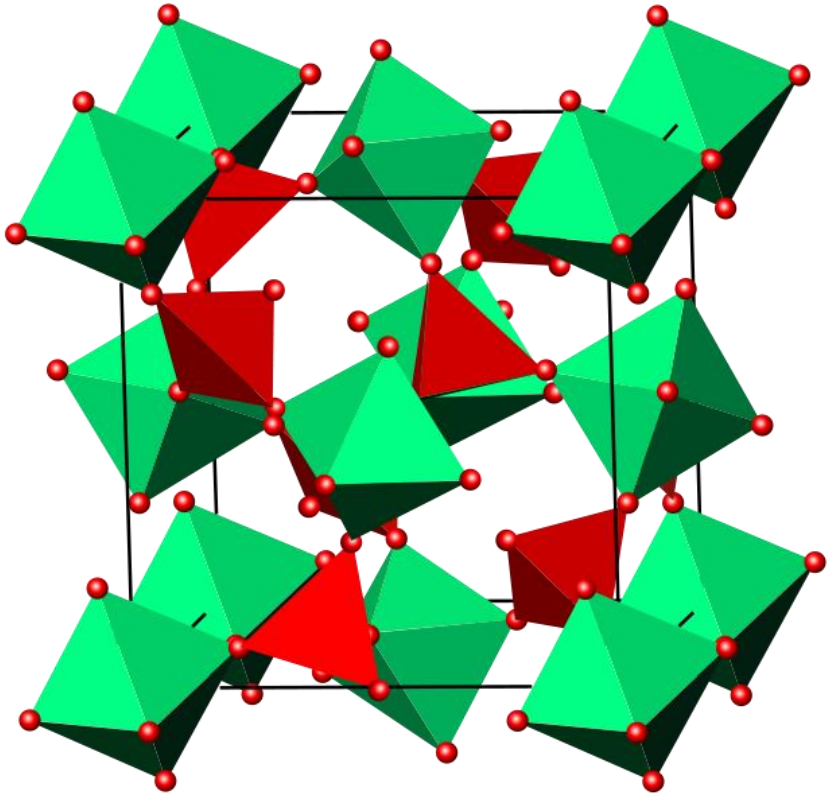
Исследование отрицательного теплового расширения цепочки с продольной и изгибной жесткостью

Марков Н.С.

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Кузькин В.А.

Материалы с отрицательным тепловым расширением

- Графен
- Лед (при малых температурах)
- Бета – кварц
- $CuFeS_2$
- $PbTiO_3$
- ZrW_2O_8
- ZrP_2O_7

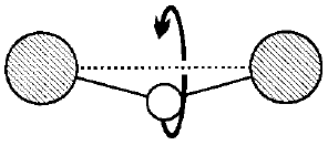


Механизмы отрицательного теплового расширения

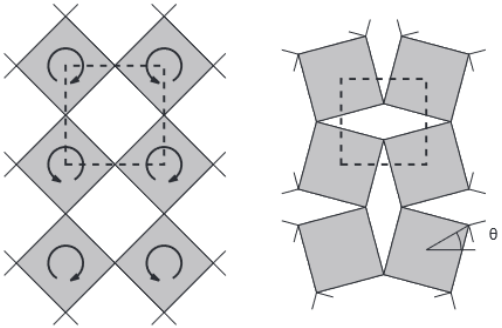
- Жесткая нелинейность потенциала

$$\Gamma = -\frac{\Pi'''(a)a}{2\Pi''(a)}$$

- Поперечные колебания (графен, нановолокна)



- Вращательные степени свободы(бета-кварц, MgO_4, $CuFeS_2$ $PbTiO_3$, ZrW_2O_8)



Рассчитываемые величины

$p_T = p - p_0$ - тепловое давление

$$p = -\langle \mathbf{F_1} \rangle \cdot \mathbf{e_1}$$

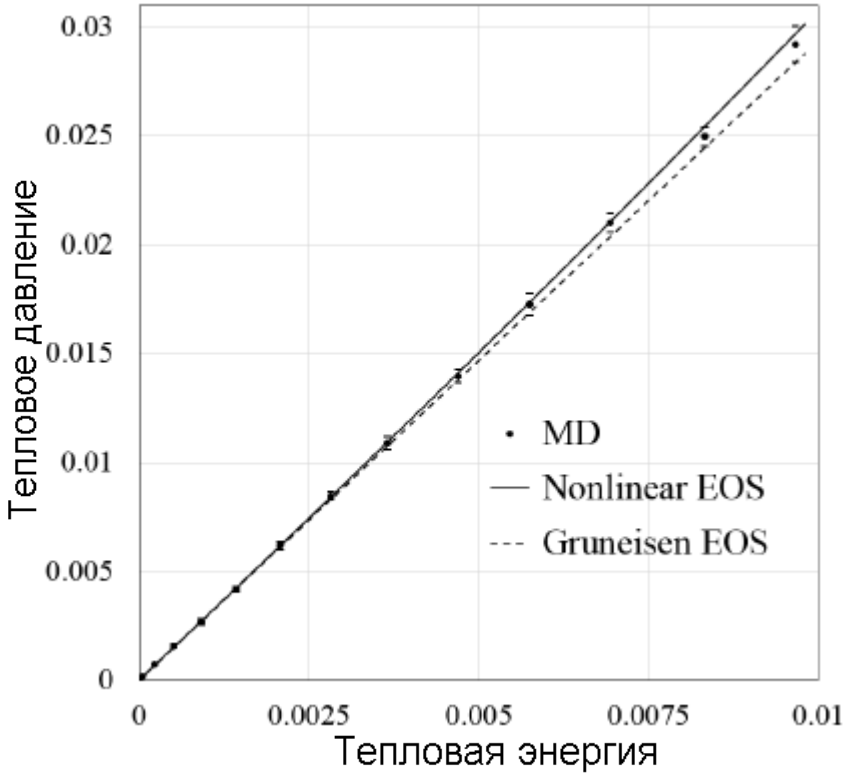
$E_T = K_T + U_T$ - тепловая энергия

$$K_T = \frac{m}{2} \langle \tilde{v}^2 \rangle$$

$$U_T = \langle \Pi \rangle - \Pi_0$$

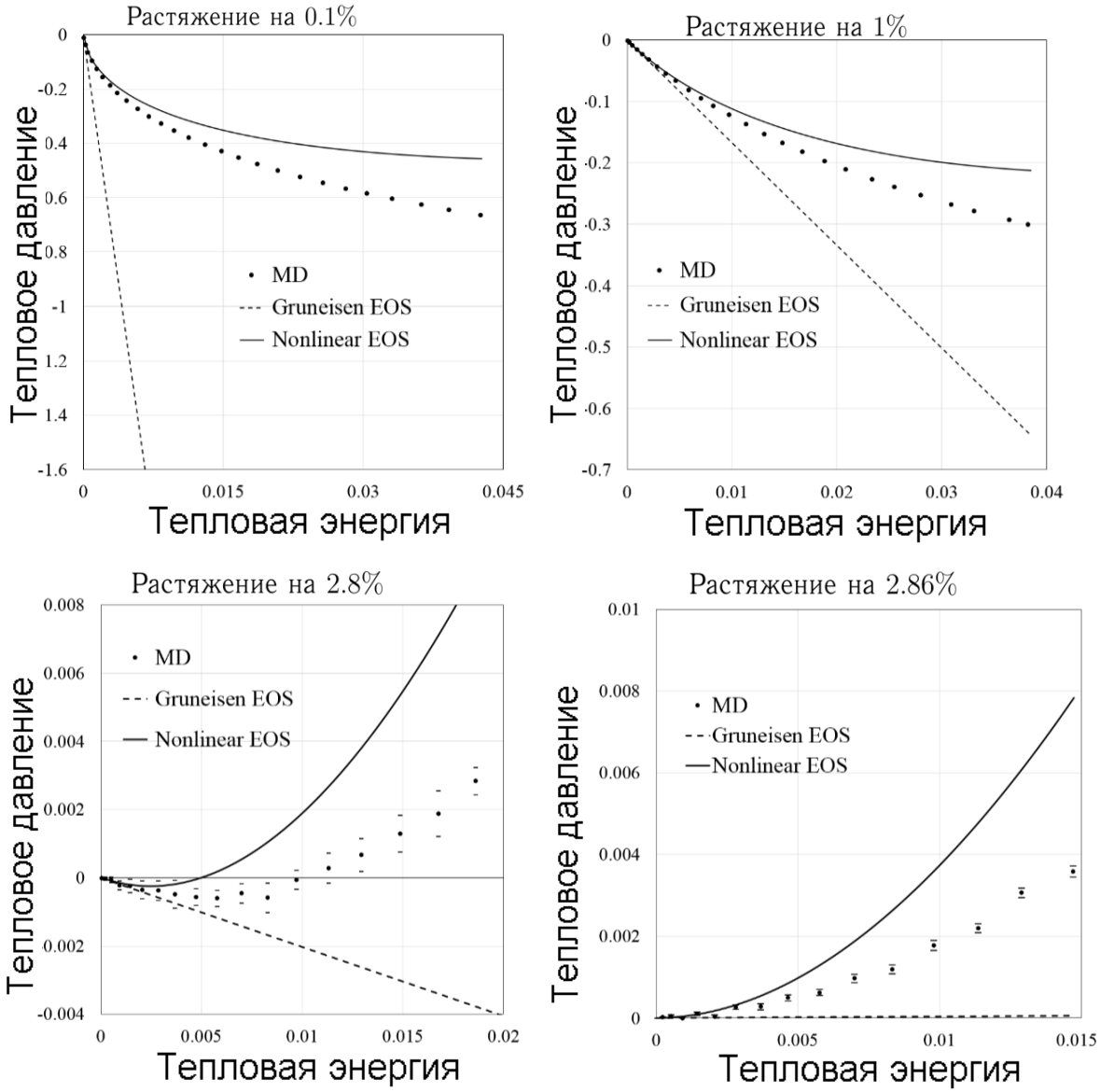
Уравнение состояния Ми-Грюнайзена

$$p = p_0(V) + \frac{\Gamma(V)}{V} E_T$$

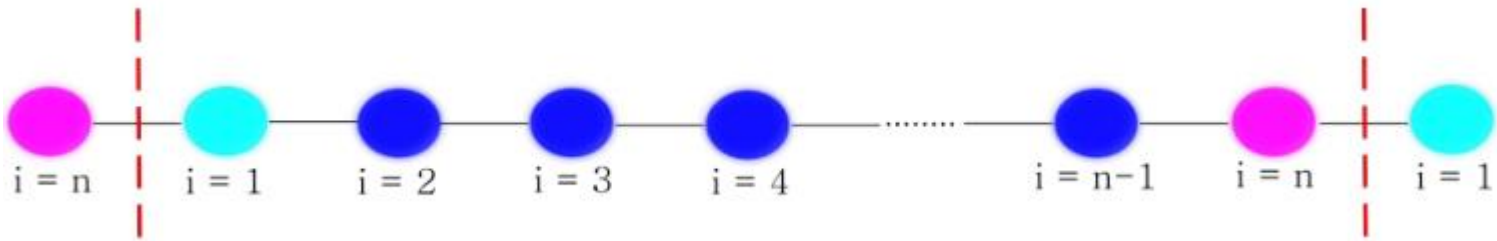


Цепочка без изгибной жесткости

* Kuzkin V.A., Krivtsov A.M. “Nonlinear positive/negative thermal expansion and equations of state of a chain with longitudinal and transverse vibrations”



Модель цепочки с изгибной жесткостью

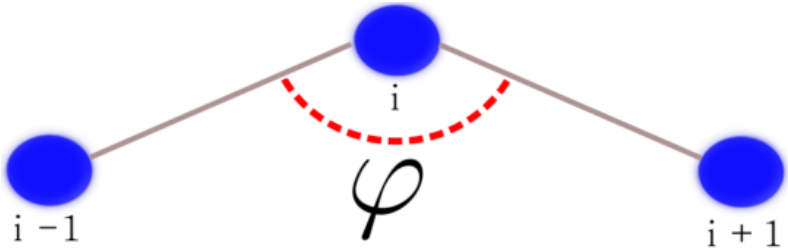


- Моделирование проводится методом динамики частиц
- Частицы имеют две степени свободы
- Цепочка имеет продольную и изгибную жесткость
- Метод численного интегрирования - модифицированный алгоритм Верле (Leapfrog)

$$\dot{v}_i = \frac{dv_i}{dt} = F_i, \quad \dot{r}_i = \frac{dr_i}{dt} = v_i$$

где

- v_i – скорость i-ой частицы
- F_i – сила, действующая на i-ую частицу
- dt – шаг интегрирования



Угловая пружина

$$\Pi = \Pi_{lj} + \Pi_s$$

Потенциал Леннарда-Джонса

Потенциал угловой пружинки

Силы взаимодействия

$$\Pi_{lj} = D\left[\left(\frac{a_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{a_0}{r}\right)^{6}\right]$$

$$F_{lj} = \Pi'_{lj} = \frac{12D}{a_0}\left[\left(\frac{a_0}{r}\right)^{13} - \left(\frac{a_0}{r}\right)^{7}\right]$$

$$c_l = \frac{72D}{a_0}$$

- D – энергия взаимодействия
- a_0 – длина связи
- r – расстояние между частицами

$$\Pi_s = \frac{c_s(\varphi - \pi)^2}{2}$$

- c_s – жесткость угловой пружинки
- φ – угол, образованный тремя частицами

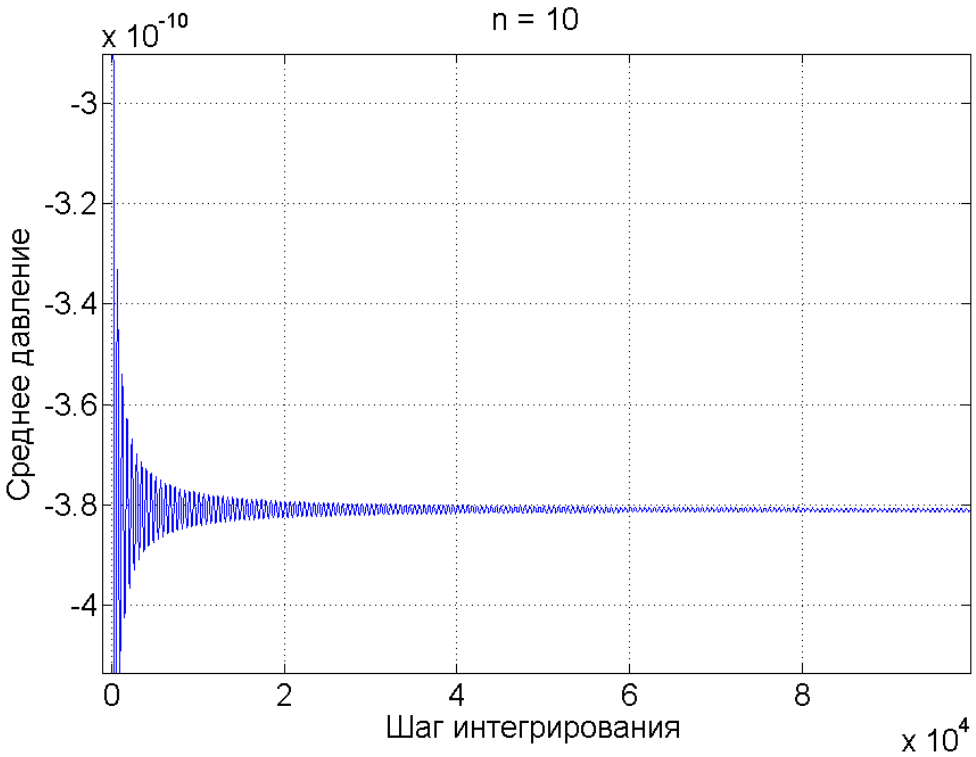
$$\mathbf{F}_{i-1} = \frac{\partial \Pi_s}{\partial \mathbf{r}_{i-1}}, \quad \mathbf{F}_{i} = \frac{\partial \Pi_s}{\partial \mathbf{r}_{i}}, \quad \mathbf{F}_{i+1} = \frac{\partial \Pi_s}{\partial \mathbf{r}_{i+1}}$$

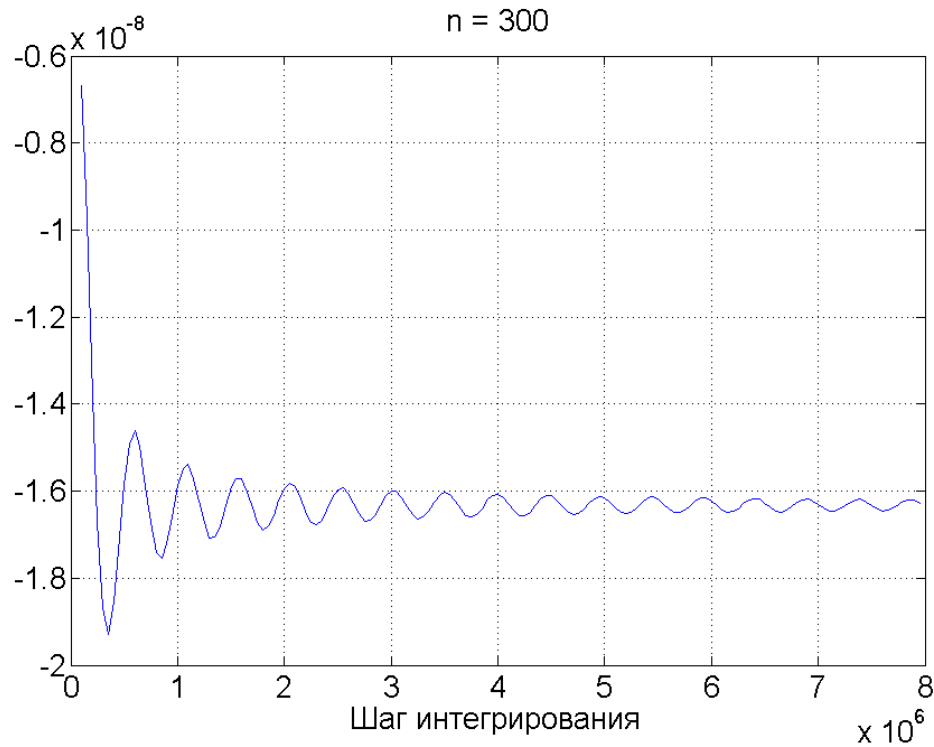
$$\mathbf{F}_{i-1} = c_s \frac{\pi - \varphi}{\sqrt{1-\zeta^2}} \frac{(\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i||\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_i|} \cdot \left(\mathbf{E} - \frac{(\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_i)(\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_i|^2}\right)$$

$$\mathbf{F}_{i+1} = c_s \frac{\pi - \varphi}{\sqrt{1-\zeta^2}} \frac{(\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i||\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_i|} \cdot \left(\mathbf{E} - \frac{(\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)(\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i|^2}\right)$$

$$\mathbf{F}_{i} = -\mathbf{F}_{i-1} - \mathbf{F}_{i+1} \qquad \zeta = \frac{(\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_i) \cdot (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_i||\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i|}$$

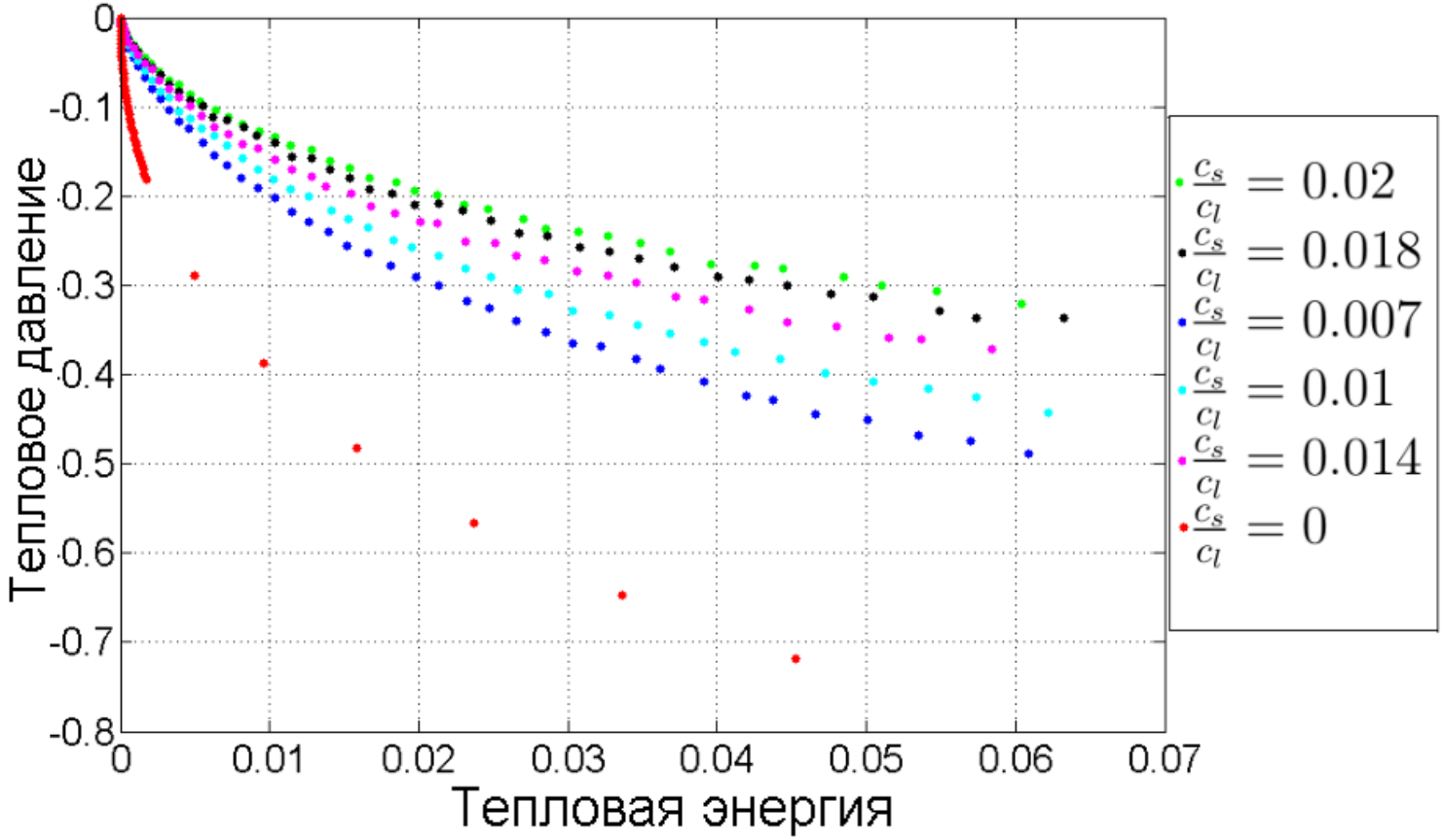
Выбор количества шагов интегрирования



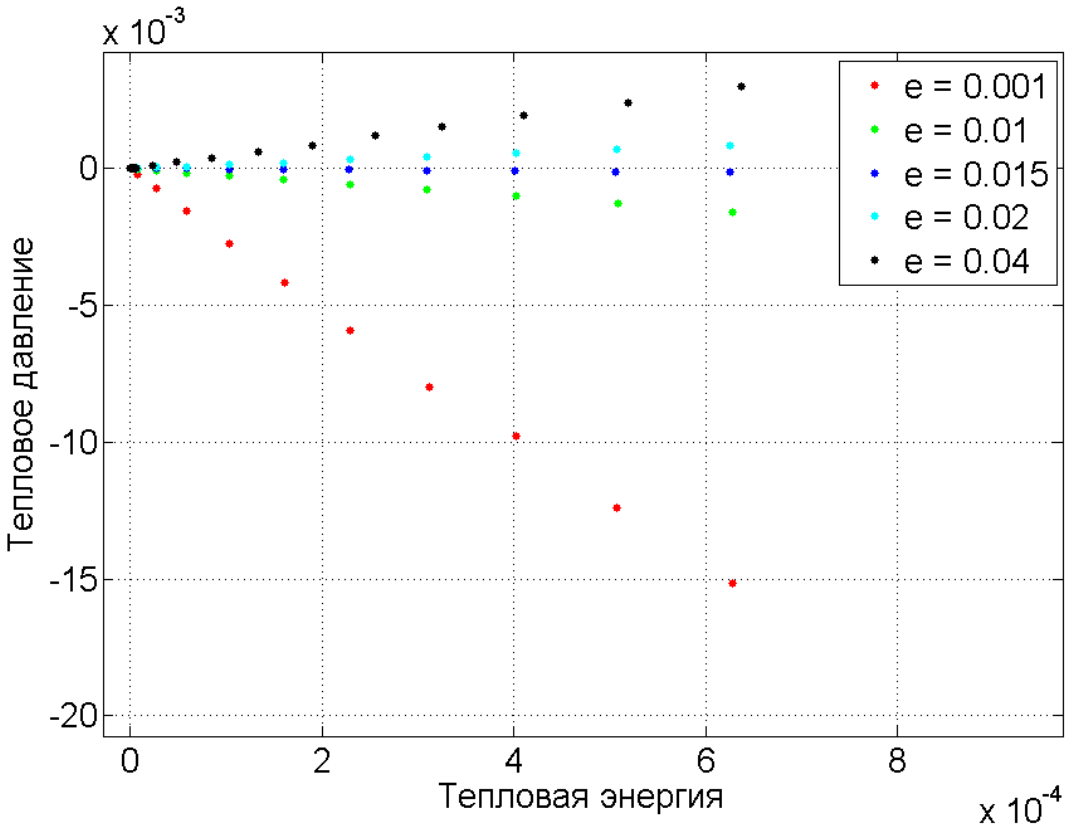


Влияние изгибной жесткости

$\varepsilon = 0$ - Цепочка не деформирована

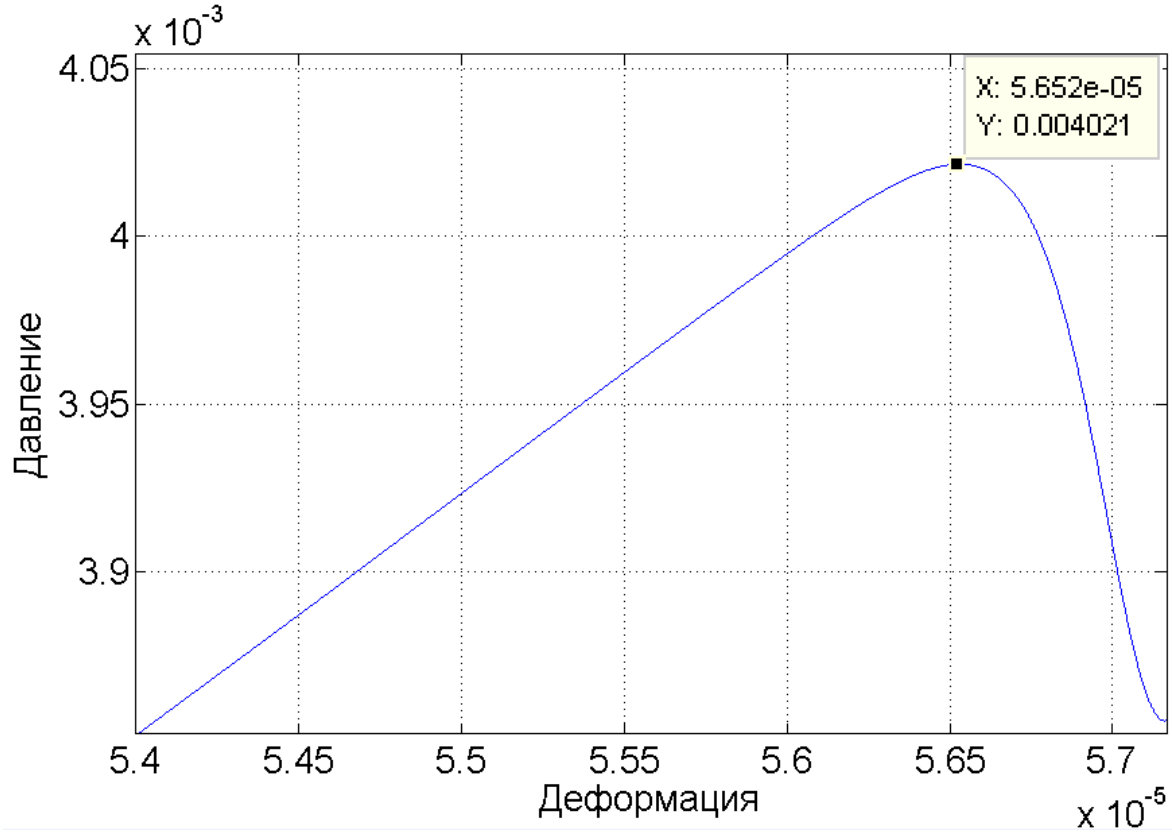


Растяжение цепочки

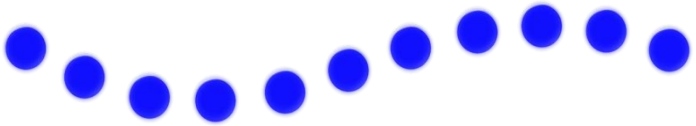


Исследуемые зависимости при больших значениях тепловой энергии и растяжении носят линейный характер, значит в этом случае можно использовать уравнение состояния Ми-Грюнайзена $p = p_0(a) + \frac{\Gamma(a)}{a} E_T$, где a – расстояние между частицами

Потеря устойчивости



Первая форма m = 1

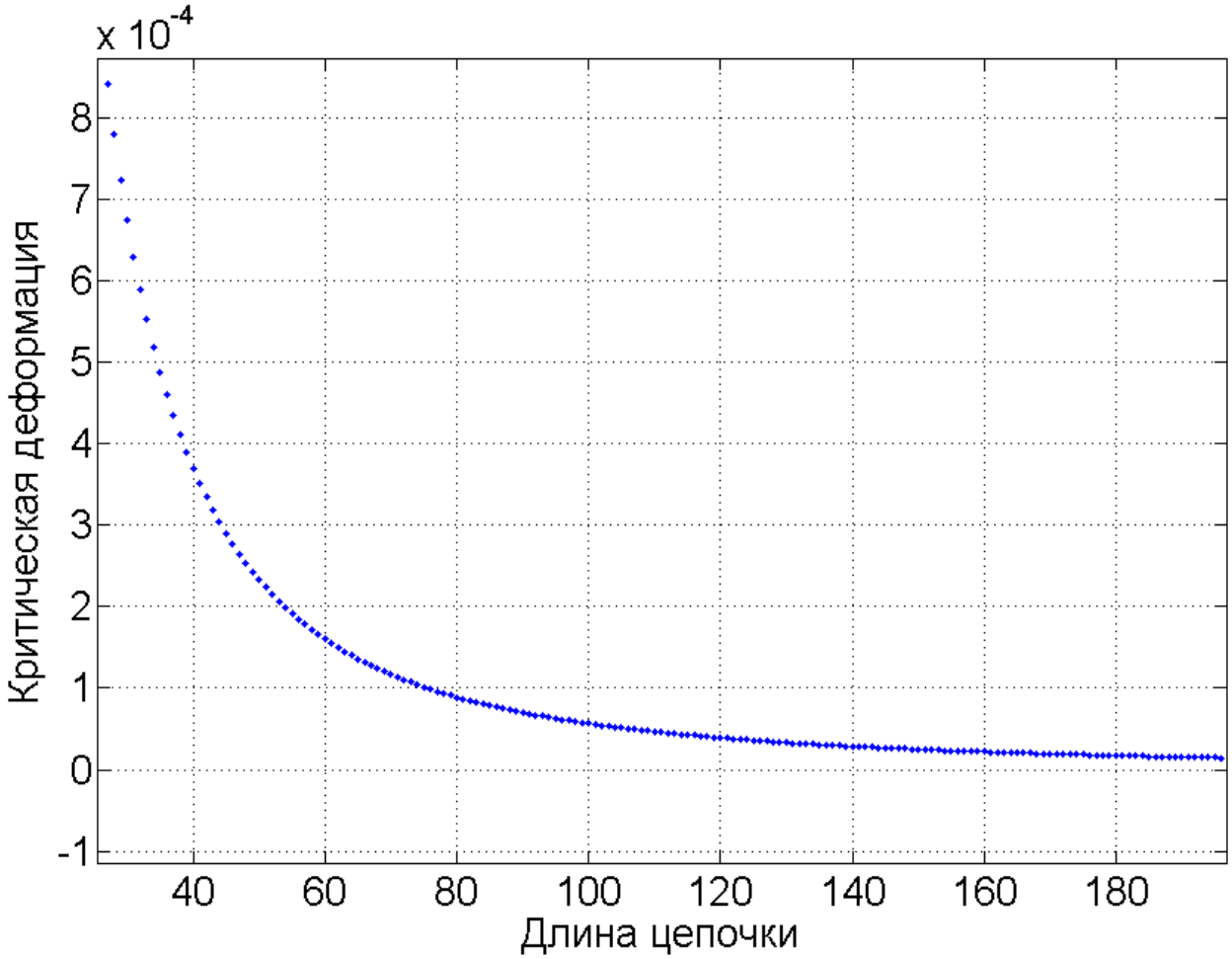


Вторая форма m = 2

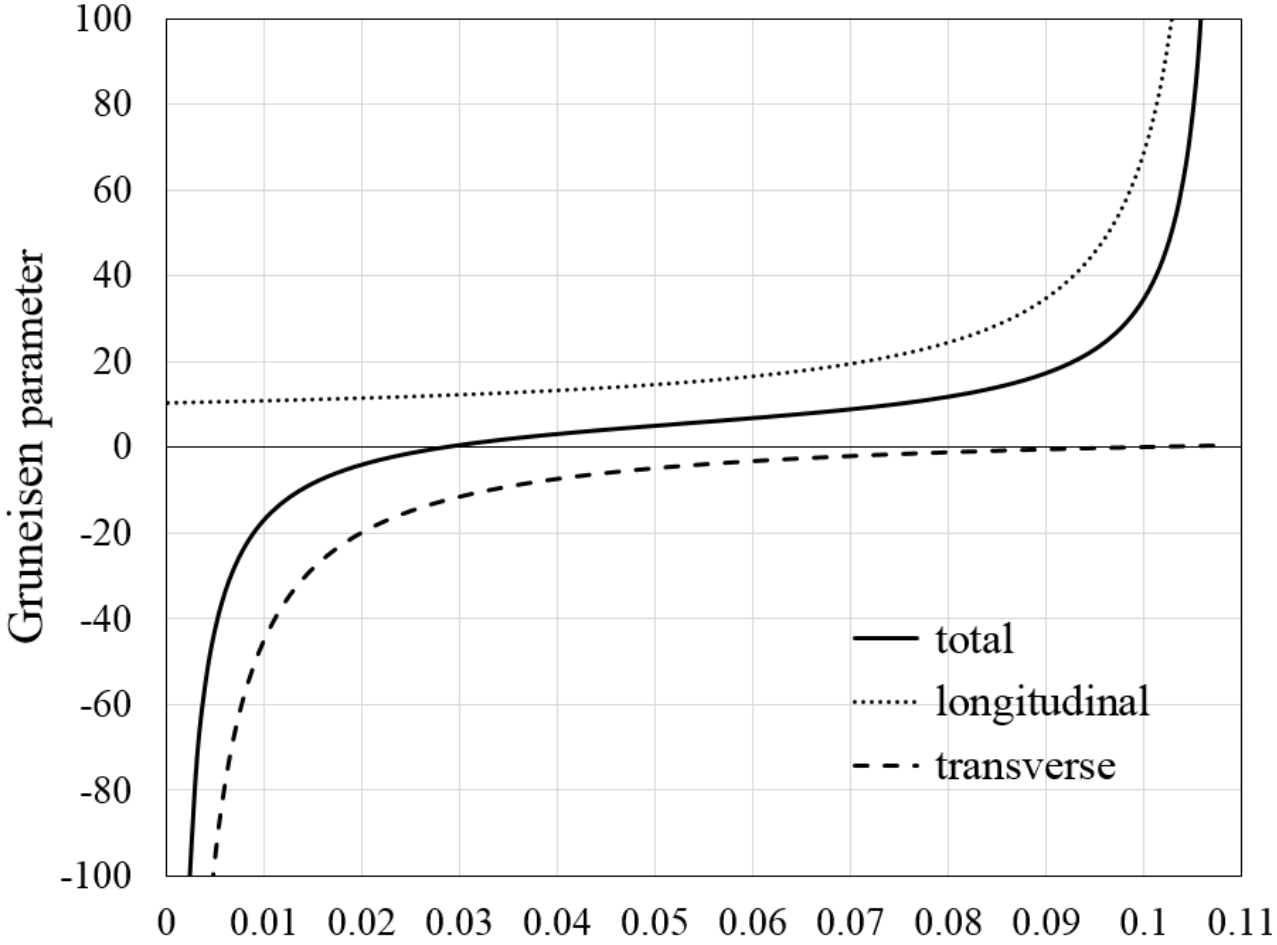
$$F_{cr} = \frac{m^2\pi^2 EJ}{l^2},\ l = (n-1),\ EJ = c_s \Rightarrow p_{cr} = \frac{4\pi^2 c_s}{(n-1)^2},\ \varepsilon_{cr} = \frac{4\pi^2 c_s n}{(n-1)^3 c_l}$$

$$p_{cr} = \frac{4\pi^2}{(99)^2} = 0.00402,\quad \varepsilon_{cr} = \frac{400\pi^2}{(99)^3 \cdot 72} = 5.65 \cdot 10^{-5}$$

Влияние длины цепочки на критическую деформацию

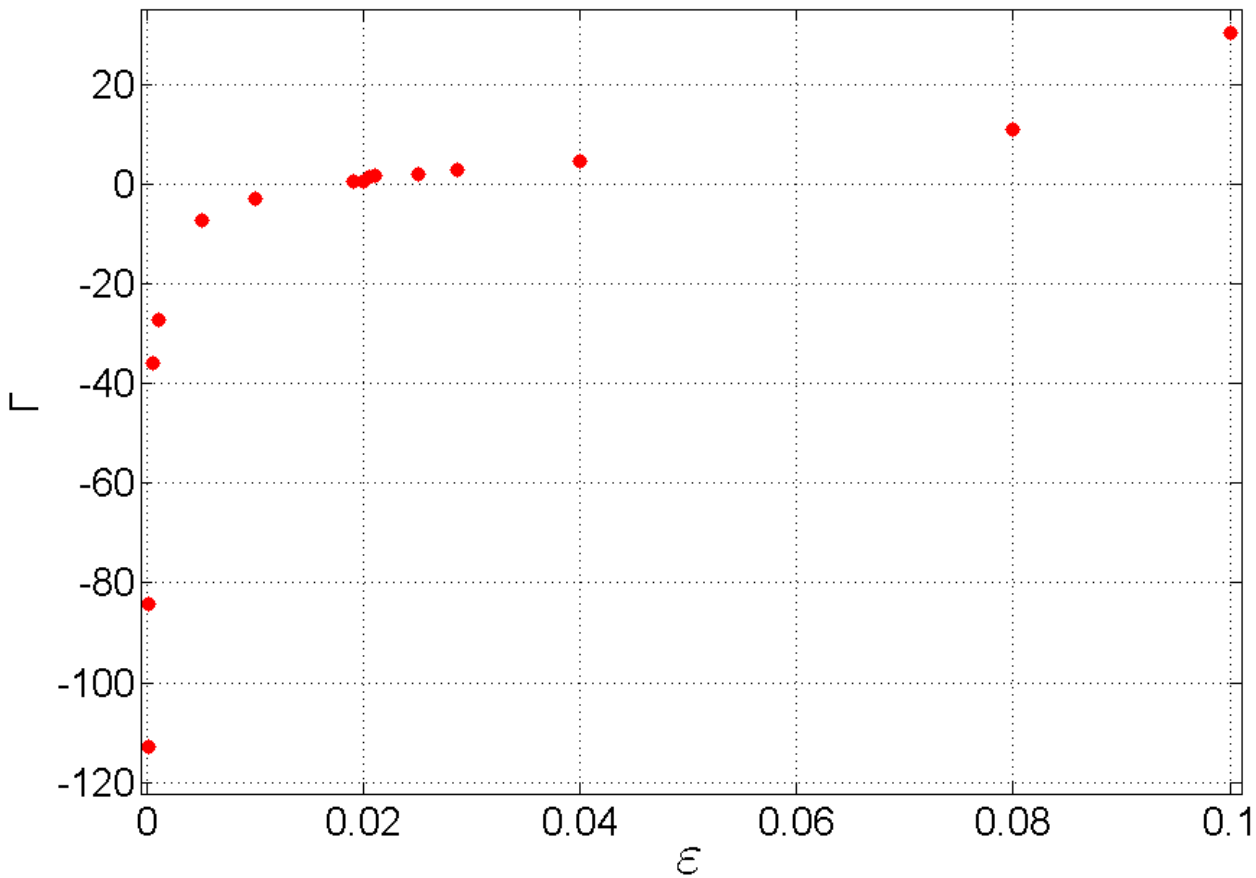


Параметр Грюнайзена для цепочки без изгибной жесткости

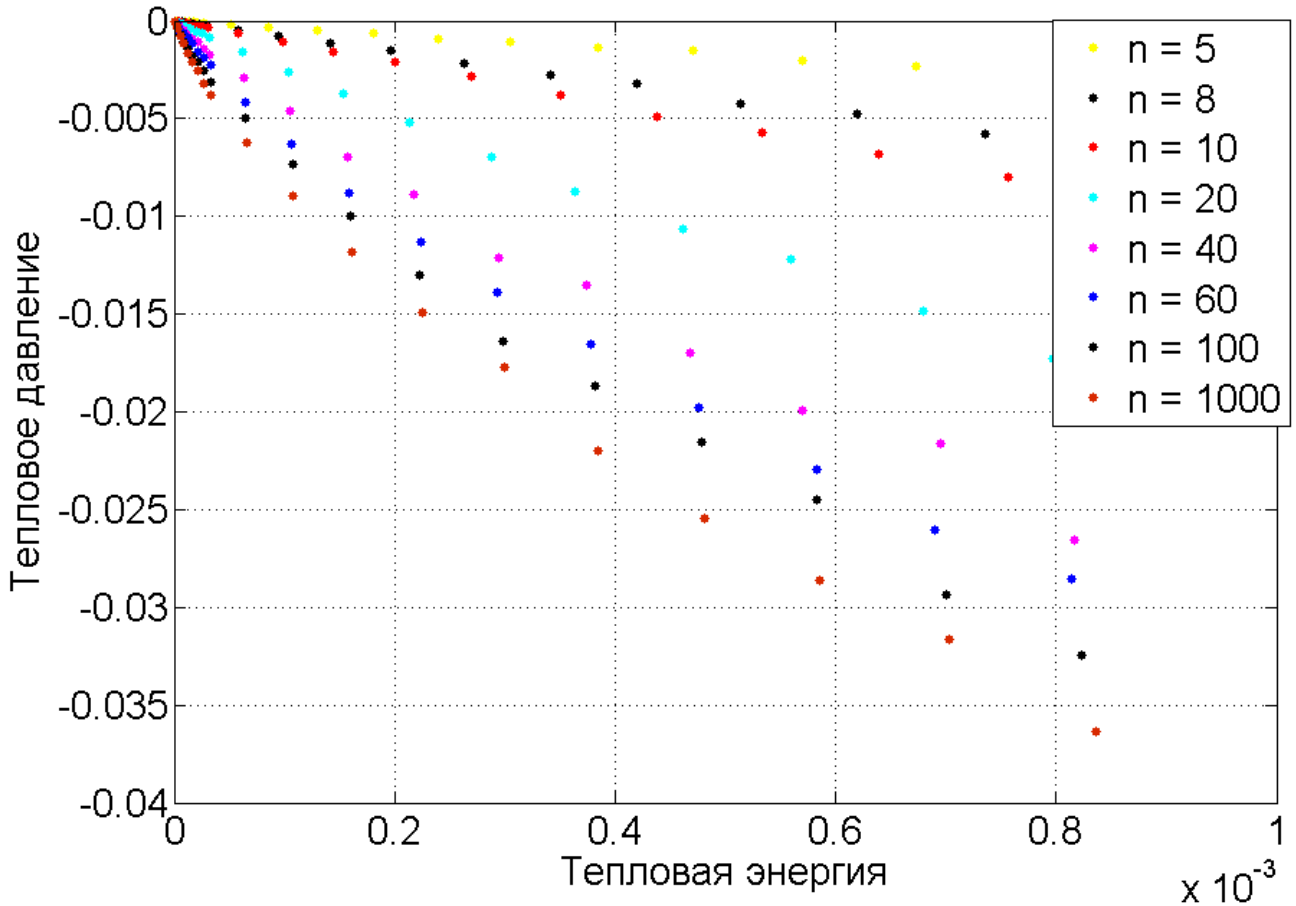


* Kuzkin V.A., Krivtsov A.M. “Nonlinear positive/negative thermal expansion and equations of state of a chain with longitudinal and transverse vibrations”

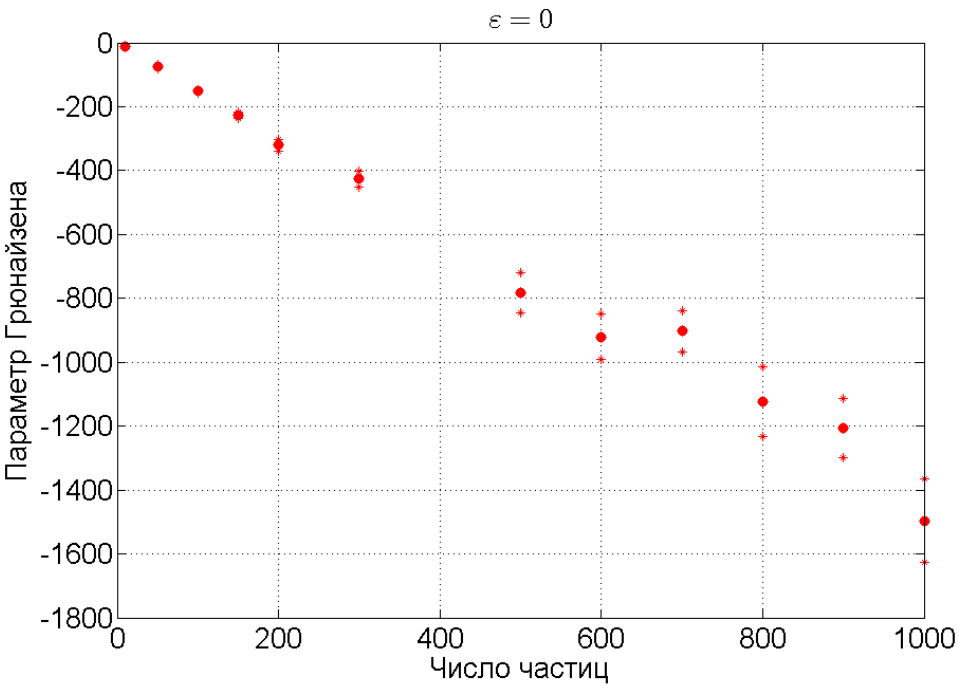
Влияние растяжения цепочки на параметр Грюнайзена

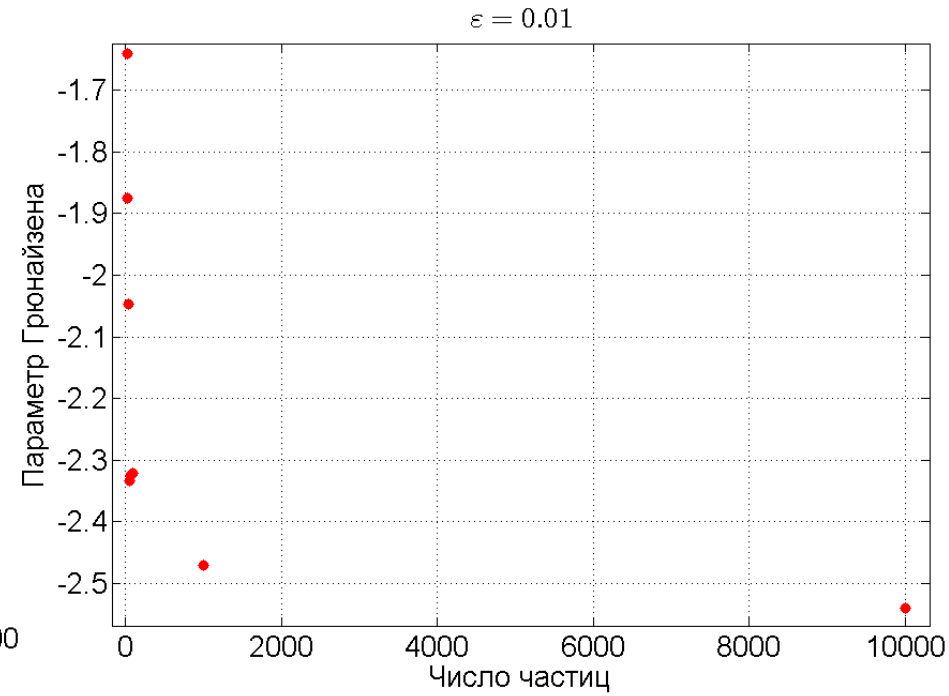


Влияние числа частиц на зависимость $p_T(E_T)$ при нулевой деформации



Влияние длины цепочки на Г





Заключение

- Уравнение состояния Ми-Грюнайзена описывает зависимость $p_T(E_T)$ только при растяжении.
- При нулевой деформации зависимость Г(n) линейна.
- При растяжении цепочки зависимость $\Gamma(\varepsilon)$ для цепочки с изгибной жесткостью имеет тот же вид, что и для цепочки без изгибной жесткости.