхности частиц поддерживается постоянный электрический потенциал $\varphi_p = const$.

Показанная на рис. 1 элементарная ячейка является ячейкой Вигнера-Зейтца кристалла в исходном состоянии. При наложении деформации ячейка деформируется вместе со всем кристаллом, при этом деформированная ячейка снова является элементарной ячейкой, хотя, возможно, уже и не ячейкой Вигнера-Зейтца. Все обозначения остаются в силе и для деформированной ячейки.

Электрический потенциал φ в области электролита описывается нелинейным дифференциальным уравнением Пуассона-Больцмана, которое в общем случае имеет вид [5,6]

$$\nabla^2\varphi = -\frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon}\sum_i z_i q_e n_{0i} \exp\left(-z_i q_e \varphi / kT\right), \quad (1)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость электролита, q_e – элементарный заряд, z_i – валентность i-ой компоненты электролита, n_{0i} – объемная концентрация i-ой компоненты электролита в объеме, то есть в области вдали от заряженных частиц, где потенциал принимается равным нулю, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Суммирование в (1) осуществляется по всем компонентам электролита. В дальнейшем рассматривается случай бинарного симметричного одновалентного электролита, или 1:1 электролита, для которого уравнение Пуассона-Больцмана наиболее применимо. Таким образом, электролит имеет две компоненты с валентностями $z_1 = +1$ и $z_2 = -1$, при этом $n_{01} = n_{02} = n_0$.

Для приведения уравнения и всех последующих выражений к безразмерному виду вводятся следующие величины: длина Дебая для 1:1 электролита $\kappa^{-1} = \left(2n_0 q_e^2 / \varepsilon_0 \varepsilon kT\right)^{-1/2}$ для измерения длины и величина kT/q_e для измерения электрического потенциала. В этих единицах уравнение Пуассона-Больцмана для исследуемой системы записывается в следующей безразмерной форме:

$$\nabla^2\varphi = \operatorname{sh}\varphi. \quad (2)$$

Уравнение (2) описывает распределение электрического потенциала φ в области электролита. Для одной элементарной ячейки эта область ограничена, во-первых, поверхностью частицы S, и, во-вторых, внешней границей ячейки. Внешняя граница образована парами противолежащих сторон $S^{(1)}, S'^{(1)}$ и $S^{(2)}, S'^{(2)}$, так, как показано на рисунке 1. Граничные условия на поверхности S частицы определяются заданием постоянного электрического потенциала φ_p на ней:

$$\varphi\big|_S = \varphi_p, \quad (3)$$

На внешней границе ячейки в силу пространственной периодичности кристалла выполняются периодические граничные условия для потенциала:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi\left(\mathbf{r} + \mathbf{r}^{(m)}\right), \ \mathbf{r} \in S'^{(m)}, \quad m = 1,2, \quad (4)$$

и нормальной компоненты градиента потенциала:

$$\nabla\varphi(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}'^{(m)} = -\nabla\varphi\left(\mathbf{r} + \mathbf{r}^{(m)}\right) \cdot \mathbf{n}^{(m)}, \quad \mathbf{r} \in S'^{(m)}, \quad m = 1,2. \quad (5)$$

Здесь m – номер пары противолежащих границ, $\mathbf{n}^{(m)}$ и $\mathbf{n}'^{(m)}$ – внешние единичные нормали соответствующих отрезков границы. Электрический потенциал φ в любой мгновенной конфигурации кристалла, как исходной, так и деформированной, определяется решением краевой задачи для уравнения (2) в области электролита с граничными условиями (3), (4) и (5).

Важной особенностью упругих свойств электрически стабилизированных коллоидных кристаллов, отличающей их от обычных кристаллов, является наличие ненулевого механического напряжения в исходной конфигурации, то есть даже при отсутствии деформации. Это напряжение необходимо для компенсации взаимного отталкивания одноименно заряженных коллоидных частиц. В кристалле с квадратной решеткой рассматриваемого в данной работе типа в силу очевидной симметрии начальное напряжение изотропно и сводится к (осмотическому) давлению. При этом разложение в ряд Тейлора зависимости напряжения T_{ij} от деформации с точностью до линейных членов имеет вид [7]

$$T_{ij} = -p\delta_{ij} + B_{ijkl}\varepsilon_{kl}. \quad (6)$$

Здесь δ_{ij} – символ Кронекера, p – напряжение в исходной конфигурации при отсутствии деформации, ε_{ij} – тензор бесконечно малых деформаций (вклад тензора бесконечно малых вращений, требуемый в общем случае, в силу изотропии начального напряжения равен нулю), B_{ijkl} – тензор упругости, компоненты которого называются модулями упругости. Для кристалла с квадратной решеткой имеется только три нетривиальных модуля упругости: B_{1111}, B_{1122}, B_{1212}. Остальные модули могут быть получены по симметрии путем перестановки индексов, либо равны нулю. В данной работе для коллоидного кристалла определяются упругие постоянные двух типов [8]: начальное давление p (упругая постоянная первого порядка) и модули упругости B_{1111}, B_{1122}, B_{1212} (упругие постоянные второго порядка).

Напряжение T_{ij} вычислялось с помощью тензора напряжений Π_{ij} согласно процедуре, изложенной в [9]. Тензор Π_{ij} описывает локальное напряжение в системе, электрический потенциал которой подчиняется дифференциальному уравнению Пуассона-Больцмана. В безразмерной форме для бинарного симметричного одновалентного электролита он имеет вид

$$\Pi = \nabla\varphi \otimes \nabla\varphi - (\tfrac{1}{2}|\nabla\varphi|^2 + \operatorname{ch}\varphi - 1)I. \quad (7)$$

где $\varphi = \varphi(\mathbf{r})$ – решение краевой задачи для электрического потенциала, I – единичный тензор. На основании [9] напряжение T_{ij} в случае квадратной ячейки Вигнера-Зейтца вычисляется следующим образом:

$$T_{ik} = \frac{1}{a^2}\left(r_k^{(1)} \int\limits_{S^{(1)}} \Pi_{ij} ds_j + r_k^{(2)} \int\limits_{S^{(2)}} \Pi_{ij} ds_j \right), \quad (8)$$

где a – период решетки, Π_{ij} – компоненты тензора, задаваемого формулой (7), $\mathbf{r}^{(1)}$ и $\mathbf{r}^{(2)}$ – векторы квадратной решетки Бравэ, разделяющие пары противоположных границ ячейки, $S^{(1)}$ и $S^{(2)}$ – границы ячейки по которым производится интегрирование (см. рис. 1). Стоит отметить, что интегрирование осуществляется только по одной из каждой пары противоположных границ ячейки; ориентация границ определяется направлением внешней нормали. Подразумевается суммирование по повторяющимся индексам.

Выражение (8) позволяет вычислить напряжение как для случая исходной, так и для произвольно деформированной ячейки. Для исходной квадратной ячейки в силу ее симметрии возможны дальнейшие упрощения, которые позволяют получить следующее выражение для начального изотропного давления p:

$$p = -\frac{1}{a} \int\limits_{S^{(1)}} \Pi_{ij} ds_j. \quad (9)$$

Давление в исходной конфигурации определялось по формуле (9). Для нахождения модулей упругости коллоидный кристалл подвергался деформациям двух типов: растяжение вдоль оси x вида

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

и сдвиг вида

$$\begin{pmatrix} 0 & \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{21} & 0 \end{pmatrix}, \ \varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}, \quad (11)$$

который эквивалентен растяжению в направлении под углом $45°$ к оси x и сжатию в перпендикулярном направлении. При таких деформациях с точностью до линейных членов справедливы выражения

$$T_{11} = -p + B_{1111}\varepsilon_{11}, \quad (12a)$$

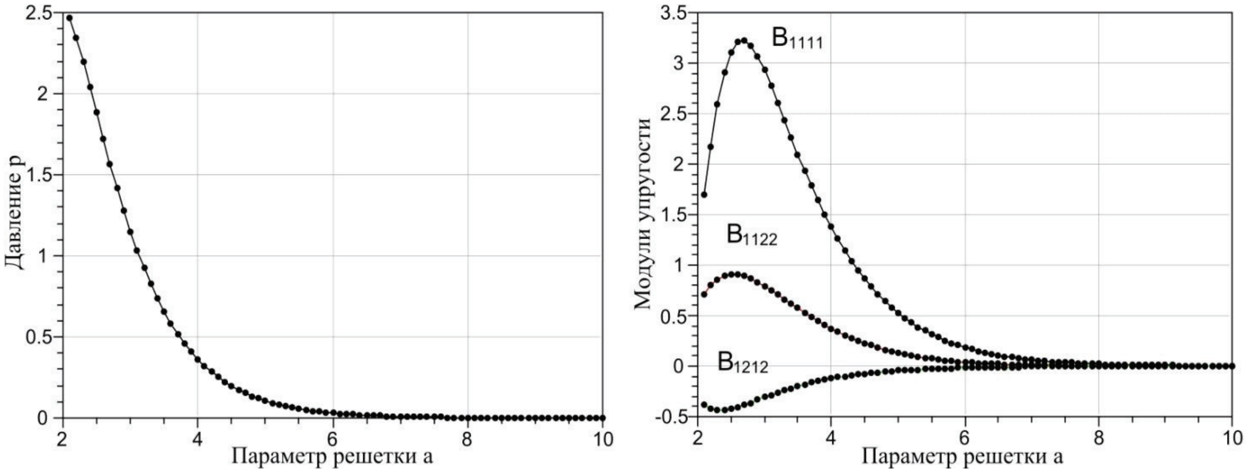
$$T_{22} = -p + B_{2211}\varepsilon_{11} = -p + B_{1122}\varepsilon_{11}, \quad (12b)$$

$$T_{12} = B_{1212}\varepsilon_{12} + B_{2121}\varepsilon_{21} = 2B_{1212}\varepsilon_{12}, \quad (12c)$$

при записи которых использовались свойства симметрии коэффициентов B_{ijkl}: $B_{2121} = B_{1212}$ и $B_{2211} = B_{1122}$ (последнее справедливо только для изотропного начального напряжения). Для определения модулей упругости в ходе вычислительного эксперимента исследовались зависимости $T_{11}(\varepsilon_{11})$, $T_{22}(\varepsilon_{11})$, $T_{12}(\varepsilon_{12})$ напряжений от деформаций. Численные значения деформации изменялись в диапазоне $\varepsilon_{11} = -0{,}01 \div 0{,}01$ с шагом $0{,}001$ и $\varepsilon_{12} = -0{,}005 \div 0{,}005$ с шагом $0{,}0005$. Напряжения вычислялись по формуле (8). Затем осуществлялась полиномиальная аппроксимация полученных зависимостей стандартным методом наименьших квадратов. Коэффициент при линейном члене аппроксимации в соответствии с формулами (12a), (12b) и (12c) давал значение соответствующего модуля упругости.

Моделирование упругих свойств коллоидного кристалла проводилось при следующих значениях параметров: радиус частицы $R = 1$, постоянный потенциал на поверхности частицы $\varphi_p = 2$. Параметр решетки a изменялся в диапазоне от 2,1 (почти контакт частиц) до 10 (взаимодействие частиц исчезающее мало). Результаты моделирования представлены на рис. 2.

Анализ результатов показывает, что при увеличении плотности системы давление в исходной конфигурации монотонно растет. В то же время на кривых для модулей упругости наблюдается спад при малых значениях параметра решетки. Это объясняется особенностью модели поведения заря-



(а) (б)

Рис. 2. Упругие постоянные двумерного коллоидного кристалла с квадратной решеткой при $R=1$, $\varphi_p=2$, (а) – напряжение в исходной конфигурации, (б) – модули упругости

да на частице: для поддержания постоянного потенциала заряд перемещается по поверхности и даже покидает ее, что приводит к уменьшению жесткости кристалла при высоких плотностях. Отрицательные значения модуля упругости B_{1212} свидетельствует о механической неустойчивости рассматриваемого типа кристалла по отношению к деформации сдвига. Это связано с сильным экранированием в электрически стабилизированных коллоидных системах, приводящим к быстрому спаданию с расстоянием силы межчастичного взаимодействия, а также с тем, что в квадратной решетке расстояние между ближайшими соседями 2-го порядка значительно, в $\sqrt{2}$ раз, больше расстояния между ближайшими соседями 1-го порядка. Неустойчивость двумерного кристалла рассматриваемого типа к деформации сдвига может пролить свет на то обстоятельство, что в реальных условиях системы частиц с квадратной решеткой формируются преимущественно вблизи подложки [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Photonic crystals putting a new twist on light / *J. D. Joannopoulos, P. R.Villeneuve, S. H. Fan* // Nature. 386. 1997. Pp. 143-149.
2. *Горелик В.С.* Оптика глобулярных фотонных кристаллов // Квантовая электроника. Т.37. №5. 2007. С.409-432.
3. Трёхмерные фотонные кристаллы - новые материалы для нелинейной оптики / *В.С. Горелик, А.Д. Кудрявцева, М. В. Тареева, Н.В. Чернега* // Труды Десятой юбилейной международной научно-технической конференции “Оптические методы исследования потоков”. Москва, 2009. С. 42-45.
4. *Дерягин Б.В. Ландау Л.Д.* Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золей и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов // ЖЭТФ. Т. 11. №2. 1941. С. 802-821.
5. Поверхностные силы / *Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер*. М.: Наука, 1985. 399 с.
6. *Belloni L.* Colloidal interaction // J. Phys.: Condens. Matter. 12. – 2000. – Pp. R549-R587.
7. *Barron, T. H. K., Klein M.L.* . Second-order elastic constants of a solid under stress // Proc. Phys. Soc., 1965. Vol. 85. Pp. 523-532.
8. *Wallace D. C.* Lattice Dynamics and Elasticity of Stressed Crystals // Rev. Mod.Phys. 37. 1965. P. 57-67.
9. *Дышловенко П.Е.* Тензор осмотического напряжения в электрически стабилизированных коллоидных кристаллах // Коллоидный журнал. 2010. Т. 72. № 5. С. 620-626.
10. Template-directed colloidal crystallization /*A.van Blaaderen, R Ruel., P. Wiltzius* // Nature. 385. 1997. Pp. 321-324.

ELASTIC CONSTANTS OF A TWO-DIMENSIONAL COLLOIDAL CRYSTAL WITHIN THE MODEL OF THE POISSON-BOLTZMANN EQUATION

© 2012 E.V. Gladkova, P.E. Dyshlovenko, Yu.G. Titarenko, D.V. Chernyatiev

Ulyanovsk State Technical University

The model of two-dimensional charge stabilized colloidal crystal with the quadratic lattice is considered. The study is carried out within the theory on the base of the Poisson-Boltzmann non-linear differential equation. The method of the numerical experiment is described, which is based on the stress-strain dependence determination. The results of the modeling of the elastic constants are adduced in the wide range of the lattice parameter values.

Key words: elastic constants, Poisson-Boltzmann equation, colloidal crystals, charge stabilized colloidal systems

Elena Gladkova, Post-Graduate Student.
E-mail: e.gladkova@mail.ru
Pavel Dyshlovenko, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor. E-mail: pavel58@mail.ru
Yuliya Titarenko, Post-Graduate Student.
E-mail: julgt@mail.ru
Dmitriy Chernyatiev, Post-Graduate Student.
E-mail: sooth-saver@mail.ru