

ОСМОТИЧЕСКОЕ НАПРЯЖЕНИЕ В ТРЕХМЕРНОМ КОЛЛОИДНОМ КРИСТАЛЛЕ В МОДЕЛИ УРАВНЕНИЯ ПУАССОНА-БОЛЬЦМАНА

© 2013 Д.В. Чернятьев, П.Е. Дышловенко

Ульяновский государственный технический университет

Поступила в редакцию 26.09.2013

Рассматривается модель трехмерного электрически стабилизированного коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой. Рассмотрение ведется в рамках теории на основе нелинейного дифференциального уравнения Пуассона-Больцмана. Описывается процедура вычисления осмотического напряжения в рамках предложенной модели и обсуждается возможность ее применения в вычислительном эксперименте по определению упругих свойств кристалла. Приводятся численные данные об осмотическом давлении в широком диапазоне значений параметра решетки. Ключевые слова: осмотическое давление, уравнение Пуассона-Больцмана, коллоидные кристаллы, электрически стабилизированные коллоидные системы.

Электрически стабилизированные коллоидные кристаллы, рассматриваемые в данной работе, представляют собой суспензии заряженных сферических частиц твердой фазы в жидком электролите [1]. Особенностью коллоидных кристаллов, выделяющей их среди многообразия коллоидных систем, является наличие пространственной упорядоченности частиц. Подобные системы в последнее время вызывают большой интерес в связи с возможностью создания на их основе фотонных кристаллов [2–4]. Коллоидные кристаллы интересны также как модельные системы при исследовании обычных молекулярных кристаллов и неупорядоченных коллоидных систем.

Особенностью электрически стабилизированных коллоидных кристаллов в отношении их упругих свойств является наличие ненулевого механического (осмотического) напряжения даже при отсутствии деформации [5, 6]. Исследование зависимости осмотического напряжения от параметра решетки дает информацию об уравнении состояния кристалла, а также может быть использовано в вычислительных экспериментах по определению его модулей упругости [7]. Поэтому построение математической модели коллоидного кристалла и разработка процедуры определения его осмотического напряжения является важной задачей исследования.

В настоящей работе рассматривается модель трехмерного электрически стабилизированного коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической (о. ц. к.) решеткой. Частицы представляют собой сферы радиуса R . Поведение электрического заряда на поверхности частиц

описывается моделью постоянной плотности заряда. При этом используется приближение большой диэлектрической проницаемости электролита по сравнению с диэлектрической проницаемостью материала частиц, что типично для водных растворов. В этом случае электрический потенциал в области электролита оказывается независимым от потенциала внутри частицы.

Электростатический потенциал φ в области электролита описывается нелинейным дифференциальным уравнением Пуассона-Больцмана [8, 9]. Все макроскопические свойства коллоидного кристалла, обусловленные электростатическим взаимодействием его частиц, выводятся из решений уравнения Пуассона-Больцмана и соответствующего ему тензора напряжений Π_{ij} . В данной работе вычисляется тензор осмотического напряжения T_{ij} в кристалле в состоянии покоя при отсутствии деформации. Для снижения затрат вычислительных ресурсов производится учет симметрии кристалла, что позволяет уменьшить ее области определения при численном решении. Предлагаемый подход может быть распространен также на решение задач при наложении деформации.

В общем случае уравнением Пуассона-Больцмана для электрического потенциала φ в области электролита, имеет вид [8, 9]

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_i z_i q_e n_{0i} \exp(-z_i q_e \varphi / kT), \quad (1)$$

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

Чернятьев Дмитрий Владимирович, аспирант.

E-mail: d.chernyatiev@gmail.com

Дышловенко Павел Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, доцент. E-mail: p.dyshlovenko@mail.ru

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 является хорошим приближением. 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 $\kappa^{-1} = (2n_0q_e^2/\epsilon_0\epsilon kT)^{-1/2}$ 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:

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

Осмотическое напряжение T_{ij} вычисляется с помощью фундаментального тензора напряжений Π_{ij} следующим образом [10]:

$$T_{ik} = \frac{1}{V_c} \sum_m r_k^{(m)} \int_{S^{(m)}} \Pi_{ij} da_j. \quad (3)$$

Здесь V_c – объем элементарной ячейки, $\mathbf{r}^{(m)}$ – вектор решетки Бравэ, разделяющий эквивалентные точки каждой пары m противоположащих граней ячейки, а интегрирование осуществляется по одной (любой) из двух граней в каждой паре. Нормали на всех внешних гранях направлены наружу. 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

$$\Pi = \nabla \varphi \otimes \nabla \varphi - \left(\frac{1}{2} |\nabla \varphi|^2 + \text{ch } \varphi - 1\right) I, \quad (4)$$

где $\varphi = \varphi(\mathbf{r})$ – электрический потенциал, I – единичный тензор.

В силу высокой симметрии о. ц. к. решетки, тензор осмотического напряжения в кристалле с такой решеткой имеет вид $T_{ij} = -p\delta_{ij}$, где δ_{ij} – символ Кронекера, а p – обычное осмотическое давление. Таким образом, полный тензор осмотического напряжения определяется всего одним

параметром p , и для его полного определения достаточно вычислить любую из трех диагональных компонент.

Для вычисления осмотического напряжения согласно (3) в качестве элементарной ячейки удобно использовать ячейку Вигнера-Зейтца кристалла. Прежде всего, это связано с ее высокой симметрией. Последовательное использование соображений симметрии позволяет существенно сократить геометрическую область определения задачи. Кроме того, грани ячейки Вигнера-Зейтца являются одновременно плоскостями зеркальной симметрии кристалла. Это обстоятельство позволяет избежать наложения периодических граничных условий, требуемых в общем случае [10], и использовать на этих гранях простейшие однородные граничные условия Неймана, что также выгодно с вычислительной точки зрения.

Элементарная ячейка Вигнера-Зейтца о. ц. к. решетки представляет собой усеченный октаэдр. Она имеет 7 пар противоположащих граней. Пусть a – параметр условной кубической ячейки для о. ц. к. решетки, рассматриваемая частица находится в начале координат прямоугольной декартовой системы координат x, y, z , а запись векторов осуществляется в координатном базисе этой системы координат. Векторы решетки Бравэ $\mathbf{r}^{(m)}$ для о. ц. к. решетки, используемые в (3) для вычисления осмотического напряжения, приведены в табл. 1.

Учет симметрии кристаллической решетки позволяет ограничиться при численном решении областью меньшего объема, чем имеет ячейка Вигнера-Зейтца. Редуцированная область получается из полной ячейки Вигнера-Зейтца рассечением плоскостями (100), (010), (001) и (110), (101), (011), проходящими через центр частицы. Эти плоскости также являются плоскостями зеркальной симметрии кристалла, что предполагает выполнимость на них однородных граничных условий Неймана.

Таким образом, определение электрического потенциала φ сводится к решению краевой задачи для уравнения Пуассона-Больцмана (2) на указанной области. При этом на всех плоских границах в силу симметрии выполняется однородное граничное условие Неймана вида

$$-\nabla \varphi \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (5)$$

где \mathbf{n} – вектор внешней нормали. На поверхности частицы граничные условия определяются

Таблица 1. Векторы, разделяющие пары противоположащих граней в о. ц. к. решетке

m	1	2	3	4	5	6	7
$\mathbf{r}^{(m)}$, в ед. a	(1,0,0)	(0,1,0)	(0,1,0)	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$

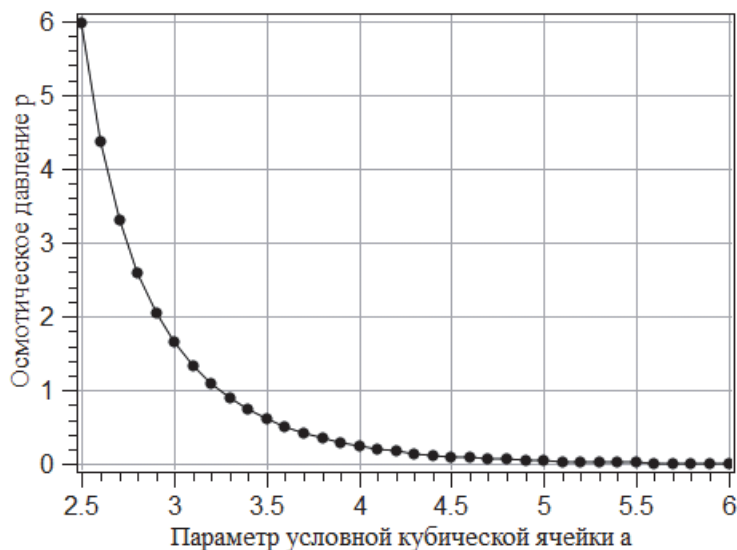


Рис. 1. Осмотическое давление коллоидного кристалла с о. ц. к. решеткой

поверхностной плотностью заряда σ на ней и сводятся к неоднородным граничным условиям фон Неймана вида

$$-\nabla\varphi \cdot \mathbf{n} = \sigma. \quad (6)$$

Граничные условия (6) отражает выполнение приближения большой диэлектрической проницаемости. Для вычисления тензора T_{ij} интегрирование согласно (3) с учетом (4) выполняется по фрагментам поверхности ячейки Вигнера-Зейтца, находящимся в области определения задачи. Полные интегралы восстанавливаются по симметрии.

Численное решение краевой задачи и определение осмотического напряжения проводилось при фиксированных параметрах $\sigma = 2$ и $R = 1$ для значений параметра a в диапазоне от 2,5 до 6,0. Решение осуществлялось методом конечных элементов с использованием градиентных нерегулярных сеток тетраэдральных элементов. Компьютерная программа написана на языке программирования C++ с использованием библиотеки libMesh [11]. Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [12] Результаты вычислений показаны на рисунке 1.

Анализ данных на рисунке 1 показывает, что осмотическое давление изменяется монотонно во всем диапазоне исследованных значений параметра условной кубической ячейки. При увеличении плотности давление резко нарастает. В соответствии с тем, что на поверхности частиц заряд неизменен, ожидается, что осмотическое давление стремится к бесконечности при приближении частиц к контакту.

Предложенная математическая модель может быть использована как основа для проведения

вычислительных экспериментов по определению упругих постоянных коллоидного кристалла. В этом случае тензор осмотического напряжения должен вычисляться не только для исходного состояния покоя, но и для кристалла в условиях деформации. При этом в модель должна быть изменена и дополнена в ряде аспектов. Прежде всего, поскольку симметрия кристалла, вообще говоря, понижается при деформации, область определения задачи должна быть увеличена. Точная пространственная область кристалла, которая может быть выбрана в качестве области определения, зависит от типа деформации. Однако, эту область по-прежнему можно выбрать так, что ее внешние границы будут плоскостями зеркальной симметрии кристалла, а, значит, на них будут выполняться однородные граничные условия Неймана. Векторы $\mathbf{r}^{(m)}$, разделяющие пары противоположных граней, подлежат преобразованию, определяемому типом деформации. Также возрастет число независимых компонент тензора T_{ij} , подлежащих определению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дерягин Б.В. Ландау Л.Д. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов // ЖЭТФ. Т. 11. №2. 1941. С. 802-821.
2. Photonic crystals putting a new twist on light / J.D. Joannopoulos, P.R.Villeneuve, S.H. Fan // Nature. 386. 1997. Pp. 143-149.
3. Горелик В.С. Оптика глобулярных фотонных кристаллов // Квантовая электроника. Т.37. №5. 2007. С.409-432.
4. 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.
5. *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.
 6. *Wallace D.C.* Lattice Dynamics and Elasticity of Stressed Crystals // *Rev. Mod.Phys.* 37. 1965. P. 57-67.
 7. Упругие постоянные двумерного коллоидного кристалла в модели уравнения Пуассона-Больцмана / *Е.В. Гладкова, П.Е. Дышловенко, Ю.Г. Титаренко, Д.В. Чернятьев* // *Известия Самарского научного центра РАН.* 2012. Т. 14. № 4(3). С. 808-811.
 8. Поверхностные силы / *Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер.* М. : Наука, 1985. 399 с.
 9. Belloni L. Colloidal interaction // *J. Phys.: Condens. Matter.* 12. 2000. Pp. R549-R587.
 10. *Дышловенко П.Е.* Тензор осмотического напряжения в электрически стабилизированных коллоидных кристаллах // *Коллоидный журнал.* 2010. Т. 72. № 5. С. 620-626.
 11. LibMesh: A C++ Library for Parallel Adaptive Mesh Refinement/Coarsening Simulations / *B. S. Kirk, J. W. Peterson, R. H. Stogner, and G. F. Carey* // *Engineering with Computers.* 2006. 22(3-4). P. 237-254.
 12. Практика суперкомпьютера “Ломоносов” / *Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В.* // *Открытые системы.* 2012. №7. Москва: Издательский дом “Открытые системы”.

OSMOTIC TENSION IN A TREE-DIMENSIONAL COLLOIDAL CRYSTAL WITHIN THE MODEL OF THE POISSON-BOLTZMANN EQUATION

© 2013 D.V. Chernyatiev, P.E. Dyshlovenko

Ulyanovsk State Technical University

The model of tree-dimensional charge stabilized colloidal crystal with the body-centered cubic lattice is considered. The study is carried out within the theory on the base of the Poisson-Boltzmann non-linear differential equation. The numerical procedure for calculation of the osmotic pressure is described and its possible extension for the numerical experiments on the elastic properties of the crystal is discussed. The numerical results for the osmotic pressure are adduced in the wide range of the lattice parameter values. Key words: osmotic pressure, Poisson-Boltzmann equation, colloidal crystals, charge stabilized colloidal systems

Dmitriy Chernyatiev, Graduate Student.

E-mail: d.chernyatiev@gmail.com

Pavel Dyshlovenko, Candidate of Physics and Mathematics,

Associate Professor. E-mail: p.dyshlovenko@mail.ru