Д.Б. Каргин, П.Ю. Цыба, К. К. Ержанов, Ж.А. Байтемирова

Моделирование теплоемкости композитных материалов на основе нанотрубок и фуллеренов при высоких температурах

(Евразийский национальный университет им.Л.Н.Гумилева, г. Астана, Казахстан)

Композитные материалы с использованием компонентов на основе углеродных наноматериалов, в частности нанотрубок и фуллеренов благодаря их высокой термической и механической стабильности рассматриваются как одно из наиболее перспективных направлений исследований. В частности подобные композиты на основе наноматериалов могут найти применение в горно-металлургической, нефтегазовой индустрии и пр. Условия эксплуатации техники в данных областях часто осуществляются в критических условиях, в частности при высоких температурах. С этой точки зрения является важным построить модель, описывающую теплоемкость подобных композитов обладающих комплексом необходимых для промышленности свойств.

Введение. Рассмотрим векторное бозонное поле $\langle r|F\rangle = F(r,t)$ функционально связаное со скалярной энергией

$$\Pi = \frac{1}{2}\mathtt{F} : \vec{\mathtt{K}} : \mathtt{F} = \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3} F_i K_{i,j} F_j, \tag{1}$$

где $\vec{K} = [K_i, j]$ тензор второго ранга, описывающий свойства среды. Следовательно, для изотропной среды потребуем чтобы $\vec{K} = K\vec{I}$, и в результате

$$\Pi = \frac{1}{2}K\mathtt{F}\cdot\mathtt{F} = \frac{1}{2}K\left|\mathtt{F}\right|^2.$$

Далее, используя преобразование Фурье, получаем

$$\mathtt{F}(r,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} B(r,\omega)e^{-j\omega t}d\omega, B(r,\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} F(r,t)e^{-j\omega t}dt.$$

Так как $F(r,t)$ реальное поле, мы можем считать что $B(r,-\omega) = B^*(r,+\omega)$ и следовательно выражение для плотности энергии имеет вид

$$\begin{aligned}
\Pi(r,t) = \Pi_1(r,t) + \Pi_2(r,t) + \Pi_3(r,t) + \Pi_4(r,t) = \\
= \frac{1}{4\pi}\{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} B(r,\omega)e^{-j\omega t}d\omega : \vec{K} : B(r,\bar{\omega})e^{-j(\omega+\bar{\omega})}d\omega d\bar{\omega} + \\
+ \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} B(r,\omega)e^{-j\omega t}d\omega : \vec{K} : B^*(r,\bar{\omega})e^{-j(\omega+\bar{\omega})}d\omega d\bar{\omega} + \\
+ \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} B^*(r,\omega)e^{-j\omega t}d\omega : \vec{K} : B(r,\bar{\omega})e^{-j(\omega+\bar{\omega})}d\omega d\bar{\omega} + \\
+ \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} B^*(r,\omega)e^{-j\omega t}d\omega : \vec{K} : B^*(r,\bar{\omega})e^{-j(\omega+\bar{\omega})}d\omega\}.
\end{aligned}$$

Теперь, если среда имеет ортогональные собственные состояния

$$\mathtt{M}_{(n)}(r,t) = e^{-j\omega_{(n)}t}\mathtt{M}_{(n)}(r) = e^{-j\omega_{(n)}t} < r|(n) >$$

$<(n)|(m)>= e^{-j(\omega_{(m)}-\omega_{(n)})t}\delta_{(n)(m)} = \delta_{(n)(m)}$ и если собственный вектор $|(n)>$ полный, мы получаем $|F>= \sum_{(n)} |(n)$ для каждого бозонного поля $|F>$ с $f_n =<(n)|F>$, тогда

$$B(r,\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int\limits_{+\infty}^{-\infty} \sum_{(n)} f_{(n)} e^{-j\omega_{(n)}t} \mathtt{M}_{(n)}(r) e^{+j\omega t} dt = \sqrt{2\pi} \sum_{(n)} f_n \mathtt{M}_{(n)}(r) \delta(\omega - \omega_n)$$

и

$$\Pi_1(r,t) = \frac{1}{2} \sum_{(n)} f^2_{(n)} \mathtt{M}_{(n)}(r) : \vec{K} : \mathtt{M}_n(r) \mathtt{exp}(-j2\omega_{(n)}t) = \Pi^*_4(r,t)$$

$$\Pi_2(r,t) = \frac{1}{2} \sum_{(n)} |f^2_{(n)}| \mathtt{M}_{(n)}(r) : \vec{K} : \mathtt{M}^*_n(r) \mathtt{exp}(-j2\omega_{(n)}t) = \Pi_2(r) \Pi^*_3(r,t). \tag{2}$$

Интегрируем (2), и получаем полную энергию

$$\mathtt{E}(t) = \int\int\int \Pi(r,t) d^3r = E_1(t) + E_2(t) + E_3(t)$$

$$E_2(t) = E_3(t) = \frac{1}{2} \sum_{(n)} |f^2_{(n)}|, E_1(t) = E^*_1(t) = \frac{1}{2} \sum_{(n)} f^2_{(n)} e^{-j2\omega_{(n)}} \int\int\int \mathtt{M}_n(r) : \vec{K} : \mathtt{M}_{(n)}(r) d^3(r). \tag{3}$$

Здесь, вторая и третья части не зависят от времени, а первая и последняя колеблются с частотой $\pm 2\omega$, и дают нулевой вклад в медленно меняющиеся переменные по времени компоненты. Теперь, при использовании (3) ясно, что полная средняя по времени энергия системы имеет вид

$$E = \sum_n |f_{(n)}|^2 = \sum_n \frac{1}{2}(f^*_{(n)} f_n + f_n f^*_{(n)}).$$

Теплоемкость определяется как

$$C = \partial E / \partial T. \tag{4}$$

Чтобы получить C, достаточно знать распределение бозонов при данной температуре T при термодинамическом равновесии. Теперь, фононная область при тепловом равновесии определяется как [1]:

$$|\psi>= \sum_m |m>. \tag{5}$$

Здесь ψ_m и $|m>=|m_{(0)}>|m_{(1)}>|m_{(2)}...|m_{(n)}>$ является коэффициентами расширения и собственными состояниями соответственно. Статистика Бозе-Эйнштейна требует, чтобы вероятность состоянии m_n бозонов была $P(m_{(n)}) \infty e^{-m_{(n)}\beta_{(n)}}$ с $\beta_{(n)} = \hbar\omega_{(n)}/kT$, где k – постоянная Больцмана. Отсюда получаем

$$|\psi>= \sum_m \sqrt{P_m} |m>= \sqrt{N} \sum_m \mathtt{exp}(-\frac{1}{2} \sum n m_{(n)} \beta_{(n)}) |m>$$

$$N = \prod_{(n)} N_n = \prod_{(n)} [1 - \mathtt{exp}(-\beta_{(n)})] \tag{6}$$

где N – постоянная нормировки, чтобы выполнялось условие $<\psi|\psi>=1$. Простая проверка показывает что распределение Бозе-Эйнштейна для бозонов может быть получено по этому методу как $f(E)=[\mathtt{exp}(\frac{E}{kT}-1)]^{-1}$. Энергия системы при термодинамическом равновесии при температуре T будет соответственно:

$$E=<\psi|H|\psi>=N\sum_m \mathtt{exp}(-\sum_n m_n\beta_n)<m|H|m>. \qquad (7)$$

Упрощенно ее можно записать как:

$$E=\sum_n=\hbar\omega_{(n)}[\mathtt{exp}(\beta_{(n)}-1)]^{-1}+E_0 \qquad (8)$$

где E_0 – энергия нулевых колебаний. Используя (4) мы получаем точное выражение для теплоемкости [2]

$$C=\frac{1}{kT^2}\sum_n \hbar\omega_{(n)}[\mathtt{exp}(\hbar)\omega_n/kT-1]^2. \qquad (9)$$

Небольшой размер наноструктур делает спектр энергии дискретным и конечным, так, что (9) имеет конечное число членов. Это позволяет вычислить точную величину (9) с помощью численных методов. При высоких температурах мы можем считать что $\mathtt{exp}(\hbar\omega_n)/kT-1\approx\hbar\omega_n/kT<<1$, $\forall(n)\in\aleph^3$, так что $E\approx\sum_{(n)}kT+E_0=LkT+E_0$, где L – число мод системы. Таким образом $C\approx Lk$ будет независимо от T.

В пределе, можем принять, что теплоемкость имеет следующий вид:

$$C=\left(\frac{\hbar}{kT}\right)^2\int_0^\infty[\omega\mathtt{exp}(\hbar\omega/kT)-1]^{-2}Dd\omega. \qquad (10)$$

При постоянном значении D и достаточно большом значении температуры теплоемкость принимает следующий вид

$$C=\left(\frac{\hbar}{kT}\right)^2 D[\omega-1]^{-1}|_0^\infty. \qquad (11)$$

Так для углеродных нанотрубок, при $D(\omega)=\alpha$, теплоемкость будет иметь следующий вид:

$$C=\left(\frac{\hbar}{kT}\right)^2\alpha. \qquad (12)$$

Фуллерены являются нольмерными наноструктурами углерода. Соответственно для фуллерена мы можем считать что $D(\omega)=\alpha\omega^{-1}$.

При достаточно большой температуре теплоемкость и в данном случае будет стремиться к значению

$$C=\left(\frac{\hbar}{kT}\right)^2\alpha. \qquad (13)$$

Теплоемкость композитных материалов будем расчитывать согласно уравнению:

$$C_V=\sum_i \nu_i C_{\nu i}.$$

В данном случае будем учитывать теплоемкость нанотрубки (фулеренов) и полимера. В общем случае можем воспользоваться выражением Хечта Стокмайера.

$$C_V = 3R \int_{\nu=0}^{\nu=1} f(x) dI(\nu)$$

где $f(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x-1)^2}$, $x = \left(\frac{T_m}{T}\right)$, $I(\nu)$ – приведенная интегральная функция распределения частот нормальных колебаний. T_m – характеристическая температура.

Если взять приближенный случай слабой зависимости функции распределения частот от температуры, то можно взять приблизительное выражение для теплоемкости полимера как

$$C_V = 3R \left(\frac{T_m}{T}\right)^2. \tag{14}$$

В данном случае общая теплоемкость композитного материала будет иметь следующий вид:

$$C_V = \nu_H \left(\frac{\hbar}{kT}\right)^2 \alpha + \nu_n 3R \left(\frac{\hbar \nu_m}{kT}\right)^2 \tag{15}$$

Здесь ν_m – максимальная частота колебаний атомов твердого тела. Или:

$$C_V = \nu_H \left(\frac{\hbar}{kT}\right)^2 (\nu_H \alpha + \nu_n 3R \nu_n^2). \tag{16}$$

Результаты. Таким образом нами получено в общем случае выражение для теплоемкости композитного материала на основе полимера и наноматериалов при высокой температуре. Расчеты показывают, что теплоемкость фуллеренов при достаточно большой температуре будет эквивалентна теплоемкости нанотрубок. Поэтому при конструировании материалов, которые планируется использовать при высоких температурах, с использованием нанотрубок или фуллеренов, при выборе необходимо исходить в первую очередь из их прочностных характеристик, так как они будут обладать практически идентичными теплоемкостными характеристиками. Получено, что теплоемкость композитных материалов при высоких температурах будет зависеть обратного пропорционально квадрату температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stroscio M. A. and Dutta M. Phonons in Nanostructures // Cambridge University Press. – 2001.
2. Schleich W. Quantum Optics in Phase Space // Berlin: Wiley-VCH. – 2001.
3. И.И. Перепечко., Введение в физику полимеров. М.: Химия. – 1978.– 312с.

Каргин Д.Б., Цыба П.Ю., Ержанов К. К., Байтемірова Ж.А.

Жоғары температуралар кезіндегі нанотүтікше негізіндегі композитті материалдардың жылу сыйымдылығын модельдеу

Құрамдастары көміртекті наноматериалдар, яғни нанотүтікшелермен фуллерендердің жоғары термиялық және механикалық түрақтылығына байланысты болатын, компазитті материалдарды қолдану зерттеу жұмыстарының болашақты бағыттарының бірі болып табылады. Жеке жағайларда наноматериалдар негізіндегі осындай композиттер таулы-металлургия, мүнай-газ жіне т.б. өндірістерінде қолданыс табуы мүмкін. Айтылған облыстарда техниканың қолдану шарттары кризистік жағдайларда, яғни жоғары температураларда іске асырылады. Мұндай көзқараспен өндіріске қажет қасиеттерге ие композиттердің жылу сыйымдылығын сипаттайтын модель құрастыру маңызды болып табылады.

Kargin D. B., Tsyba P. Yu., Erzhanov K.K., Baitemirova Zh.A.

Modeling of the heat capacity of composites based on nanotubes and fullerenes at high temperatures

Composite materials with components based on carbon nanomaterials, including nanotubes and fullerene due to their high thermal and mechanical stability are considered as one of the most promising areas of research. In particular, these composites are based on nanomaterials may and applications in mining, oil and gas industry and others Operating equipment in these areas are often carried out under extreme conditions, particularly at high temperatures. From this point of view is important to construct a model describing the heat capacity of these composites. with required for industrial properties.

Поступила в редакцию 01.10.2011

Рекомендована к печати 19.10.2011