

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УЛЬЯНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Батанова Анастасия Александровна

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ, АЛГОРИТМОВ
И ПРОГРАММ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ УПРУГОСТИ
ЭЛЕКТРИЧЕСКИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КОЛЛОИДНЫХ
КРИСТАЛЛОВ С ИЗОТРОПНЫМ НАЧАЛЬНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ**

Специальность 05.13.18 – Математическое моделирование, численные методы
и комплексы программ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель –
кандидат физико-математических наук,
доцент, Дышловенко Павел Евгеньевич

Ульяновск 2020 г.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ КОЛЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ.....	14
1.1 Теоретические подходы к моделированию электрически стабилизированных коллоидных кристаллов.....	15
1.1.1 Уравнение Пуассона — Больцмана для 1:1 электролита.....	15
1.1.2 Подходы, основанные на использовании априорно заданных потенциалов.....	16
1.1.3 Обоснование способа описания системы в рамках теории уравнения Пуассона — Больцмана	20
1.1.4 Постановка задачи и модельные предположения.....	22
1.2 Математическое моделирование коллоидных систем	23
1.2.1 Моделирование упругих свойств коллоидных систем.....	23
1.2.2 Моделирование упругих свойств коллоидных кристаллов	25
1.3 Выводы по главе 1.....	28
ГЛАВА 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНОРОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГИХ ПОСТОЯННЫХ.....	29
2.1 Математические модели	29
2.1.1 Геометрия моделей.....	29
2.1.2 Модели с постоянным потенциалом и постоянной плотностью заряда на частице, граничные условия на поверхности частиц.....	30
2.1.3 Граничные условия на внешней границе области.....	32
2.1.4 Математические модели	33
2.1.5 Тензор напряжения и энергия коллоидных кристаллов	34
2.2 Кристаллы с изотропным начальным напряжением	36
2.3 Упругие постоянные первого и второго порядков	40
2.3.1 Тензоры упругих постоянных первого и второго порядка C_{ij} и C_{ijkl}	40
2.3.2 Тензоры упругих постоянных первого и второго порядка B_{ij} и B_{ijkl}	41

2.3.3	Алгоритм определения упругих постоянных по зависимостям напряжения от деформации.....	43
2.3.4	Алгоритм определения упругих постоянных по зависимостям энергии от деформации	46
2.3.5	Сравнение двух алгоритмов определения упругих постоянных	48
2.4	Выводы по главе 2.....	49
ГЛАВА 3. АЛГОРИТМЫ И ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ		50
3.1	Постановка вычислительного эксперимента по определению упругих постоянных по зависимостям напряжения от деформации.....	50
3.2	Определение зависимостей напряжения от деформации.....	52
3.2.1	Построение геометрических областей	56
3.2.2	Решение краевой задачи методом конечных элементов	60
3.2.3	Вычисление компонент тензора напряжений и визуализация результатов	64
3.3	Обработка результатов вычислительных экспериментов.....	66
3.3.1	Алгоритм и программа обработки данных и определения упругих постоянных	66
3.3.2	Определение степени полинома аппроксимации	68
3.4	Выводы по главе 3.....	74
ГЛАВА 4. УПРУГИЕ ПОСТОЯННЫЕ КОЛЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ИЗОТРОПНЫМ НАЧАЛЬНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ.....		75
4.1	Упругие постоянные коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой для модели с постоянным потенциалом	75
4.2	Упругие постоянные коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой для модели с постоянной плотностью заряда на частице ...	78
4.3	Упругие постоянные коллоидного кристалла с простой кубической решеткой для модели с постоянным потенциалом	81
4.4	Упругие постоянные коллоидного кристалла с гексагональной решеткой для модели с постоянным потенциалом	86
4.5	Проверка выполнения соотношения Коши	88

4.6 Выводы по главе 4.....	97
ГЛАВА 5. ВЕРИФИКАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ	98
5.1 Определение упругих постоянных по зависимостям энергии от деформаций	98
5.2 Определение упругих постоянных через силовые постоянные	100
5.2.1 Определение силовых постоянных для модели с гексагональной решеткой.....	101
5.2.2 Определение упругих постоянных через силовые постоянные.....	105
5.2.3 Сравнение результатов для упругих постоянных.....	107
5.3 Проверка специального случая для кристалла с гексагональной решеткой...	108
5.4 Выводы по главе 5.....	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	112
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Широкое распространение коллоидных систем в различных областях производства и технологий [1, 26 — 32, 40 — 45, 109, 129, 130] делает актуальной задачу их компьютерного моделирования. Моделирование коллоидных систем традиционными методами Монте-Карло [77] и молекулярной динамики требует задания тех или иных межатомных или эффективных потенциалов. Часто эффективные потенциалы задаются как парные потенциалы взаимодействия частиц между собой. Наиболее известным из таких потенциалов является потенциал Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО) [17, 126]. Хотя такие потенциалы успешно применяются для решения многих задач, в литературе имеются свидетельства того, что парных потенциалов в ряде случаев недостаточно [66, 79, 80, 81, 120]. Одним из способов преодоления этого недостатка является подход к описанию коллоидных систем, не опирающийся на априори заданные потенциалы взаимодействия. Среди таких подходов важное место занимает описание систем на основе нелинейного дифференциального уравнения Пуассона — Больцмана. Это уравнение описывает электрический потенциал в коллоидной системе в рамках теории среднего поля и опирается на небольшое число хорошо определенных допущений и приближений. Однако точные численные решения уравнения Пуассона — Больцмана до сих пор удается получить только в небольшом числе специальных случаев. Поэтому актуальной является задача разработки методов моделирования на основе уравнения Пуассона — Больцмана для систем с достаточно сложной геометрией и разнообразием электрических свойств частиц.

Важным классом коллоидных систем являются коллоидные кристаллы. Выделение их в отдельную группу обусловлено наличием пространственной упорядоченности частиц. Регулярная структура коллоидных кристаллов является основанием для создания на их основе фотонных кристаллов [14, 15, 31, 71]. В настоящее время интерес к коллоидным кристаллам возрастает в связи с

исследованием процессов самоорганизации и самосборки упорядоченных структур [90, 103, 123]. Электрическое взаимодействие играет в этих процессах важную роль. Поэтому актуальной является разработка методов и средств математического моделирования электростатических взаимодействий в подобных упорядоченных системах, что позволит предсказывать образование тех или иных структур, их механические и электрические свойства, а также даст возможность более глубокого понимания механизмов самосборки.

Коллоидные кристаллы, рассматриваемые в данной работе, представляют собой систему одинаково заряженных частиц твердой фазы, погруженных в жидкий электролит. Стабильность по отношению к агрегированию обеспечивается взаимодействием двойных слоев, а устойчивость кристаллической фазы — внешним давлением. Одним из подходов при моделировании рассматриваемых коллоидных кристаллов является использование методов теории упругости сплошных сред, в терминах которой такие системы являются средами с начальным напряжением. Некоторые аспекты моделирования коллоидных кристаллов с начальным напряжением рассматривались ранее Дышловенко П.Е. и др. [83, 85, 88], Александровым Ю.В. [2], Гладковой Е.В. и др. [13], Чернятьевым Д.В. и др. [47]. Существенным при моделировании коллоидных кристаллов является учет анизотропии их свойств, чему в литературе до сих пор не уделялось достаточного внимания. В то же время особый интерес представляют кристаллы, которые, в силу высокой симметрии, обладают изотропным напряжением (давлением) в исходной равновесной конфигурации. Такие кристаллы как отдельный класс систем ранее систематически не рассматривались.

Ранее в работе [2] упругие постоянные вычислялись по данным вычислительного эксперимента о силовых постоянных. Рассмотрение ограничивалось только двумерными системами. Такой подход требует рассмотрения системы с большим числом частиц. Кроме того, точный расчет упругих постоянных требует знания силовых постоянных всех порядков, тогда как определение силовых постоянных порядка выше второго в вычислительном

эксперименте оказывается затруднительным. В противоположность этому в данной диссертационной работе предлагается метод прямого определения упругих постоянных по зависимостям напряжения от деформации или энергии от деформации. При этом в силу пространственной периодичности достаточно рассматривать только одну элементарную ячейку кристалла.

Все вышесказанное обосновывает актуальность темы диссертационного исследования.

Объектом исследования являются упругие свойства коллоидных кристаллов с изотропным начальным напряжением.

Предметом исследования выступают математические модели, численные методы и алгоритмы, позволяющие проводить вычислительные эксперименты с целью изучения свойств упругости коллоидных кристаллов с изотропным начальным напряжением.

Цели и задачи

Целью диссертационной работы является разработка и развитие математических моделей и методов моделирования процесса деформации и определения деформационных зависимостей напряжения и энергии коллоидных кристаллов, а также постановка и проведение на этой основе вычислительного эксперимента по комплексному исследованию упругих свойств коллоидных кристаллов с изотропным начальным напряжением.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка математических моделей механических и электрических свойств коллоидных кристаллов в состоянии произвольной однородной деформации.
2. Анализ моделей и исследование их свойств симметрии. Выделение группы кристаллов с изотропным начальным напряжением.
3. Разработка метода математического моделирования деформации модельных коллоидных кристаллов и определения их упругих постоянных по зависимостям напряжения и энергии от деформации.

4. Разработка численных методов и алгоритмов и их реализация в виде комплекса программ для проведения вычислительных экспериментов по определению упругих постоянных коллоидных кристаллов.

5. Проведение комплексного исследования упругих свойств модельных коллоидных кристаллов при различных геометрических и электрических параметрах моделей средствами вычислительного эксперимента.

Научная новизна

Основные представленные в диссертационной работе результаты являются новыми. В частности, предложены новые математические модели коллоидных кристаллов с постоянным потенциалом и постоянной плотностью заряда частиц. Модели строятся на основе уравнения Пуассона — Больцмана и не используют априори заданные эффективные потенциалы. Предложен новый метод математического моделирования деформационных зависимостей напряжения и энергии коллоидных кристаллов, позволяющий определять их упругие постоянные средствами прямого вычислительного эксперимента. По точности и вычислительной эффективности предложенный метод обладает преимуществом по сравнению с известным методом вычисления упругих постоянных на основе силовых. Выделена группа модельных кристаллов с изотропным начальным напряжением и предложен новый общий для них алгоритм определения упругих постоянных. Разработаны новый численный метод и алгоритмы, реализованные в виде комплекса программ, для проведения вычислительного эксперимента по определению упругих постоянных этих кристаллов. Выполнено комплексное исследование ранее не рассматривавшихся типов коллоидных кристаллов, получены новые данные об их упругих свойствах, устойчивости и наличии многочастичных эффективных взаимодействий.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы состоит в разработке методов и средств математического моделирования упругих свойств электрически стабилизированных коллоидных кристаллов с изотропным начальным

напряжением, а также в выявлении новых закономерностей их упругого поведения.

Практическая значимость работы заключается в возможности использовать ее результаты при разработке новых материалов и технологических процессов с участием коллоидных кристаллов, для предсказания возможности образования и свойств упорядоченных коллоидных структур, управляемых внешним давлением, а также в дальнейшей разработке средств их моделирования.

Внедрение результатов

Результаты диссертационного исследования используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный технический университет» при изучении дисциплин «Математическое моделирование», читаемой студентам бакалавриата, а также «Математические модели физических систем», читаемой студентам магистратуры, обучающимся по направлению «Прикладная математика».

Методология и методы исследования

Построение моделей и разработка метода моделирования коллоидных кристаллов основаны на допущении, что свойства моделируемых систем полностью описываются нелинейным дифференциальным уравнением Пуассона — Больцмана. Деформация кристалла представлена как последовательность статических состояний, каждое из которых описывается соответствующей краевой задачей. Решение краевых задач осуществлялось хорошо апробированным методом конечных элементов, дополненным учетом периодических граничных условий для потенциала и его градиента, а также унифицированным способом генерации последовательности геометрических областей. При исследовании упругих свойств использовались методы теории упругости сред с начальным напряжением, при этом механическое напряжение в коллоидной системе изначально описывалось тензором (а не скаляром), что позволило учесть анизотропию, в общем случае, упругих свойств кристалла. Программы, входящие в состав программного комплекса, написаны на языках высокого уровня Python 3, C++, Fortran 90, MATLAB.

Положения, выносимые на защиту

1. Математические модели кристаллов в состоянии произвольной однородной деформации, свободные от использования априори заданных эффективных потенциалов.

2. Доказательство изотропии начального напряжения модельных кубических кристаллов и кристаллов с квадратной и гексагональной решетками, а также достаточные условия для определения их упругих постоянных первого и второго порядков.

3. Метод математического моделирования деформационных зависимостей напряжения и энергии коллоидных кристаллов, позволяющий определять их упругие постоянные средствами прямого вычислительного эксперимента.

4. Численный метод и алгоритмы, реализованные в виде комплекса программ, позволяющие осуществлять вычислительный эксперимент по определению упругих постоянных первого и второго порядков кристаллов с изотропным начальным напряжением при различных значениях параметров модели.

5. Результаты комплексного исследования коллоидных кристаллов с изотропным начальным напряжением, полученные средствами вычислительного эксперимента, включающие в себя зависимости упругих постоянных от плотности системы, данные о механической устойчивости систем по отношению к деформациям различных видов и о вкладе многочастичных взаимодействий.

Степень достоверности результатов

Достоверность положений диссертации обеспечивается корректным применением математического аппарата и численных методов, использованием современных и актуальных методов при построении алгоритмов, сравнением результатов с результатами, полученными альтернативными методами, а также использованием при разработке программного комплекса апробированных библиотек программного обеспечения.

Апробация работы

Результаты проведенных работ докладывались следующих конференциях:

- Международная конференция « International Conference on Computer Simulations in Physics and beyond» (Москва, 6-10 сентября 2015 г.);
- Международная конференция « International Conference on Computer Simulations in Physics and beyond» (Москва, 9-12 октября 2017 г.);
- III международная конференция «Информационные технологии и нанотехнологии» (Самара, 25-27 апреля 2017 г.);
- IV международная конференция «Информационные технологии и нанотехнологии» (Самара, 24-27 апреля 2018 г.);
- Международной конференции, посвященной 80-летию члена-корреспондента РАН И. К. Камилова (Челябинск, 24-28 августа 2015 г.);
- 49-я, 50-я, 51-я, 52-я научно-техническая конференция УлГТУ «Вузовская наука в современных условиях» (Ульяновск, УлГТУ, 26-31 января 2015 г., 25-30 января 2016 г., 23-28 января 2017 г., 29 января-3 февраля 2018 г.);
- 22-я Всероссийская молодежная научная школа-семинар «Актуальные проблемы физической и функциональной электроники» (Ульяновск, 22-24 октября 2019 г.).

Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Определение упругих постоянных кубических коллоидных кристаллов по зависимостям напряжения от деформации (elcon)», №2018664359, М.: РОСПАТЕНТ, 15.11.2018.

Личный вклад автора

Все основные результаты диссертационного исследования получены соискателем самостоятельно. При этом разработка метода математического моделирования процесса однородной деформации осуществлялась совместно с научным руководителем П.Е. Дышловенко.

Постановка и проведение вычислительных экспериментов выполнены соискателем также самостоятельно. Анализ результатов осуществлялся совместно с научным руководителем П.Е. Дышловенко.

Структура диссертации

Диссертация включает в себя введение, пять глав, заключение, список литературы и три приложения.

Во **введении** автором проводится обоснование актуальности проблемы, сформулированы цели и задачи, научная новизна, положения, выносимые на защиту; обозначены теоретическая и практическая значимость работы, внедрение результатов, методология и методы исследования, степень достоверности результатов; приведены сведения об апробации работы и личном вкладе автора.

В **первой** главе содержится обзор существующих методов моделирования коллоидных систем с обоснованием выбора метода моделирования на основе уравнения Пуассона — Больцмана. Сформулированы модельные предположения и постановка задачи. Приведен обзор известных результатов вычислительных экспериментов по исследованию свойств упругости коллоидных кристаллов.

Во **второй** главе предлагается метод математического моделирования коллоидных кристаллов в состоянии произвольной деформации. На основе данного метода строятся алгоритмы определения упругих постоянных кристаллов с начальным напряжением. Доказывается ряд предложений, лежащих в основе предлагаемого подхода, формулируются соответствующие математические модели. Определен класс кристаллических структур, обеспечивающих изотропию начального напряжения. Отмечена универсальность предложенного метода для всех типов кристаллов с начальным напряжением.

Третья глава посвящена описанию программного комплекса, реализующего предложенные алгоритмы и вычислительные эксперименты по определению упругих постоянных коллоидных кристаллов с изотропным начальным напряжением. Программный комплекс обеспечивает вычисление зависимостей напряжение-деформация и энергия-деформация при различных значениях параметров моделей и обработку полученных данных с целью определения упругих постоянных первого и второго порядков.

Четвертая глава посвящена постановке и проведению конкретных вычислительных экспериментов. Рассмотрен ряд ранее не исследованных кристаллических структур, для которых получены значения упругих постоянных как функции плотности системы. Вычислительные эксперименты основаны на

измерении зависимости напряжения от деформации. Анализ полученных результатов, в частности, позволил автору сделать вывод о том, что эффективное взаимодействие во всех исследованных системах является существенно многочастичным.

Пятая глава содержит описание вычислительных экспериментов, проведенных для верификации метода и результатов вычислений. Проводится сопоставление результатов, полученных разными подходами, и отмечается их согласованность и непротиворечивость. Отмечено хорошее согласие результатов работы с известными данными, полученными путем измерения силовых постоянных. Подтверждается качество результатов в специальном случае для гексагональной решетки.

Публикации по теме исследования

По теме исследования опубликованы 16 печатных работ, в том числе 5 статей в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ (3 из них индексируются в Web of Science и Scopus, 1 — в Scopus), 10 в других изданиях, в том числе в сборниках и материалах международных и всероссийских научно-технических конференций, а также получено свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

ГЛАВА 1. ОБЗОР МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ КОЛЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ

Коллоидные системы интенсивно изучаются в рамках биологических, химических и физических исследований. Однако в настоящее время затруднено полное понимание процессов, протекающих в таких системах, поскольку взаимодействия в них обладают высокой степенью сложности.

За последние десятилетия наряду с дорогостоящими натурными экспериментами и приближенными теоретическими расчетами появилась возможность использования компьютеров для формирования моделей коллоидных систем. Первым преимуществом данного подхода является возможность обработки большого количества данных вычислительных экспериментов и их анализа. Во-вторых, моделирование позволяет изучать физические системы в четко определенных условиях и проводить проверку теоретических предсказаний путем сравнения с данными натурального эксперимента. Кроме того, решения для очень сложных систем могут быть получены путем проведения численных расчетов в ситуациях, когда аналитические описания системы недоступны или доступны только с использованием грубых приближений.

Таким образом, вычислительные методы стали важным и полезным инструментом при изучении коллоидных систем. Однако физические ресурсы ограничены вычислительной мощностью или памятью машин, поэтому для решения этих задач должны быть разработаны специализированные вычислительные методы.

Реальные физические системы содержат большое количество степеней свободы. На практике многие из них представляют незначительный интерес, и, таким образом, их подробное описание в системе будет необоснованным расходом вычислительной мощности. Одним из подходов к обобщению описания коллоидных систем является приближение на основе теории среднего поля, в

которой рассмотрение физической системы происходит без учета корреляций между макроионами и микроионами.

1.1 Теоретические подходы к моделированию электрически стабилизированных коллоидных кристаллов

Под электрически стабилизированными коллоидными кристаллами понимаются упорядоченные системы одинаково заряженных частиц твердой фазы, погруженных в жидкий электролит, в которых стабильность по отношению к агрегированию обеспечивается взаимодействием двойных слоев, а устойчивость кристаллической фазы — внешним давлением.

1.1.1 Уравнение Пуассона — Больцмана для 1:1 электролита

В случае однородного электролита общее нелинейное дифференциальное уравнение Пуассона — Больцмана имеет вид [16]

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i q_e z_i n_{0i} \exp(-q_e z_i \varphi / k_B T), \quad (1.1.1)$$

где ε — относительная диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 — электрическая постоянная, q_e — элементарный заряд, k_B — постоянная Больцмана, z_i — валентность ионов i -й компоненты электролита, n_{0i} — равновесная концентрация i -й компоненты в объеме электролита, T — абсолютная температура.

В приближении среднего поля игнорируются корреляции и флуктуации в расположении ионов. Ввиду того, что сила корреляционных эффектов прямо пропорциональна валентности компонент системы [59], уравнение Пуассона — Больцмана наилучшим образом описывает электрический потенциал в электролитах с низкой валентностью. По этой причине в данной работе рассматривается 1:1 электролит, в котором имеются две ионные компоненты с валентностями +1 и -1.

Таким образом, уравнение Пуассона — Больцмана для случая 1:1 электролита имеет вид:

$$\Delta\varphi = \frac{q_e n_0}{\varepsilon_0 \varepsilon} \left[\exp\left(\frac{q_e \varphi}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{q_e \varphi}{k_B T}\right) \right], \quad (1.1.2)$$

где n_0 — равновесная концентрация обеих компонент в объеме электролита.

Для приведения уравнения к безразмерному виду будем выражать электрический потенциал в единицах $q_e/k_B T$. Тогда уравнение (1.1.2) для (нормированного) потенциала принимает вид

$$\Delta\varphi = \frac{2q_e^2 n_0}{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T} \text{sh } \varphi. \quad (1.1.3)$$

Здесь в правой части $\kappa = (2q_e^2 n_0 / \varepsilon_0 \varepsilon k_B T)^{1/2}$ — обратная длина Дебая для 1:1 электролита. Если измерять координаты в длинах Дебая $l_D = \kappa^{-1}$, то уравнение (1.1.3) принимает следующую простую форму:

$$\Delta\varphi = \text{sh } \varphi. \quad (1.1.4)$$

Введенные единицы измерения для длины и электрического потенциала определяют нормировочные множители для производных величин. В дальнейшем изложении и при вычислениях используются безразмерные величины.

1.1.2 Подходы, основанные на использовании априорно заданных потенциалов

Однокомпонентная модель

Коллоидные частицы, как правило, намного больше и тяжелее молекул раствора. Следовательно, многие экспериментально измеряемые величины чувствительны только к корреляциям между коллоидами. Таким образом, удобно рассматривать двухкомпонентную смесь как однокомпонентную систему, состоящую из коллоидов, взаимодействующих через эффективный усредненный растворителем потенциал со средней силой [59].

В общем случае потенциал средней силы не является попарно аддитивным и зависит от взаимного расположения всех коллоидов. Для приближенного учета корреляций между частицами можно ввести усредненный по раствору эффективный парный потенциал для каждой коллоидной пары, определив потенциал средней силы как сумму парных вкладов.

На основании вышесказанного, определение эффективного парного потенциала $v_{ij}^{eff}(r)$ выглядит следующим образом [49, 60, 62]: $v_{ij}^{eff}(r)$ — парный потенциал, который в рамках однокомпонентной модели и в предположении парной аддитивности позволяет получить функцию распределения, аналогичную полученной в двухкомпонентной модели.

На практике данная концепция четко иллюстрирует влияние раствора на эффективное взаимодействие между коллоидными частицами. В частности, знак $v_{ij}^{eff}(r)$ указывает, испытывают ли коллоиды в среднем отталкивание или притяжение со стороны своих соседей. Кроме того, аналитические выражения для $v_{ij}^{eff}(r)$ могут быть выведены различными методами.

Таким образом, $v_{ij}^{eff}(r)$ представляет собой усредненный по раствору парный потенциал. Он зависит от коллоидной плотности, поскольку неявно содержит частично усредненные взаимодействия многих тел. В рамках однокомпонентной модели применение парного потенциала приводит к таким же парным корреляциям, как и в двухкомпонентной. Однако однокомпонентной модели недостаточно для правильного определения всех коллоидных сил и корреляции между коллоидными частицами.

Взаимодействие ДЛФО

Система, состоящая из двух коллоидных частиц, изучается со времен работы Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека [17, 126]. Для коллоидов большого размера при малом межчастичном расстоянии ($\kappa a \gg 1$, $D - 2a \ll a$, где κ^{-1} — длина Дебая, a — радиус частиц, D — расстояние между центрами частиц) достаточно изучить геометрически более простую одномерную модель,

состоящую из двух параллельных пластин, заряженных одинаково (с плотностью заряда, отличной от заряда коллоидов). При этом для определения величины силы между коллоидами применить приближение Дерягина.

Для случая больших межчастичных расстояний $\kappa(D - 2a) \gg 1$ может быть получено аналитическое выражение для силы (или эффективного потенциала пары средних сил) путем использования приближения суперпозиции. Данный подход основан на предположении о наличии слабого перекрытия двойных слоев. Тогда потенциал в отдалении от частиц представляет собой сумму вкладов каждой коллоидной частицы, взятой как изолированной. Данный подход позволяет описать эффективное парное взаимодействие в системе следующим образом:

$$\beta v_{ij}^{eff}(r) = \frac{Z_c^{eff^2} L_B}{(1 + \kappa a)^2} \frac{e^{-\kappa(r-2a)}}{r}, \quad \kappa(2 - 2a) \gg 1, \quad (1.1.5)$$

где $\beta = 1/k_B T$, $Z_c^{eff^2}$ — эффективный заряд, $L_B = e^2 / (4\pi\epsilon_0 \epsilon \kappa T)$ — длина Бьеррума.

При более сложной геометрии, включающей множество коллоидных частиц, решение уравнения Пуассона — Больцмана становится затруднительным. В таком случае целесообразно использование геометрии ячейки для описания макроионов и окружающих их ионов в концентрированных растворах. Область раствора разбивается на полностью нейтральные сферические ячейки, содержащие по одной коллоидной частице, расположенной в центре.

Взаимодействие ДЛФО [17, 126] находит применение при проведении широкого класса исследований:

- устойчивость заряженных дисперсий к агрегации [126];
- фазовый переход жидкость-кристалл, возникающий при низкой ионной силе [119];
- прямое измерение парного взаимодействия [70, 75, 76, 127];
- формирование примитивной модели [106].

Эффективный заряд обычно рассматривается как регулируемый параметр или выбирается в соответствии с априорными теоретическими

предсказаниями [50, 58, 101]. Поскольку коллоидные кристаллы представляют собой подгруппу заряженных дисперсий (пространственно упорядоченные частицы), для их моделирования также применяется потенциал ДЛФО [37, 39].

Примитивная модель

Простейшей моделью для парного потенциала в заряженных системах является примитивная модель [60]. Предполагается, что исследуемая система представляет собой смесь заряженных твердых сфер, погруженных в непрерывный растворитель с диэлектрической проницаемостью ε . В таком случае парный потенциал $v_{ij}(r)$ между частицами i и j определяется следующим образом:

$$\beta v_{ij}(r) = +\infty, \text{ при } r < \sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2; \quad (1.1.6.a)$$

$$\beta v_{ij}(r) = Z_i Z_j L_B / r, \text{ при } r > \sigma_{ij}. \quad (1.1.6.b)$$

где $\beta = 1/k_B T$, L_B — длина Бьеррума, σ_{ij} — диаметр частицы, Z_i — заряд частицы типа i .

Данный потенциал является реалистичным представлением экспериментального. Стоит отметить, что в представленной модели малые ионы трактуются так же, как и крупные макрочастицы.

Теоретическое исследование растворов полиэлектролитов с применением примитивной модели необходимо, когда результаты экспериментов так же чувствительны к малым ионам, как и к полиионам. В таких системах асимметрия невелика. Однако в большинстве этих суспензий асимметрия настолько велика, что в экспериментах измеряются, по существу, полиион-полиионные корреляции. В таком случае возможно рассмотрение системы в рамках однокомпонентной модели, описанной ранее (раздел 1.1.2). Фундаментальная проблема однокомпонентной модели состоит в том, что сам потенциал недостаточно определен и не имеет универсальности кулоновской формы (в частности, поскольку он зависит от коллоидной концентрации). Наиболее известным и используемым является потенциал ДЛФО (раздел 1.1.2), предполагающий три

приближения: 1) бесконечное разбавление или избыток соли; 2) точечные ионы; 3) слабые полиион-ионные взаимодействия. Для данной модели разработано множество модификаций, основанных на связи однокомпонентной модели с примитивной [63, 111, 112].

Примитивная модель представляется более привлекательной, чем однокомпонентная модель, поскольку дает лучшее описание реальной системы. В примитивной модели различные виды ионов трактуются аналогично, электростатический потенциал является универсальным неэкранированным кулоновским потенциалом, а размер малых ионов учитывается в явном виде. При этом аналитическое решение среднего сферического приближения не сложнее, чем соответствующее решение в однокомпонентной модели.

1.1.3 Обоснование способа описания системы в рамках теории уравнения Пуассона — Больцмана

В исследуемых системах силы между макроионами определяются неоднородным распределением микроионной жидкости между ними. На уровне описания среднего поля это распределение может быть рассчитано с помощью уравнения Пуассона — Больцмана [73, 93, 100, 104]. Указанный подход изначально был разработан для случая изолированных заряженных объектов в ионном растворе. Но он также применим и к концентрированным суспензиям заряженных коллоидов при условии, что выделяются ячейки макроионов, формирующие область конечного объема вокруг частицы. В таком случае вопрос нахождения распределения плотности сводится к решению уравнения Пуассона — Больцмана только внутри одной ячейки [95].

На системы, изучаемы на основе теории уравнения Пуассона — Больцмана, накладываются следующие упрощения [18]:

1) заряды и потенциал распределены непрерывно, не учитывается дискретная природа ионов;

2) игнорируются любые корреляции и флуктуации в расположении ионов, некулоновские взаимодействия между ними и поверхностью заряженного объекта.

Однако теория Пуассона — Больцмана широко используется при решении задач электростатики, несмотря на перечисленные ограничения. Модели на основе уравнения Пуассона — Больцмана удобны для проводимых исследований, поскольку позволяют сформулировать решаемую задачу как краевую. Такой подход неоднократно использовался для моделирования не только объемных коллоидных суспензий [50, 61, 94, 107], но и полиэлектролитов [110, 125].

Корреляционные эффекты, которые интенсивно изучались в течение последних двадцати лет, возможно, могут быть включены в модель в виде обобщенного уравнения Пуассона — Больцмана [67 — 69, 93, 113].

Взаимодействия Ван-дер-Ваальса

В данном исследовании внутренняя часть коллоидов является инертным, бесструктурным материалом [59]. Фактически коллоидные системы образованы полярными и поляризованными молекулами: сами атомы несут мгновенные, колеблющиеся электронные диполи. Усредненные (по степеням свободы растворителя) взаимодействия между всеми постоянными и индуцированными диполями, принадлежащими различным коллоидам, определяются дисперсионными силами (силы Ван-дер-Ваальса) [99, 108]. В силу сложности описания данного взаимодействия его можно рассматривать как комплексную задачу, включающую элементы электродинамики, статистической механики и квантовой механики. Это служит источником фундаментальной проблемы описания коллоидных систем, основанной на непарной аддитивности полных взаимодействий между всеми частицами, молекулами и атомами, поскольку представляет собой сложную задачу даже в рамках классической механики и электростатики.

Таким образом, например, классическое ДЛФО-разложение общего коллоидного взаимодействия на сумму Ван дер Ваальсового и экранированного кулоновского, является некоторым упрощением.

Изучение Ван дер Ваальсовых сил проводится наряду с исследованием электростатических взаимодействий [11], однако в данной работе они не рассматриваются ввиду исследования только электростатических вкладов в упругие свойства кристалла.

1.1.4 Постановка задачи и модельные предположения

Предметом исследования выступают математические модели коллоидных кристаллов. Построение моделей основывается на следующих допущениях.

1. В области электролита электрический потенциал подчиняется уравнению Пуассона — Больцмана [16, 59].
2. Все частицы в системе — идентичные диэлектрические сферы.
3. Частицы являются абсолютно твердыми, деформация частиц пренебрежимо мала.
4. Частицы расположены упорядоченно. Центры частиц находятся в узлах той или иной моноатомной решетки Бравэ [3].
5. Тепловое движение частиц пренебрежимо мало. Кристаллы рассматриваются в приближении статической решетки [3].
6. Частицы электрически заряжены. Рассматриваются модели с постоянным потенциалом на поверхности частицы и с постоянной поверхностной плотностью заряда [16]. Внутри частиц заряд отсутствует.
7. Растворителем в электролите является среда с диэлектрической проницаемостью, существенно превышающей диэлектрическую проницаемость материала частиц. Модели строятся в приближении бесконечно большой диэлектрической проницаемости электролита.
8. Электролит является бинарным, симметричным, одновалентным (1:1 электролит).

Выделен класс моделей, обладающих высокой симметрией и характеризующихся в силу этого наличием изотропного начального напряжения.

Исследуемые модели подвергаются однородным деформациям, при этом определяются численные зависимости напряжения и энергии от деформации. По полученным данным вычисляются значения упругих постоянных первого и второго порядков.

1.2 Математическое моделирование коллоидных систем

В настоящее время широко проводятся исследования упругих свойств коллоидных систем (в частности, кристаллов) методами математического моделирования в рамках различных приближений. В данном разделе приведено краткое описание сформированных математических моделей с указанием полученных результатов.

1.2.1 Моделирование упругих свойств коллоидных систем

В статье [97] представлена ячеечная модель для оценки осмотического давления в коллоидной дисперсии. Проведено сравнение давления в моделях ячеек с оценкой фактических значений, полученных из моделирования броуновской динамики, включающей электростатику и тепловое движение многих коллоидов. Описаны модели с различными коллоидными размерами и зарядами, содержанием соли. Показано, что точность предсказаний клеточной модели является функцией среднего межколлоидного расстояния, масштабированного по длине Дебая, и нормированного коллоидного заряда.

Метод расчета эффективного электростатического парного взаимодействия макроионов путем идентификации их как эффективных точечных зарядов представлен в [65]. Рассмотрены сферические и непроницаемые макроионы, погруженные в 1:1 электролит. Описание системы происходит на основе

нелинейного дифференциального Пуассона — Больцмана. Получены данные о давлении в системе.

В работе [89] рассмотрен подход для введения эффектов корреляций типа ион-ион в теорию Пуассона — Больцмана. Проведено прогнозирование осмотического давления в двухслойной системе с точечными двухвалентными противоионами, без соли и поверхностей с различной плотностью заряда. По аналогии проведен прогноз осмотического давления в двухслойной примитивной модели, включающей наличие 1:1 электролита. В данной модели для всех ионов задано жесткое взаимодействие между сферами. Показано, что явления, связанные с ион-ион корреляциями, качественно и количественно воспроизведены теорией на основе уравнения Пуассона — Больцмана с поправкой на корреляцию.

В статьях [52, 96] рассмотрены концентрированные суспензии полых оболочек с равномерной поверхностной плотностью заряда. Вычислительный эксперимент проведен при их произвольной толщине и диэлектрической проницаемости. Установлено, что для данных систем ячеечная модель с высокой точностью предсказывает распределение ионов внутри и снаружи полых оболочек в разбавленных и концентрированных суспензиях. Получено аналитическое решение в модели ячейки, показывающее, что высокие электростатические потенциалы могут быть получены внутри полых коллоидов, в то время как их диэлектрическая проницаемость и внутренний радиус (сердцевина) уменьшаются. Получено осмотическое давление в исследуемых системах.

В работе [78] проведено моделирование системы в виде одного макроиона с противоионами и ионами соли, заключенными в электронейтральную ячейку симметричной формы. Рассмотрены модели с различными исходными параметрами. Проведен расчет осмотического давления высоко заряженных коллоидов. Значения осмотического давления, полученные при применении линеаризованной теории Пуассона — Больцмана к бессолевым водным суспензиям с одновалентными противоионами, с высокой точностью сходятся с данными, полученными в рамках нелинейной теории Пуассона — Больцмана на

клеточной модели и с доступными данными моделирования Монте-Карло примитивной модели. Полученные результаты свидетельствуют о том, что до умеренно сильных электростатических связей клеточная модель оказывается точной для прогнозирования осмотического давления в коллоидных системах. Однако с увеличением концентрации соли относительный вклад взаимодействий макроионов в осмотическое давление возрастает.

В статье [98] представлены теоретические расчеты для математические модели макроионов микрогеля в виде заряженных сфер, пронизываемых для макроионов. В рамках однокомпонентной модели для эффективных электростатических парных взаимодействий выполняется молекулярно-динамическое моделирование с целью вычисления макроионных вкладов в осмотическое давление путем решения нелинейного Пуассона — Больцмана. Проведено сравнение результатов, полученных в рамках двух моделей (однокомпонентной и клеточной). Установлена высокая сходимость результатов для умеренно заряженных микрогелей.

1.2.2 Моделирование упругих свойств коллоидных кристаллов

В работе [13] рассмотрен двумерный коллоидный кристалл с гексагональной кристаллической решеткой. Для него проведен расчет давления в равновесной конфигурации и определение упругих постоянных второго порядка путем снятия зависимостей напряжения от деформаций. Рассмотрена модель с постоянной плотностью заряда на частице. На основании данных вычислительного эксперимента построено соотношение Коши для данной модели. Анализ результатов показывает, что в исследуемой системе имеет место значительный вклад многочастичных взаимодействий в общее эффективное взаимодействие в кристалле.

В работе [34] проведено моделирование зависимостей напряжения от деформации двумерного коллоидного кристалла, тип кристаллической решетки — квадратная. На поверхности частицы и на поверхности пластин

выполняются граничные условия Неймана. На основании полученных данных определены упругие постоянные первого и второго порядков.

В статье [38] предложен алгоритм определения упругих постоянных коллоидных кристаллов, основанный на постановке вычислительного эксперимента с учетом трехчастичных эффективных взаимодействий. Получены упругие постоянные второго порядка (типа C_{ijkl}) для модели двумерного коллоидного кристалла с квадратной решёткой. Проведено сравнение с эталонными значениями. Сделан следующий вывод: при условии, что частицы двумерного коллоидного кристалла разделены расстояниями порядка одной длины Дебая, для корректного описания их упругих свойств достаточно учитывать трехчастичные взаимодействия.

В работе [36] рассмотрен двумерный коллоидный кристалл с квадратной кристаллической решеткой. Для него проведен расчет упругих постоянных первого и второго порядков путем снятия зависимостей напряжения от деформаций. На поверхности частицы и на поверхности пластин выполняются граничные условия Неймана. Проведено сравнение данных, полученных при проведении вычислительного эксперимента, с результатами, полученными путем расчета через силовые постоянные. Сделан вывод о высокой точности сходимости результатов в рамках двух подходов.

В статье [12] проведено моделирование зависимостей напряжения от деформации двумерного коллоидного кристалла. На основании полученных данных определены упругие постоянные первого и второго порядков, тип кристаллической решетки — квадратная. Представлена модель с постоянным потенциалом: на поверхности частицы выполняются граничные условия Дирихле [48]. Обнаружена механическая неустойчивость рассматриваемого коллоидного кристалла к деформации сдвига.

В работе [84] проведен расчет упругих постоянных третьего порядка по зависимостям напряжения от деформаций коллоидного кристалла с гексагональной кристаллической решеткой. Представлена модель с постоянной плотностью заряда на частице: на поверхности частицы выполняются граничные

условия Неймана. Сделан вывод о том, что представленный численный метод хорошо подходит для расчета упругих постоянных двумерных коллоидных кристаллов вплоть до третьего порядка.

В работе [47] проведен расчет давления в трехмерном коллоидном кристалле с объемноцентрированной кубической решеткой. Используются зависимости напряжения от деформации. Рассмотрена модель с постоянной плотностью заряда на частице.

Модель однослойного коллоидного кристалла в виде призмы с гексагональным основанием со сферической частицей в центре рассмотрена в [35]. Проведено моделирование распределения электрического потенциала в системе. Используются зависимости напряжения от деформации. На поверхности частицы и на поверхности пластин выполняются граничные условия Неймана.

В статье [24] обсуждается связь упругих и силовых постоянных наноразмерных кристаллов. Показана эффективность применения метода конечных элементов к моделированию рассматриваемых систем. Проведен анализ взаимосвязи упругих и силовых постоянных для кристалла с квадратной решеткой при проведении деформаций растяжение и сдвиг. Рассчитаны упругие постоянные для графена в различных приближениях. Рассмотрены упругие свойства нанотрубки в различных приближениях.

В работе [102] проведено изучение структур точечных дефектов в двумерных коллоидных кристаллах путем численных и аналитических расчетов. Проведено сравнение полей смещения дефектов, полученных численно, с предсказаниями теории упругости континуума для простой модели. Задача теории упругости сформулирована таким образом, чтобы она была идентична задаче определения потенциала точечного заряда в электростатике. Моделирование проведено для двумерных коллоидных кристаллов с различными параметрами. Сделан вывод о высокой сходимости результатов, полученных в рамках двух подходов.

1.3 Выводы по главе 1

1. Рассмотрены теоретические подходы к моделированию электрически стабилизированных коллоидных кристаллов. Обоснован выбор теории на основе нелинейного дифференциального уравнения Пуассона — Больцмана как теории среднего поля, не использующей априори заданные потенциалы взаимодействия.
2. Сформулированы модельные предположения и постановка задачи.
3. Проведен обзор имеющихся литературных данных о моделировании свойств упругости коллоидных систем (в частности, кристаллов). Отмечено использование ячеечных моделей для моделирования как упорядоченных (кристаллов), так и неупорядоченных систем.

ГЛАВА 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНОРОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГИХ ПОСТОЯННЫХ

2.1 Математические модели

2.1.1 Геометрия моделей

На рисунке 2.1 приведен пример (схематично) модели элементарной ячейки коллоидного кристалла.

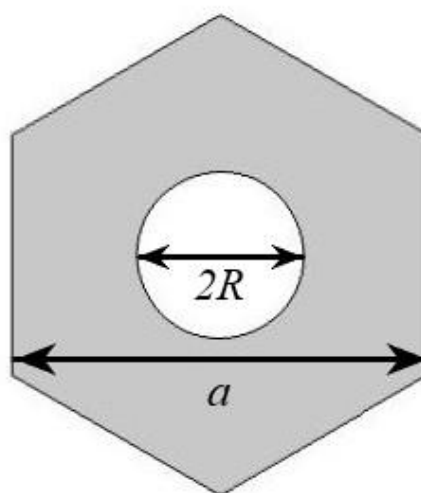


Рисунок 2.1 — Модель элементарной ячейки коллоидного кристалла с гексагональной решеткой в исходной конфигурации (пример)

В исходной конфигурации плотность кристалла характеризуется параметром решетки a . Параметр решетки для двумерной квадратной и гексагональной решеток совпадает с периодом решетки. Для трехмерных кубических решеток параметр решетки есть период условной кубической решетки. Размеры ячейки в деформированном состоянии определяются параметром a и величиной деформации. Для всех исследуемых кристаллов в силу высокой степени симметрии достаточно единственного параметра решетки.

Частицы являются шарами радиуса R . Частицы считаются абсолютно твердыми. При деформации кристалла частицы сохраняют свою сферическую форму.

Кристаллы рассматриваются в приближении статической решетки. Частицы все время находятся в положении равновесия в узлах решетки. Тепловое движение частиц не рассматривается.

Учитывая трансляционную симметрию кристалла, для описания системы достаточно рассмотреть только одну элементарную ячейку. При отсутствии деформации (в исходной конфигурации) в качестве элементарной ячейки выбирается ячейка Вигнера — Зейтца. Этот выбор обусловлен двумя причинами. Во-первых, ячейка Вигнера — Зейтца обладает той же симметрией, что и соответствующая решетка Бравэ [3], что удобно при теоретическом рассмотрении и вычислениях. Во-вторых, внешняя граница ячейки проходит в областях сравнительно малых градиентов потенциала, тогда как вблизи частиц эти градиенты наибольшие. Это позволяет уменьшить ошибки при интегрировании по границе (раздел 2.1.5).

При деформации элементарная ячейка представляет собой деформированную соответствующим образом ячейку Вигнера — Зейтца в равновесной конфигурации. Такая ячейка уже не является, в общем случае, ячейкой Вигнера — Зейтца деформированной конфигурации, однако при небольших деформациях близка к ней.

2.1.2 Модели с постоянным потенциалом и постоянной плотностью заряда на частице, граничные условия на поверхности частиц

В данном исследовании проведено построение двух типов математических моделей, включающих в себя различные варианты поведения заряда на поверхности частицы. Задание указанного параметра определяет граничные условия на поверхности частицы.

1) Модель с постоянным потенциалом на поверхности частицы.

В данной математической модели постоянное значение потенциала обусловлено вероятностью свободного перемещения заряда по поверхности

частицы, что делает возможным применение для данной системы граничного условия Дирихле:

$$\varphi = \varphi_0 \text{ на } S, \quad (2.1.1)$$

где $\varphi_0 = const$ — заданный постоянный потенциал на частице, а S — поверхность частицы. В таком случае внутри частицы отсутствует электрическое поле, а сама частица представляет собой эквипотенциальную область. С учетом данного модельного предположения область внутри частицы исключается из последующего рассмотрения.

2) Модель с постоянной плотностью заряда на поверхности частицы

В данной математической модели заряд распределен равномерно по поверхности частицы. При этом он закреплен и отсутствует возможность его перемещения по поверхности. Данное модельное предположение можно описать, используя неоднородное граничное условие Неймана:

$$\nabla \varphi \cdot \mathbf{n} = \sigma_0 \text{ на } S, \quad (2.1.2)$$

где $\sigma_0 = const$ — заданная постоянная поверхностная плотность заряда на частице, \mathbf{n} — вектор единичной нормали, направленный внутрь частицы, а S — поверхность частицы. Уравнение (2.1.2) следует из общего электростатического граничного условия на границе двух сред в принятом в данной работе приближении бесконечно большой диэлектрической проницаемости электролита. Это приближение справедливо для водных растворов электролита, когда диэлектрическая проницаемость электролита (~ 80) существенно превышает диэлектрическую проницаемость материала частиц ($\sim 2-3$). Электрическое поле внутри частицы в общем случае уже не равно нулю. Оно не влияет на поле вне частицы. По этой причине область внутри частицы, как и в модели с постоянным потенциалом, можно исключить из дальнейшего рассмотрения.

2.1.3 Граничные условия на внешней границе области

Внешняя граница области определения краевой задачи в произвольной конфигурации, как исходной, так и деформированной, представляет собой объединение M пар противоположащих граней $S^{(m)}$ и $S'^{(m)}$, разделенных векторами примитивных трансляций $\mathbf{r}^{(m)}$, $m=1, \dots, M$ [3]. Число M пар противоположащих граней зависит от типа решетки. Например, элементарная ячейка п.к. решетки образована тремя, г.ц.к. — шестью, а о.ц.к. — семью парами граней. Для квадратной и гексагональной двумерных решеток это число равно соответственно двум и трем. Набор векторов $\mathbf{r}^{(m)}$ также специфичен для каждого типа решетки. Полный список векторов $\mathbf{r}^{(m)}$ для каждого из исследуемых в данной работе кристаллов приведен в приложении А. На рисунке 2.2. показан пример расположения одного из векторов примитивных трансляций (соединяющего пару противоположащих граней).

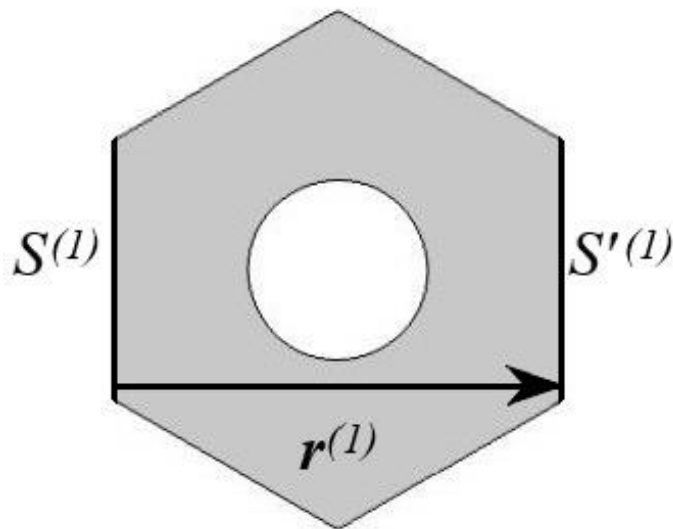


Рисунок 2.2 — Пример расположения одного из векторов примитивных трансляций (соединяющего пару противоположащих граней)

На внешней границе для обеспечения пространственной периодичности требуется выполнение периодических граничных условий для потенциала

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{r}^{(m)}), \quad m = 1, \dots, M, \quad (2.1.3)$$

и нормальной компоненты градиента потенциала

$$\nabla \varphi(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}^{(m)} = -\nabla \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{r}^{(m)}) \cdot \mathbf{n}^{(m)}, \quad m = 1, \dots, M, \quad (2.1.4)$$

где $\mathbf{n}^{(m)}$ и $\mathbf{n}'^{(m)}$, $m = 1, \dots, M$, — внешние единичные нормали в m -ой паре граней, а остальные величины определены выше.

2.1.4 Математические модели

На основании изложенного в разделах 1.1.4, 2.1.1–2.1.3 можно сформулировать приведенные ниже краевые задачи 1 и 2 для уравнения Пуассона — Больцмана.

Краевая задача 1 (для модели с постоянным потенциалом)

Пусть C — область в \mathbb{R}^3 , образованная M парами противоположащих плоских граней элементарной ячейки решетки Бравэ с параметром решетки a , S — сфера радиуса R с центром в барицентре области C , Ω — область в \mathbb{R}^3 , такая, что $\Omega = C \setminus S$. Пусть также $\partial\Omega_{in}$ — граница области Ω , совпадающая с ∂S (внутренняя граница) и $\partial\Omega_{out}$ — граница области Ω , совпадающая с ∂C (внешняя граница). Тогда

$$\left. \begin{aligned} \nabla^2 \varphi &= \text{sh } \varphi \text{ в } \Omega \\ \varphi &= \varphi_0 \text{ на } \partial\Omega_{in} \\ \varphi(\mathbf{r}) &= \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{r}^{(m)}), \quad m = 1, \dots, M \text{ на } \partial\Omega_{out} \\ \nabla \varphi(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}^{(m)} &= -\nabla \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{r}^{(m)}) \cdot \mathbf{n}^{(m)}, \quad m = 1, \dots, M \text{ на } \partial\Omega_{out} \end{aligned} \right\} \quad (2.1.5)$$

Краевая задача 2 (для модели с постоянной плотностью заряда)

Пусть C — область в \mathbb{R}^3 , образованная M парами противоположащих плоских граней элементарной ячейки решетки Бравэ с параметром решетки a , S — сфера радиуса R с центром в барицентре области C , Ω — область в \mathbb{R}^3 , такая, что $\Omega = C \setminus S$. Пусть также $\partial\Omega_{in}$ — граница области Ω , совпадающая с ∂S (внутренняя граница) и $\partial\Omega_{out}$ — граница области Ω , совпадающая с ∂C (внешняя граница). Тогда

$$\left. \begin{aligned} \nabla^2 \varphi &= \text{sh } \varphi \text{ в } \Omega \\ \nabla \varphi \cdot \mathbf{n} &= \sigma_0 \text{ на } \partial\Omega_{in} \\ \varphi(\mathbf{r}) &= \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{r}^{(m)}), m = 1, \dots, M \text{ на } \partial\Omega_{out} \\ \nabla \varphi(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}^{(m)} &= -\nabla \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{r}^{(m)}) \cdot \mathbf{n}^{(m)}, m = 1, \dots, M \text{ на } \partial\Omega_{out} \end{aligned} \right\} \quad (2.1.6)$$

Краевые задачи (2.1.5) и (2.1.6) в совокупности с заданной геометрической областью представляют собой математические модели 1 и 2 соответственно для систем с постоянным потенциалом и с постоянной поверхностной плотностью заряда. Таким образом, сформулировано следующее предложение.

ПРЕДЛОЖЕНИЕ 1. Математические модели 1 и 2 описывают состояние произвольной однородной деформации коллоидных кристаллов в рамках сделанных предположений (см. раздел 1.1.4), при этом не требуется использование априори заданных эффективных потенциалов.

2.1.5 Тензор напряжения и энергия коллоидных кристаллов

Решение краевой задачи для уравнения Пуассона — Больцмана в конкретной конфигурации позволяет вычислить ряд величин, определяемых этим решением.

Тензор напряжения Максвелла Π_{ij} , ассоциированный с дифференциальным уравнением Пуассона — Больцмана, представляет собой тензор напряжения

Максвелла, дополненный энтропийным членом, ответственным за избыточное, по отношению к объемному, осмотическое давление ионов. Для бинарного симметричного одновалентного электролита в безразмерной форме он имеет вид [91]:

$$\Pi = \nabla \varphi \otimes \nabla \varphi - \left(\frac{1}{2} |\nabla \varphi|^2 + \operatorname{ch} \varphi - 1 \right) I, \quad (2.1.7)$$

где φ — распределение потенциала в системе, I — единичный тензор.

Тензор механического напряжения T_{ij} определяется с помощью тензора напряжений Максвелла Π_{ij} . Для бинарного симметричного одновалентного электролита в безразмерной форме он имеет вид [87]:

$$T_{ik} = \frac{1}{V_c} \sum_{m=1}^M r_k^{(m)} \int_{S^{(m)}} \Pi_{ij} ds_j, \quad (2.1.8)$$

где V_c — объем элементарной ячейки, Π_{ij} — компоненты тензора Максвелла (2.1.7), $S^{(m)}$ и $S'^{(m)}$, $m=1, \dots, M$, — пары противоположащих граней ячейки, $\mathbf{r}^{(m)}$ — векторы примитивных трансляций, разделяющие симметричные точки на гранях $S^{(m)}$ и $S'^{(m)}$. Векторы $\mathbf{r}^{(m)}$ направлены от $S^{(m)}$ к $S'^{(m)}$. Это те же векторы, которые участвуют в описании периодических граничных условий краевой задачи (раздел 2.1.4). Интегрирование в (2.1.8) осуществляется только по одной из каждой пары противоположащих граней, по $S'^{(m)}$. Ориентация $S'^{(m)}$ определяется направлением их внешних нормалей. В (2.1.8) подразумевается суммирование по повторяющимся индексам.

Формула (2.1.8) позволяет вычислить тензор механического напряжения кристалла в произвольной конфигурации.

Вычисление энергии зависит от граничных условий. Для модели с постоянным потенциалом энергия в безразмерной форме записывается следующим образом [122]

$$E = \int_V \left(\frac{1}{2} \varphi \operatorname{sh} \varphi - \operatorname{ch} \varphi + 1 \right) dV + \frac{1}{2} \int_{S_{\text{part}}} \frac{\partial \varphi}{\partial n} \varphi dS. \quad (2.1.9)$$

Здесь интегрирование в первом слагаемом в правой части осуществляется по объему ячейки, а во втором — по поверхности частицы. Энергия в (2.1.9) является упругой энергией кристалла.

2.2 Кристаллы с изотропным начальным напряжением

В дальнейшем рассмотрении выделим кристаллы со следующими типами решеток:

- 1) простой кубической (п. к.),
- 2) объемноцентрированной кубической (о. ц. к.),
- 3) гранецентрированной кубической (г. ц. к.),
- 4) квадратной (двумерной),
- 5) гексагональной (двумерной).

Все эти кристаллы обладают достаточно высокой симметрией. В исходной конфигурации симметрия ячейки Вигнера — Зейтца этих кристаллов совпадает с симметрией точечной группы соответствующей решетки [3]. Краевые задачи 1 и 2 (раздел 2.1.4) для кристаллов с постоянным потенциалом и постоянной плотностью зарядов инвариантны относительно этих операций симметрии. Вследствие этого решения $\varphi = \varphi(x, y, z)$ обеих краевых задач симметричны относительно операций точечной группы решетки.

Пусть G — произвольное преобразование из точечной группы симметрии кристалла. Рассмотрим конфигурацию системы в исходном состоянии и ее образ при преобразовании G . В силу отмеченной выше симметрии образ области совпадает с прообразом, в частности, образом отдельной грани является также, возможно другая, грань исходной конфигурации. Множество $I = \{m \in \mathbb{N} : m = 1, \dots, 2M\}$ индексов, нумерующих грани, замкнуто относительно преобразования G . Запишем формулу (2.1.8) для тензора T_{ij} в следующем более удобном виде

$$T_{ik} = \frac{1}{V_c} \sum_{m=1}^M r_k^{(m)} \int_{S^{(m)}} \Pi_{ij} ds_j = \frac{1}{2V_c} \sum_{m \in I} r_k^{(m)} \int_{S^{(m)}} \Pi_{ij} ds_j \quad (2.2.1)$$

Здесь суммирование после второго знака равенства осуществляется по всем граням области, а не по одной из двух в каждой паре, как в (2.1.8).

Полевые величины φ , Π_{ij} , векторы $\mathbf{r}^{(m)}$, а также тензор T_{ik} в преобразованной области будем дополнительно снабжать символом «звездочка».

В силу симметрии $\varphi^*(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r})$, $\Pi_{ij}^*(\mathbf{r}) = \Pi_{ij}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{r}^{*(m)} = \mathbf{r}^{(m)}$. Тогда

$$T_{ik}^* = \frac{1}{2V_c} \sum_{m \in I} r_k^{*(m)} \int_{S^{(m)}} \Pi_{ij}^* ds_j = \frac{1}{2V_c} \sum_{m \in I} r_k^{(m)} \int_{S^{(m)}} \Pi_{ij} ds_j = T_{ik} \quad (2.2.2)$$

Таким образом, симметрия решения $\varphi(\mathbf{r})$ краевой задачи влечет инвариантность тензора напряжений T_{ij} , определяемого формулой (2.1.8), относительно преобразования G .

Тензор напряжения T_{ij} для кристалла в исходной конфигурации в терминах теории упругости сред с начальным напряжением является тензором упругих постоянных первого порядка; обозначим его в дальнейшем изложении через C_{ij} . Тогда, если G_{ik} — матрица произвольного преобразования симметрии из точечной группы симметрии, выполняется условие

$$C_{ij} = G_{ik} G_{jl} C_{kl}. \quad (2.2.3)$$

Дальнейшее рассмотрение проведем отдельно для кубических кристаллов, для двумерных кристаллов с квадратной решеткой и с гексагональной решеткой.

Все кубические кристаллы имеют три взаимно перпендикулярные поворотные оси симметрии четвертого порядка [3], а также соответствующие плоскости зеркальной симметрии, проходящие через оси. Направим оси прямоугольной декартовой системы координат вдоль поворотных осей симметрии. Тогда матрица отражений, например, в плоскости xz имеет вид

$$\sigma_{xz} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.2.4)$$

Аналогично могут быть записаны матрицы отражений σ_{xy} и σ_{yz} .

Матрица поворота относительно оси z имеет вид

$$\omega_z = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.2.5)$$

Также имеются повороты ω_x и ω_y относительно осей x и y .

Для отражения σ_{xz} из (2.2.3) и (2.2.4) следует, что

$$C_{12} = 0 \text{ и } C_{23} = 0.$$

Остальные отражения добавляют условие

$$C_{13} = 0. \quad (2.2.6)$$

Таким образом, симметрия относительно отражений означает, что тензор C_{ij} для кубических кристаллов диагонален.

Для поворота ω_z из (2.2.3) и (2.2.5) дополнительно следует, что

$$C_{11} = C_{22}, \quad (2.2.7)$$

а с учетом поворотов ω_x и ω_y — что

$$C_{11} = C_{22} = C_{33}. \quad (2.2.8)$$

Таким образом, окончательно получается, что тензор C_{ij} пропорционален единичному тензору, а именно

$$C_{ij} = C_{11}\delta_{ij} = -p\delta_{ij}, \quad (2.2.9)$$

где p — равновесное давление в исходной конфигурации.

Кристалл с квадратной решеткой имеет поворотную ось четвертого порядка [3] и соответствующие зеркальные линии симметрии. Для него матрица отражения в оси y

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.2.10)$$

и матрица поворота в плоскости xy

$$\omega = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.2.11)$$

Подстановка (2.2.10) и (2.2.11) в (2.2.3) дает (2.2.9). Таким образом, тензор C_{ij} для кристалла с квадратной решеткой является скалярным.

Кристалл с гексагональной решеткой имеет поворотную ось шестого порядка [3] и соответствующие зеркальные линии симметрии. Для него матрица отражения в оси y

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.2.12)$$

и матрица поворота на 60° в плоскости xu

$$\omega = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} & 1 \\ -1 & \sqrt{3} \end{pmatrix} \quad (2.2.13)$$

(Если с самого начала учесть, что тензор C_{ij} симметричен, достаточно рассмотреть только повороты). Подстановка (2.2.12) и (2.2.13) в (2.2.3) опять дает (2.2.9). Значит тензор C_{ij} для кристалла с гексагональной решеткой является скалярным.

Итак, установлено, что для модельных коллоидных кристаллов с

- 1) простой кубической,
- 2) объемноцентрированной кубической,
- 3) гранецентрированной кубической,
- 4) квадратной,
- 5) гексагональной

решетками тензор напряжения T_{ij} в исходной конфигурации является скалярным.

Таким образом, можно сформулировать следующее

ПРЕДЛОЖЕНИЕ 2. Модельные кубические кристаллы, а также двумерные кристаллы с квадратной и гексагональной решетками, являются кристаллами с изотропным начальным напряжением.

2.3 Упругие постоянные первого и второго порядков

2.3.1 Тензоры упругих постоянных первого и второго порядка C_{ij} и C_{ijkl}

При моделировании упругих свойств [44] кристаллы, исследуемые в данной работе, рассматриваются как линейно упругие сплошные среды [28] с начальным напряжением. Начальное напряжение обусловлено внешним давлением, необходимым для стабилизации системы в состоянии равновесия.

Для нахождения упругих постоянных достаточно рассмотреть только однородные деформации. Пусть u_{ij} — тензор градиента перемещения при произвольной однородной деформации. Рассматриваются также тензоры инфинитезимальных деформаций и вращений $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} + u_{ji})$ и $\omega_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} - u_{ji})$, которые являются симметричной и антисимметричной частью тензора u_{ij} соответственно, при этом $u_{ij} = \varepsilon_{ij} + \omega_{ij}$. Тензор деформации Лагранжа η_{ij} определяется через u_{ij} следующим образом: $\eta_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} + u_{ji} + u_{ki}u_{kj})$.

В тензорных обозначениях индексы пробегает значения 1, 2, 3 в случае трех измерений и значения 1, 2 в случае двух. Значения индексов соответствуют координатам x , y , z прямоугольной декартовой системы координат. Подразумевается суммирование по повторяющимся индексам.

В данной работе исследуются упругие постоянные первого и второго порядков. Для сред с начальным напряжением имеется несколько различных наборов упругих постоянных. Упругие постоянные вида C естественным образом возникают в разложении плотности упругой энергии по степеням компонент тензора деформации Лагранжа [53]

$$(E - E_0)/V_0 = C_{ij} \eta_{ij} + \frac{1}{2} C_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + \dots \quad (2.3.1)$$

Здесь точками обозначены члены более высоких степеней по η_{ij} , E — энергия в текущей конфигурации, E_0 — энергия в исходной конфигурации, V_0 — объем

среды в исходной конфигурации, C_{ij} — тензор упругих деформаций первого порядка, C_{ijkl} — тензор упругих деформаций второго порядка. Упругие постоянные первого порядка C_{ij} симметричны относительно перестановки индексов:

$$C_{ij} = C_{ji} \quad (2.3.2)$$

Упругие постоянные второго порядка C_{ijkl} обладают полной симметрией Фогта, то есть они симметричны относительно перестановок пар индексов, а также индексов внутри каждой пары:

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{klij}. \quad (2.3.3)$$

Анализ симметрии [53] упругих постоянных показывает, что существуют только три независимые упругие постоянные второго порядка: C_{1111} , C_{1122} и C_{1212} . Остальные компоненты равны либо одной из этих трех, либо нулю. В случае гексагональной решетки также рассматриваются эти же три упругие постоянные второго порядка, однако из-за высокой симметрии решетки упругие постоянные связаны дополнительным соотношением

$$C_{1111} = C_{1122} + 2C_{1212}. \quad (2.3.4)$$

2.3.2 Тензоры упругих постоянных первого и второго порядка B_{ij} и B_{ijkl}

Используя выражение тензора u_{ij} через ε_{ij} и ω_{ij} , из (2.3.1) можно получить эквивалентное выражение для энергии через компоненты тензоров ε_{ij} и ω_{ij} [53]. С точностью до членов второго порядка

$$(E - E_0)/V_0 = B_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} B_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \frac{1}{2} B_{ij} (\varepsilon_{ij} \varepsilon_{kk} - \varepsilon_{ik} \varepsilon_{jk} - 2\varepsilon_{ik} \omega_{jk} + \omega_{ik} \omega_{jk}) \quad (2.3.5)$$

Это выражение использует другой набор упругих постоянных: B_{ij} и B_{ijkl} . При этом [53]

$$B_{ij} = C_{ij}, \quad (2.3.6)$$

$$B_{ijkl} = C_{ijkl} - \frac{1}{2} (2C_{ij}\delta_{kl} - C_{ik}\delta_{jl} - C_{il}\delta_{jk} - C_{jl}\delta_{ik} - C_{jk}\delta_{il}) . \quad (2.3.7)$$

Выражение для напряжения через компоненты тензоров ε_{ij} и ω_{ij} с точностью до линейных членов имеет вид

$$T_{ij} = B_{ij} + B_{ijkl}\varepsilon_{kl} + B_{jl}\omega_{il} + B_{il}\omega_{jl} . \quad (2.3.8)$$

Из (2.3.8) с учетом (2.3.6) следует, что тензор упругих постоянных первого порядка C_{ij} — это тензор напряжения в исходной (равновесной) конфигурации при отсутствии деформации.

Как показано выше в разделе 2.2, у всех исследуемых кристаллов начальное напряжение изотропно. В этом случае выражения для энергии и напряжения упрощаются. Энергия [53]

$$(E - E_0)/V_0 = B_{11}\varepsilon_{ii} + \frac{1}{2} \left(B_{ijkl}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} + \frac{1}{2} B_{11} (2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{jl}\delta_{ik}) \varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} \right) + \frac{1}{2} B_{11}\omega_{ik}\omega_{ik} , \quad (2.3.9)$$

а напряжение

$$T_{ij} = B_{11}\delta_{ij} + B_{ijkl}\varepsilon_{kl} , \quad (2.3.10)$$

где $B_{11}\delta_{ij}$ — тензор начального изотропного напряжения.

С учетом соотношений (2.3.6) и (2.3.7) для исследуемых кристаллов получаем, что тензор упругих постоянных первого порядка является скалярным: $B_{ij} = B_{11}\delta_{ij}$, и $B_{11} = C_{11}$. Тензор упругих постоянных второго порядка B_{ijkl} имеет только три ненулевые независимые постоянные B_{1111} , B_{1122} , B_{1212} , при этом

$$\begin{aligned} B_{1111} &= C_{1111} + C_{11}, \\ B_{1122} &= C_{1122} - C_{11}, \\ B_{1212} &= C_{1212} + C_{11}. \end{aligned} \quad (2.3.11)$$

Таким образом, как и в случае упругих постоянных C -типа, у кристаллов с изотропным начальным напряжением имеется одна упругая постоянная первого порядка B_{11} и три независимых упругих постоянных второго порядка B_{1111} , B_{1122} ,

B_{1212} . Остальные постоянные равны либо одной из независимых постоянных, либо нулю.

2.3.3 Алгоритм определения упругих постоянных по зависимостям напряжения от деформации

Упругие постоянные первого и второго порядков B_{11} и B_{1111} , B_{1122} , B_{1212} могут быть найдены из зависимостей компонент тензора напряжений от компонент тензора деформаций.

Зависимость компонент тензора напряжения T_{ij} от компонент тензора инфинитезимальных деформаций ε_{ij} для кристаллов с изотропным начальным напряжением с учетом (2.3.10) имеет вид

$$T_{ij} = B_{11}\delta_{ij} + B_{ijkl}\varepsilon_{kl} + \dots, \quad (2.3.12)$$

где многоточием обозначены члены степеней выше первой по компонентам ε_{ij} и ω_{ij} . Учитывая симметрию тензора упругих постоянных второго порядка, получаем следующие зависимости для случая произвольной однородной деформации:

$$\begin{aligned} T_{11} &= B_{11} + B_{1111}\varepsilon_{11} + B_{1122}\varepsilon_{22} + B_{1133}\varepsilon_{33} + \dots, \\ T_{22} &= B_{22} + B_{2211}\varepsilon_{11} + B_{2222}\varepsilon_{22} + B_{2233}\varepsilon_{33} + \dots, \\ T_{33} &= B_{33} + B_{3311}\varepsilon_{11} + B_{3322}\varepsilon_{22} + B_{3333}\varepsilon_{33} + \dots, \\ T_{23} &= B_{2323}\varepsilon_{23} + B_{2332}\varepsilon_{32} + \dots, \\ T_{13} &= B_{1313}\varepsilon_{13} + B_{1331}\varepsilon_{31} + \dots, \\ T_{12} &= B_{1212}\varepsilon_{12} + B_{1221}\varepsilon_{21} + \dots. \end{aligned} \quad (2.3.13)$$

Рассмотрим однородную деформацию растяжения вдоль оси x . Тензор инфинитезимальной деформации для такой деформации имеет единственную ненулевую компоненту $\varepsilon_{11} \neq 0$. В матричной форме тензор деформации имеет вид

$$\begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.3.14)$$

где ε — параметр деформации. Тогда из (2.3.13) следует, что

$$T_{11} = B_{11} + B_{1111}\varepsilon + \dots \quad (2.3.15)$$

и

$$T_{22} = B_{11} + B_{1122}\varepsilon + \dots \quad (2.3.16)$$

Две зависимости (2.3.15) и (2.3.16), полученные в вычислительном эксперименте, позволяют вычислить упругие постоянные B_{11} , B_{1111} и B_{1122} .

Для определения упругой постоянной B_{1212} рассмотрим однородную деформацию сдвига в плоскости xu . Тензор инфинитезимальной деформации в этом случае имеет вид

$$\begin{pmatrix} 0 & \varepsilon & 0 \\ \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.3.17)$$

Из (2.3.13) тогда следует, что

$$T_{12} = 2B_{1212}\varepsilon + \dots \quad (2.3.18)$$

Из зависимости (2.3.18) находится упругая постоянная B_{1212} .

Три зависимости (2.3.15), (2.3.16), (2.3.18) подлежат определению в ходе вычислительного эксперимента. Обработка полученных зависимостей методом наименьших квадратов дает коэффициенты аппроксимации, которые являются линейными комбинациями упругих постоянных, из которых последние могут быть легко найдены. Пусть получены три полиномиальные аппроксимации данных моделирования:

$$\begin{aligned} T_{11} &= a_0^{(11)} + a_1^{(11)}\varepsilon + a_2^{(11)}\varepsilon^2 + a_3^{(11)}\varepsilon^3 + \dots, \\ T_{22} &= a_0^{(22)} + a_1^{(22)}\varepsilon + a_2^{(22)}\varepsilon^2 + a_3^{(22)}\varepsilon^3 + \dots, \\ T_{12} &= a_0^{(12)} + a_1^{(12)}\varepsilon + a_2^{(12)}\varepsilon^2 + a_3^{(12)}\varepsilon^3 + \dots \end{aligned} \quad (2.3.19)$$

Тогда из сопоставления (2.3.19) с (2.3.15), (2.3.16), (2.3.18) следует, что

$$\begin{aligned}
B_{11} &= a_0^{(11)}, \\
B_{1111} &= a_1^{(11)}, \\
B_{1122} &= a_1^{(22)}, \\
B_{1212} &= \frac{1}{2} a_1^{(12)}.
\end{aligned}
\tag{2.3.20}$$

На основании проведенного рассмотрения сформулировано следующее предложение.

ПРЕДЛОЖЕНИЕ 3. Для нахождения упругих постоянных первого и второго порядка исследуемых коллоидных кристаллов с изотропным начальным напряжением по зависимостям напряжения от деформации достаточно трех зависимостей (2.3.15), (2.3.16), (2.3.18), определяемых в двух вычислительных экспериментах по растяжению и сдвигу.

На основании предложения 3 предлагается следующий алгоритм нахождения упругих постоянных [4].

1. Подвергнуть кристалл однородной деформации растяжения вида (2.3.14) в некотором диапазоне значений параметра деформации ε и найти экспериментальные зависимости $T_{11} = T_{11}(\varepsilon)$ и $T_{22} = T_{22}(\varepsilon)$.

2. Подвергнуть кристалл однородной деформации сдвига вида (2.3.17) в некотором диапазоне значений параметра деформации ε и найти экспериментальную зависимость $T_{12} = T_{12}(\varepsilon)$.

3. Построить полиномиальные аппроксимации зависимостей $T_{11} = T_{11}(\varepsilon)$, $T_{22} = T_{22}(\varepsilon)$ и $T_{12} = T_{12}(\varepsilon)$, определить коэффициенты аппроксимации.

4. Вычислить упругие постоянные через коэффициенты аппроксимации по формулам (2.3.20).

2.3.4 Алгоритм определения упругих постоянных по зависимостям энергии от деформации

Упругие постоянные первого и второго порядков B_{11} и B_{1111} , B_{1122} , B_{1212} могут быть найдены из зависимостей упругой энергии от компонент тензора деформаций.

Зависимость энергии E от компонент тензора инфинитезимальных деформаций ε_{ij} при отсутствии вращений ω_{ij} для кристаллов с изотропным начальным напряжением с учетом (2.3.9) имеет вид

$$(E - E_0)/V_0 = B_{11} \varepsilon_{ii} + \frac{1}{2} \left(B_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \frac{1}{2} B_{11} (2\delta_{ij} \delta_{kl} - \delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{jl} \delta_{ik}) \right) \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \dots, \quad (2.3.21)$$

где многоточием обозначены члены степеней выше второй по компонентам ε_{ij} .

Для определения упругих постоянных B_{11} и B_{1111} , B_{1122} , B_{1212} по зависимости энергии от деформации достаточно деформаций трех видов:

- 1) растяжения вдоль оси x ;
- 2) всестороннего растяжения в плоскости xu ;
- 3) сдвига в плоскости xu .

Обозначим энергию, соответствующую каждому из указанных типов деформации символами $E^{(xx)}$, $E^{(eq)}$, $E^{(xy)}$ соответственно.

Для деформации растяжения (2.3.14) с учетом симметрии тензоров упругих постоянных из (2.3.21) получаем следующую зависимость энергии от параметра деформации ε :

$$(E^{(xx)} - E_0)/V_0 = B_{11} \varepsilon + \frac{1}{2} B_{1111} \varepsilon^2 + \dots \quad (2.3.22)$$

Для деформации сдвига (2.3.17) аналогично получаем, что

$$(E^{(xy)} - E_0)/V_0 = (2B_{1212} - B_{11}) \varepsilon^2 + \dots \quad (2.3.23)$$

Наконец, рассмотрим деформацию всестороннего растяжения в плоскости xu , которая в матричной записи имеет вид

$$\begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.3.24)$$

Для этой деформации

$$\left(E^{(eq)} - E_0 \right) / V_0 = 2B_{11}\varepsilon + (B_{1111} + B_{1122} + B_{11})\varepsilon^2 + \dots \quad (2.3.25)$$

Три зависимости (2.3.22), (2.3.23) и (2.3.25) подлежат определению в ходе вычислительного эксперимента. Обработка полученных зависимостей аналогична процедуре обработки данных напряжение-деформация. Пусть опять получены три полиномиальные аппроксимации данных моделирования вида

$$\begin{aligned} e^{(xx)} &= a_0^{(xx)} + a_1^{(xx)}\varepsilon + a_2^{(xx)}\varepsilon^2 + a_3^{(xx)}\varepsilon^3 + \dots, \\ e^{(xy)} &= a_0^{(xy)} + a_1^{(xy)}\varepsilon + a_2^{(xy)}\varepsilon^2 + a_3^{(xy)}\varepsilon^3 + \dots, \\ e^{(eq)} &= a_0^{(eq)} + a_1^{(eq)}\varepsilon + a_2^{(eq)}\varepsilon^2 + a_3^{(eq)}\varepsilon^3 + \dots \end{aligned} \quad (2.3.26)$$

Тогда из сопоставления (2.3.19) с (2.3.22), (2.3.23) и (2.3.25) следует, что

$$\begin{aligned} B_{11} &= a_1^{(xx)}, \\ B_{1111} &= 2a_2^{(xx)}, \\ B_{1122} &= a_2^{(eq)} - 2a_2^{(xx)} - a_1^{(xx)}, \\ B_{1212} &= \frac{1}{2}(a_2^{(xy)} + a_1^{(xx)}). \end{aligned} \quad (2.3.27)$$

На основании проведенного рассмотрения сформулировано следующее предложение.

ПРЕДЛОЖЕНИЕ 3'. Для нахождения упругих постоянных первого и второго порядка исследуемых коллоидных кристаллов с изотропным начальным напряжением по зависимостям энергии от деформации достаточно трех зависимостей (2.3.22), (2.3.23), (2.3.25), определяемых в трех вычислительных экспериментах по растяжению, всестороннему растяжению в плоскости и сдвигу.

На основании предложения 3' предлагается следующий алгоритм нахождения упругих постоянных.

1. Подвергнуть кристалл однородной деформации растяжения вида (2.3.14) в некотором диапазоне значений параметра деформации ε и найти экспериментальную зависимость $E^{(xx)} = E^{(xx)}(\varepsilon)$.

2. Подвергнуть кристалл однородной деформации сдвига вида (2.3.17) в некотором диапазоне значений параметра деформации ε и найти экспериментальную зависимость $E^{(xy)} = E^{(xy)}(\varepsilon)$.

3. Подвергнуть кристалл однородному всестороннему растяжению в плоскости xu вида (2.3.24) в некотором диапазоне значений параметра деформации ε и найти экспериментальную зависимость $E^{(eq)} = E^{(eq)}(\varepsilon)$.

4. Пересчитать зависимости $E^{(xx)} = E^{(xx)}(\varepsilon)$, $E^{(xy)} = E^{(xy)}(\varepsilon)$, $E^{(eq)} = E^{(eq)}(\varepsilon)$ для энергии E в соответствующие зависимости для плотности избыточной упругой энергии $(E - E_0)/V_0$, построить полиномиальные аппроксимации этих зависимостей, определить коэффициенты аппроксимации.

5. Вычислить упругие постоянные через коэффициенты аппроксимации по формулам (2.3.27).

2.3.5 Сравнение двух алгоритмов определения упругих постоянных

В разделе 2.3.3 и 2.3.4 предложены два алгоритма определения упругих постоянных первого и второго порядков коллоидных кристаллов: по зависимостям напряжения от деформации и энергии от деформации соответственно. Оба алгоритма имеют общие черты, а также свои особенности.

1. Оба алгоритма одинаково применимы ко всем коллоидным кристаллам с изотропным начальным напряжением, независимо от типа решетки.

2. Благодаря тому, что все требуемые деформации осуществляются в одной плоскости, оба алгоритма применимы как к двумерным, так и трехмерным кристаллам.

3. В случае энергии требуются три различные деформации, тогда как в случае напряжения — только две.

4. В случае энергии требуются коэффициенты полиномиальной аппроксимации до второго порядка включительно, тогда как в случае напряжения достаточно коэффициентов при линейных членах.

5. Вычисление компонент напряжения проще, чем вычисление энергии (раздел 2.1.5). Напряжение в (2.1.8) вычисляется интегрированием только по внешней границе области, а для вычисления энергии согласно (2.1.9) необходимо интегрировать как по поверхности частицы, где градиенты поля наибольшие, так и по объему области.

Сопоставление двух алгоритмов позволяет сделать вывод о предпочтительности алгоритма на основе зависимости напряжения от деформации. В данной работе преимущественно использовался этот алгоритм. Однако зависимости энергии от деформации использовались в главе 5 при сопоставлении результатов двух алгоритмов для проверки точности.

2.4 Выводы по главе 2

1. На основе модельных предположений сформулированы соответствующие математические модели.

2. Рассмотрены свойства симметрии модельных коллоидных кристаллов и доказано, что кубические кристаллы, а также двумерные кристаллы с квадратной и гексагональной решетками, являются кристаллами с изотропным начальным напряжением.

3. Предложены алгоритмы определения упругих постоянных первого и второго порядков коллоидных кристаллов с изотропным начальным напряжением по зависимостям напряжения от деформации и энергии от деформации.

4. Проведено сравнение алгоритмов по определению упругих постоянных по зависимостям напряжения от деформации и энергии от деформации. Обоснован выбор в пользу алгоритма на основе зависимостей напряжения от деформаций.

ГЛАВА 3. АЛГОРИТМЫ И ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

В данной главе представлено общее описание численных алгоритмов и комплекса реализующих их программ для моделирования коллоидных кристаллов с изотропным начальным напряжением и определения их упругих свойств. Детали, специфичные для отдельных вычислительных экспериментов, приведены в главе 4 и приложениях.

3.1 Постановка вычислительного эксперимента по определению упругих постоянных по зависимостям напряжения от деформации

В основе предлагаемых алгоритмов лежит алгоритм определения упругих постоянных по зависимостям напряжения от деформации, изложенный в разделе 2.3.3. При разработке вычислительного эксперимента для конкретного кристалла необходимо учитываются факторы, перечисленные ниже.

1. Тип кристаллической решетки.

Алгоритм определения упругих постоянных предназначен для исследования кристаллов с и изотропным начальным напряжением (раздел 2.2), к которым относятся кристаллы с п. к., о. ц. к. и г. ц. к. решетками, а также двумерные кристаллы с квадратной и гексагональной решетками. Тип решетки определяет номенклатуру границ и векторов примитивных трансляций, связывающих эти границы.

2. Геометрические и электрические параметры моделей.

Все исследуемые модели имеют три параметра: два геометрических и один электрический. Параметры моделей приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 — Параметры моделей

Обозначение	Название	
Тип модели	С постоянным потенциалом на частице	С постоянной плотностью заряда на частице
<i>Тип параметров: Геометрические</i>		
a	Параметр решетки	
R	Радиус частицы	
<i>Тип параметров: Электрические</i>		
φ_0	Потенциал на частице	—
σ_0	—	Поверхностная плотность заряда на частице

3. Количество и вид зависимостей, определяемых в ходе вычислительного эксперимента.

Количество и вид экспериментально определяемых зависимостей определяется набором упругих постоянных, подлежащих определению.

Как показано в разделе 2.3.3, для определения упругих постоянных первого и второго порядка всех исследуемых кристаллов достаточно двух однородных деформаций, а именно, деформации растяжения вдоль оси x и деформации сдвига в плоскости xu . Это позволяет определить три зависимости компонент тензора напряжения от деформации, достаточных для нахождения всех указанных постоянных.

Хотя основным в данной работе является получение зависимостей напряжения от деформации, тот же подход может быть распространен на определение зависимостей энергии от деформации. В этом случае потребуется дополнительный вычислительный эксперимент с деформацией однородного расширения в плоскости xu (раздел 2.3.4).

Предлагаемый алгоритм реализован в виде комплекса программ, позволяющего проводить моделирование в широком диапазоне значений

параметров a , R , σ_0/φ_0 для решеток всех исследуемых в работе типов. В вычислительных экспериментах эти параметры могут изменяться в соответствии с поставленными целями. В данной работе проводилось моделирование упругих свойств как функции плотности кристаллов. Для этого изменялся параметр решетки a , тогда как параметры R и σ_0/φ_0 оставались постоянными на протяжении всего исследования.

Для каждого фиксированного набора параметров a , R , σ_0/φ_0 решаются две связанные между собой задачи:

1) получение численных данных о зависимостях напряжение - деформация,

2) обработка численных данных для нахождения упругих постоянных.

Эти задачи подробно рассмотрены в следующих разделах 3.2 и 3.3.

3.2 Определение зависимостей напряжения от деформации

В этом разделе описана процедура получения численных данных о зависимостях напряжение-деформация при однородных деформациях растяжения и сдвига. Численные значения параметров исследуемых моделей представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 — Параметры исследуемых моделей

Обозначение	Численное значение	
	С постоянным потенциалом на частице	С постоянной плотностью заряда на частице
a	$[a_{\min}; a_{\max}]$, $\Delta a = 0,1$	
R	1	
φ_0	2,0	—
σ_0	—	2,0

Величина a_{\min} определяется наименьшим межчастичным расстоянием и специфична для каждого типа решетки. Параметр a_{\max} обычно принимается равным 6,0, поскольку на этом расстоянии взаимодействие частиц мало.

При каждом фиксированном значении a кристалл подвергался деформациям растяжения и сдвига.

Как показано в разделе 2.3.3, оба типа деформации описываются всего одним численным параметром деформации ε . Это сводит задачу к определению трех зависимостей вида $T_{11} = T_{11}(\varepsilon)$, $T_{22} = T_{22}(\varepsilon)$ и $T_{12} = T_{12}(\varepsilon)$. Первые две зависимости определяются в эксперименте по растяжению, а третья — в эксперименте по сдвигу. Параметр ε изменяется в диапазоне от ε_{\min} до ε_{\max} с шагом $\Delta\varepsilon$. При $\varepsilon = 0$ имеем исходную равновесную конфигурацию кристалла, при ненулевом значении ε — деформированную конфигурацию.

Блок-схема алгоритма по определению зависимостей напряжения от деформаций при изменении параметра решетки a представлена на рисунке 3.1.

Для повышения точности последующей аппроксимации экспериментальных данных целесообразно выбирать диапазон изменений параметра ε таким образом, чтобы значение $\varepsilon = 0$ находилось внутри диапазона. В проведенных экспериментах для обоих типов деформации параметр ε изменялся в диапазоне $[-0,01; 0,01]$ с шагом 0,001. Таким образом, каждая экспериментальная зависимость напряжения от деформации содержит 21 точку. Пример зависимостей напряжения от деформации для кристалла с о. ц. к. кристаллической решеткой показаны на рисунке 3.2.

В силу высокой симметрии исследуемых кристаллов при деформации сдвига численные значения компонент напряжения для отрицательных ε совпадают с точностью до знака, с соответствующими значениями для положительных ε . Это позволяет, при желании, снизить число реально вычисляемых значений до 11 и восстановить остальные значения по симметрии. Однако в наших вычислительных экспериментах все значения вычислялись независимо, а совпадение значений при сдвиге использовалось для дополнительного контроля правильности решения.

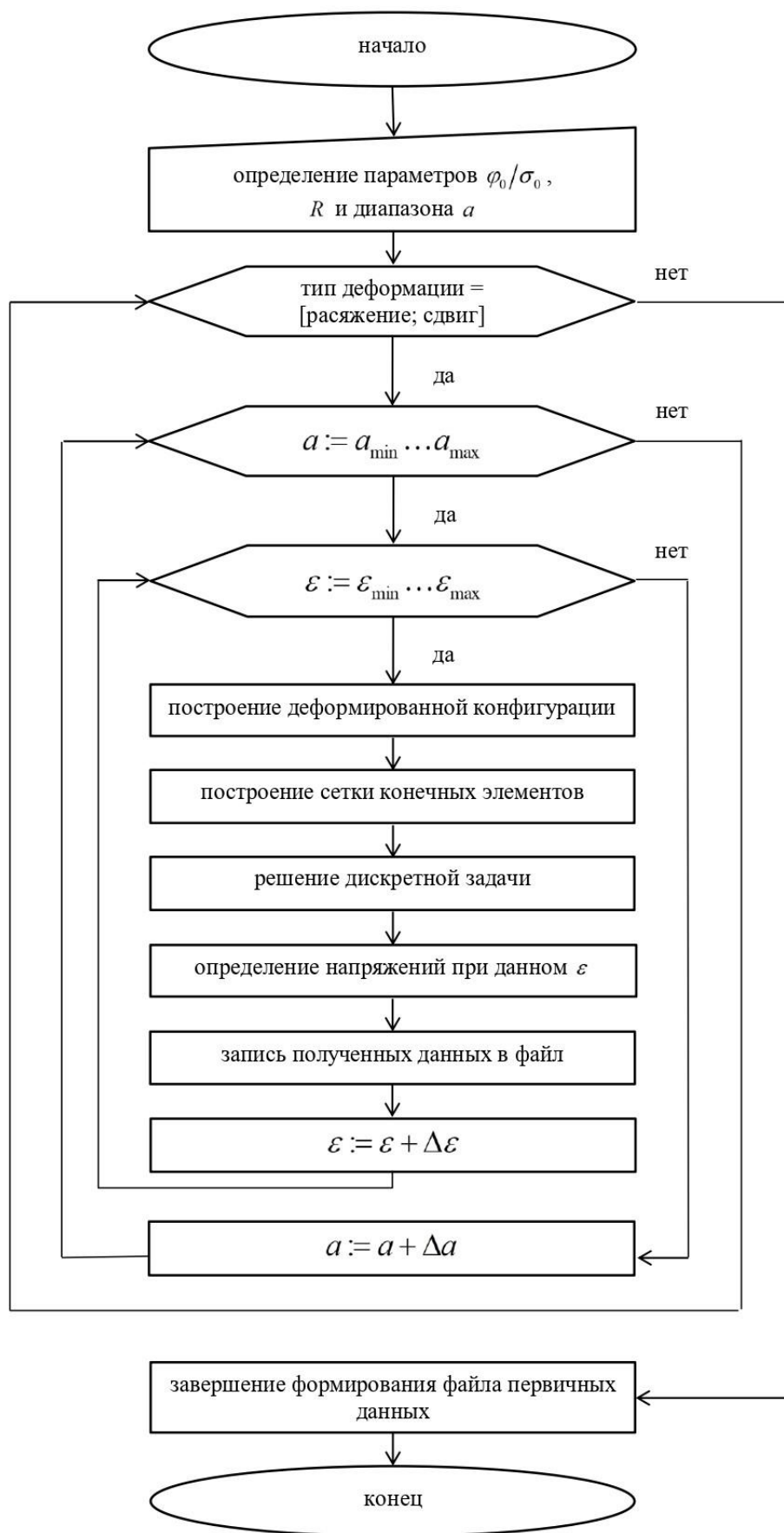
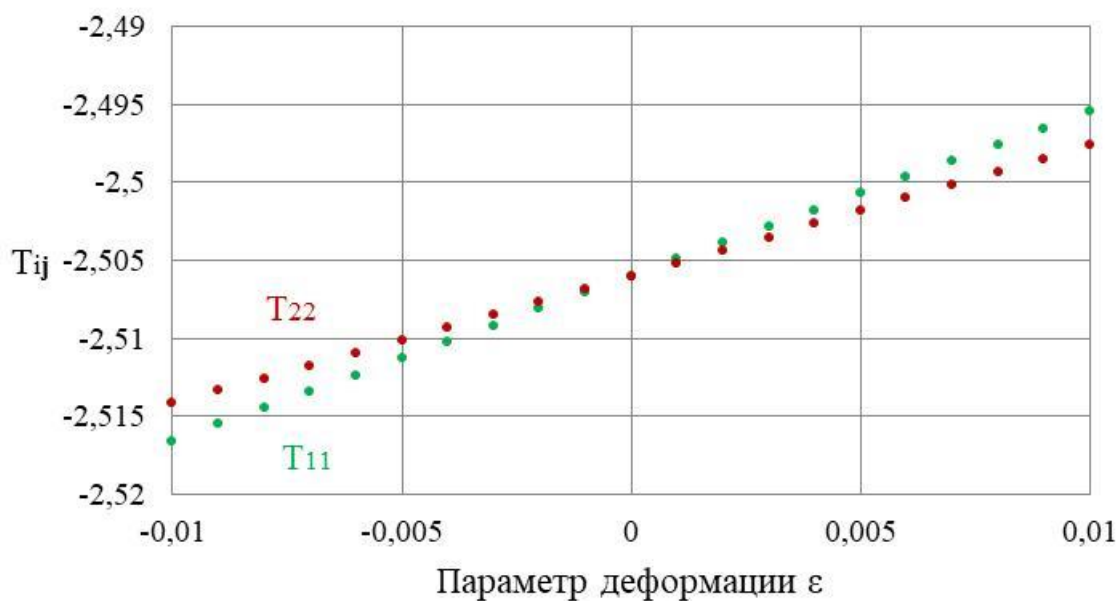
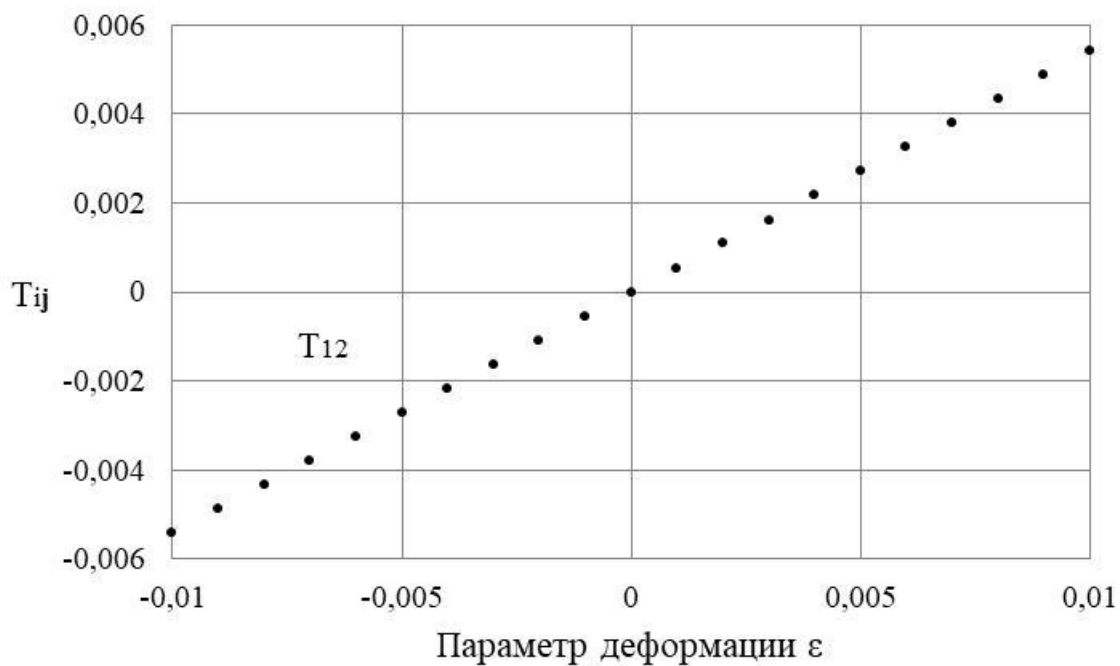


Рисунок 3.1 – Блок-схема вычислительного эксперимента по определению зависимостей напряжения от деформаций при изменении параметра решетки



а) деформация растяжения



б) деформация сдвига

Рисунок 3.2 — Результаты вычислительного эксперимента для компонент тензора напряжения как функции параметра деформации ε , пример: о. ц. к. решетка, $\varphi_0 = 2,0$, $R = 1,0$, $a = 2,4$

Процедура нахождения зависимостей напряжения от деформации состоит в циклическом по параметру ε повторении следующих шагов:

- 1) построение геометрической области, являющейся областью определения краевой задачи для уравнения Пуассона — Больцмана,
- 2) численное решение краевой задачи для уравнения Пуассона — Больцмана на этой области,
- 3) вычисление компонент тензора напряжений и плотности энергии, а также, при необходимости, визуализация результатов.

Ниже каждый из этих пунктов рассматривается более подробно.

3.2.1 Построение геометрических областей

Геометрическая область в произвольной конфигурации представляет собой элементарную ячейку кристалла, в центре которой находится сферическая полость, отвечающая коллоидной частице.

Построение геометрической области как в исходной, так и в деформированной конфигурации осуществляется методом «снизу вверх», от вершин к граням и сплошным телам.

В качестве элементарной ячейки в исходной конфигурации выбрана ячейка Вигнера — Зейтца кристалла. Целесообразность такого выбора обоснована в главе 2 (раздел 2.1.1). В деформированном состоянии элементарной ячейкой является деформированная ячейка исходной конфигурации. Она уже не является, в общем случае, ячейкой Вигнера — Зейтца деформированного кристалла, однако при небольших деформациях близка к ней.

Для построения геометрической области в произвольной конфигурации необходима информация двух типов: геометрическая и топологическая. Геометрическая информация представляет собой список с номерами вершин и их декартовыми координатами. Топологическая информация задается списком граней с последовательным перечислением номеров относящихся к ним вершин. Для сохранения единой ориентации направление обхода при перечислении

вершин каждой грани должно быть согласовано с направлением ее внешней нормали.

Для исходной конфигурации геометрическая и топологическая информация должна быть задана. Для кристалла с о. ц. к. кристаллической решеткой эта информация представлена в приложении Б.1.

В произвольной деформированной конфигурации топология совпадает с исходной, а координаты вершин не требуют задания и вычисляются по следующей формуле:

$$\begin{pmatrix} x_m \\ y_m \\ z_m \end{pmatrix} = \mathbf{F} \begin{pmatrix} X_m \\ Y_m \\ Z_m \end{pmatrix}, \quad m = 1, \dots, M \quad (3.2.1)$$

где M — число вершин, (x_i, y_i, z_i) — координаты вершины m в состоянии деформации, (X_i, Y_i, Z_i) — координаты вершины m в исходном состоянии, $\mathbf{F} = \|a_{ij}\|$, $i, j = 1, 2, 3$ — матрица линейного преобразования, описывающего деформацию. Для деформации растяжения

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.2.2)$$

а для деформации сдвига

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} 1 & \varepsilon & 0 \\ \varepsilon & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.2.3)$$

Таким образом, алгоритм построения геометрической области для фиксированного значения параметра деформации ε состоит из следующих шагов.

1. Ввод данных о геометрии и топологии ячейки в исходной конфигурации.
2. Вычисление матрицы линейного преобразования \mathbf{F} .
3. Вычисление координат вершин в текущей конфигурации по формуле (3.2.1).

4. Построение граней ячейки по вершинам и формирование замкнутой поверхности.

5. Формирование сплошного тела.

6. Формирование сферической полости радиуса R , отвечающей коллоидной частице, в центре ячейки.

На данном этапе моделирования также проводится итоговая проверка геометрической области на наличие разрывов и пересечений.

Предложенный алгоритм обладает следующими преимуществами.

1. Единообразно строятся геометрические области как в исходной, так и в деформированных конфигурациях.

2. Для построения геометрических областей для всех значений параметра ε в его диапазоне достаточно задания информации только об исходной конфигурации.

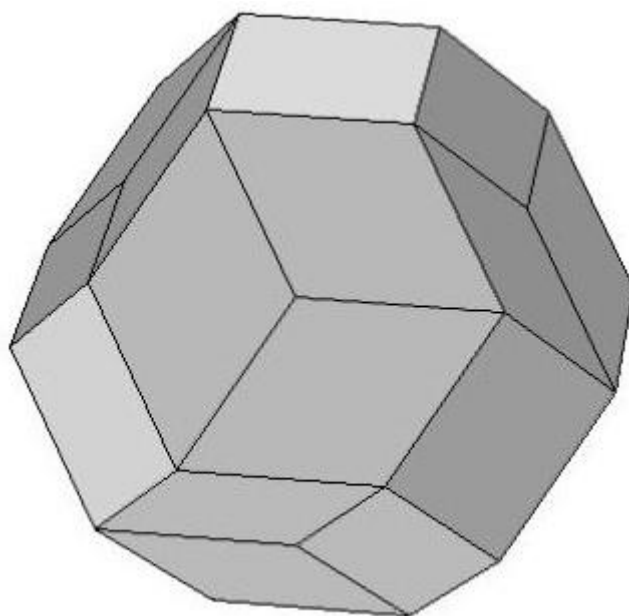
3. Алгоритм применим при произвольных однородных деформациях.

Предложенный алгоритм формирования геометрических областей реализован в виде программы на языке Python с использованием библиотеки Open CASCADE Technology [115]. Программа функционирует как часть общей программы для проведения вычислительных экспериментов, либо как самостоятельный модуль с выводом результатов в текстовый файл для дальнейшего использования.

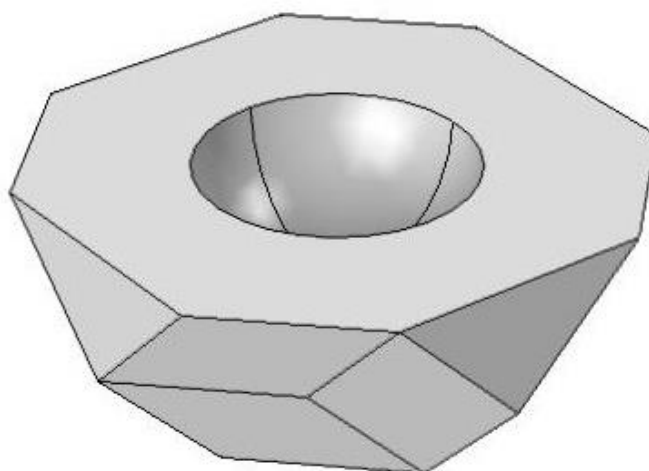
Таким образом, результатом построения геометрической области является модель ячейки Вигнера — Зейтца, что является областью решения поставленной краевой задачи. Пример построения области определения задачи для модели коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой представлен на рисунке 3.3.

Предложенный алгоритм построения применим к различным коллоидным кристаллам с любым типом кристаллической решетки.

Алгоритм построения опубликован в [8, 9].



а) вид полностью



б) вид в разрезе

Рисунок 3.3 — Пример построения области определения задачи для модели коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой

3.2.2 Решение краевой задачи методом конечных элементов

На следующем этапе моделирования для каждого значения параметра деформации решается краевая задача для уравнения Пуассона — Больцмана на этой области (краевая задача 1 или 2, см. раздел 2.1.4). Решение осуществлялось методом конечных элементов с использованием симплицеальных лагранжевых элементов второго порядка.

В трехмерных задачах на границах области разбиение проводилось треугольными элементами. Для обеспечения периодических граничных условий на внешней границе для каждой пары противоположащих граней разбиение проводилось только на одной грани, а затем сетка копировалась на противоположную грань. Таким образом, сетки конечных элементов на противоположащих гранях были идентичны.

Разбиение области проводилось с применением нерегулярных сеток, при этом все элементы сетки, в том числе, примыкающие к внутренней границе, являлись тетраэдрами. Такой выбор формы элементов обеспечивает возможность единообразного построения сеток при изменении геометрии.

В двумерных задачах также обеспечивалась идентичность разбиения противоположных сторон внешней границы области. Внутри области использовались нерегулярные треугольные сетки.

При построении сетки учитывалось, что решение вблизи внутренней границы обладает наибольшим градиентом, а у внешней границы изменяется более плавно. Поэтому плотность сетки уменьшалась по направлению от внутренней границы к внешней, что регулировалось параметрами генератора сеток. Конкретные значения параметров определялись текущей задачей. Число узлов варьировалось в диапазоне от $2 \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^5$ в зависимости от размеров области.

Для построения сеток использовались программы *mi* [19] и *netgen* [114]. Перенос информации между программами создания геометрической области,

построения сеток, решения дискретной задачи и визуализации результатов осуществлялась посредством передачи файлов.

В соответствии с общей методикой метода конечных элементов приближенное решение φ краевой задачи строилось как линейная комбинация вида

$$\varphi = \sum_{j=1}^N \varphi_j u_j, \quad (3.2.4)$$

где $u_j = u_j(x, y, z)$, $j = 1, \dots, N$ — лагранжевы пробные функции второго порядка, N — полное число узлов сетки конечных элементов в задаче, а φ_j — значение потенциала φ в узле j . Производные по координатам от φ в соответствии с (3.2.4) являлись линейными комбинациями соответствующих производных пробных функций. Эти производные разрывны на границах элементов, поэтому при вычислении производных в узлах на границе проводилось осреднение их значений по элементам, прилегающим к узлу. Тестовые функции v_i , $i = 1, \dots, N$, в соответствии с методом Галеркина также являлись лагранжевыми функциями второго порядка.

Для вывода уравнений дискретной задачи использовалась слабая форма уравнения Пуассона — Больцмана. Для внутренних узлов i в области Ω эти уравнения имели вид

$$\int_{\Omega} (\nabla v_i \cdot \nabla \varphi + v_i \text{sh} \varphi) dV = 0. \quad (3.2.5)$$

Эти уравнения справедливы в обеих краевых задачах 1 и 2.

Периодические граничные условия для потенциала и его нормальной производной в обеих краевых задачах давали уравнения

$$\varphi_i = \varphi_i, \quad (3.2.6)$$

и

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right|_i = - \left. \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right|_i. \quad (3.2.7)$$

для каждой пары соответствующих друг другу узлов i и i' , лежащих на противоположных гранях внешней границы $\partial\Omega_{out}$ области. В уравнение (3.2.7) для каждой пары граничных узлов i и i' входят значения φ в узлах элементов, примыкающих к этим узлам, в соответствии со способом вычисления производных, описанном выше.

Граничные условия Дирихле в краевой задаче 1 учитывались непосредственно путем приравнивания потенциала в граничных узлах i на поверхности частицы $\partial\Omega_{in}$ заданному граничному значению φ_0 :

$$\varphi_i = \varphi_0 . \quad (3.2.8)$$

Учет граничного условия Неймана в краевой задаче 2 давал уравнение

$$\int_{\Omega} (\nabla v_i \cdot \nabla \varphi + v_i \operatorname{sh} \varphi) dV = \int_{\partial\Omega_{in}} v_i \sigma_0 dS , \quad (3.2.9)$$

где σ_0 — заданное значение поверхностной плотности заряда.

Уравнения (3.2.5), (3.2.6), (3.2.7), а также (3.2.8) либо (3.2.9) составляют полную систему нелинейных алгебраических уравнений дискретной задачи относительно неизвестных значений узловых потенциалов. Интегралы по элементам при вычислении коэффициентов матрицы жесткости и вектора правой части вычислялись для тетраэдров с использованием кубатурных формул для симплексов [33, С. 290, формула 7], для треугольников — квадратурных формул гауссова типа алгебраической степени 4 [25, С. 203].

Для численного решения дискретной задачи была написана программа на основе ранее разработанной программы [21]. Программа написана на языках C++ и Fortran 90. Она реализует метод Ньютона с аппроксимацией якобиана конечными разностями [41]. Для обеспечения глобальной сходимости использовался алгоритм линейного поиска [22]. Начальное приближение выбиралось как вектор с единичными значениями всех компонент. Достижение решения нелинейной задачи контролировалось положительным параметром f_{tol} , значение которого по умолчанию составляло $1 \cdot 10^{-6}$. Решение останавливалось,

когда максимальная по модулю компонента невязки решения не превышала f_{tol} . Для достижения решения обычно требовалось 3–4 шага итерации.

Пример решения краевой задачи показан на рисунке 3.4. Для данного примера также продемонстрирована внутренняя сходимость метода конечных элементов. График зависимости вычисленных компонент тензора напряжений от количества узлов представлен на рисунке 3.5. Значения для большей наглядности представлены на логарифмической шкале.

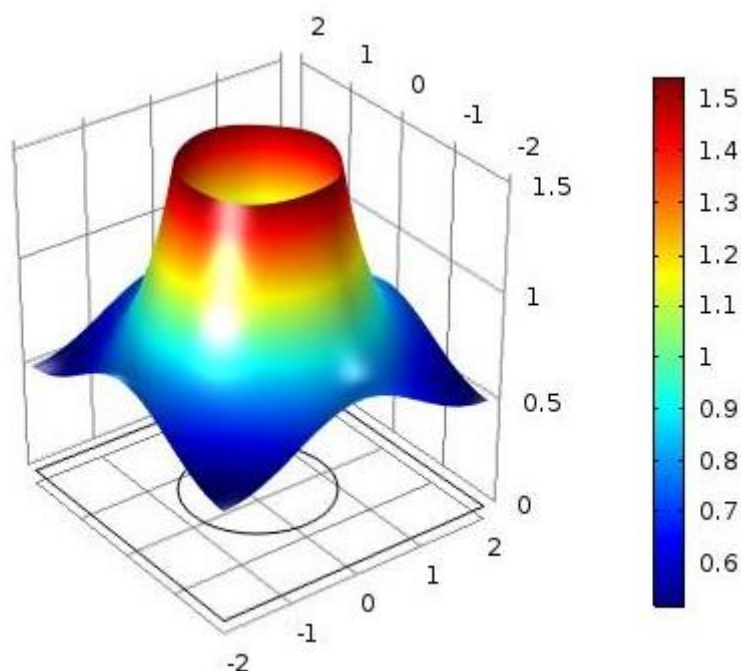


Рисунок 3.4 – Решение $\varphi(x, y)$ краевой задачи 2, тип решетки — квадратная,
 $\sigma_0 = 2,0$, $R = 1,0$, $a = 4,0$

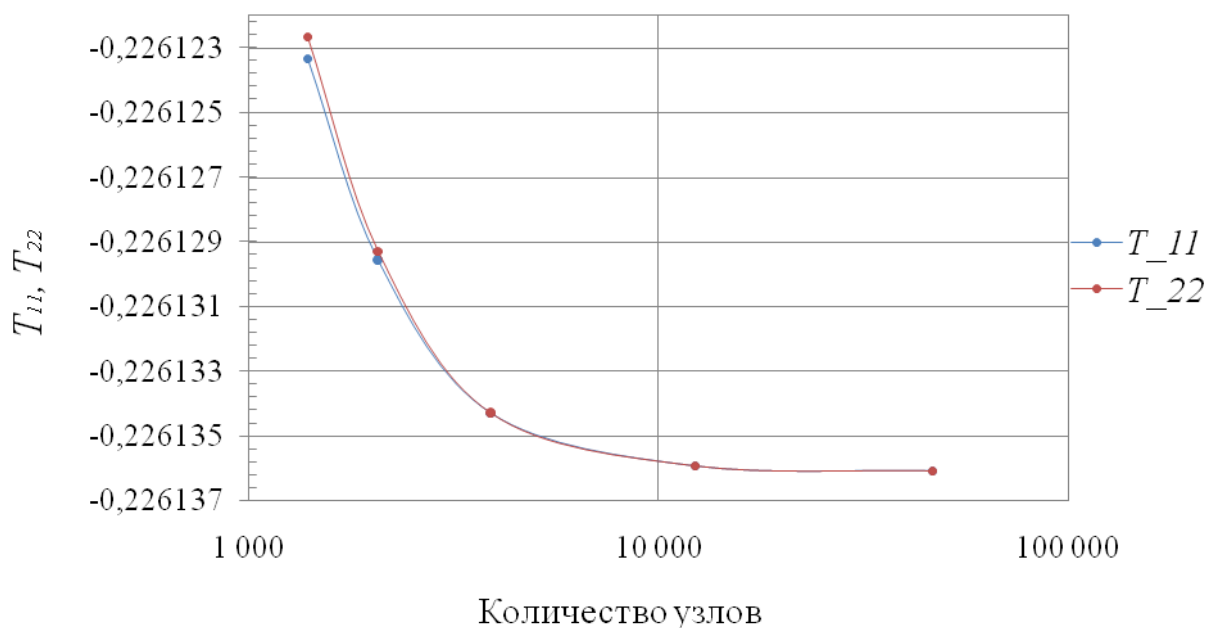


Рисунок 3.5 – Зависимость компонент тензора напряжений от количества узлов, тип решетки — квадратная, $\sigma_0 = 2,0$, $R = 1,0$, $a = 4,0$

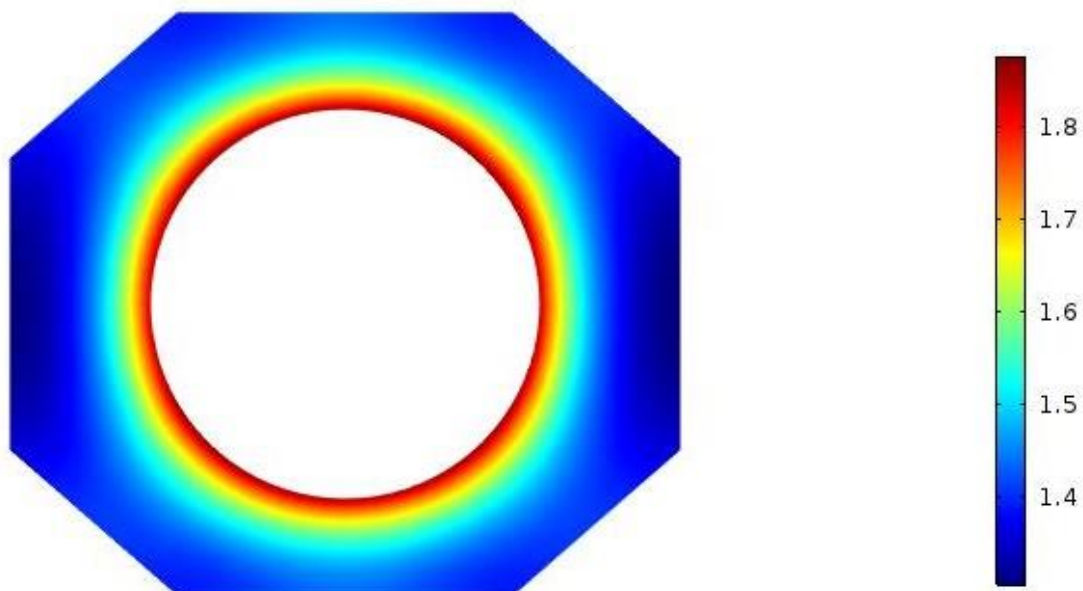
3.2.3 Вычисление компонент тензора напряжений и визуализация результатов

Результатом решения краевой задачи является распределение электрического потенциала $\varphi = \varphi(x, y, z)$ модельной системы на данном шаге деформации. Затем вычисляются тензор напряжения и, при необходимости, плотность энергии.

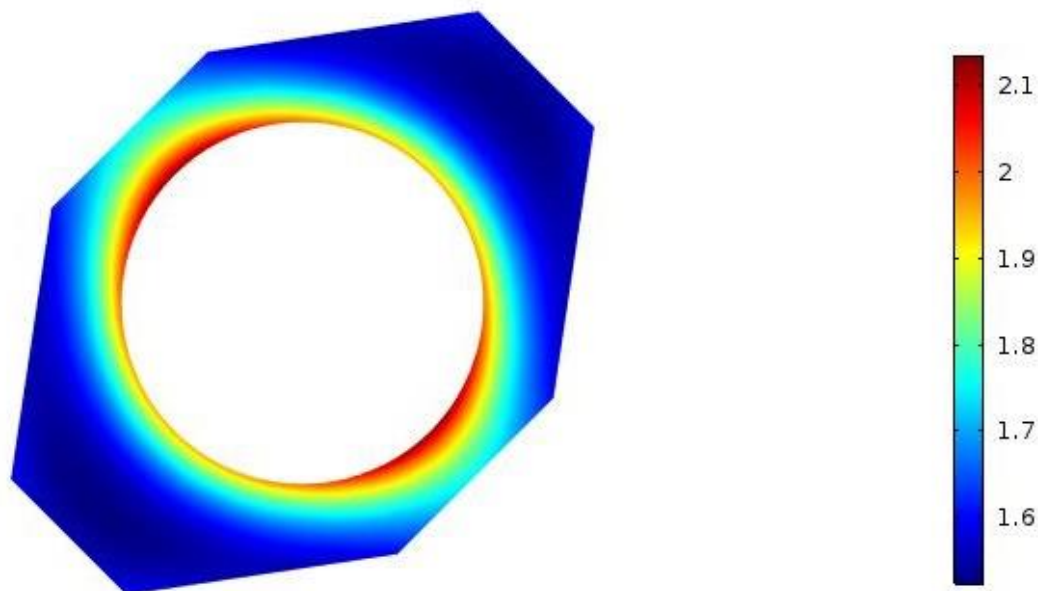
Вычисление тензора напряжений T_{ij} осуществляется по формуле (2.1.8) с учетом (2.1.7) (см. раздел 2.1.5). Для вычисления плотности энергии в задаче с постоянным потенциалом используется формула (2.1.9). Программа вычислений является составной частью программы-решателя, описанной в предыдущем разделе.

Пример визуализации решения краевой задачи для коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой приведена на рисунке 3.6 (рассмотрена модель с постоянной плотностью заряда на частице). На представленном рисунке диапазон проводимых деформаций модели увеличен для

большей наглядности и составляет от -10% до $+10\%$ для каждого типа деформаций. Фактический диапазон проводимых изменений составляет от -1% до $+1\%$. Для визуализации используется пакет программ ParaView [116].



а) деформация растяжения



б) деформация сдвига

Рисунок 3.6 – Решение краевой задачи 2 (показано сечение),
тип решетки — о. ц. к., $\sigma_0 = 2,0$, $R = 1,0$, $a = 3,0$

3.3 Обработка результатов вычислительных экспериментов

3.3.1 Алгоритм и программа обработки данных и определения упругих постоянных

В процессе проведения вычислительного эксперимента его результаты последовательно добавляются в единый файл первичных данных сразу после их получения. Это делается для сохранности данных и их текущего контроля. Файлы первичных данных требуют дальнейшей обработки, включающей в себя организацию и переформатирование результатов вычислительного эксперимента с дальнейшим расчетом на их основе численного значения упругих постоянных. Программа, реализующая поставленные цели, выполняет следующие задачи.

1. Формирование файлов протоколов из файла первичных данных для деформации растяжения.

2. Формирование файлов протоколов из файла первичных данных для деформации сдвига.

3. Определение упругих постоянных посредством полиномиальной аппроксимации и формирование файлов результатов.

4. Сведение результатов в единую таблицу.

Блок-схема алгоритма обработки результатов вычислительного эксперимента, представлена на рисунке 3.7.

Этапы 1 и 2 реализуют процедуру подготовки входных данных для проведения расчета упругих постоянных. Файл входных данных представляет собой набор зависимостей напряжения от деформаций для всего диапазона исследуемых значений параметра решетки a . Результатом выполнения этапов 1 и 2 является набор отдельных файлов протоколов, по одному файлу для каждого значения параметра решетки a и каждого типа деформации.

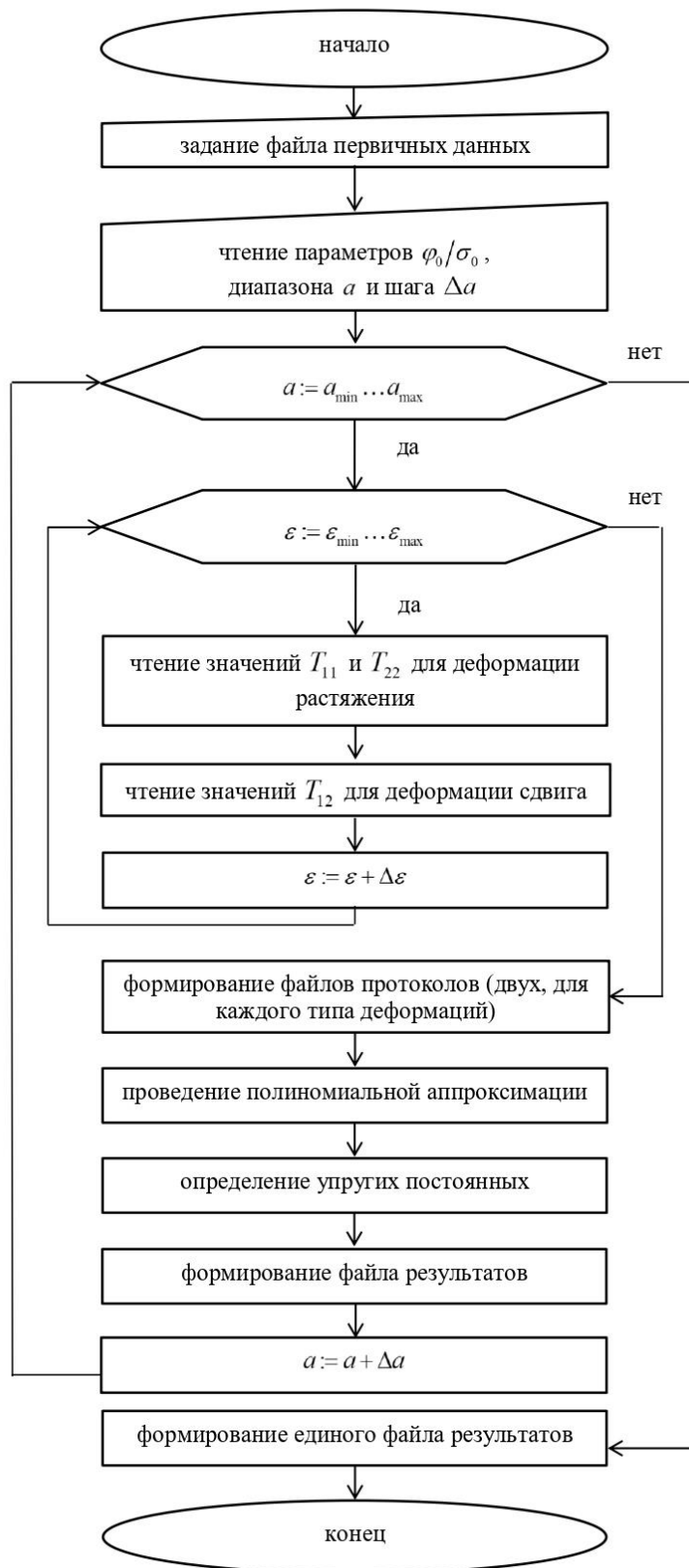


Рисунок 3.7 – Блок-схема алгоритма, реализующего обработку результатов вычислительного эксперимента

Каждый протокол содержит численные значения зависимостей компонент тензора напряжения и, возможно, плотности энергии от параметра деформации ε . Данные протоколы используются далее на этапе определения упругих постоянных. Примеры файлов протоколов представлены в приложениях В.1 и В.2.

На этапе 3 осуществляется процедура полиномиальной аппроксимации данных моделирования и определение упругих постоянных. Входными данными для программы являются файлы, сформированные на этапах 1 и 2. В результате работы подпрограммы формируются файлы результатов, содержащие данные об упругих постоянных отдельно для каждого значения параметра a .

На этапе 4 происходит сведение данных об упругих постоянных, полученных в ходе математического моделирования, в общую таблицу.

Алгоритм реализован в виде программы на языке MATLAB, получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Определение упругих постоянных кубических коллоидных кристаллов по зависимостям напряжения от деформации (elcon)», №2018664359, М.: РОСПАТЕНТ, 15.11.2018 [20].

3.3.2 Определение степени полинома аппроксимации

Обработка зависимостей напряжения от деформаций состоит в аппроксимации данных полиномом степени n методом наименьших квадратов. Программно это реализовано вызовом библиотечной функции парной регрессии. Контроль качества аппроксимации и определение оптимальной степени полинома осуществлялись по ряду числовых показателей, а также визуально по графикам невязок. Для этого проводилась аппроксимация тестового набора данных полиномами различных степеней в диапазоне от 1 до 15. Для каждой степени полинома n определялись значения следующих погрешностей [23]:

- 1) относительной погрешности $\varepsilon_{отн}$ коэффициента при линейном члене;
- 2) величины $(1 - R^2)$, где R^2 — коэффициент детерминации;

3) оценки дисперсии ошибки s^2 .

Величина $\varepsilon_{отн}$ оценивалась как удвоенное стандартное отклонение, что соответствует доверительной вероятности 0,95. Для определения численных значений указанных погрешностей составлена программа, реализующая расчет ошибок для зависимостей напряжения от деформаций, полученных при одном фиксированном значении параметра решетки a . В качестве примера ниже приведен расчет погрешностей для модели с постоянным зарядом $\sigma_0 = 2,0$ коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой при параметре $a = 4,0$. Результат представлен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 — Погрешности для модели с постоянным зарядом $\sigma_0 = 2,0$ коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой при параметре $a = 4,0$

n	$\varepsilon_{отн}$	$(1 - R^2)$	s^2
1	$4,90 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-9}$
2	$5,20 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-8}$	$1,70 \cdot 10^{-13}$
3	$2,60 \cdot 10^{-5}$	$4,10 \cdot 10^{-10}$	$6,60 \cdot 10^{-15}$
4	$2,70 \cdot 10^{-5}$	$4,00 \cdot 10^{-10}$	$6,90 \cdot 10^{-15}$
5	$3,70 \cdot 10^{-5}$	$2,30 \cdot 10^{-10}$	$4,20 \cdot 10^{-15}$
6	$3,70 \cdot 10^{-5}$	$2,10 \cdot 10^{-10}$	$4,00 \cdot 10^{-15}$
7	$5,60 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-10}$	$4,00 \cdot 10^{-15}$
8	$5,70 \cdot 10^{-5}$	$1,80 \cdot 10^{-10}$	$4,00 \cdot 10^{-15}$
9	$8,50 \cdot 10^{-5}$	$1,80 \cdot 10^{-10}$	$4,40 \cdot 10^{-15}$
10	$9,00 \cdot 10^{-5}$	$1,80 \cdot 10^{-10}$	$4,80 \cdot 10^{-15}$
11	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-10}$	$5,20 \cdot 10^{-15}$
12	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-10}$	$5,60 \cdot 10^{-15}$

n	$\varepsilon_{отн}$	$(1 - R^2)$	s^2
13	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-10}$	$6,40 \cdot 10^{-15}$
14	$2,10 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-10}$	$7,40 \cdot 10^{-15}$
15	$3,20 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-10}$	$8,80 \cdot 10^{-15}$

Из данных таблицы 3.5 видно, что величина ошибки $\varepsilon_{отн}$ уменьшается с увеличением степени полинома, достигая минимума при $n=3$. При значениях $n > 3$ наблюдается увеличение данного параметра. Таким образом, наибольшую точность по этому показателю обеспечивает полином третьей степени.

Величины погрешности $(1 - R^2)$ уменьшаются при увеличении степени полинома на всем исследуемом диапазоне. Однако из полученных данных видно, что до значения $n=3$ включительно наблюдается резкое снижение величины погрешности. Дальнейшее уменьшение исследуемого параметра происходит медленно.

Значения погрешности s^2 изменяются аналогично величине $(1 - R^2)$, т.е. при степени полинома $n > 3$ уменьшение значений незначительно. Таким образом, по совокупности показателей степень полинома $n=3$ является оптимальной для проведения аппроксимации.

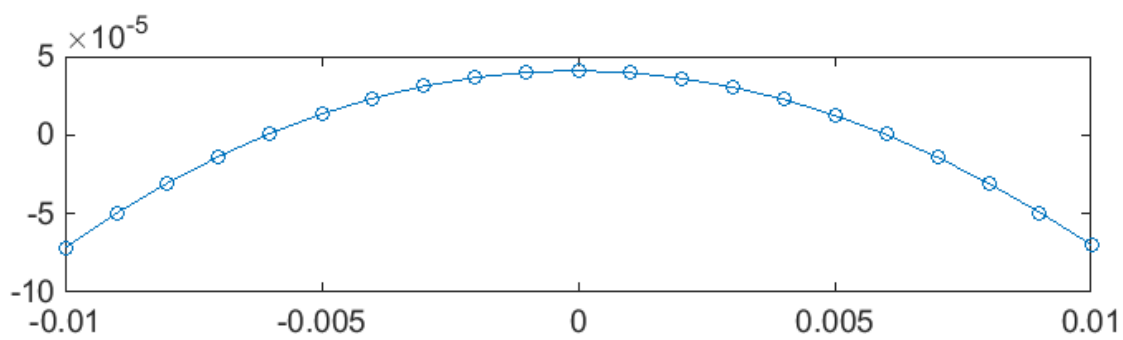
Визуальный контроль осуществлялся по графикам невязок. На рисунке 3.8 представлены графики невязок для рассматриваемого примера при степенях полиномов $n=1,2,3,10$. Для наглядности точки на графиках соединены линиями.

При аппроксимации полиномом первой степени на графике присутствует регулярная компонента, а порядок невязок составляет 10^{-5} . При аппроксимации полиномом второй степени на графике отмечается появление шумов, однако признаки регулярности еще наблюдаются. Порядок невязок составляет 10^{-7} . При степени полинома $n \geq 3$ признаки регулярности отсутствуют, а величины невязок не превышают порядка 10^{-7} , но и не снижаются. Таким образом, и по визуальным

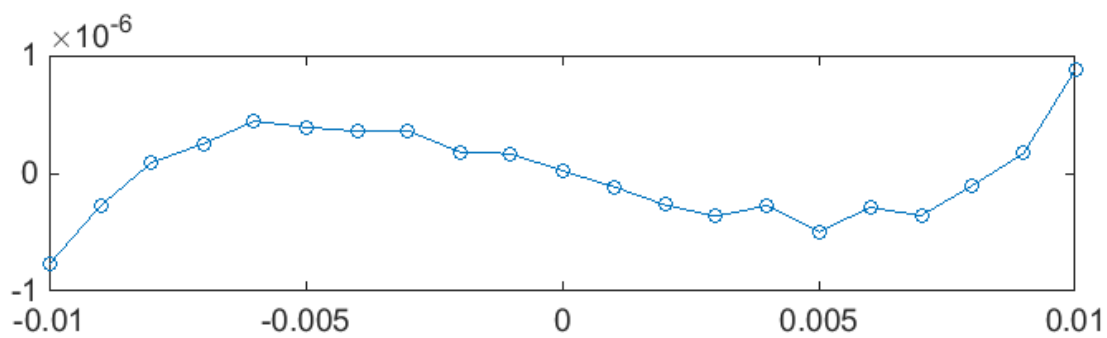
данным при проведении аппроксимации достаточно использовать полином третьей степени.

Рассмотренная процедура определения степени полинома аппроксимации проводилась для каждой модели кристалла при некоторых выборочных значениях параметра решетки. Во всех случаях оптимальной оказывалась степень полинома $n = 3$.

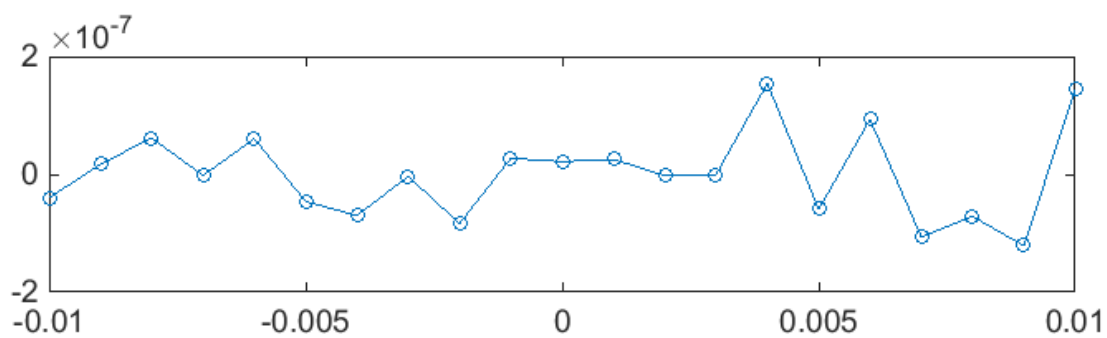
Пример аппроксимации зависимостей напряжения от деформации коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой для модели с постоянным потенциалом показан на рисунке 3.9. Данные соответствуют экспериментальным зависимостям, представленным на рисунке 3.2.



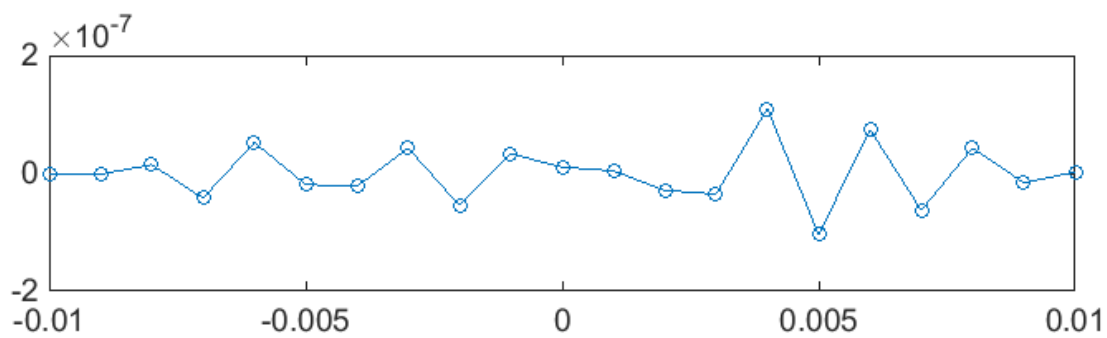
а)



б)



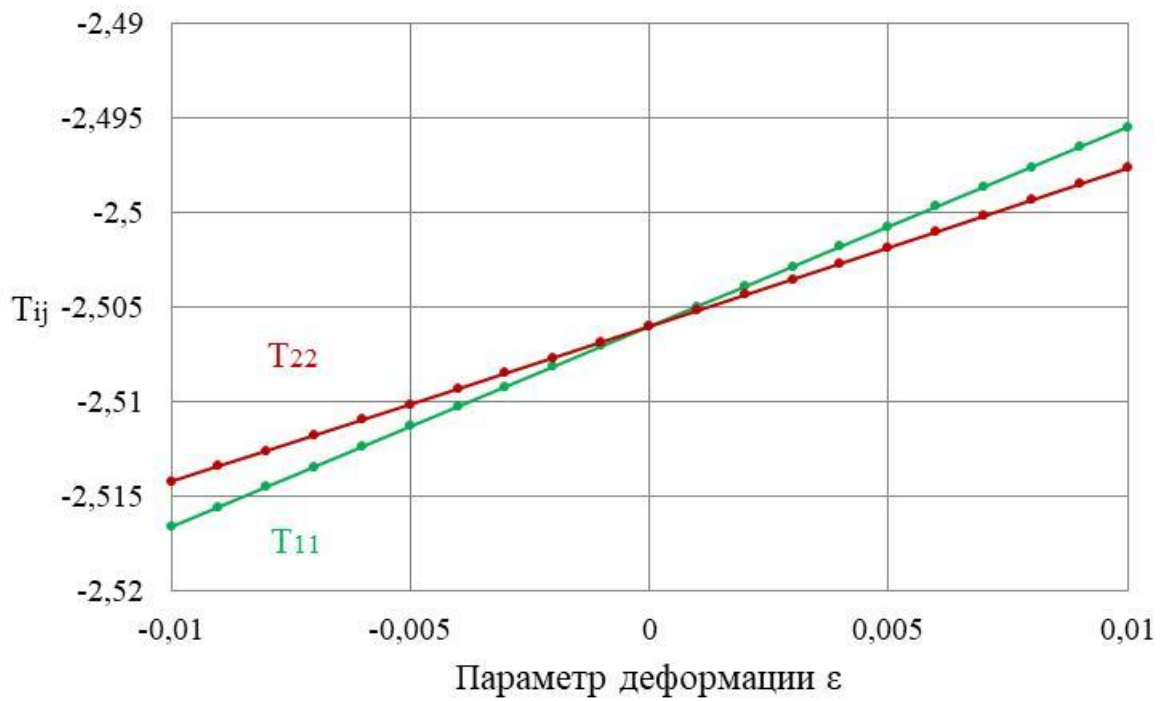
в)



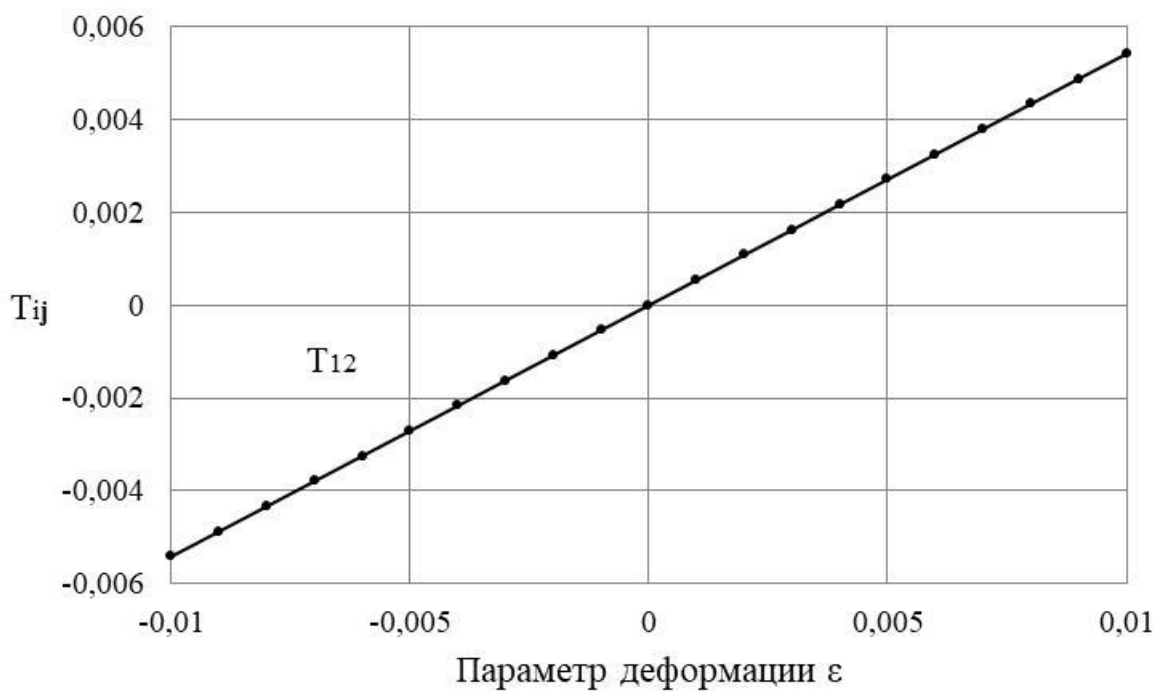
г)

Рисунок 3.8 – Графики невязок при степенях полинома:

а) $n = 1$; б) $n = 2$; в) $n = 3$; г) $n = 10$



а) аппроксимация зависимостей напряжения от деформаций T_{11} и T_{22}



б) аппроксимация зависимостей напряжения от деформаций T_{12}

Рисунок 3.9 – Аппроксимация зависимостей напряжения от деформаций коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической для модели с постоянным потенциалом: $\varphi_0 = 2,0$, $R = 1,0$, $a = 2,4$

3.4 Выводы по главе 3

1. Описана постановка вычислительного эксперимента по определению упругих постоянных по зависимостям напряжения от деформации для различных параметров модельного кристалла. Для каждого набора параметров осуществляется получение численных данных о зависимостях напряжение–деформация и последующая обработка полученных данных для определения упругих постоянных.

2. Предложен численный метод моделирования последовательности состояний однородной деформации, используемый для определения зависимостей напряжения от деформации.

3. Разработан и реализован программно алгоритм определения зависимости напряжения от деформации.

4. Разработан и реализован программно алгоритм обработки результатов вычислительных экспериментов и вычисления упругих постоянных.

ГЛАВА 4. УПРУГИЕ ПОСТОЯННЫЕ КОЛЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ИЗОТРОПНЫМ НАЧАЛЬНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ

В рамках данного исследования проведено определение упругих постоянных первого и второго порядков для моделей с постоянным потенциалом и постоянной плотностью заряда на частице. Далее приведены анализ полученных результатов для каждой модели.

4.1 Упругие постоянные коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой для модели с постоянным потенциалом

Исследование модели с постоянным потенциалом проведено для коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической (о.ц.к.) решеткой. Вычислительный эксперимент реализован при изменении параметра решетки a в диапазоне от 2,4 до 6,0 с шагом 0,1. Для каждого из значений параметра решетки проведены решения краевых задач в соответствии с алгоритмом, представленным в третьей главе [85]. Значения упругих постоянных первого порядка представлены на рисунке 4.1.

Согласно алгоритму, описанному во второй главе, значения упругих постоянных первого порядка, с физической точки зрения, представляют собой величину, обратную давлению в заданной конфигурации. Анализируя график упругих постоянных первого порядка можно сделать вывод, что при увеличении параметра решетки a значения упругих постоянных первого порядка спадают по абсолютной величине. Таким образом, при увеличении расстояния между заряженными частицами давление в коллоидном кристалле уменьшается, а в случае его увеличения на величину, в несколько раз превышающую радиус частицы, стремится к нулю.

График упругих постоянных второго порядка представлен на рисунках 4.2-4.4.

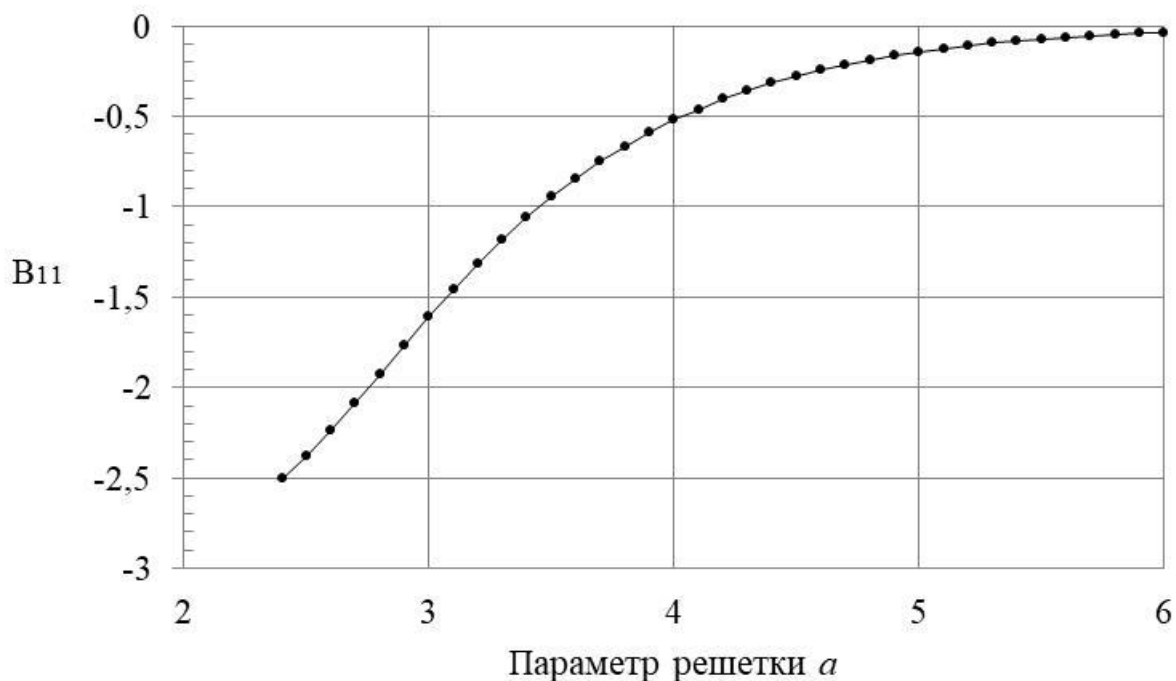


Рисунок 4.1 - Упругие постоянные первого порядка коллоидного кристалла с о.ц.к. решеткой для модели с постоянным потенциалом, $R=1$, $\varphi_0 = 2,0$

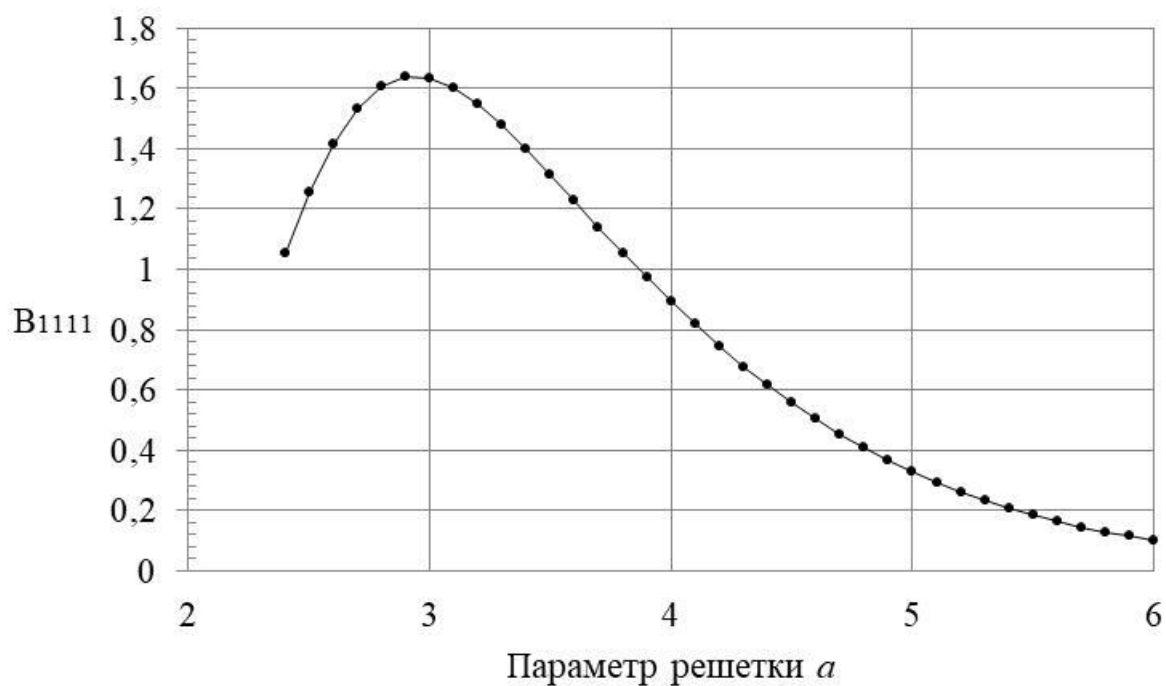


Рисунок 4.2 - Упругие постоянные второго порядка B_{1111} коллоидного кристалла с о.ц.к. решеткой для модели с постоянным потенциалом, $R=1$, $\varphi_0 = 2,0$

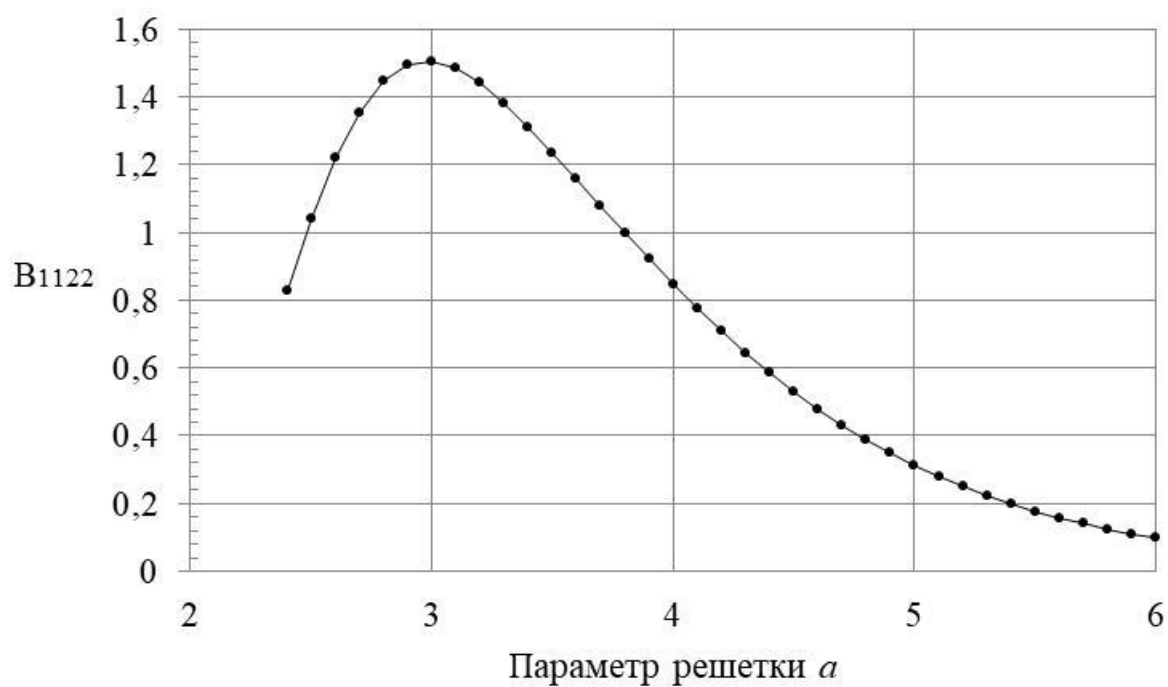


Рисунок 4.3 - Упругие постоянные второго порядка B_{1122} коллоидного кристалла с о.ц.к. решеткой для модели с постоянным потенциалом, $R=1$, $\varphi_0 = 2,0$

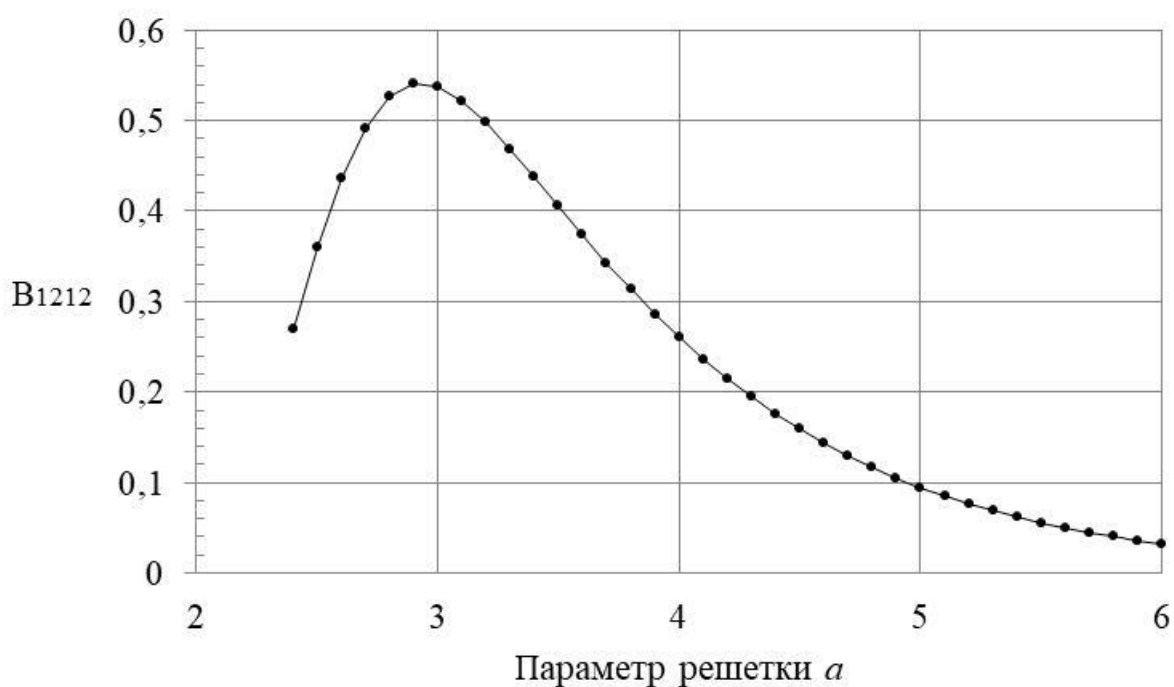


Рисунок 4.4 - Упругие постоянные второго порядка B_{1212} коллоидного кристалла с о.ц.к. решеткой для модели с постоянным потенциалом, $R=1$, $\varphi_0 = 2,0$

Графики упругих постоянных второго порядка для модели с постоянным потенциалом возрастают, достигая максимума, а затем монотонно идут на спад. Анализируя полученные данные можно заметить, что максимальные значения достигаются при параметре решетки, соизмеримом с радиусом частицы. Такой эффект является результатом заданных физических параметров модели, при которых потенциал может свободно перемещаться по поверхности частицы. Таким образом, при максимальном приближении заряженных частиц друг к другу потенциал перемещается к полюсам частицы, что характеризуется низкими значениями упругих постоянных второго порядка. В то же время при отдалении этих частиц друг от друга распределение потенциала стремится к равновесию, что обеспечивает возрастание указанных величин. При удалении на расстояние, в несколько раз превышающее радиус частицы, значения упругих постоянных второго порядка стремятся к нулю.

Полученные результаты опубликованы в работах [7, 55].

4.2 Упругие постоянные коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой для модели с постоянной плотностью заряда на частице

Вычислительный эксперимент для модели с постоянной плотностью заряда на частице проведен по аналогии с описанным ранее в разделе 4.1. Рассмотрен коллоидный кристалл с о.ц.к. решеткой, с соответствующим диапазоном значений параметра решетки a и шагом деформации. Полученные в ходе исследования упругие постоянные первого порядка представлены на рисунке 4.5.

Проведя анализ полученного результата можно сделать вывод, что при увеличении параметра решетки a значения упругих постоянных первого порядка также спадают по абсолютной величине, как и в модели с постоянным потенциалом. Однако в случае модели с постоянной плотностью заряда на частице данная зависимость имеет более резкий спад.

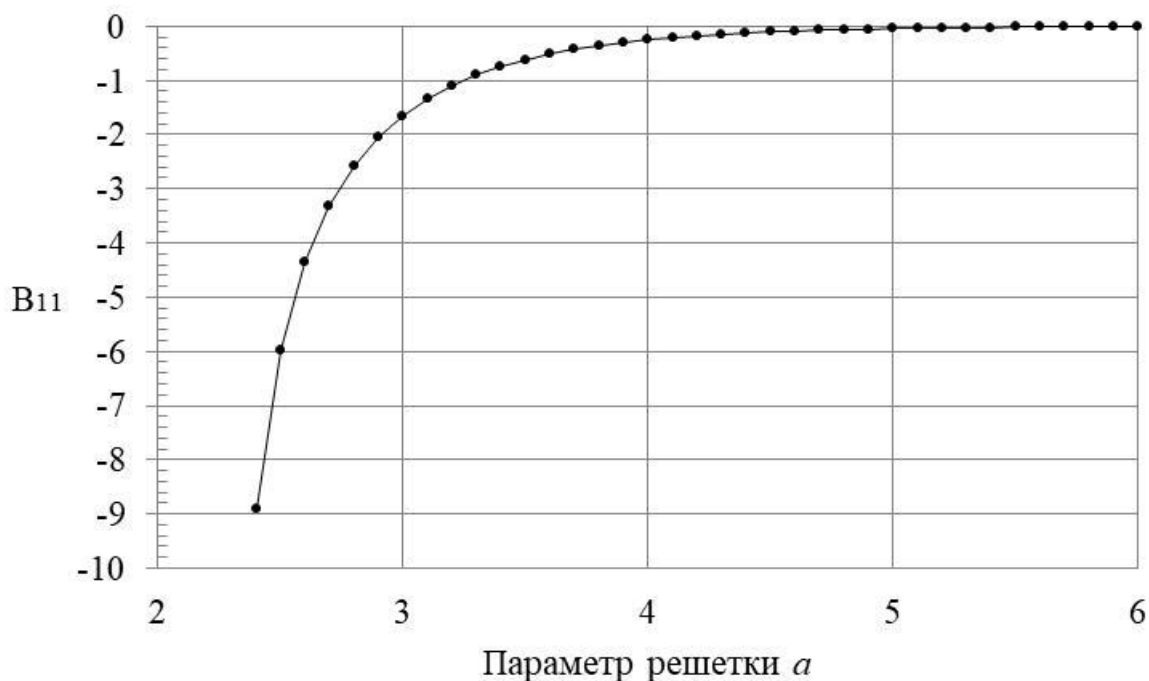


Рисунок 4.5 - Упругие постоянные первого порядка коллоидного кристалла с о.ц.к. решеткой для модели с постоянной плотностью заряда на частице, $R=1$, $\sigma_0 = 2,0$

График упругих постоянных второго порядка для модели с постоянной плотностью заряда на частице представлен на рисунках 4.6-4.8.

Значения упругих постоянных для большей наглядности представлены на логарифмической шкале.

Графики упругих постоянных второго порядка для модели с постоянным зарядом убывают с увеличением значения параметра решетки. В отличие от модели с постоянным потенциалом, в данном случае отсутствуют возрастание и убывание величин. Такой результат также является следствием выбора исходных физических параметров модели. Поскольку заряд на поверхности частицы зафиксирован, его перемещение невозможно. Таким образом, при максимальном приближении частиц друг к другу величина взаимодействия имеет максимальное значение и монотонно идет на спад при увеличении параметра решетки.

Результаты по данному вычислительному эксперименту опубликованы в [5, 56, 57].

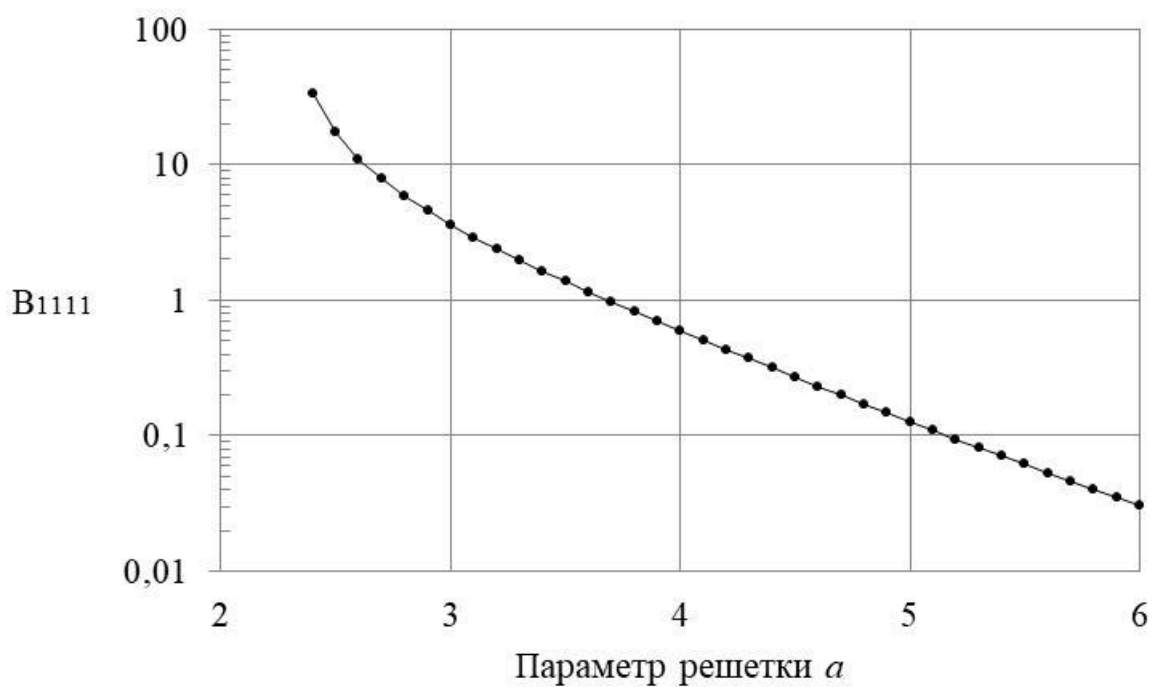


Рисунок 4.6 - Упругие постоянные второго порядка B_{1111} коллоидного кристалла с о.ц.к. решеткой для модели с постоянной плотностью заряда на частице, $R=1$, $\sigma_0 = 2,0$

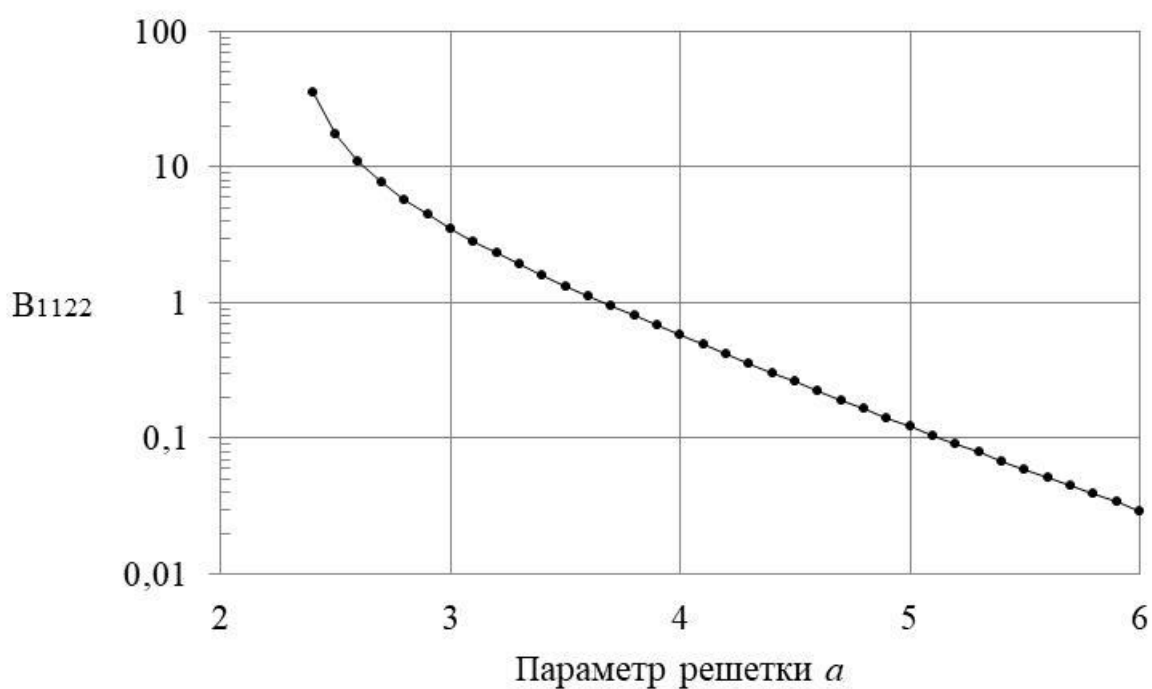


Рисунок 4.7 - Упругие постоянные второго порядка B_{1122} коллоидного кристалла с о.ц.к. решеткой для модели с постоянной плотностью заряда на частице, $R=1$, $\sigma_0 = 2,0$

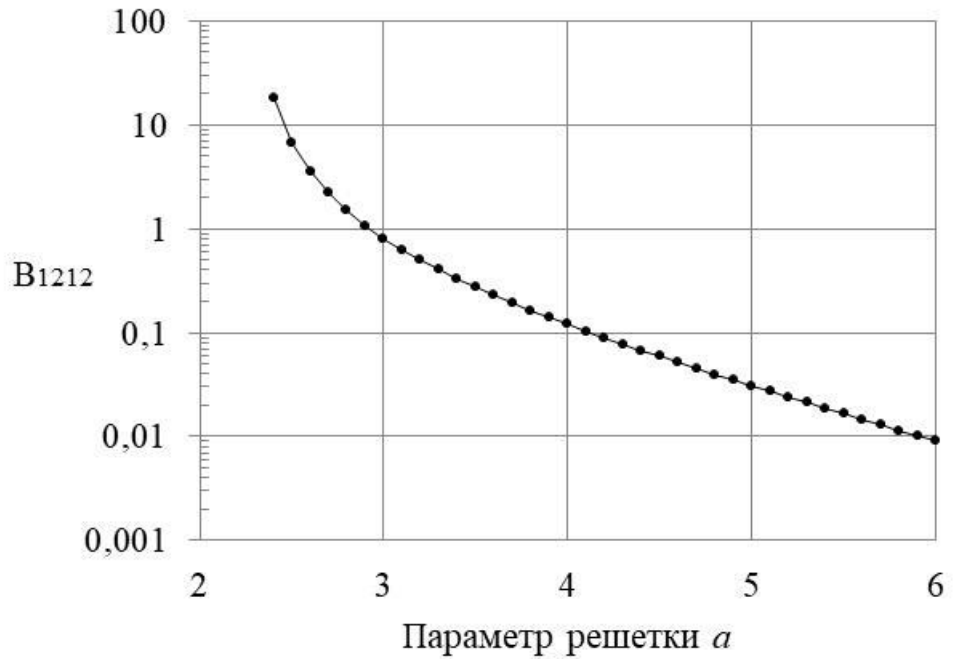


Рисунок 4.8 - Упругие постоянные второго порядка B_{1212} коллоидного кристалла с о.ц.к. решеткой для модели с постоянной плотностью заряда на частице, $R=1$, $\sigma_0 = 2,0$

Для обеих моделей характерны довольно близкие значения для модулей упругости B_{1111} и B_{1122} .

Положительные значения всех полученных величин указывают на устойчивости системы к однородным механическим деформациям во всем исследованном диапазоне значений параметра решетки.

4.3 Упругие постоянные коллоидного кристалла с простой кубической решеткой для модели с постоянным потенциалом

В данном разделе представлены результаты определения упругих постоянных коллоидного кристалла с простой кубической решеткой для модели с постоянным потенциалом частиц. Определение упругих постоянных в целом

осуществлялось в соответствии с использованием алгоритмов и программ, приведенных во второй и третьей главах соответственно.

Область определения задачи.

Для модели коллоидного кристалла с простой кубической решеткой областью определения задачи выбрана элементарная ячейка (в недеформированном состоянии — ячейка Вигнера — Зейтца). Геометрически она представляет собой куб, характеризуемый параметром решетки a , который в данном исследовании изменяется в диапазоне от 2,1 до 6,0 с шагом 0,1. В центре куба расположена частица — абсолютно твердая электрически заряженная сфера радиуса $R = 1$.

Геометрическая и топологическая информация для построения области определения задачи коллоидного кристалла с простой кубической решеткой представлены в приложении Б.2.

Граничные условия на поверхности частицы.

Определение упругих постоянных кристалла с простой кубической решеткой проводилось для модели с постоянным потенциалом, что определяет граничные условия Дирихле на поверхности частицы, которые в данном вычислительном эксперименте имеют следующие значения: $\varphi = \varphi_0 = 2,0$.

Граничные условия на внешней границе области определения.

В силу пространственной периодичности кристалла с простой кубической решеткой каждый прямолинейный участок внешней границы представляет собой плоскость зеркальной симметрии кристаллической структуры в отношении распределения потенциала и заряда (подробное описание приведено в главе 2 (раздел 2.1.2)). В таком случае на внешней границе выполняются периодические граничные условия для потенциала и нормальной компоненты градиента потенциала (раздел 2.1.3). Для модели с простой кубической решеткой имеются три вектора примитивных трансляций, которые описаны в приложении А.

Формирование краевых задач.

Все условия, представленные выше, в совокупности с уравнением Пуассона — Больцмана составляют краевые задачи, которые приводят к получению значения электростатического потенциала. Результатом проведенного вычислительного эксперимента являются упругие постоянные первого и второго порядков, представленные на рисунках 4.9-4.12.

Проведя анализ графика упругих постоянных первого порядка можно сделать вывод, что при увеличении параметра решетки a значения упругих постоянных первого порядка монотонно спадают по абсолютной величине. Таким образом, можно сделать вывод, что давление в коллоидном кристалле уменьшается при увеличении расстояния между заряженными частицами, и при увеличении данного параметра на величину, в несколько раз превышающую радиус частицы, стремится к нулю.

График упругих постоянных B_{1111} в диапазоне от 2,1 до 2,4 возрастает, достигая максимума в точке 2,4, а затем резко идет на спад с увеличением параметра решетки. График упругих постоянных B_{1122} не имеет ярко выраженных точек максимума: в диапазоне от 2,1 до 2,3 наблюдается небольшое возрастание величин, а затем медленное убывание при увеличении параметра решетки. График упругих постоянных B_{1212} при всех значениях параметра решетки имеет отрицательные значения, которые при увеличении параметра решетки возрастают, стремясь к нулю. Данный результат свидетельствует о неустойчивости системы к деформации сдвига.

Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в [83].

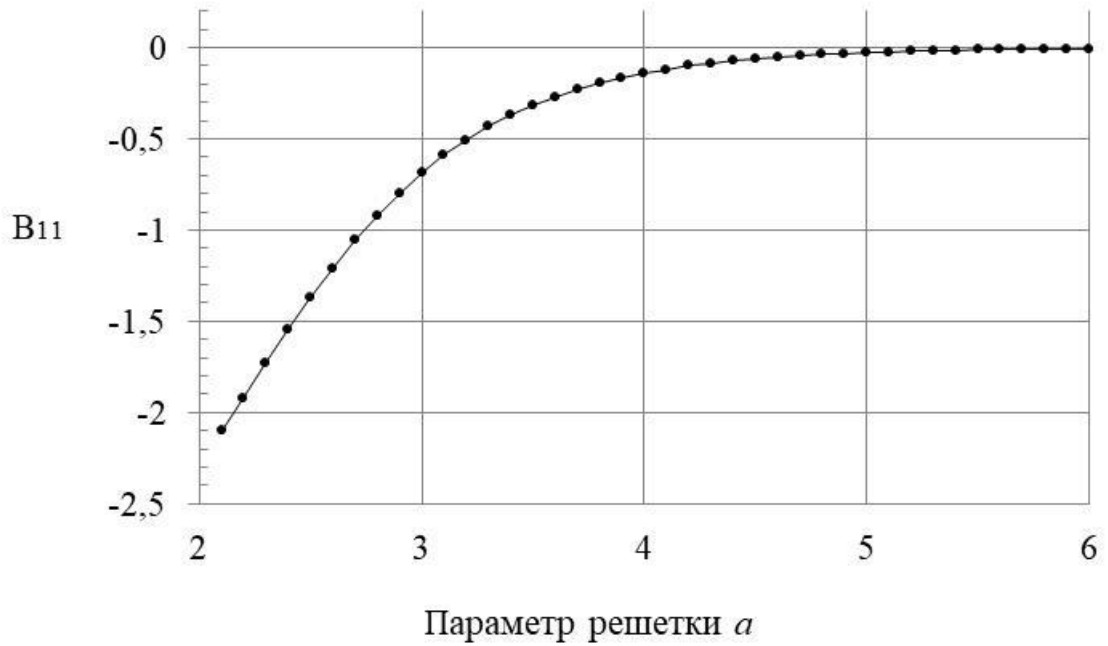


Рисунок 4.9 – Упругие постоянные первого порядка коллоидного кристалла с простой кубической решеткой для модели с постоянным потенциалом, $R=1$, $\varphi_0=2,0$

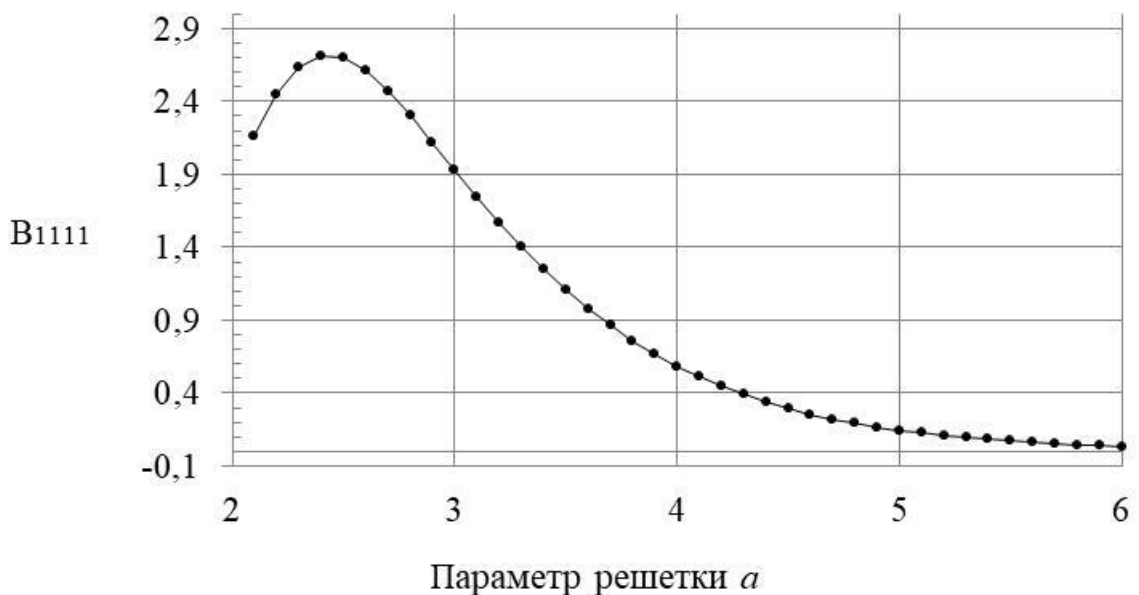


Рисунок 4.10 – Упругие постоянные второго порядка B_{1111} коллоидного кристалла с простой кубической решеткой для модели с постоянным потенциалом, $R=1$, $\varphi_0=2,0$

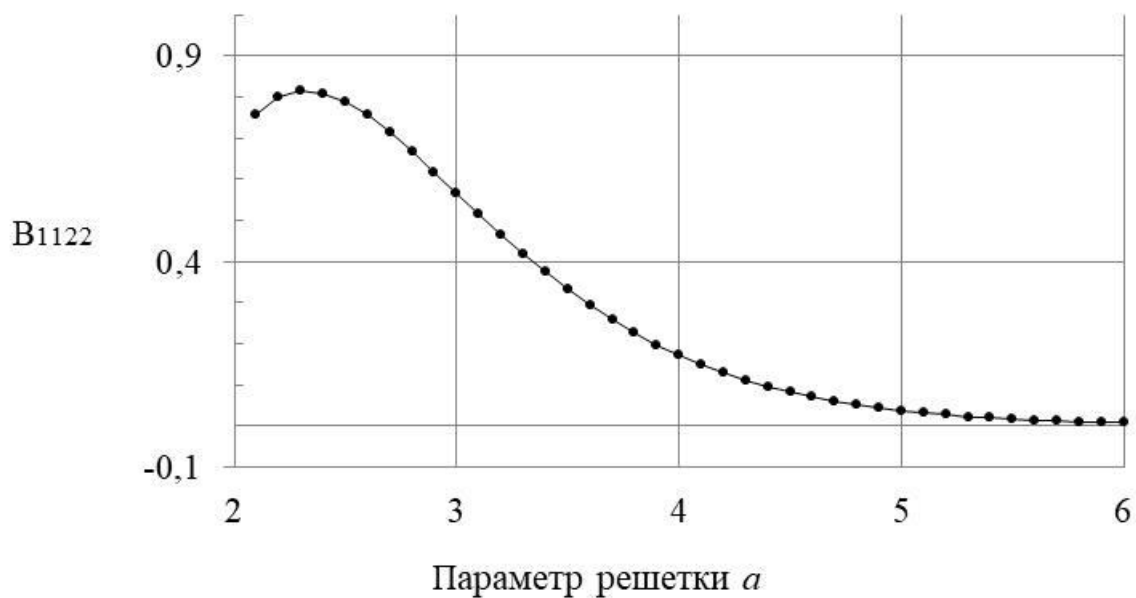


Рисунок 4.11 – Упругие постоянные второго порядка B_{1122} коллоидного кристалла с простой кубической решеткой для модели с постоянным потенциалом, $R=1$, $\varphi_0 = 2,0$

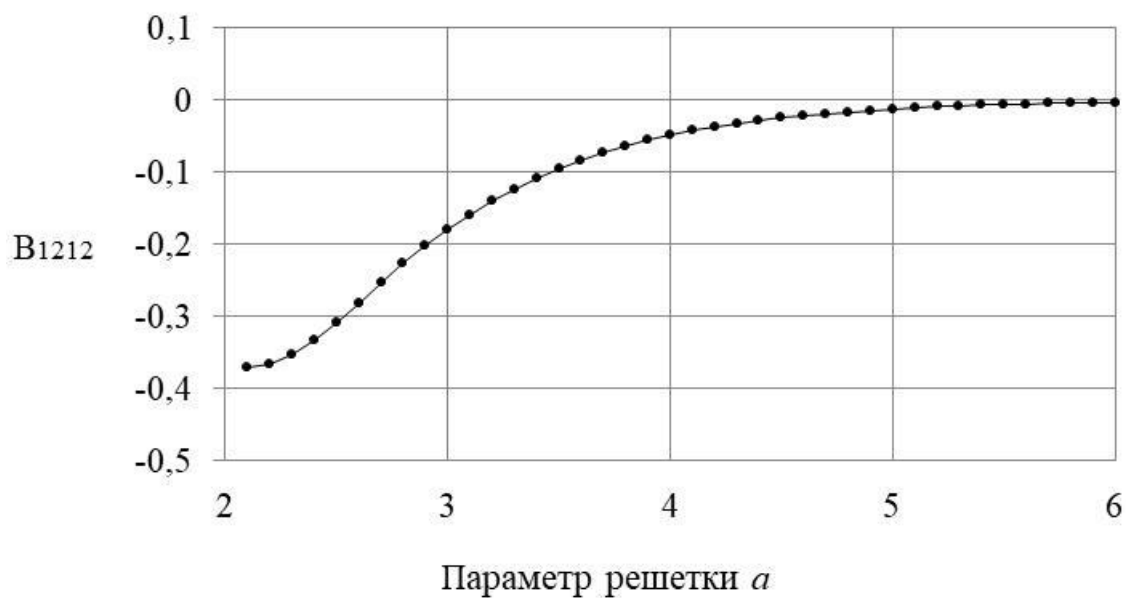


Рисунок 4.12 – Упругие постоянные второго порядка B_{1212} коллоидного кристалла с простой кубической решеткой для модели с постоянным потенциалом, $R=1$, $\varphi_0 = 2,0$

4.4 Упругие постоянные коллоидного кристалла с гексагональной решеткой для модели с постоянным потенциалом

Алгоритм определения упругих постоянных по зависимостям напряжения от деформаций, примененный к трехмерным моделям, адаптирован к двумерным. Применение алгоритма для двумерных моделей показано на примере коллоидного кристалла с гексагональной решеткой.

Исследование проведено для модели с постоянным потенциалом $\varphi_0 = 2,0$, радиусом частиц $R=1$ при изменении параметра решетки a в диапазоне от 2,1 до 6,0 с шагом 0,1.

Результатом проведенного вычислительного эксперимента являются упругие постоянные первого и второго порядков, представленные на рисунках 4.13-4.16. Полученные данные качественно повторяют результаты вычислительных экспериментов для трехмерных моделей.

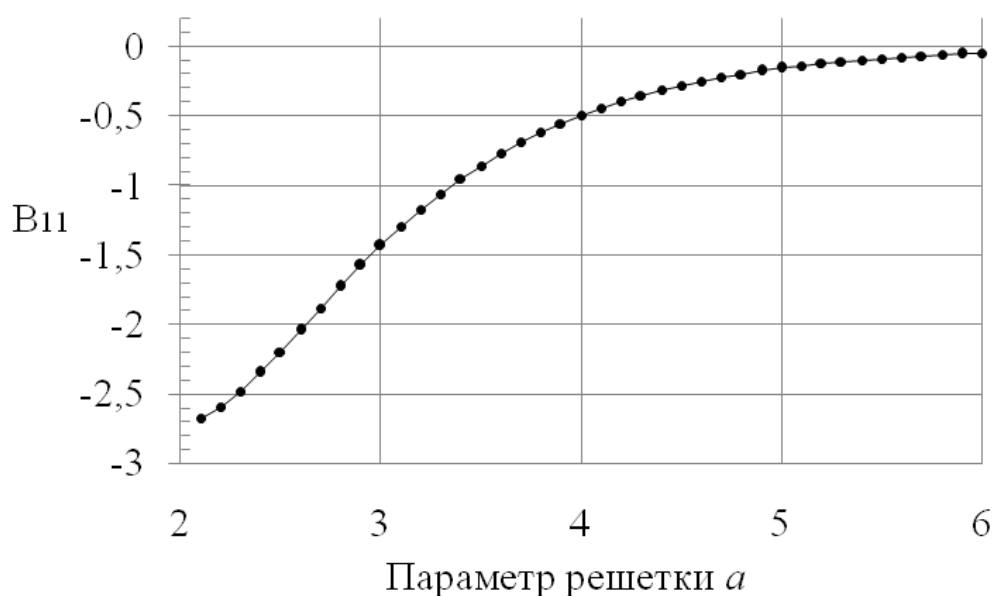


Рисунок 4.13 – Упругие постоянные первого порядка B_{11} коллоидного кристалла с гексагональной решеткой для модели с постоянным потенциалом, $R=1$, $\varphi_0 = 2,0$

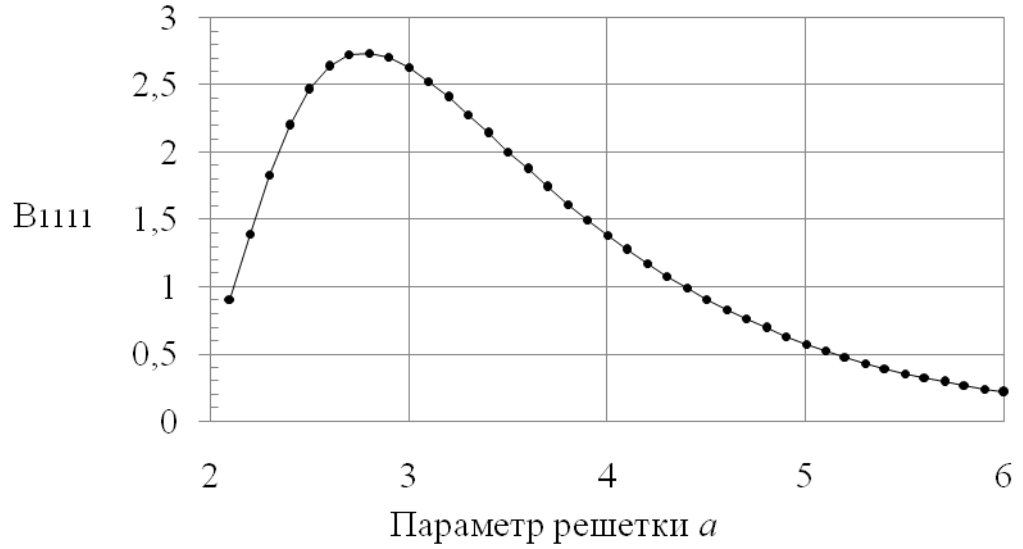


Рисунок 4.14 – Упругие постоянные второго порядка B_{1111} коллоидного кристалла с гексагональной решеткой для модели с постоянным потенциалом, $R=1$, $\varphi_0 = 2,0$

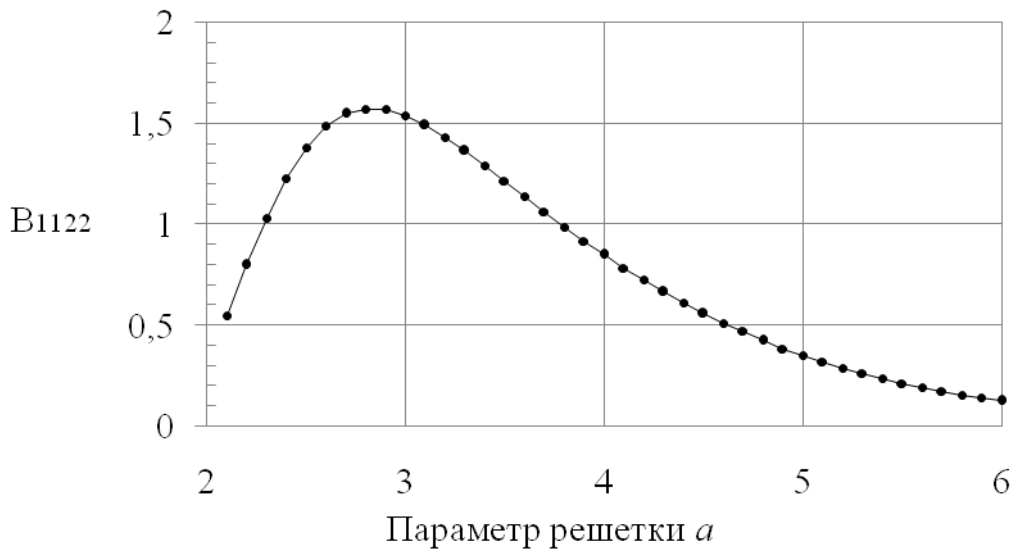


Рисунок 4.15 – Упругие постоянные второго порядка B_{1122} коллоидного кристалла с гексагональной решеткой для модели с постоянным потенциалом, $R=1$, $\varphi_0 = 2,0$

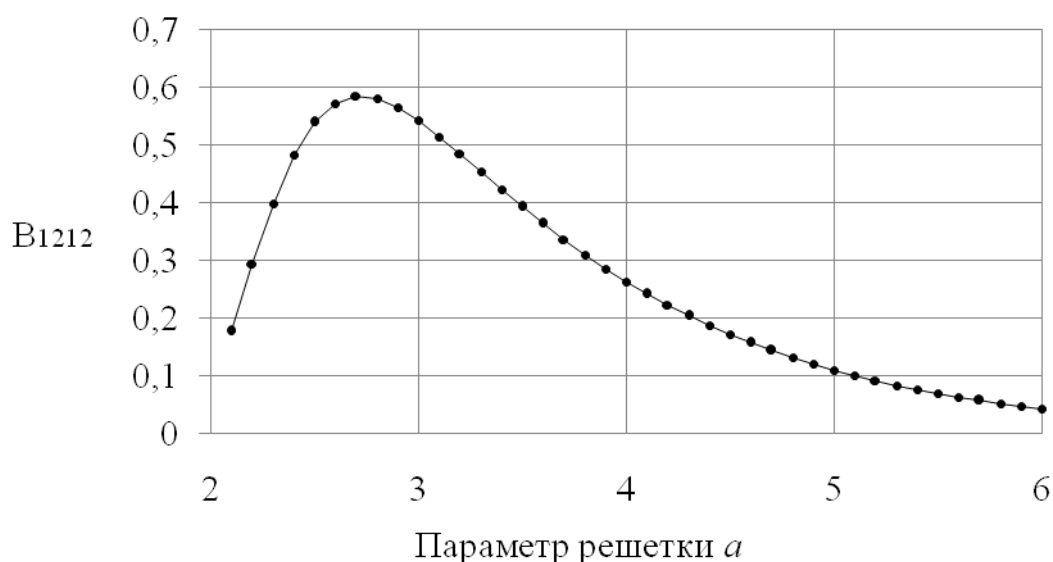


Рисунок 4.16 – Упругие постоянные второго порядка B_{1212} коллоидного кристалла с гексагональной решеткой для модели с постоянным потенциалом, $R=1$, $\varphi_0 = 2,0$

4.5 Проверка выполнения соотношения Коши

В рамках однокомпонентной модели сложное взаимодействие частиц, описанное уравнением Пуассона — Больцмана, можно заменить эффективным взаимодействием одних только частиц посредством центрального парного потенциала. В рамках данного предположения для упругих постоянных кристалла выполняются соотношения Коши, справедливые для набора упругих постоянных C_{ij} , C_{ijkl} . Упругие постоянные первого порядка данного набора совпадают с уже рассчитанными B_{ij} , поэтому на графике представлены только упругие постоянные второго порядка C_{ijkl} , связанные с вычисленными ранее следующими соотношениями [53]:

$$C_{1111} = B_{1111} - C_{11} \quad (4.5.1)$$

$$C_{1122} = B_{1122} + C_{11} \quad (4.5.2)$$

$$C_{1212} = B_{1212} - C_{11} \quad (4.5.3)$$

Результат расчета набора упругих постоянных второго порядка C_{ijkl} коллоидного кристалла с о.ц.к. решеткой для моделей с постоянным потенциалом и с постоянным зарядом представлен ниже на рисунках 4.17 и 4.18.

Анализируя полученные данные можно сделать вывод, график упругих постоянных второго порядка C_{ijkl} для модели с постоянной плотностью заряда на частице согласуется с графиком упругих постоянных B_{ijkl} . Графики принимают максимальное значение при минимальном параметре решетки и монотонно убывают с его увеличением.

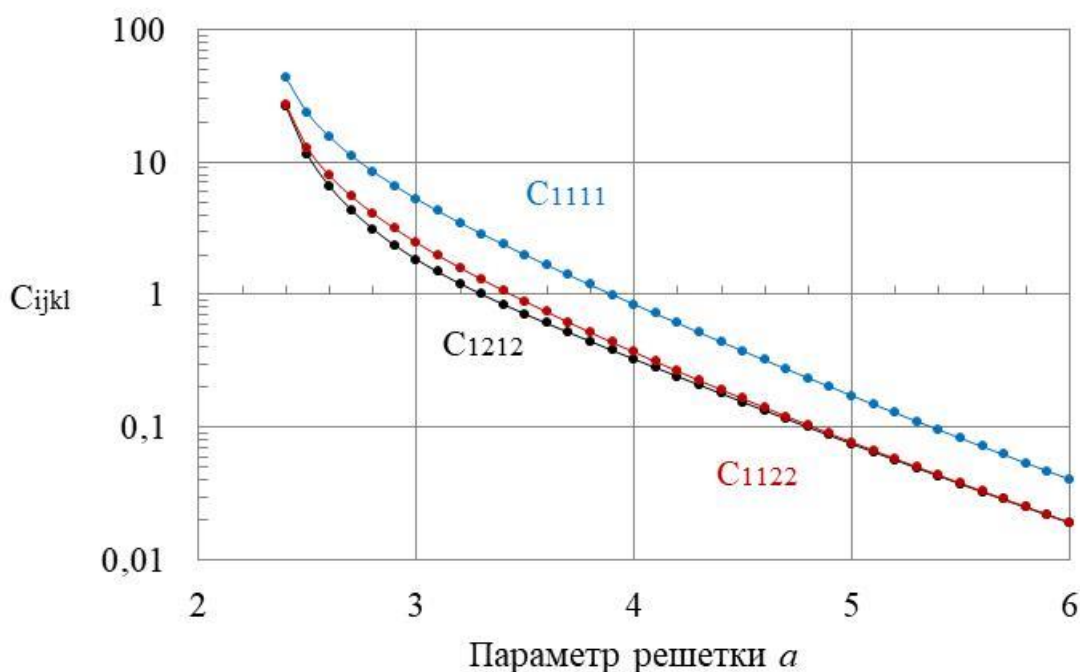


Рисунок 4.17 - Упругие постоянные второго порядка C_{ijkl} коллоидного кристалла с о.ц.к. решеткой для модели с постоянной плотностью заряда на частице, $R=1$, $\sigma_0 = 2,0$

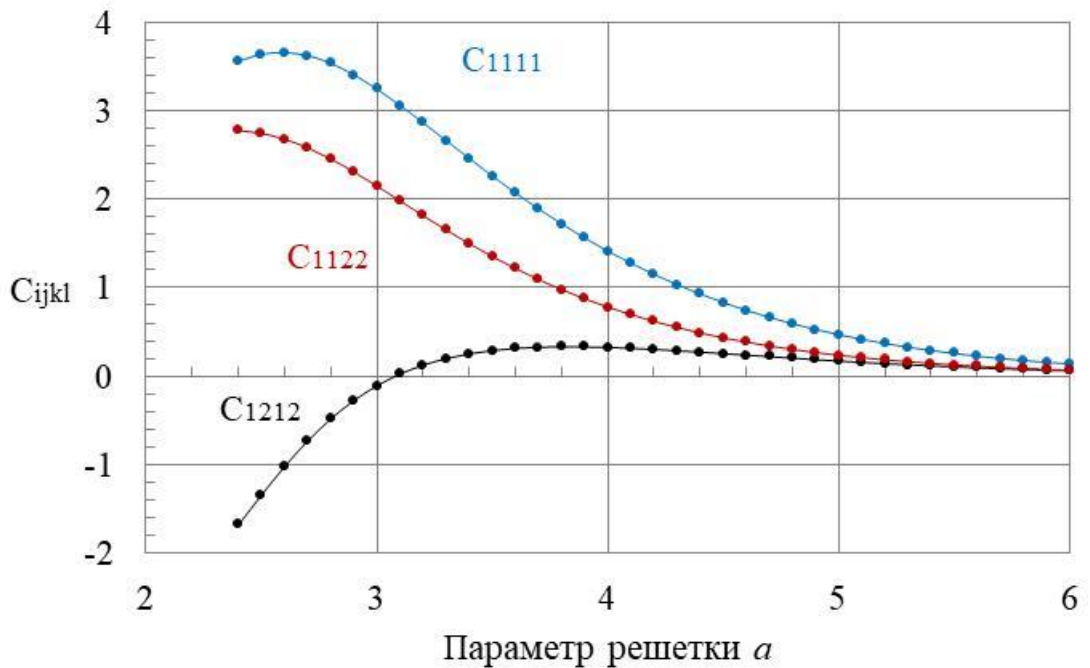


Рисунок 4.18 - Упругие постоянные второго порядка C_{ijkl} коллоидного кристалла с о.ц.к. решеткой для модели с постоянным потенциалом, $R=1$, $\varphi_0 = 2,0$

В случае набора упругих постоянных второго порядка C_{ijkl} для модели с постоянным потенциалом графики имеют ряд отличий. Во-первых, для модулей упругости C_{1111} и C_{1122} отсутствует возрастание исследуемых величин. Их графики монотонно убывают, в то время как значения B_{1111} и B_{1122} возрастают на промежутке от 2,4 до 3,9.

Вторым отличием является большее расхождение значений C_{1111} и C_{1122} . Третье отличие заключается в появлении отрицательных значений модуля упругости C_{1212} .

Результат расчета набора упругих постоянных второго порядка C_{ijkl} коллоидного кристалла с простой кубической решеткой для модели с постоянным потенциалом представлен ниже на рисунке 4.19.

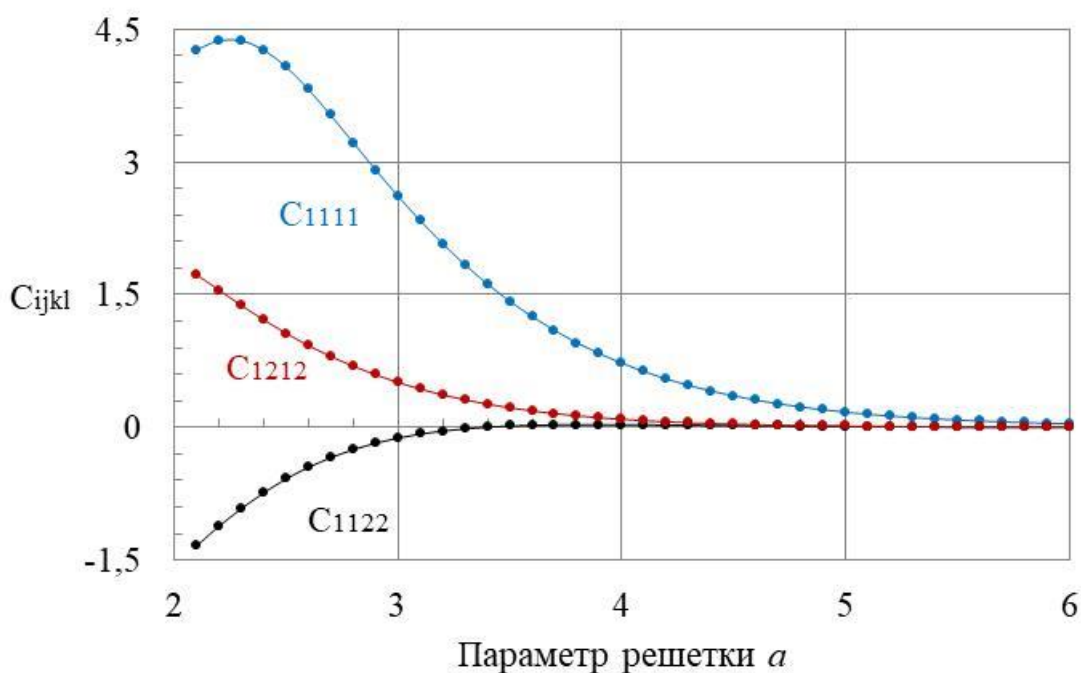


Рисунок 4.19 - Упругие постоянные второго порядка C_{ijkl} коллоидного кристалла с п.к. решеткой для модели с постоянным потенциалом, $R=1$, $\varphi_0 = 2,0$

График упругих постоянных C_{1111} в диапазоне от 2,1 до 2,2 возрастает, достигая максимума в точке 2,2, а затем резко идет на спад с увеличением параметра решетки. График упругих постоянных C_{1122} не имеет точек максимума: наблюдается монотонное убывание при увеличении параметра решетки. График упругих постоянных C_{1212} при всех значениях параметра решетки имеет отрицательные значения, которые при увеличении параметра решетки возрастают, стремясь к нулю.

Результат расчета набора упругих постоянных второго порядка C_{ijkl} коллоидного кристалла с гексагональной решеткой для модели с постоянным потенциалом представлен ниже на рисунке 4.20.

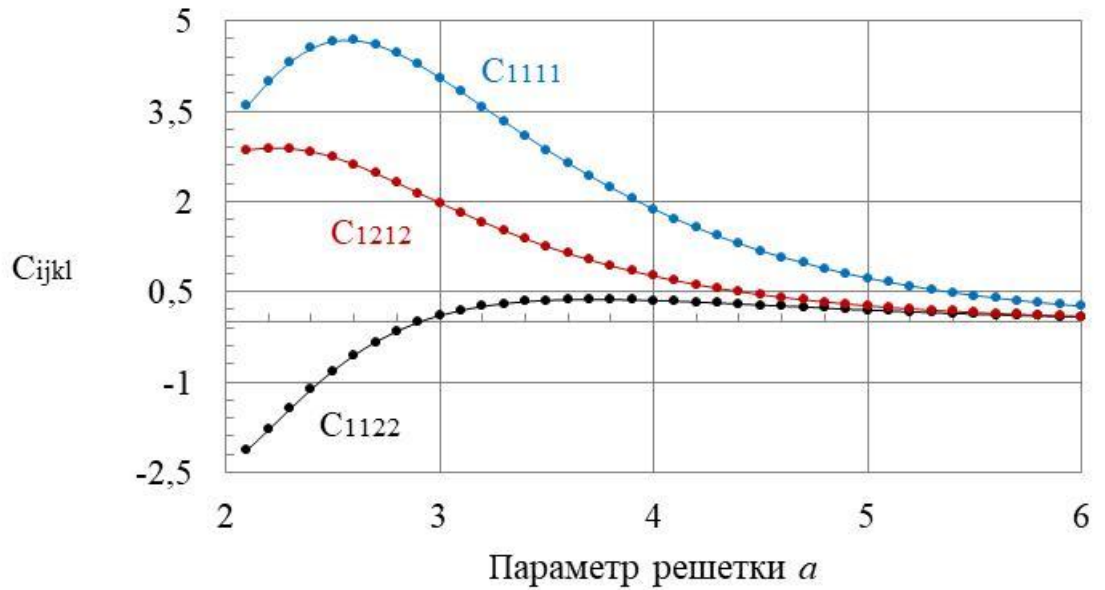


Рисунок 4.20 – Упругие постоянные C_{ijkl} коллоидного кристалла с гексагональной решеткой для модели с постоянным потенциалом $\varphi_0 = 2,0$, $R = 1$

Если взаимодействие частиц в системе ограничивается центральным парным потенциалом, то на упругие постоянные налагаются условия, известные как соотношение Коши, которые в общем случае имеют вид:

$$C_{ijkl} = C_{ikjl} \quad (4.5.4)$$

Для исследуемых кристаллов имеется только одно соотношение Коши вида:

$$C_{1122} = C_{1212} \quad (4.5.5)$$

В случае парного эффективного взаимодействия частиц упругие постоянные удовлетворяют соотношению (4.5.5), а отклонение от него является свидетельством присутствия в системе многочастичных взаимодействий, для оценки которых вводится параметр ν и проводится исследование его зависимости от параметра решетки:

$$\nu = \frac{C_{1122}}{C_{1212}} \quad (4.5.6)$$

Для систем с парным взаимодействием параметр ν равен 1.

На рисунке 4.21 приведен график зависимости параметра ν от изменения плотности коллоидного кристалла с о.ц.к. кристаллической решеткой для модели с постоянным потенциалом [6]. Из полученных результатов видно, что для рассматриваемой модели парный характер эффективного взаимодействия при уменьшении плотности кристалла увеличивается. При минимальных значениях параметра решетки (т.е. высоких плотностях кристалла) значение параметра ν является отрицательным, поскольку на данном промежутке упругая постоянная C_{1212} имеет отрицательное значение. При значениях параметра решетки больше 3 наблюдается значительное отклонение параметра ν от 1, что свидетельствует о значительной роли многочастичных взаимодействий в кристалле. Стоит отметить, что даже при максимальном значении исследуемого диапазона параметра решетки величина ν находится на значительном удалении от 1.

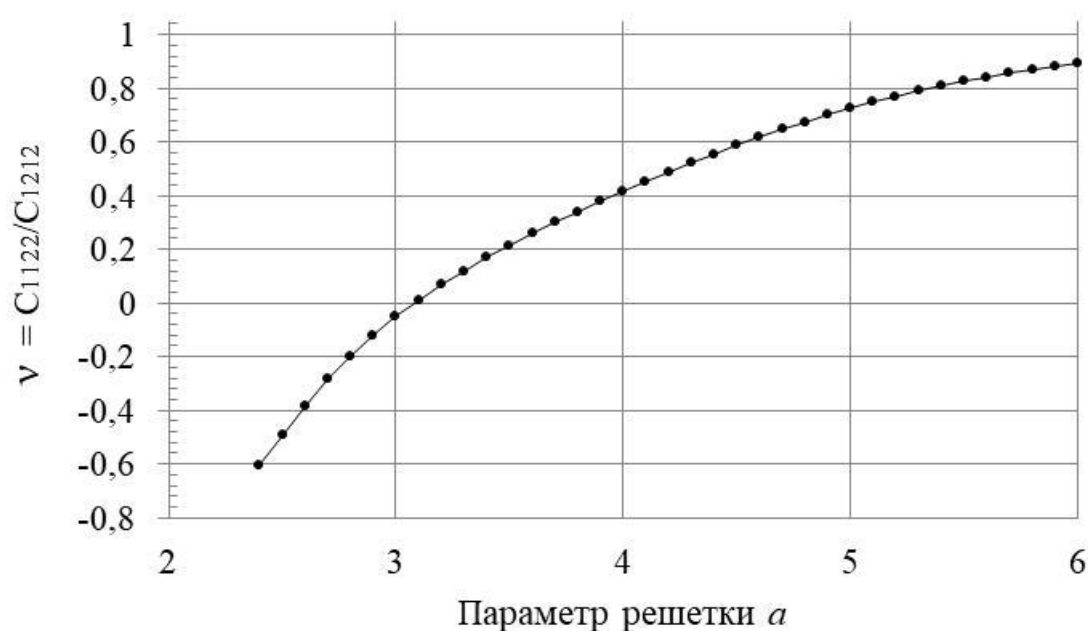


Рисунок 4.21 - Соотношение Коши для коллоидного кристалла с о.ц.к. решеткой для модели с постоянным потенциалом, $R=1$, $\varphi_0 = 2,0$

Зависимость ν от параметра решетки a коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой для модели с постоянной плотностью заряда на частице показана на рисунке 4.22 [6].

В диапазоне значений параметра решетки от 2,4 до 3,0 наблюдается убывание исследуемого параметра ν . Причем при минимальном межчастичном расстоянии принимает значение, близкое к 1. Данный показатель может означать присутствие парного взаимодействия. Однако соотношение Коши является необходимым, но не достаточным условием для этого утверждения. При значениях параметра решетки в диапазоне от 3,0 до 6,0 наблюдается увеличение параметра ν . Это означает, что при межчастичных расстояниях, превышающих радиус частицы, роль многочастичных взаимодействий уменьшается. Причем, если в области умеренных a их вклад является существенным, при максимальных значениях параметра решетки эффективное взаимодействие приближается к парному.

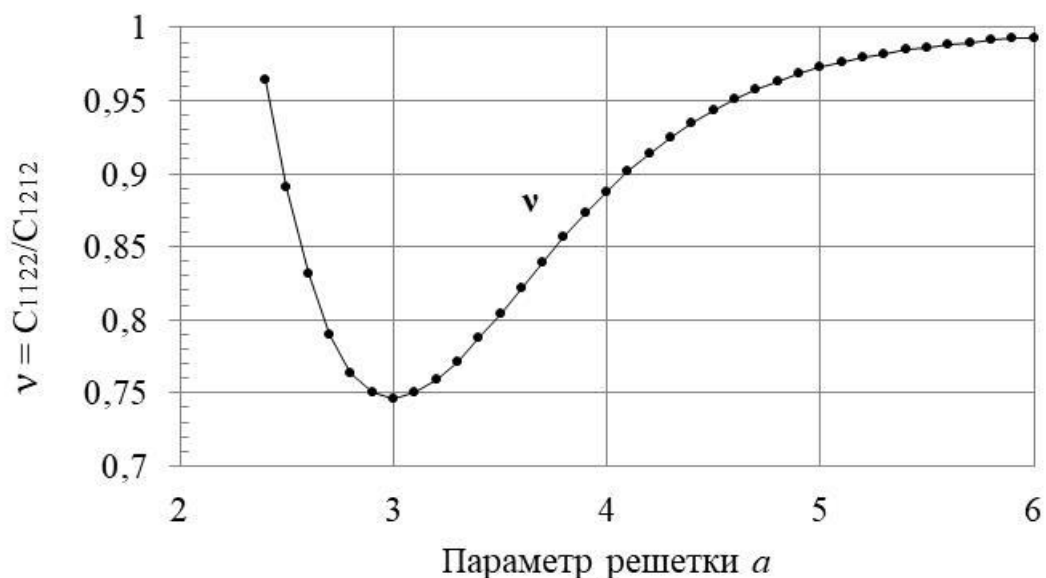


Рисунок 4.22 - Соотношение Коши для коллоидного кристалла с о.ц.к. решеткой для модели с постоянной плотностью заряда на частице, $R=1, \sigma_0 = 2,0$

Зависимость ν от параметра решетки a коллоидного кристалла с простой кубической решеткой для модели с постоянным потенциалом показана на рисунке 4.23. Полученные данные свидетельствуют о том, что в данной системе имеет место отклонения от соотношения Коши. Парный характер эффективного взаимодействия монотонно усиливается с увеличением параметра решетки a . Стоит отметить, что даже при максимальном значении исследуемого диапазона параметра решетки величина ν находится на значительном удалении от 1.

Зависимость ν от параметра решетки a коллоидного кристалла с гексагональной решеткой для модели с постоянным потенциалом показана на рисунке 4.24. Полученные данные качественно повторяют результаты для трехмерных моделей.

Таким образом, на основании проведенного исследования можно сделать вывод, что суммы парных взаимодействий недостаточно для описания эффективного взаимодействия в коллоидных кристаллах. Требуется принимать во внимание многочастичные вклады, поскольку при высоких плотностях кристалла их роль может быть существенной.

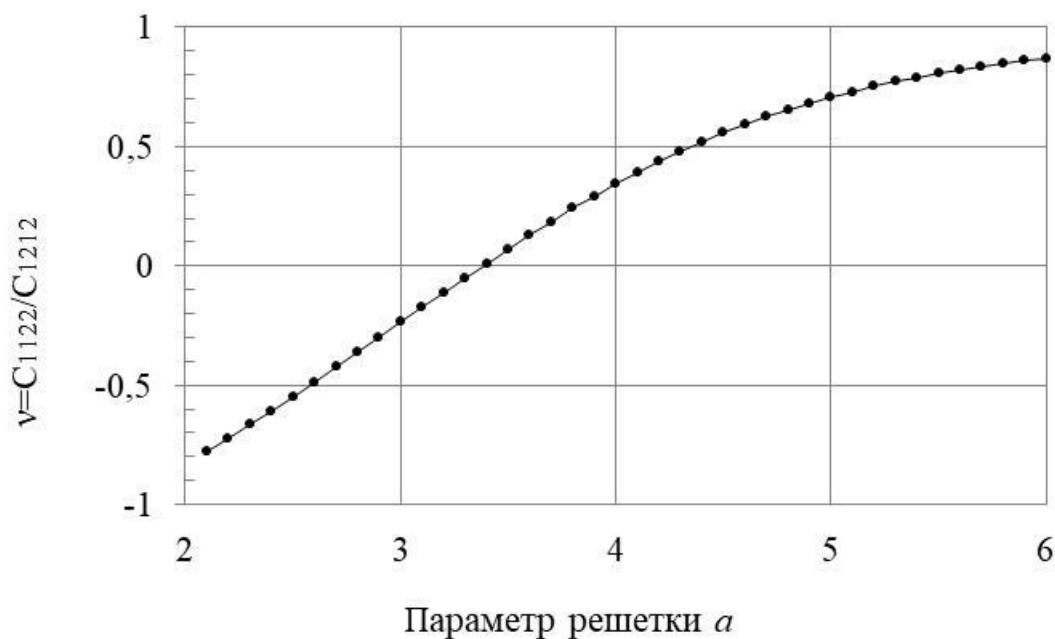


Рисунок 4.23 - Соотношение Коши для коллоидного кристалла с п.к. решеткой для модели с постоянным потенциалом, $R = 1$, $\varphi_0 = 2,0$

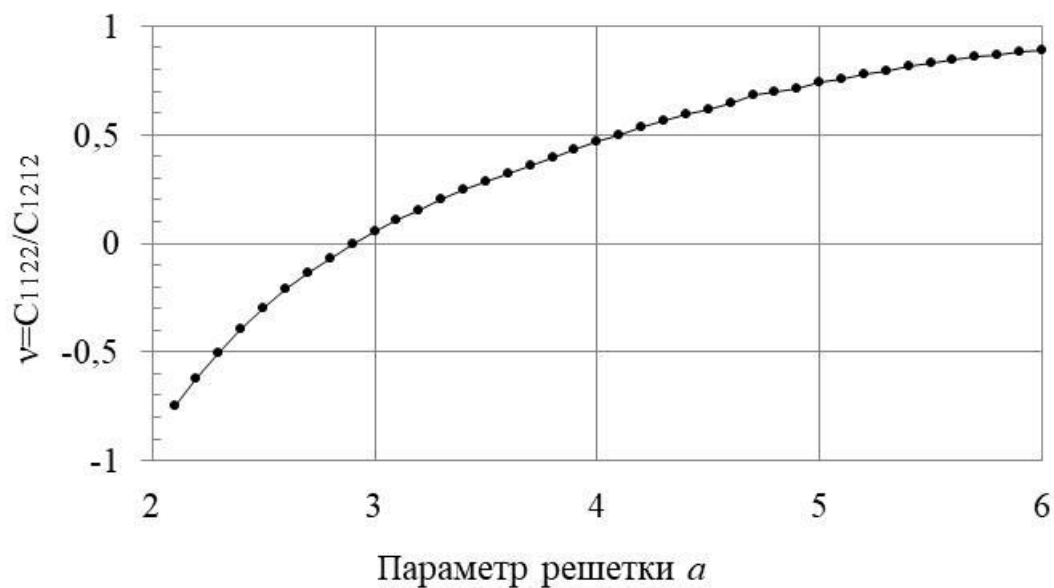


Рисунок 4.24 – Соотношение Коши коллоидного кристалла с гексагональной решеткой для модели с постоянным потенциалом $\varphi_0 = 2,0$, $R = 1$

На основании результатов вычислительных экспериментов, приведенных в данном разделе, можно сформулировать следующее

ПРЕДЛОЖЕНИЕ 4. Для всех типов исследованных кристаллов с изотропным начальным напряжением имеет место существенное отклонение от соотношения Коши, что свидетельствует о значительном вкладе многочастичных взаимодействий в общее эффективное взаимодействие частиц в этих системах.

Отклонение от соотношения Коши, обнаруживаемое в коллоидных кристаллах, может иметь значение и для неупорядоченных систем. Оно означает, что при моделировании коллоидных систем с использованием эффективных потенциалов, вообще говоря, недостаточно использовать только центральные парные потенциалы, а необходимо учитывать также вклады многочастичных взаимодействий.

4.6 Выводы по главе 4

1. Средствами вычислительного эксперимента определены и проанализированы зависимости упругих постоянных первого и второго порядков от параметра решетки для следующих моделей:

а) трехмерный электрически стабилизированный коллоидный кристалл с объемноцентрированной кубической решеткой, модели с постоянным потенциалом и постоянной плотностью заряда на частице;

б) трехмерный электрически стабилизированный коллоидный кристалл с простой кубической решеткой, модель с постоянным потенциалом;

в) двумерный электрически стабилизированный коллоидный кристалл с гексагональной решеткой, модель с постоянным потенциалом.

2. Для всех рассмотренных моделей проверена выполнимость соотношения Коши. Установлено, что для всех типов исследованных кристаллов с изотропным начальным напряжением имеет место существенное отклонение от соотношения Коши, что свидетельствует о значительном вкладе многочастичных взаимодействий в общее эффективное взаимодействие частиц в этих системах.

ГЛАВА 5. ВЕРИФИКАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1 Определение упругих постоянных по зависимостям энергии от деформаций

Как было описано ранее, в разделах 2.3.3 и 2.3.4 второй главы, существуют несколько способов определения упругих постоянных коллоидных систем. В данной работе подробно рассмотрен алгоритм, основанный на определении зависимостей напряжения от деформаций. Чтобы оценить верность полученных результатов, проведен расчет упругих постоянных согласно второму подходу, описанному в разделе 2.3.4, путем нахождения зависимостей энергии от деформаций.

Данный подход реализован для модели с постоянной плотностью заряда на частице $\sigma_0 = 2,0$. Областью определения является элементарная ячейка коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой. Радиус частицы $R = 1$. Рассмотрена одна конфигурация, при фиксированном параметре решетки $a = 3$. Параметр деформации расположен в диапазоне от $-0,01$ до $0,01$ с шагом $0,001$. Указанные параметры выбраны намеренно с целью подтверждения уже имеющихся данных.

Определение упругих постоянных проводилось аналогично с алгоритмом, представленным в главе 2 (раздел 2.3.3), и отличается от уже рассмотренного следующими пунктами (подробно описано в разделе 2.3.5):

- 1) для определения зависимостей энергии от деформаций проведены деформации трех типов, в то время как при определении зависимостей напряжения от деформаций необходимо проведение деформаций двух типов;
- 2) определение зависимостей напряжения от деформации заменено на определение зависимостей энергии от деформации.

Для обработки результатов, полученных в ходе вычислительного эксперимента, применялся программный комплекс, описанный в главе 3.

Полученные результаты представляют собой значения упругих постоянных первого и второго порядков. Они представлены в таблице 5.1, где проводится их сравнение с результатами, полученными ранее по зависимостям напряжения от деформаций для модели с аналогичными параметрами.

Таблица 5.1 — Сравнение упругих постоянных, полученных при определении зависимостей напряжения от деформаций и при определении зависимостей энергии от деформаций

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, на основании результатов, полученных при проведении данного вычислительного эксперимента можно сделать следующие выводы:

1) алгоритм определения упругих постоянных по зависимостям энергии от деформаций является допустимой альтернативой для исследования упругих свойств электрически стабилизированных коллоидных кристаллов;

2) алгоритм определения упругих постоянных по зависимостям энергии от деформаций имеет высокую точность схождения с результатами, полученными в рамках основного алгоритма;

3) результаты, полученные в рамках данного вычислительного эксперимента, являются подтверждением корректности проведенных расчетов.

Полученные результаты опубликованы в работе [10].

5.2 Определение упругих постоянных через силовые постоянные

Для дополнительной проверки точности моделей проведен расчет упругих постоянных через силовые постоянные.

Поскольку данный подход основан на моделировании большого количества частиц, представляется затруднительным его применение к трехмерным коллоидным кристаллам. Поэтому вычислительный эксперимент проведен для двумерного коллоидного кристалла с гексагональной решеткой.

Алгоритм определения силовых постоянных двумерного кристалла

Силовые постоянные $C_{\alpha\beta}^{\mathbf{M}}$ двумерного монокристалла определяется следующим выражением [46]:

$$C_{\alpha\beta}^{\mathbf{M}} = \frac{\partial^2 U}{\partial Z_{\alpha,0} \partial Z_{\beta,\mathbf{M}}}, \quad (5.2.1)$$

где U — энергия системы, $Z_{\alpha,\mathbf{M}}$ — α -компонента смещения частицы, $\alpha = x, y$, $\beta = x, y$, \mathbf{M} — вектор решетки Бравэ. Силовые постоянные для любого конкретного \mathbf{M} могут быть представлены в виде матрицы $C^{\mathbf{M}} = \left\| C_{\alpha\beta}^{\mathbf{M}} \right\|$ размером 2×2 .

Производные

$$F_{\alpha,\mathbf{M}} = \frac{\partial U}{\partial Z_{\alpha,\mathbf{M}}}, \quad (5.2.2)$$

являются α -компонентами $F_{\alpha,\mathbf{M}}$ силы для \mathbf{M} . В таком случае силовые постоянные принимают вид:

$$C_{\alpha\beta}^{\mathbf{M}} = \frac{\partial F_{\alpha,\mathbf{M}}}{\partial Z_{\beta,0}}. \quad (5.2.3)$$

Компоненты силы $F_{\alpha,\mathbf{M}}$ вычисляются напрямую, без дифференцирования, путем интегрирования тензора напряжений T_{ij} :

$$F_{\alpha,\mathbf{M}} = \oint_{\Gamma} e_a \cdot T \cdot \mathbf{n} dl, \quad (5.2.4)$$

где $\alpha = x, y$, dl — элемент длины границы Γ ячейки Вигнера — Зейтца, \mathbf{n} — единичный вектор внешней нормали, e_a — соответствующий единичный базисный вектор декартовой системы координат.

Для нахождения силовых постоянных $C_{\alpha\beta}^M$ осуществлялось смещение $Z_{\beta,0}$ центральной частицы из положения равновесия в направлениях $\beta = x, y$ и определялись силы $F_{\alpha,M}(Z_{\beta,0})$, действующие на все частицы M кристалла. Силовые постоянные определялись путем дифференцирования вычисленных зависимостей $F_{\alpha,M}(Z_{\beta,0})$ согласно формуле 5.2.3.

Набор независимых силовых постоянных включает в себя только матрицы $C^{(1,0)}$, $C^{(-1,2)}$ и $C^{(2,0)}$, которые являются диагональными. Остальные матрицы находятся по симметрии.

Связь упругих и силовых постоянных

Связь упругих постоянных C_{ijkl} и силовых постоянных $A_{ni,mj}$ имеет вид [128]:

$$C_{ijkl} = D_{ikjl} + D_{jkil} - D_{ikjl} - C_{jl}\delta_{ik} - C_{il}\delta_{jk} + C_{kl}\delta_{ij}, \quad (5.2.5)$$

где

$$D_{ijkl} = -\frac{1}{2} \frac{1}{V_C} \sum_m A_{0i,mj} r_{mk} r_{ml},$$

где \mathbf{r}_n — радиус-вектор частицы n , V_C — объем (здесь: площадь) ячейки.

5.2.1 Определение силовых постоянных для модели с гексагональной решеткой

Исследование проведено согласно представленному алгоритму для модели с постоянным потенциалом $\varphi_0 = 2,0$, радиусом частиц $R = 1$ при изменении параметра решетки a в диапазоне от 2,1 до 8,0 с шагом 0,1. Область определения

задачи включала в себя произвольно выбранную частицу и ее ближайших соседей до третьего порядка.

Функциональные зависимости $F_{\alpha, \mathbf{M}}(Z_{\beta, 0})$, $\beta = x, y$ для каждого α и \mathbf{M} в области определены для набора из 21 значения $Z_{\beta, 0}$, включающего нулевое значение, десять точек в положительном β - направлении и десять точек в отрицательном β - направлении с одинаковым шагом. Максимальный сдвиг частицы из положения равновесия составляет 10% от расстояния $(a - 2R)$ между двумя ближайшими частицами. Фактически численные расчеты проведены только для смещений в положительном направлении. Данные для смещений в отрицательном направлении получены с применением инверсионной симметрии.

Объем проводимых расчетов значительно снижается с учетом точечной симметрии кристалла. Для модели с гексагональной решеткой [88] достаточно провести смещение частицы только в положительном направлении оси Ox и не проводить в отрицательном. При этом учет зеркальной симметрии относительно оси Ox во время сдвигов вдоль нее позволяет использовать при расчете только половину области определения (в данном исследовании — верхняя).

За счет понижения размерности задачи оказалось возможным практически осуществить решение уравнения Пуассона — Больцмана в системе с большим числом частиц. Решение осуществлялось методом конечных элементов.

Впервые решение такой задачи для соседей первого и второго порядков проведено в [2]. В данной работе определены силовые постоянные до третьего порядка включительно. На рисунках 5.1-5.4 представлены изображения полученных результатов. Вертикальные оси графиков имеют разный масштаб для более наглядного представления.

Результаты данного вычислительного эксперимента с высокой точностью сходятся с полученными в [2]. Это подтверждает верность проведенных ранее расчётов силовых постоянных первого и второго порядков для коллоидного кристалла с двумерной гексагональной решеткой.

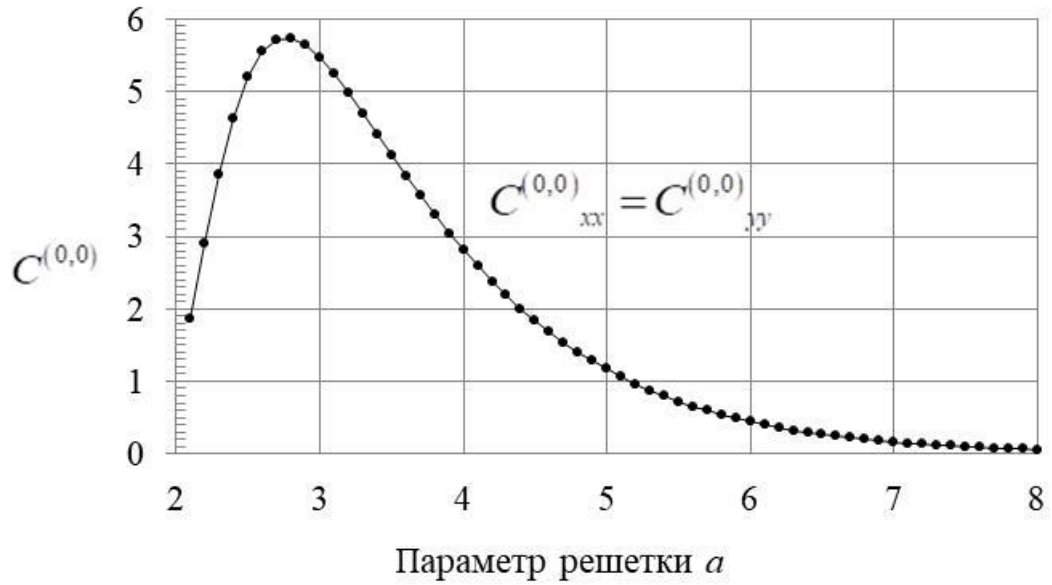


Рисунок 5.1 – Силовые постоянные $C^{(0,0)}$ коллоидного кристалла с гексагональной решеткой для модели с постоянным потенциалом $\varphi_0 = 2,0$, $R=1$

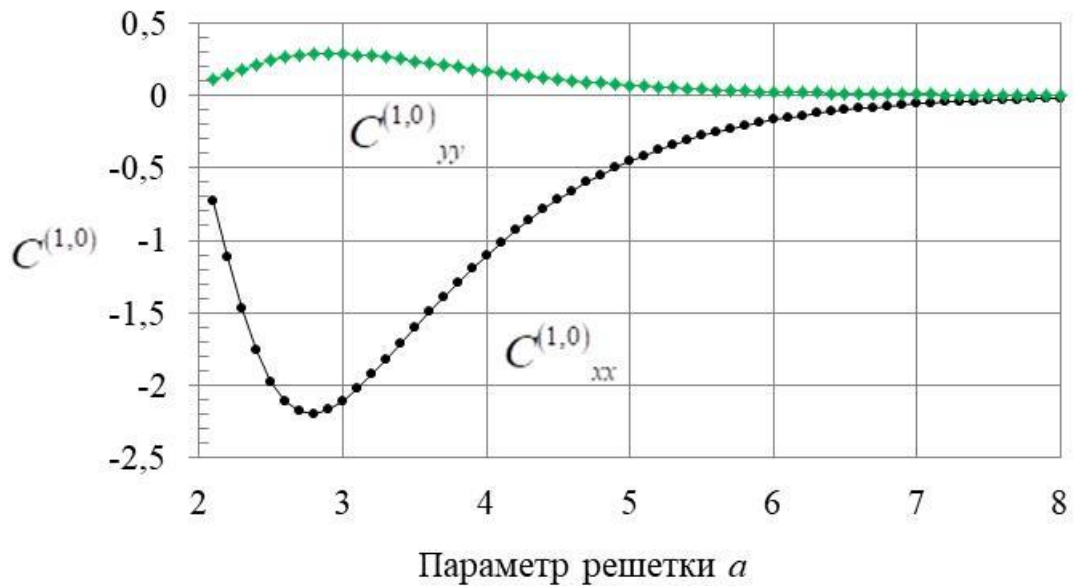


Рисунок 5.2 – Силовые постоянные первого порядка $C^{(1,0)}$ коллоидного кристалла с гексагональной решеткой для модели с постоянным потенциалом $\varphi_0 = 2,0$, $R=1$

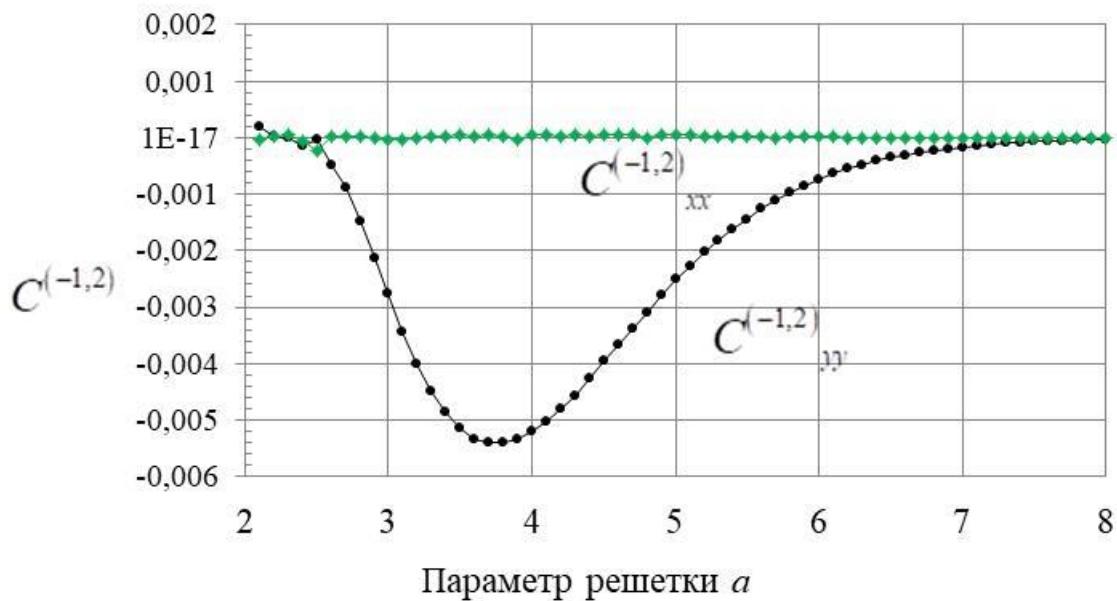


Рисунок 5.3 – Силовые постоянные второго порядка $C^{(-1,2)}$ коллоидного кристалла с гексагональной решеткой для модели с постоянным потенциалом $\varphi_0 = 2,0$, $R=1$

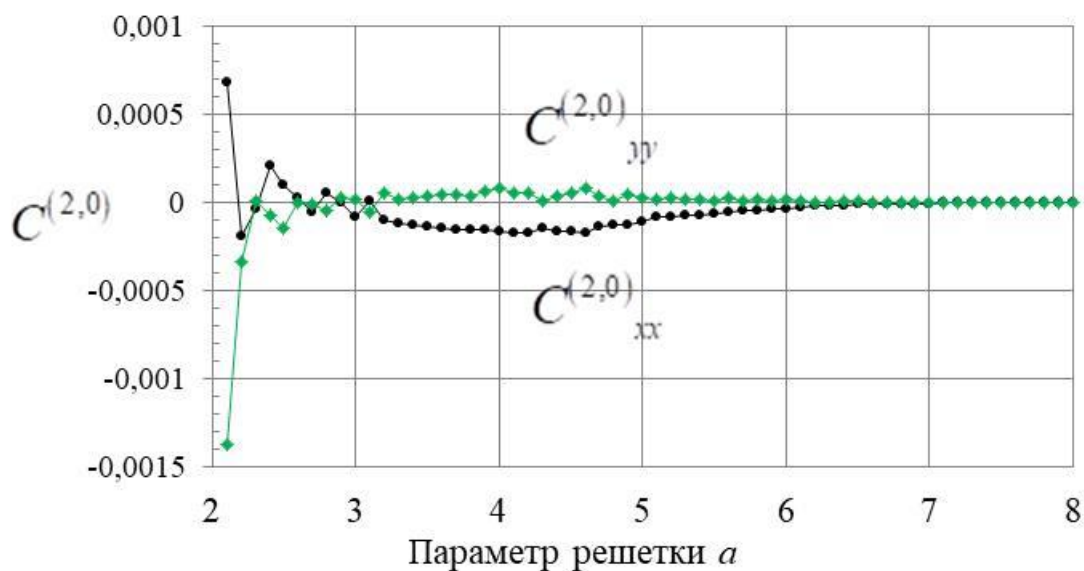


Рисунок 5.4 – Силовые постоянные третьего порядка $C^{(2,0)}$ коллоидного кристалла с гексагональной решеткой для модели с постоянным потенциалом $\varphi_0 = 2,0$, $R=1$

Новизной проведенного вычислительного эксперимента является определение силовых постоянных третьего порядка для данной модели. Определение их численного значения затруднено в связи с ограниченной вычислительной мощностью, поэтому представленные результаты свидетельствуют только об их присутствии.

5.2.2 Определение упругих постоянных через силовые постоянные

Согласно теории упругости сред с начальным напряжением [128], упругие постоянные могут быть выражены через силовые в соответствии с алгоритмом, рассмотренным выше. Давление в системе p вычисляется через тензор напряжений, усредняя нормальную составляющую силы на границе ячейки Вигнера — Зейтца [124]:

$$p = -\frac{1}{L} \oint_{\Gamma} \mathbf{n} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} dl, \quad (5.2.6)$$

где L — длина границы ячейка Вигнера — Зейтца Γ . Интегрирование в (5.2.6) осуществляется для коллоидной частицы, находящейся в состоянии равновесия. Результаты для исследуемой модели представлены на рисунках 5.5-5.6.

Численное значение упругой постоянной первого порядка B_{11} коллоидного кристалла с гексагональной решеткой для модели с постоянным потенциалом при заданных параметрах рассматривалось ранее в [2]. Результат, полученный в настоящем исследовании, подтверждает данные предыдущих вычислительных экспериментов [2].

Полученные результаты опубликованы в [51].

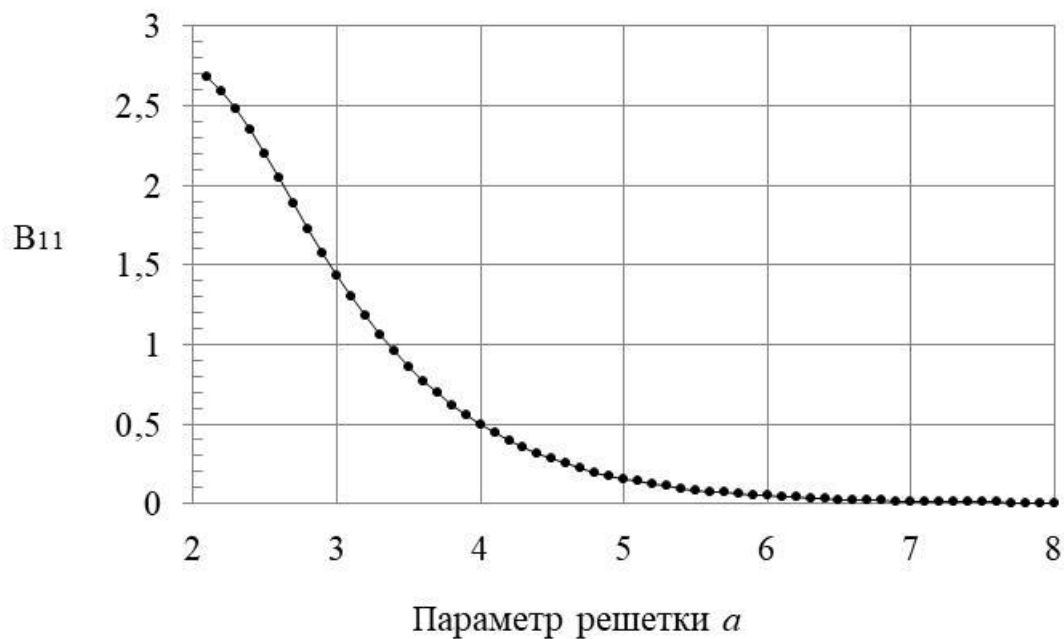


Рисунок 5.5 – Упругие постоянные первого порядка B_{11} коллоидного кристалла с гексагональной решеткой для модели с постоянным потенциалом $\varphi_0 = 2,0$, $R = 1$

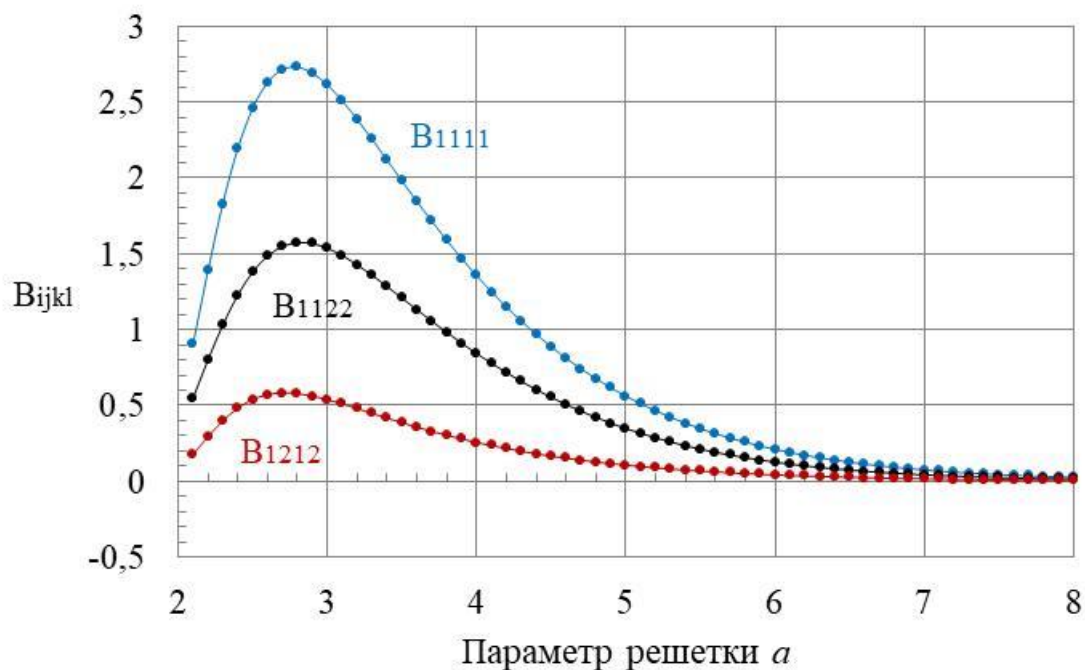


Рисунок 5.6 – Упругие постоянные второго порядка B_{1111} , B_{1122} и B_{1212} коллоидного кристалла с гексагональной решеткой для модели с постоянным потенциалом $\varphi_0 = 2,0$, $R = 1$

5.2.3 Сравнение результатов для упругих постоянных

Проведено сравнение упругих постоянных, определенных в результате вычисления через силовые постоянные, с полученными в рамках прямого вычислительного эксперимента (результаты представлены в разделе 4.4). Примеры для трех параметров решетки приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 — Сравнение результатов, полученных двумя подходами

Сравнение результатов				
Тип определения	B_{11}	B_{1111}	B_{1122}	B_{1212}
Параметр решетки	$a = 2,1$			
Прямой вычислительный эксперимент	-2,67952	0,90228	0,54715	0,17735
Через силовые постоянные	-2,67952	0,90164	0,54738	0,17713
Параметр решетки	$a = 4,0$			
Прямой вычислительный эксперимент	-0,49610	1,37674	0,85045	0,26312
Через силовые постоянные	-0,49611	1,35560	0,84263	0,25649
Параметр решетки	$a = 6,0$			
Прямой вычислительный эксперимент	-0,04701	0,21336	0,12723	0,04316
Через силовые постоянные	-0,04701	0,21033	0,12605	0,04214

Проведя анализ можно сделать вывод, что проведенный вычислительный эксперимент по определению упругих постоянных через силовые подтверждает результаты, полученные в рамках основного подхода.

Однако стоит отметить, что данные прямого вычислительного эксперимента являются более точными, поскольку расчет упругих постоянных через силовые не учитывает вклад межчастичных взаимодействия в общее эффективное взаимодействие в системе.

5.3 Проверка специального случая для кристалла с гексагональной решеткой

Как было указано ранее, для исследуемых коллоидных кристаллов в силу высокой симметрии имеют только три независимые упругие постоянные второго порядка.

Фактически для гексагональной решетки количество независимых упругих постоянных второго порядка сокращено до двух, связанных отношением:

$$C_{1111} = C_{1122} + 2C_{1212} \quad (5.3.1)$$

Данное свойство кристалла является уникальным и позволяет провести проверку специального случая для кристалла с гексагональной решеткой. В таблице 5.3 приведены результаты для трех значений параметра решетки.

Таблица 5.3 — Проверка точности расчетов в рамках одной модели

Проверка соотношения				
Параметр решетки	C_{1122}	C_{1212}	Расчетное C_{1111}	C_{1111}
$a = 3,0$	0,10422	1,97692	4,05806	4,05803
$a = 4,0$	0,35435	0,75923	1,87281	1,87285
$a = 5,0$	0,19623	0,26582	0,72787	0,72787

На основании представленных данных можно сделать вывод о корректности и высокой точности проведенных расчетов.

5.4 Выводы по главе 5

1. Проведен расчет упругих постоянных первого и второго порядков электрически стабилизированного коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой по зависимостям энергии от деформации. Проведено сравнение с данными, полученными при определении упругих постоянных по зависимостям напряжения от деформации. Установлено хорошее совпадение результатов, что свидетельствует о согласованности и непротиворечивости двух подходов.

2. Для модели двумерного коллоидного кристалла с гексагональной решеткой проведено измерение силовых постоянных и расчет упругих постоянных через силовые постоянные. Проведено сравнение с данными, полученными при непосредственном определении упругих постоянных по зависимостям напряжения от деформации. Получено хорошее согласие результатов. Сделан вывод о том, что проведенный вычислительный эксперимент по определению упругих постоянных через силовые постоянные подтверждает результаты, полученные в рамках основного подхода.

3. Для модели двумерного коллоидного кристалла с гексагональной решеткой проведена проверка специального случая, заключающегося в выполнении особого условия, которому удовлетворяют упругие постоянные этого кристалла. Полученные результаты позволяют сделать вывод о корректности и высокой точности проведенных расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе представлена разработка математических моделей и методов моделирования процесса деформации и определения деформационных зависимостей напряжения и энергии коллоидных кристаллов, а также постановка и проведение на этой основе вычислительного эксперимента по комплексному исследованию упругих свойств коллоидных кристаллов с изотропным начальным напряжением. В результате получены следующие основные результаты:

1. Разработаны новые математические модели для кристаллов в состоянии произвольной однородной деформации, свободные от использования априори заданных эффективных потенциалов.

2. Определены типы моделей, относящихся к кристаллам с изотропным начальным напряжением. Приведено доказательство изотропии начального напряжения модельных кубических кристаллов и кристаллов с квадратной и гексагональной решеткой, а также достаточные условия для определения их упругих постоянных первого и второго порядков.

3. Предложен новый метод математического моделирования деформационных зависимостей напряжения и энергии коллоидных кристаллов, позволяющий определять их упругие постоянные средствами прямого вычислительного эксперимента.

4. Разработан численный метод и алгоритмы, реализованные в виде комплекса программ, позволяющие осуществлять вычислительный эксперимент по определению упругих постоянных первого и второго порядков кристаллов с изотропным начальным напряжением при различных значениях параметров модели.

5. Проведены комплексные исследования коллоидных кристаллов с изотропным начальным напряжением средствами вычислительного эксперимента, включающие в себя зависимости упругих постоянных от плотности системы,

данные о механической устойчивости систем по отношению к деформациям различных видов и о вкладе многочастичных взаимодействий.

б. Средствами прямого вычислительного эксперимента установлено отклонение от соотношения Коши в исследуемых моделях, что свидетельствует о значительном вкладе многочастичных взаимодействий в общее эффективное взаимодействие частиц в этих системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абаева, Л.Ф. Наночастицы и нанотехнологии в медицине сегодня и завтра / Л.Ф. Абаева, В.И. Шумский, Е.Н. Петрицкая, Д.А. Рогаткин, П.Н. Любченко // Альманах клинической медицины. — 2010. — Вып. 22. — С. 10–16.
2. Александров, Ю.В. Моделирование упругих свойств двумерных электрически стабилизированных коллоидных кристаллов: дис. ...канд. физ.-мат. наук: 05.13.18 / Ю.В. Александров. — Ульяновск, 2012. — 138 с.
3. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела: в 2-х т. / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. — М.: Мир, 1979. — Т. 1. — 400 С. Т. 2. — 423 С.
4. Батанова, А.А. Математическое моделирование свойств упругости коллоидных кристаллов с изотропным начальным напряжением / А.А. Батанова // Автоматизация процессов управления. — 2019. — №4 (58)— С. 90-96.
5. Батанова, А.А. Моделирование упругих свойств коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой / А.А. Батанова, П.Е. Дышловенко // Вузовская наука в современных условиях: сб. мат. 49-й науч.-техн. конф., 26-31 янв. 2015 г., г. Ульяновск. Ч. 2. — Ульяновск, УлГТУ, 2015. — С. 109-112.
6. Батанова, А.А. Нарушение соотношения коши в электрически стабилизированных коллоидных кристаллах с о.ц.к. кристаллической решеткой / А.А. Батанова // Вузовская наука в современных условиях: сб. мат. 52-й науч.-техн. конф., 29 янв.-3 февр. 2018 г., г. Ульяновск. Ч. 2. — Ульяновск, УлГТУ, 2018. — С. 150-153.
7. Батанова, А.А. Определение упругих постоянных коллоидного кристалла с моноатомной объемноцентрированной кубической решеткой и постоянным потенциалом частиц / А.А. Батанова, П.Е. Дышловенко // Вузовская наука в современных условиях: сб. мат. 51-й науч.-техн. конф., 23-28 янв. 2017 г., г. Ульяновск. Ч. 2. — Ульяновск, УлГТУ, 2017. — С. 177-180.

8. Батанова, А.А. Построение элементарной ячейки коллоидного кристалла в состоянии произвольной однородной деформации / А.А. Батанова // Вузовская наука в современных условиях: сб. мат. 50-й науч.-техн. конф., 25-30 янв. 2016 г., г. Ульяновск. Ч. 2. — Ульяновск, УлГТУ, 2016. — С. 155-158.
9. Батанова, А.А. Формирование геометрических областей при моделировании однородно деформированных коллоидных кристаллов / А.А. Батанова, П.Е. Дышловенко // «Актуальные проблемы физической и функциональной электроники» (АПФФЭ-2019): сборник трудов 22-й Всероссийской молодежной научной школы-семинара, 22-24 окт. 2019 г., г. Ульяновск. — Ульяновск: УлГТУ, 2019. — С. 146-148.
10. Батанова, А.А. Энергия и упругие постоянные электрически стабилизированного коллоидного кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой / А.А. Батанова, П.Е. Дышловенко // «Информационные технологии и нанотехнологии» (ИТНТ-2018): сборник трудов IV международной конференции и молодежной школы, 24-27 апр. 2018 г., г. Самара. — Самара: Новая техника, 2018. — С. 1624-1627.
11. Бойнович, Л.Б. Дальнодействующие поверхностные силы, связанные с молекулярной структурой в жидких прослойках: дис. ...докт. физ.-мат. наук: 02.00.04 / Л.Б. Бойнович. — Москва, 2004. — 311 с.
12. Гладкова, Е.В. 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 Российской академии наук. — Самара, 2012. — Т. 14, № 4 (3). — С. 808-811.
13. Гладкова, Е.В. Упругие свойства электрически стабилизированного коллоидного кристалла с гексагональной решёткой / Е.В. Гладкова, П.Е. Дышловенко // Вестник Челябинского государственного университета, 24-28 авг. 2015 г., г. Челябинск. — Челябинск, ЧелГУ, 2015. — № 22 (377). — С. 110-115.

14. Горелик, В.С. Комбинационное рассеяние света в нанокompозитных фотонных кристаллах / В.С. Горелик, D. Bi, G.T. Fei, S.H. Xu, X.D. Gao // Неорганические материалы. — 2019. — Т.55,№4. — С. 385-394.
15. Горелик, В.С. Спектры пропускания и оптические свойства мезопористого фотонного кристалла на основе анодного оксида алюминия / М.М. Яшин, G.T. Fei, D. Bi // Оптика и спектроскопия. — 2018. — Т.124,№2. — С. 171-177.
16. Дерягин, Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев; В.М. Муллер. — М.: Наука, 1987. — 398 с.
17. Дерягин, Б.В. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов / Б.В. Дерягин, Л.Д. Ландау // ЖЭТФ. — 1941. — Т. 11, №2. — С. 802-821.
18. Долинный, А.И. Двойной электрический слой между сферическими частицами. Эффект размера ионов / А.И. Долинный // Коллоидный журнал. — 2018. — Том 80, № 6 . — С. 663–673.
19. Дышловенко, П.Е. Генератор триангуляций Делоне (mi) / П.Е. Дышловенко // Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2011617863, М.: РОСПАТЕНТ, 07.10.2011.
20. Дышловенко, П.Е. Определение упругих постоянных кубических коллоидных кристаллов по зависимостям напряжения от деформации (elcon) / П.Е. Дышловенко, А.А. Батанова // Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2018664359, М.: РОСПАТЕНТ, 15.11.2018.
21. Дышловенко, П.Е. Численное решение уравнения Пуассона — Больцмана для двумерных коллоидных кристаллов с квадратной решеткой / П.Е. Дышловенко, Ю.В. Александров // Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2011617862, М.: РОСПАТЕНТ, 07.10.2011.

22. Дэннис, Дж. Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений: пер. с англ. / Дж. Дэннис, Р. Шнабель. — М.: Мир, 1988. — 440 с.
23. Елисеева, И.И. Статистика: учеб. / И.И. Елисеева [и др.]; под ред. И.И. Елисеевой. — М.: Проспект, 2010. — 448 с.
24. Журавков, М.А. Тензор модулей упругости, матрица силовых постоянных и наноразмерные структуры / М.А. Журавков, В.И. Репченков, Ю.Е. Нагорный, А.В. Оковитый // Физическая мезомеханика. — 2015. — Т. 18 — С. 43-51.
25. Зенкевич, О. Конечные элементы и аппроксимация. Пер. с англ. / О. Зенкевич, К. Морган. — М.: Мир, 1986. — 318 с.
26. Казанчян, Э.И. Дисперсионные зависимости для плазмы и звёздных систем / Э.И. Казанчян, Н.П. Стадная, А.Ф. Клиньских // Вестник ВГУ. — 2015. — №4. — С. 13–19.
27. Карлина, А.И. Анализ современных и перспективных способов воздействия на природные и сточные воды / А.И. Карлина // Вестник ИрГТУ. — 2015. — №5(100). — С. 146–150.
28. Карчевский, М.М. Математические модели механики сплошной среды: учебное пособие / М.М. Карчевский, Р.Р. Шагидуллин. — Казань: Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, 2007. — 212 с.
29. Каханер, Д. Численные методы и математическое обеспечение. Пер. с англ. / Д. Каханер, К. Моулдер, С. Нэш. — М.: Мир, 1998. — 575 с.
30. Лепеш, Г.В. Современные методы очистки сточных вод промышленных предприятий / Г.В. Лепеш, А.С. Панасюк, А.С. Чурилин // Технико-технологические проблемы сервиса. — 2016. — №3(37). — С. 14–23.
31. Мазинг, Д.С. Синтез и характеристика коллоидных нанокристаллов тройных халькогенидных соединений / Д.С. Мазинг, А.И. Шульга, Л.Б. Матюшкин, О.А. Александрова, В.А. Мошников // Оптика и спектроскопия. — 2017. — Т.122,№1. — С. 122–125.

32. Мусихин, С.Ф. Полупроводниковые коллоидные наночастицы в биологии и медицине / С.Ф. Мусихин, О.А. Александрова, В.В. Лучинин, А.И. Максимов, В.А. Мошников // Бионанотехнологии и биоматериаловедение. — 2012. — № 5–6(23–24). — С. 40–48.
33. Мысовских, И.П. Интерполяционные кубатурные формулы / И.П. Мысовских. — М.: Наука, 1981. — 336 с.
34. Нагаткин, А.Н. Компьютерное моделирование упругих свойств монослойного электрически стабилизированного коллоидного кристалла с квадратной решёткой / А.Н. Нагаткин, П.Е. Дышловенко // Вестник Челябинского государственного университета, 24-28 авг. 2015 г., г. Челябинск. — Челябинск, ЧелГУ, 2015. — № 22 (377). — С. 98-103.
35. Нагаткин, А.Н. Модель однослойного коллоидного кристалла с гексагональной решеткой / А.Н. Нагаткин // Вузовская наука в современных условиях: сб. мат. 49-й науч.-техн. конф., 26-31 янв. 2015 г., г. Ульяновск. Ч. 2. — Ульяновск, УлГТУ, 2015. — С. 112-114.
36. Нагаткин, А.Н. Упругие постоянные монослойного электрически стабилизированного коллоидного кристалла с квадратной решеткой / А.Н. Нагаткин, П.Е. Дышловенко // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. — Самара, 2014. — Т. 16, № 6 (2). — С. 528-531.
37. Низаметдинов, А.Ф. Компьютерное моделирование эффективного взаимодействия в электрически стабилизированных коллоидных системах / А.Ф. Низаметдинов // Вузовская наука в современных условиях: сб. мат. 49-й науч.-техн. конф., 26-31 янв. 2015 г., г. Ульяновск. Ч. 2. — Ульяновск, УлГТУ, 2015. — С. 124-127.
38. Низаметдинов, А.Ф. Расчёт упругих постоянных электрически стабилизированных коллоидных кристаллов с учётом трёхчастичных эффективных взаимодействий / А.Ф. Низаметдинов, П.Е. Дышловенко // Вестник Челябинского государственного университета, 24-28 авг. 2015 г., г. Челябинск. — Челябинск, ЧелГУ, 2015. — № 22 (377). — С. 104-109.

39. Низаметдинов, А.Ф. Учёт симметрий при расчёте сил и их производных в двумерном коллоидном кристалле / А.Ф. Низаметдинов // Вузовская наука в современных условиях: сб. мат. 50-й науч.-техн. конф., 25-30 янв. 2016 г., г. Ульяновск. Ч. 2. — Ульяновск, УлГТУ, 2016. — С. 152-155.
40. Омельченко, А.И. Биофункциональные наночастицы в лазерной медицине / А.И. Омельченко // Вестник Югорского государственного университета. — 2011. — Вып. 2(21). — С. 40–50.
41. Ортега, Дж. Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений со многими неизвестными / Дж. Ортега, В. Рейнболт. — М.: Мир, 1975. — 558 с.
42. Попель, С.И. Пылевая плазма у поверхности Фобоса / С.И. Попель, А.П. Голубь, А.В. Захаров, Л.М. Зеленый // Письма в ЖЭТФ. — 2017. — Т.106. Вып. 8 — С. 469–475.
43. Попель, С.И. Пылевая плазма у поверхности Луны / С.И. Попель, С.И. Копнин, А.П. Голубь, Г.Г. Дольников, А.В. Захаров, Л.М. Зеленый, Ю.Н. Извекова // Астрономический вестник. — 2013. — Т.47, №6. — С. 455–466.
44. Сьярле, Ф. Математическая теория упругости: пер. с англ. / Ф. Сьярле. — М.: Мир, 1992. — 472 с.
45. Файрушин, И.И. Аналитический расчет распределений электронной плотности и концентрации ионов примеси в термической пылевой плазме с применением модели «желе» для конденсированных частиц / И.И. Файрушин, И.Г. Даутов, Н.Ф. Кашапов, А.Р. Шамсутдинов // Письма в ЖТФ. — 2016. — Т.42. Вып. 23 — С. 42–50.
46. Фейнман, Р. Статистическая механика. Пер. с англ. / Р. Фейнман. — М.: Мир, 1978. — 408 с.
47. Чернятьев, Д.В. Осмотическое напряжение в трехмерном коллоидном кристалле в модели уравнения Пуассона — Больцмана / Д.В. Чернятьев, П.Е. Дышловенко // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. — Самара, 2013. — Т. 15, № 4 (4). — С. 940-943.

48. Шарфарец, Б.П. О выборе методов решения уравнения Пуассона в общем случае распределения объемной плотности заряда и о постановке краевых условий в электрокинетических задачах (обзор) / Б.П. Шарфарец, Е.Б. Шарфарец // Научное приборостроение. — 2015. — Т. 25, № 1. — С. 65-75.
49. Adelman, S.A. The effective direct correlation function: An approach to the theory of liquid solutions / S.A. Adelman // J. Chem. Phys. — 1976. — Vol. 64. — P. 724-731.
50. Alexander, S. Charge renormalization, osmotic pressure and bulk modulus of colloidal crystal: Theory / S. Alexander, P.M. Chaikin, P. Grant, G.J. Morales, P. Pincus, D. Hone // J. Chem. Phys. 80. — 1984. — P. 5776-5781.
51. Alexandrov, Y.V. Elastic properties of static charge-stabilized colloidal crystal with two-dimensional hexagonal lattice / Y.V. Alexandrov, A.A. Batanova, E.V. Gladkova, P.E. Dyshlovenko, A.N. Nagatkin, A.F. Nizametdinov // Journal of Physics: Conference Series. — Feb. 2016. — Vol. 681. — 012044.
52. Angelescu, J. A Influence of the shell thickness and charge distribution on the effective interaction between two like-charged hollow spheres / D.G. Angelescu, D. Caragheorgheopol // J. Chem. Phys. — 2015. — Vol. 143. — 144902.
53. 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.
54. Batanova, A.A. Elastic constants of charge stabilized colloidal crystal with body-centered cubic lattice / A.A. Batanova, P.E. Dyshlovenko // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах: Тезисы докладов Международной конференции, посвященной 80-летию члена-корреспондента РАН И. К. Камилова, 24-28 авг. 2015 г., г. Челябинск. — Челябинск: Изд-во ЧелГУ, 2015. — С. 157.
55. 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.

56. Batanova, A.A. Elastic properties of charge-stabilized colloidal crystals with static body-centered cubic lattice / A.A. Batanova, P.E. Dyshlovenko // *Journal of Physics: Conference Series*. — Jan. 2018. — Vol. 955. — 012011.
57. Batanova, A.A. Modeling of elastic properties of charge stabilized colloidal crystals with body-centered cubic lattice / A.A. Batanova, P.E. Dyshlovenko // «Информационные технологии и нанотехнологии» (ИТНТ-2017): сборник трудов III международной конференции и молодежной школы, 25-27 апр. 2017 г., г. Самара. — Самара: Новая техника, 2017. — С. 1128-1130.
58. Bell, G.M. Approximate methods of determining the double-layer free energy of interaction between two charged colloidal spheres / G.M. Bell, S. Levine, L.N. McCartney // *Colloid Interface Sci.* — 1970. — Vol. 33. — P. 335-489.
59. Belloni, L. Colloidal interactions / L. Belloni // *Journal of Physics: Condensed Matter* 12. — Nov. 2000. — Vol. 12. — P. 549-583.
60. Belloni, L. Electrostatic interactions in colloidal solutions: Comparison between primitive and one-component models / L. Belloni // *J. Chem. Phys.* — 1986. — Vol. 85. — P. 519-526.
61. Belloni, L. Ionic condensation and charge renormalization in colloidal suspensions / L. Belloni // *Colloid Surf. A.* — 1998. — P. 227-243.
62. Beresford-Smith, B. Highly asymmetric electrolytes: A model for strongly interacting colloidal systems / B. Beresford-Smith, D.Y.C. Chan // *Chem. Phys. Lett.* — 1982. — Vol. 92. — P. 474-478.
63. Beresford-Smith, B. The electrostatic interaction in colloidal systems with low added electrolyte / B. Beresford-Smith, D.Y.C Chan, D.J. Mitchell // *J. Colloid Interface Sci.* — 1985. — Vol. 105. — P. 216-234.
64. Bonnet-Gonnet, C. Osmotic Pressure of Latex Dispersions / C. Bonnet-Gonnet, L. Belloni, B. Cabane // *Langmuir*. — 1994. — Vol. 10 (№11). — P. 4012-4021.
65. Boon, N. Effective charges and virial pressure of concentrated macroion solutions / N. Boon, G.I. Guerrero-García, René van Roijc, M. Olvera de la Cruz // *PNAS*. — 2015. — Vol. 112. — P. 9242–9246.

66. Brunner, M. Direct Measurement of Three-Body Interactions amongst Charged Colloids / M. Brunner, J. Dobnikar, H.H. von Grünberg // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — Vol. 92 (7). — 078301.
67. Budkov, Y.A. A modified Poisson-Boltzmann theory: Effects of co-solvent polarizability / Y.A. Budkov, A.L. Kolesnikov, M.G. Kiselev // *EPL.* — 2015. — Vol. 111 (№2). — 28002.
68. Budkov, Y.A. Nonlocal statistical field theory of dipolar particles in electrolyte solutions / Y.A. Budkov // *J. of Phys.: Condensed Matter.* — 2018. — Vol. 30 (№34). — 344001.
69. Budkov, Y.A. Theory of electrosorption of water from ionic liquids / Y.A. Budkov, A.L. Kolesnikov, Z.A.H. Goodwin., M.G. Kiselev, A.A. Kornyshev // *Electrochimica Acta.* — 2018. — Vol. 284. — P. 346-354.
70. Calderon, F.L. Direct measurement of colloidal forces / F.L. Calderon, T. Stora, O.M. Monval, P. Poulin, J. Bibette // *Phys. Rev. Lett.* — 1994. — Vol. 72. — 2959.
71. Chang, H.-K. Ultra-fast responsive colloidal–polymer composite-based volatile organic compounds (VOC) sensor using nanoscale easy tear process / H.-K. Chang, G.T. Chang, A.K. Thokchom, T. Kim, J. Park // *Scientific Reports.* — 2018. — Vol. 8 — 5291.
72. Chen, S.H. Small Angle Neutron Scattering Studies of the Structure and Interaction in Micellar and Microemulsion Systems / S.H. Chen // *J Annu. Rev. Phys. Chem.* — 1986. — Vol. 37. — P. 351-399.
73. Clarke, B.M.N. Finite electric boundary-layer solutions of a generalized Poisson–Boltzmann equation / B.M.N. Clarke, P.J. Stiles // *Proc. R. Soc.* — 2015. — Vol. 471. — 20150024.
74. Corti, M. Quasi-elastic light scattering study of intermicellar interactions in aqueous sodium dodecyl sulfate solutions / M. Corti, V. Degiorgio // *J. Phys. Chem.* — 1981. — Vol. 85 (№6). — P. 711-717.

75. Crocker, J.C. Microscopic measurement of the pair interaction potential of charge-stabilized colloid / J.C. Crocker, D.G. Grier // *Phys. Rev. Lett.* — 1994. — Vol. 73. — 352.
76. Crocker, J.C. When Like Charges Attract: The Effects of Geometrical Confinement on Long-Range Colloidal Interactions / J.C. Crocker, D.G. Grier // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 77. — 1897.
77. Delville, A. Monte Carlo simulations of the mechanical properties of charged colloids / A. Delville // *Langmuir.* — 1994. — Vol. 10 (№2). — P. 395-402.
78. Denton, A.R. Poisson–Boltzmann theory of charged colloids: limits of the cell model for salty suspensions / A.R. Denton // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2010. — Vol. 22. — 364108.
79. Dobnikar, J. Effect of many-body interactions on the solid-liquid phase behavior of charge-stabilized colloidal suspensions / J. Dobnikar, R. Rzehak, H.H. von Grünberg // *Europhys. Lett.* — 2003. — Vol. 61 (5). — P. 695–701.
80. Dobnikar, J. Many-body interactions and the melting of colloidal crystals / J. Dobnikar, Y. Chen, R. Rzehak, H.H. von Grünberg // *J. Chem. Phys.* — 2003. — Vol. 119 (9). — P. 4971 – 4985.
81. Dobnikar, J. Three-body interactions in colloidal systems / J. Dobnikar, M. Brunner, H.H. von Grünberg // *Phys. Rev.* — 2004. — Vol. 69. — 031402.
82. Dubois, M. Equation of state of a charged bilayer system: Measure of the entropy of the lamellar–lamellar transition in DDABr / M. Dubois, T. Zemb, N. Fuller, R.P. Rand, V.A. Parsegian // *J. Chem. Phys.* — 1998. — Vol. 108. — 7855.
83. Dyshlovenko, P. Elastic Properties of Charge Stabilized Colloidal Crystals with Simple Cubic Lattice / P. Dyshlovenko, A. Batanova, E. Gladkova, A. Nagatkin, A. Nizametdinov // *Materials Science Forum.* — Mar. 2016. — Vol. 845. — P. 178-181.
84. Dyshlovenko, P.E. Calculation of the third-order elastic constants of charge-stabilized colloidal crystals with monatomic hexagonal crystal lattice / P.E. Dyshlovenko // *J. of Phys.* — 2019. — Vol. 1163. — 012038.

85. Dyshlovenko, P.E. Computer Simulation of Charge Stabilized Colloidal Crystals / P.E. Dyshlovenko, A.A. Batanova, E.V. Gladkova, A.N. Nagatkin, A.F. Nizametdinov // International Conference on Computer Simulation in Physics and beyond, Sept. 6-10, 2015, Moscow. — Moscow, 2015. — Book of Abstracts. — P.49.
86. Dyshlovenko, P.E. Elastic properties of charge stabilized colloidal crystals / P.E. Dyshlovenko, A.A. Batanova, E.V. Gladkova, A.N. Nagatkin, A.F. Nizametdinov // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах: Тезисы докладов Международной конференции, посвященной 80-летию члена-корреспондента РАН И.К. Камилова, 24-28 авг. 2015 г., г. Челябинск. — Челябинск: Изд-во ЧелГУ, 2015. — С. 162.
87. Dyshlovenko, P.E. Osmotic stress tensor in charge stabilized colloidal crystals / P.E. Dyshlovenko // Colloid Journal. — 2010. — Vol. 72 (5). — P. 627-632.
88. Dyshlovenko, P.E. Two-dimensional colloidal crystal in nonlinear Poisson-Boltzmann model / P.E. Dyshlovenko // Colloid Journal. — Feb. 2007. — Vol. 69. — P. 13-19.
89. Forsman, J.A Simple Correlation-Corrected Poisson-Boltzmann Theory / J. Forsman // J. Phys. Chem. — 2004. — Vol. 108. — P. 9236-9245.
90. Frenkel, D. Plenty of room at the top / D. Frenkel // Nature. — 2006. — Vol. 5. — P. 85 – 86.
91. Gilson, M.K. Computation of Electrostatic Forces on Solvated Molecules Using the Poisson-Boltzmann Equation / M.K. Gilson, M.E. Davis, B.A. Luty, J.A. McCammo // J. Phys. Chem. — 1993. — Vol. 97 (14). — P. 3591–3600.
92. Goodwin, J.W. Compression studies on aqueous polystyrene lattices / J.W. Goodwin, R.H. Ottewill, A. Parentich // Colloid Polym. Sci. — 1990. — Vol. 268. — P. 1131–1140.
93. Grochowski, P. Continuum Molecular Electrostatics, Salt Effects, and Counterion Binding—A Review of the Poisson–Boltzmann Theory and Its Modifications /

- P. Grochowski, J. Trylska // *Biopolymers*. — 2007. — Vol. 89 (№2). — P. 93-113.
94. Grünberg, H.-H. Charged colloids near interfaces / H.-H. von Grünberg, E.C. Mbamala // *Journal of Physics: Condensed Matter* 13. — Nov. 2001. — Vol. 13. — P. 4801-4834.
95. Grünberg, H.-H. Colloidal suspensions at dielectric interfaces / H.-H. von Grünberg, E.C. Mbamala // *Journal of Physics: Condensed Matter* 12. — Nov. 2000. — Vol. 12. — P. 10349-10370.
96. Hallez, Y. Modeling the Electrostatics of Hollow Shell Suspensions: Ion Distribution, Pair Interactions, and Many-Body Effects / Y. Hallez, M. Meireles // *Langmuir*. — 2016. — Vol. 32 (№40). — P. 10430-10444.
97. Hallez, Y. Quantitative Assessment of the Accuracy of the Poisson–Boltzmann Cell Model for Salty Suspensions / Y. Hallez, J. Diatta, M. Meireles // *Langmuir*. — 2014. — Vol. 30 (№23). — P. 6721–6729.
98. Hedrick, M.M. Structure and osmotic pressure of ionic microgel dispersions / M.M. Hedrick, J.K. Chung, A.R. Denton // *J. Chem. Phys.* — 2015. — Vol. 142. — 034904.
99. Hunter, R.J. *Foundations of Colloid Science*. Vol 1, ch. 4 / R.J. Hunter. — London Academic Press, 1987.— 686 p.
100. Joekar-Niasar, V. Coupled Processes in Charged Porous Media: From Theory to Applications / V. Joekar-Niasar, L. Schreyer, M. Sedighi, M. Icardi, J. Huyghe // *Transport in Porous Media*. — 2019. — Vol. 130. — P. 183-214.
101. Kjellander, R. Dressed-ion theory for electrolyte solutions: A Debye–Hückel-like reformulation of the exact theory for the primitive model / R. Kjellander // *J. Chem. Phys.* — 1994. — Vol. 101. — 603.
102. Lechner, W. Point defects in two-dimensional colloidal crystals: simulation vs. elasticity theory / W. Lechner, C. Dellago // *Soft Matter*. — 2008. — Vol. 5 (3). — P. 1 – 16.
103. Leunissen, M.E. Ionic colloidal crystals of oppositely charged particles / M.E. Leunissen et al // *Nature*. — 2005. — Vol. 437 (7056). — P. 235 – 240.

104. Li, C. Progress in developing Poisson-Boltzmann equation solvers / C. Li, L. Li, M. Petukh, E. Alexov // *Mol Based Math Biol.* — 2013. — doi: 10.2478/mlbmb-2013-0002.
105. Lindner, P. Neutron, x-ray and light scattering: introduction to an investigative tool for colloidal and polymeric systems / P. Lindner; T. Zemb // Amsterdam: North-Holland. — 1991. — P. 375.
106. Linse, P. Accurate solution of a highly asymmetric electrolyte: Molecular dynamics simulation and integral equation / P. Linse // *J. Chem. Phys.* — 1990. — Vol. 93. — 1376.
107. Linse, P. Effective charge saturation in colloidal suspensions / P. Linse // *J. Chem. Phys.* 113. — 2000. — P. 4359.
108. Mahanty, J. Dispersion forces / J. Mahanty, B.W. Ninham.— London Academic Press , 1976.— 236 p.
109. Mancini, G.F. Colloidal crystal order and structure revealed by tabletop extreme ultraviolet scattering and coherent diffractive imaging / G.F. Mancini et al // *Optics Express.* — 2018. — Vol. 26 (№9) — 11393.
110. Manning, G.S. Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties / G.S. Manning // *J. Chem. Phys.* 51. — 1969. — P. 924.
111. Medina-Noyola, M. On the interaction of spherical double layers / M. Medina-Noyola, D.A. McQuarrie // *J. Chem. Phys.* — 1980. — Vol. 73. — 6279.
112. Nägele, G. Structural properties of solutions of spherical micelles: Effect of finite size of small ions / G. Nägele, R. Klein// *J. Chem. Phys.* — 1985. — Vol. 83. — 2560.
113. Naji, A. Perspective: Coulomb fluids—Weak coupling, strong coupling, in between and beyond / A. Naji, M. Kanduč, J. Forsman, R. Podgornik // *J. Chem. Phys.* — 2013. — Vol. 139. — 150901.
114. Netgen/NGSolve [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://ngsolve.org/>. – Netgen/NGSolve. – (Дата обращения: 05.11.2019).

115. Open CASCADE Technology [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://dev.opencascade.org>. — Open CASCADE Technology, The Open Source 3D Modeling Libraries. — (Дата обращения: 29.05.2019).
116. ParaView [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://www.paraview.org/>. — ParaView. — (Дата обращения: 05.11.2019).
117. Reinke, D. Noncentral Forces in Crystals of Charged Colloids / D. Reinke, H. Stark, H.-H. von Grünberg [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 98 (3). — 038301.
118. Reus, V. Equation of State and Structure of Electrostatic Colloidal Crystals: Osmotic Pressure and Scattering Study / V. Reus, L. Belloni, T. Zemb, N. Lutterbach, H. Versmold // *J. Phys. II France*. — 1997. — Vol. 7. — P. 603-626.
119. Robbins, M. Phase diagram and dynamics of Yukawa systems / M. Robbins, K. Kremer, G.S. Grest // *J. Chem. Phys.* — 1988. — Vol. 88. — 3286.
120. Russ, C. Three-body forces between charged colloidal particles / C. Russ, H.H. von Grünberg // *Phys. Rev.* — 2002. — Vol. 66. — 011402.
121. Russel, W.B. *Colloidal Dispersions* / W.B. Russel, D.A. Saville, W. Schowalter. — Cambridge University Press, Cambridge, 1989.—P. 506.
122. Shestakov, A.I. Solution of the Nonlinear Poisson–Boltzmann Equation Using Pseudo-transient Continuation and the Finite Element Method1 / A.I. Shestakov, J.L. Milovich, A. Noy // *J. of Colloid and Interface Science*. — 2002. — Vol. 247. — P. 62 – 79.
123. Shevchenko, E.V. Structural diversity in binary nanoparticle superlattices / E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, N.A. Kotov, S. O'Brien, C.B. Murray // *Nature*. — 2006. — Vol. 439 (7072). — P. 55 – 59.
124. Trizac, E. Wigner-Seitz model of charged lamellar colloidal dispersions / E. Trizac, J.-P. Hansen // *Phys. Rev.* — Sept. 1997. — Vol. 56 — P. 3137.
125. Turner, A. The counterion distribution in solutions of rod-shaped polyelectrolytes / A. Turner, P. Berg, H. Morawetz// *J. Polym. Sci. VII*. — 1951. — P. 543

126. Verwey, E.J.W. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids / E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek // Amsterdam: Elsevier. — 1948. — P. 205.
127. Vondermasse, K. Brownian Motion: A Tool To Determine the Pair Potential between Colloid Particles / K. Vondermasse, J. Bongers, A. Mueller, H. Versmold // Langmuir. — 1994. — Vol. 10 (№5). — P. 1351-1353.
128. Wallace, D.C. Lattice Dynamics and Elasticity of Stressed Crystals / D.C. Wallace // Rev. Mod. Phys. — 1965. — Vol. 37. — P. 57-68.
129. Wang, Y. Colloidal crystals with diamond symmetry at optical lengthscales / Y. Wang, I.C. Jenkins, J.T. McGinley, T. Sinno, J.C. Crocker // Nature Communications. — 2017. — Vol. 8 — 14173.
130. Wu, L. In situ X-ray scattering observation of twodimensional interfacial colloidal crystallization/ L. Wu et al // Nature Communications. — 2018. — Vol. 9 — 1335.
131. Zhang, K.-Q. Determination of Elastic Constants of Two-Dimensional Close-Packed Colloidal Crystals / K.-Q. Zhang, X.Y. Liu // Langmuir Lett. — 2009. — Vol. 25 (10). — P 5432–5436.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Векторы примитивных трансляций для моделей ячеек Вигнера — Зейтца коллоидных кристаллов с изотропным начальным напряжением (в долях параметра решетки)

Тип решетки (двумерные)		
квадратная	гексагональная	
$r^{(1)} = (0;1)$	$r^{(1)} = \frac{1}{2}(1;-\sqrt{3})$	
$r^{(2)} = (1;0)$	$r^{(2)} = (1;0)$	
—	$r^{(1)} = \frac{1}{2}(1;\sqrt{3})$	
Тип решетки (трехмерные)		
п.к.	г.ц.к.	о.ц.к.
$r^{(1)} = (1;0;0)$	$r^{(1)} = \frac{1}{2}(1;1;0)$	$r^{(1)} = (1;0;0)$
$r^{(2)} = (0;1;0)$	$r^{(2)} = \frac{1}{2}(-1;1;0)$	$r^{(2)} = (0;1;0)$
$r^{(3)} = (0;0;1)$	$r^{(3)} = \frac{1}{2}(0;1;1)$	$r^{(3)} = (0;0;1)$
—	$r^{(4)} = \frac{1}{2}(0;-1;1)$	$r^{(4)} = \frac{\sqrt{3}}{2}(1;1;1)$
—	$r^{(5)} = \frac{1}{2}(1;0;1)$	$r^{(5)} = \frac{\sqrt{3}}{2}(1;1;-1)$
—	$r^{(6)} = \frac{1}{2}(1;0;-1)$	$r^{(6)} = \frac{\sqrt{3}}{2}(1;-1;1)$
—	—	$r^{(7)} = \frac{\sqrt{3}}{2}(1;-1;-1)$

Приложение Б1

Геометрическая и топологическая информация для кристалла с о. ц. к. кристаллической решеткой (в долях параметра решетки)

Вершины кристаллической ячейки и их декартовы координаты			
Номер вершины	x	y	z
1	0.5	0.25	0
2	0.5	0	-0.25
3	0.5	-0.25	0
4	0.5	0	0.25
5	-0.5	0.25	0
6	-0.5	0	-0.25
7	-0.5	-0.25	0
8	-0.5	0	0.25
9	0	0.5	0.25
10	-0.25	0.5	0
11	0	0.5	-0.25
12	0.25	0.5	0
13	0	-0.5	0.25
14	-0.25	-0.5	0
15	0	-0.5	-0.25
16	0.25	-0.5	0
17	0.25	0	0.5
18	0	-0.25	0.5
19	-0.25	0	0.5
20	0	0.25	0.5
21	0.25	0	-0.5
22	0	-0.25	-0.5
23	-0.25	0	-0.5
24	0	0.25	-0.5

Грани кристаллической ячейки и их вершины	
Номер грани	Номера вершин, принадлежащих грани
Четырехугольники	
1	1 2 3 4
2	5 6 7 8
3	9 10 11 12
4	13 14 15 16
5	17 18 19 20
6	21 22 23 24
Шестиугольники	
7	1 12 9 20 17 4
8	10 5 8 19 20 9
9	7 14 13 18 19 8
10	16 3 4 17 18 13
11	21 24 11 12 1 2
12	24 23 6 5 10 11
13	23 22 15 14 7 6
14	22 21 2 3 16 15

Приложение Б2

Геометрическая и топологическая информация для кристалла с п. к. кристаллической решеткой (в долях параметра решетки)

Вершины кристаллической ячейки и их декартовы координаты			
Номер вершины	x	y	z
1	0.5	-0.5	0.5
2	0.5	-0.5	-0.5
3	-0.5	-0.5	-0.5
4	-0.5	-0.5	0.5
5	0.5	0.5	0.5
6	0.5	0.5	-0.5
7	-0.5	0.5	-0.5
8	-0.5	0.5	0.5

Грани кристаллической ячейки и их вершины	
Номер грани	Номера вершин
1	1 2 5 6
2	2 3 6 7
3	3 4 7 8
4	1 4 5 8
5	1 2 3 4
6	5 6 7 8

Приложение В1

Пример файла протокола программы для определения зависимостей напряжения от деформации (для модели с постоянным потенциалом, деформация растяжения)

```
phi = 2.00000000  
R = 1.00000000  
a = 2.40000000
```

i	ε_{xx}	T_{xx}	T_{yy}
-10	-0.0100	-2.51659197854755	-2.51418554798230
-9	-0.0090	-2.51553361164373	-2.51337084064658
-8	-0.0080	-2.514471118098844	-2.51256543389958
-7	-0.0070	-2.51340964204128	-2.51174851434805
-6	-0.0060	-2.51235478996337	-2.51093356595136
-5	-0.0050	-2.51129135010309	-2.51011898065843
-4	-0.0040	-2.51023643339040	-2.50930123560754
-3	-0.0030	-2.50917943689978	-2.50847667741053
-2	-0.0020	-2.50812211568578	-2.50765596372642
-1	-0.0010	-2.50706064571769	-2.50683125126957
0	0.0000	-2.50600763769987	-2.50600483722253
1	0.0010	-2.50495476688588	-2.50518164807686
2	0.0020	-2.50390300332935	-2.50435189814635
3	0.0030	-2.50284805918451	-2.50352091428010
4	0.0040	-2.50179183794849	-2.50268856684775
5	0.0050	-2.50073929038922	-2.50185373245393
6	0.0060	-2.49968929277748	-2.50102203460762
7	0.0070	-2.49863680528751	-2.50018292755547
8	0.0080	-2.49758475623843	-2.49934373248037
9	0.0090	-2.49653329430506	-2.49850244290704
10	0.0100	-2.49548645842217	-2.49766091395697

Здесь $\varepsilon_{xx} = 0.001 * i$, где ε_{xx} — величина параметра ε при деформации растяжения, 0.001 — величина элементарного шага по ε , i — номер текущей конфигурации.

Приложение В2

Пример файла протокола программы для определения зависимостей напряжения от деформации (для модели с постоянным потенциалом, деформация сдвига)

```
phi = 2.00000000  
R = 1.00000000  
a = 2.40000000
```

i	ε_{xy}	T_{xy}
-10	-0.0100	-0.00540732311991
-9	-0.0090	-0.00487076453212
-8	-0.0080	-0.00432827565408
-7	-0.0070	-0.00378664582398
-6	-0.0060	-0.00324423673887
-5	-0.0050	-0.00270586237739
-4	-0.0040	-0.00216481843375
-3	-0.0030	-0.00162011098654
-2	-0.0020	-0.00108121473948
-1	-0.0010	-0.00054020532636
0	0.0000	-0.00000162887100
1	0.0010	0.00054020532636
2	0.0020	0.00108121473948
3	0.0030	0.00162011098654
4	0.0040	0.00216481843375
5	0.0050	0.00270586237739
6	0.0060	0.00324423673887
7	0.0070	0.00378664582398
8	0.0080	0.00432827565408
9	0.0090	0.00487076453212
10	0.0100	0.00540732311991

Здесь $\varepsilon_{xy} = 0.001 * i$, где ε_{xy} — величина параметра ε при деформации сдвига, 0.001 — величина элементарного шага по ε , i — номер текущей конфигурации.