

# Энергия и упругие постоянные электрически стабилизированного коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой

А.А. Батанова<sup>1</sup>, П.Е. Дышловенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ульяновский государственный технический университет, Северный Венец 32, Ульяновск, Россия, 432027

**Аннотация.** Упругие постоянные электрически стабилизированного коллоидного кристалла с одноатомной объемноцентрированной кубической решеткой находятся численным методом из соотношений энергия-деформация. Свойства кристалла описываются нелинейным дифференциальным уравнением Пуассона-Больцмана. Поведение заряда на коллоидных частицах подчиняется модели постоянной поверхностной плотности заряда. Для тестовой кристаллической системы определяются упругие постоянные первого и второго порядков. Результаты сравниваются с известными данными, полученными из соотношений напряжение-деформация.

## 1. Введение

Нахождение упругих постоянных электрически стабилизированных коллоидных кристаллов возможно как по зависимости напряжения от деформации, так и по зависимости энергии от деформации. Однако в численных экспериментах второму подходу до сих пор не уделялось должного внимания. В данной работе предлагается методика и приводятся предварительные результаты определения упругих постоянных по зависимости энергия-деформация на примере коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической (о. ц. к.) решеткой.

## 2. Описание модели

Рассматриваемый коллоидный кристалл образован заряженными сферическими частицами, погруженными в бинарный симметричный одновалентный электролит (1:1 электролит). В исходной равновесной конфигурации частицы находятся в узлах о. ц. к. решетки.

Электростатический потенциал  $\varphi$  в кристалле описывается нелинейным дифференциальным уравнением Пуассона-Больцмана для 1:1 электролита, которое надлежащим выбором единиц измерения приводится [1] к безразмерному виду

$$\nabla^2 \varphi = \text{sh } \varphi. \quad (1)$$

В дальнейшем изложении используется безразмерная форма уравнений и результатов.

В силу пространственной периодичности достаточно рассмотреть одну элементарную ячейку кристалла. Геометрическими параметрами модели являются параметр решетки  $a$ , равный размеру условной кубической ячейки, и радиус  $R$  частиц. В качестве элементарной ячейки в исходной конфигурации выбирается ячейка Вигнера-Зейтца о. ц. к. решетки. В деформированной конфигурации элементарной ячейкой является соответствующим образом деформированная ячейка исходной задачи. В данной работе рассматривается модель

коллоидных частиц с постоянной поверхностной плотностью заряда  $\sigma$ . Также используется приближение бесконечно большой диэлектрической проницаемости электролита по сравнению с диэлектрической проницаемостью материала частиц, что применимо к электролитам на водной основе. Это приближение позволяет не рассматривать электрическое поле внутри частицы, поскольку оно не влияет на поле в электролите, а его вклад в энергию пренебрежимо мал.

Таким образом, определение электрического потенциала в кристалле сводится к решению краевой задачи для уравнения Пуассона-Больцмана (1) на области, занятой электролитом, то есть в объеме элементарной ячейки за вычетом объема частицы. На поверхности частицы справедливо граничное условие Неймана вида

$$-\nabla\varphi \cdot \mathbf{n} = \sigma . \tag{2}$$

На внешних границах выполняются периодические граничные условия

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{r}^{(m)}) \tag{3}$$

и

$$\nabla\varphi(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}^{(m)} = -\nabla\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{r}^{(m)}) \cdot \mathbf{n}^{(m)} , \tag{4}$$

где  $m = 1, \dots, 7$  нумерует пары противоположащих граней,  $\mathbf{n}^{(m)}$  и  $\mathbf{n}^{(m)}$  являются внешними нормальными соответствующих граней, а  $\mathbf{r}^{(m)}$  — векторы примитивных трансляций, разделяющие грани в каждой паре [1].

Решение  $\varphi = \varphi(x, y, z)$  краевой задачи позволяет вычислить свободную энергию системы в произвольной конфигурации по формуле

$$E = \int_V \left( \frac{1}{2} \varphi \operatorname{sh}(\varphi) - \operatorname{ch}(\varphi) + 1 \right) dV + \frac{1}{2} \int_{S_{\text{part}}} \sigma \varphi dS . \tag{5}$$

В (5) первый интеграл берется по всему объему области определения задачи, а второй — по поверхности частицы.

### 3. Определение упругих постоянных

Из теории упругости сред с начальным напряжением [2] известно следующее разложение для свободной энергии при однородной деформации:

$$(E - E_0)/V_0 = B_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} B_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \frac{1}{2} B_{ij} (\varepsilon_{ij} \varepsilon_{kk} - \varepsilon_{ik} \varepsilon_{jk} - 2\varepsilon_{ik} \omega_{jk} + \omega_{ik} \omega_{jk}) + \dots . \tag{6}$$

Здесь  $E$  — энергия в текущей конфигурации,  $E_0$  — энергия в исходной конфигурации,  $V_0$  — объем среды в исходной конфигурации,  $\varepsilon_{ij}$  — компоненты тензора инфинитезимальной деформации,  $\omega_{ij}$  — компоненты тензора инфинитезимальных поворотов. Индексы  $i, j, k, l$  независимо пробегают значения 1, 2, 3. Многоточием обозначены члены более высоких степеней. Коэффициенты разложения  $B_{ij}$  и  $B_{ijkl}$  являются упругими постоянными первого и второго порядка соответственно.

В силу симметрии рассматриваемый кристалл имеет всего одну упругую постоянную первого порядка  $B_{11}$  и три упругие постоянные второго порядка  $B_{1111}, B_{1122}, B_{1212}$ . Для определения этих постоянных достаточно зависимостей энергии от деформации трех типов: 1) растяжения вдоль оси  $x$ , 2) всестороннего растяжения в плоскости  $xy$ , 3) сдвига в плоскости  $xy$ . Соответствующие энергии обозначаются  $E^{(xx)}, E^{(eq)}, E^{(xy)}$ . Тензоры инфинитезимальных поворотов в этих трех случаях равны нулю, а тензоры инфинитезимальной деформации, соответственно, таковы:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon & 0 \\ \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} . \tag{7}$$

Здесь  $\varepsilon$  — параметр деформации. При таких деформациях зависимости (6) с точностью до квадратичных членов принимают вид

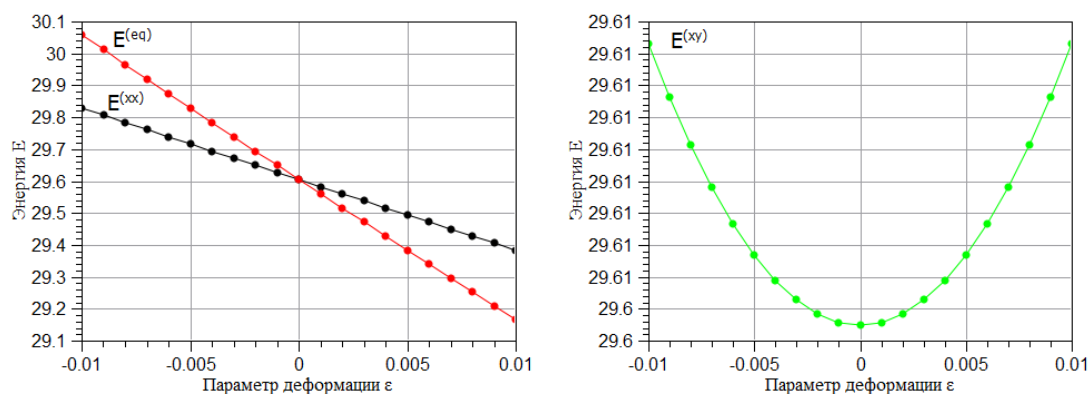
$$(E - E_0)/V_0 = B_{11}\varepsilon + \frac{1}{2}B_{1111}\varepsilon^2, \tag{8}$$

$$(E - E_0)/V_0 = 2B_{11}\varepsilon + (B_{1111} + B_{1122} + B_{11})\varepsilon^2, \tag{9}$$

$$(E - E_0)/V_0 = (2B_{1212} - B_{11})\varepsilon^2. \tag{10}$$

#### 4. Результаты и обсуждение

Зависимости энергии от деформации вида (8) – (10) были определены для коллоидного кристалла с параметрами  $a=3$ ,  $R=1$  и  $\sigma=2$ . Параметр деформации  $\varepsilon$  изменялся в диапазоне от  $-0.01$  до  $+0.01$  с шагом  $0.001$ . При каждом значении  $\varepsilon$  решалась соответствующая краевая задача, описанная выше, и вычислялась энергия системы. Результаты компьютерного эксперимента показаны на рисунке 1.



**Рисунок 1.** Зависимости энергии от деформации для коллоидного кристалла с параметрами  $a=3$ ,  $R=1$  и  $\sigma=2$ , полученные в результате вычислительного эксперимента.

Упругие постоянные находились по значениям коэффициентов полиномиальной аппроксимации экспериментальных зависимостей согласно формулам (8) – (10). Значения упругих постоянных приведены в таблице 1. Там же приведены аналогичные результаты, полученные для рассматриваемой системы на основе зависимостей напряжения от деформации согласно методике, описанной в [1]. Оба набора данных находятся в хорошем согласии друг с другом.

**Таблица 1.** Упругие постоянные коллоидного кристалла.

Тип зависимости	$B_{11}$	$B_{1111}$	$B_{1122}$	$B_{1212}$
Энергия–деформация	-1.6512871	3.60017	3.48699	0.80800
Напряжение–деформация	-1.6512857	3.60053	3.48685	0.80799

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать предварительный вывод о том, что определение упругих постоянных коллоидных кристаллов по зависимости энергия-деформация является приемлемой по точности альтернативой методике на основе зависимости напряжение-деформация и служит подтверждением данных последней. В настоящее время проводятся систематические вычисления упругих постоянных кристаллов при различных значениях параметров  $a$ ,  $R$  и  $\sigma$ , что позволит сделать более определенные выводы.

#### 5. Литература

[1] Batanova, A.A. Elastic constants of colloidal crystals with body-centered cubic lattice and constant potential on the particles / A.A. Batanova, P.E. Dyshlovenko // Procedia Engineering. – 2017. – Vol. 201. – P. 543-548.  
 [2] Barron, T.H.K. Second-order elastic constants of a solid under stress / T.H.K. Barron, M.L. Klein // Proc. Phys. Soc. – 1965. – Vol. 85. – P. 523-532.

## Energy and elastic constants of a charge-stabilized colloidal crystal with body-centered cubic lattice

A.A. Batanova, P.E. Dyshlovenko

Ulyanovsk State Technical University, Severny Venets 32, Ulyanovsk, Russia, 432017

**Abstract.** Elastic constants of a charge-stabilized colloidal crystal with a monatomic body-centered cubic lattice are derived numerically from the energy-strain relations. The properties of the crystal are described by the Poisson-Boltzmann nonlinear differential equation. Behavior of the charge on the colloidal particles obeys the constant charge model. Elastic constants of the first and second order are determined for a test crystal system. The results are compared with the known data obtained from the stress-strain relations.

**Keywords:** colloidal crystals, Poisson-Boltzmann equation, elastic constants.