

УДК 532.593 + 536.715:546.3

ФУНКЦИЯ ГРЮНАЙЗЕНА ДЛЯ ТВЕРДЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Ю. М. Ковалев
(Челябинский ГУ)

Предложена термодинамическая модель молекулярного кристалла, позволяющая получить аналитическую зависимость функции Грюнайзена от объема.

Законы сохранения массы, импульса и энергии лежат в основе математических моделей механики сплошных сред, термодинамики, электродинамики и т. д. Однако законы сохранения не являются замкнутой системой. Требуются зависимости между входящими в уравнения сохранения величинами — уравнения состояния.

Определение зависимости коэффициента Грюнайзена γ от удельного объема является одной из основных задач при построении уравнений состояния твердых тел. Решению этой задачи посвящено достаточно большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ [1–3]. Однако, теоретическое определение зависимостей, характеризующих поведение твердых взрывчатых веществ (ВВ), осложняется тем, что они относятся к молекулярным кристаллам, а молекулы, входящие в состав кристалла, обладают большим числом внутренних степеней свободы. Тем не менее и в этом случае можно получить аналитическую зависимость для коэффициента Грюнайзена от удельного объема твердого тела.

Термодинамические свойства вещества полностью определяются, если известен один из термодинамических потенциалов. Удобно исходить из определения свободной энергии Гельмгольца $F(V, T)$, которая наиболее простым образом связана с моделью строения вещества:

$$F = u + E_0 + kT \sum_{\alpha} \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{h\omega_{\alpha}}{kT} \right) \right), \quad E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} h\omega_{\alpha}. \quad (1)$$

Здесь u — энергия взаимодействия между атомами; V — удельный объем; T — температура тела; k — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; ω_{α} — частоты нормальных колебаний; E_0 — энергия нулевых колебаний.

Если $F(V, T)$ задана, то дифференцированием могут быть найдены выражения для всех измеряемых термодинамических величин:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V; \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

Известно, что энергия взаимодействия между атомами молекулярного кристалла складывается из внутримолекулярной и межмолекулярной. Внутримолекулярная энергия состоит из энергии валентных взаимодействий и энергии невалентных взаимодействий атомов внутри молекулы. Межмолекулярная энергия является энергией невалентных взаимодействий атомов разных молекул. В силу того что внутримолекулярная энергия валентных взаимодействий существенно больше энергии невалентных взаимодействий между атомами как внутри молекулы, так и разных молекул, имеет смысл разделить энергию взаимодействия молекулярного кристалла на молекулярную u_m (энергия валентных взаимодействий) и кристаллическую u_k (энергия невалентных взаимодействий). Если энергия u_k зависит от пространственного расположения молекул, т. е. от объема, то энергия u_m зависит исключительно от величины валентных связей и валентных углов.

Учитывая тот факт, что частоты нормальных колебаний внутри молекулы на порядок больше частот нормальных колебаний молекулы как целого и *деформационных* частот, можно ввести две характеристические температуры и разделить колебательную составляющую свободной энергии на низкочастотную и высокочастотную. В силу того что частоты нормальных колебаний молекулы как целого и деформационные частоты определяются изменением энергии u_k , т. е. энергией невалентных взаимодействий, только эти частоты нормальных колебаний и будут зависеть от объема.

Предположив возможность использования для низкочастотной составляющей свободной энергии подхода Дебая, а для высокочастотной — подхода Эйнштейна, перепишем выражение (1) в виде

$$F = u_k + u_m + E_0 + 3MRT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \xi^2 \ln(1 - \exp(-\xi)) d\xi + (3N - M) RT \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\theta_E}{T} \right) \right), \quad (2)$$

где R — универсальная газовая постоянная; M — число низкочастотных колебаний; N — число атомов в молекуле; $3N - M$ — число высокочастотных колебаний; θ_D — характеристическая температура Дебая; θ_E — характеристическая температура Эйнштейна.

Если для одноатомного вещества с физической точки зрения модель Эйнштейна представляется малореалистичной, то для молекулярных кристаллов, каждая молекула которых имеет свой набор частот, часть спектра, соответствующая оптическим частотам, может быть приближенно описана эйнштейновской моделью [4].

Интегрируя по частям выражение для низкочастотной составляющей свободной энергии $F(V, T)$ (3) и вводя функцию Дебая $D(x)$ по формуле, приведенной в монографиях [4, 5],

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \xi^3 \frac{d\xi}{\exp(\xi) - 1},$$

получаем

$$F = u_m + u_k + E_0 + MRT \left[\ln(1 - \exp(-x_D)) - \frac{D(x_D)}{3} \right] + (3N - M) RT \ln(1 - \exp(-x_E)), \quad (3)$$

где $x_D = \theta_D/T$; $x_E = \theta_E/T$.

Используя выражение (3), легко получить выражения для давления P и энтропии S :

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial u_m}{\partial V} - \frac{du_k}{dV} - \frac{dE_0}{dV} - MRTD(x_D) \frac{d(\ln \theta_D)}{d(\ln V)} \frac{1}{V} - (3N - M) RT x_E \frac{d(\ln \theta_E)}{d(\ln V)} \frac{1}{V(\exp(x_E) - 1)}; \quad (4)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left\{ MR \left[\ln(1 - \exp(-x_D)) - \frac{D(x_D)}{3} \right] + MRT \left[\frac{\exp(-x_D)}{1 - \exp(-x_D)} - \frac{D'(x_D)}{3} \right] \frac{\partial x_D}{\partial T} + (3N - M) R \ln(1 - \exp(-x_E)) + (3N - M) RT \frac{\exp(-x_E)}{1 - \exp(-x_E)} \frac{\partial x_E}{\partial T} \right\} = - \left\{ MR \left[\ln(1 - \exp(-x_D)) - \frac{D(x_D)}{3} \right] - MRD(x_D) + (3N - M) R \ln(1 - \exp(-x_E)) - (3N - M) \frac{RT x_E}{\exp(x_E) - 1} \right\}. \quad (5)$$

При выводе формулы (5) было использовано свойство функции Дебая

$$D(x) = \frac{x}{\exp(x) - 1} - \frac{x}{3} D'(x),$$

где $'$ обозначает дифференцирование по характеристической температуре x .

Зная равенства (3) и (5), легко определить выражения для полной энергии E и теплоемкости при постоянном объеме C_V :

$$E = F + TS = u_m + u_k + E_0 + MRTD(x_d) + (3N - M) \frac{RTx_E}{\exp(x_E) - 1};$$

$$C_V = MR \left(4D(x_d) - \frac{3x_d}{\exp(x_d) - 1} \right) + (3N - M) R x_E^2 \frac{\exp(x_E)}{(\exp(x_E) - 1)^2}.$$

Следуя определению коэффициента Грюнайзена

$$\gamma_d(V) = -\frac{d(\ln \theta_d)}{d(\ln V)},$$

выражение (4) можно записать в виде

$$P = -\frac{\partial u_m}{\partial V} - \frac{du_k}{dV} - \frac{dE_0}{dV} + \frac{MRT\gamma_d(V)D(x_d)}{V}. \quad (6)$$

Последний член в выражении (4) равен нулю, так как при разделении частот было сделано предположение о независимости высоких частот от объема.

Исходя из определения энергии нулевых колебаний и учитывая разделение частот, получаем выражения для функций E_0 и $\frac{dE_0}{dV}$:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} h\omega_{\alpha} = \frac{3N' - M'}{2} h\omega_E + \frac{3M'}{2} \int_0^{\omega_d} \omega^2 h\omega d\omega = \frac{3N - M}{2} R\theta_E + \frac{3}{8} MR\theta_d(V);$$

$$\frac{dE_0}{dV} = -\frac{3}{8} \frac{MR\gamma_d(V)\theta_d(V)}{V}, \quad (7)$$

где N' — число атомов, M' — число низкочастотных колебаний в объеме V .

Подставляя выражение для производной от энергии нулевых колебаний по объему (7) в равенство (6), получаем уравнение для определения давления в виде

$$P = \frac{MRT\gamma_d(V)}{V} \left(\frac{3}{8}x_d + D(x_d) \right) + P_y, \quad P_y = -\frac{du_k}{dV}. \quad (8)$$

Для получения возможной зависимости коэффициента Грюнайзена для молекулярных кристаллов от объема ВВ может быть использован следующий подход.

Изотермический модуль сжатия β_T (изотермическая сжимаемость) определяется выражением

$$\frac{1}{\beta_T} = \frac{c_T^2}{V} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad (9)$$

где c_T обозначает изотермическую скорость звука.

Подставляя выражение (8) в правую часть равенства (9), получаем

$$\frac{1}{\beta_T} = -V \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{MRT\gamma_d(V)}{V} \left(\frac{3}{8}x_d + D(x_d) \right) + P_y \right]_T = -V \left[\frac{MRT\gamma_d(V)}{V^2} \left(\frac{3}{8}x_d + D(x_d) \right) + \right.$$

$$\left. + \frac{MRT\gamma'_d(V)}{V} \left(\frac{3}{8}x_d + D(x_d) \right) + \frac{MRT\gamma_d(V)}{V} \left(\frac{3}{8} + D'(x_d) \right) \frac{\partial x_d}{\partial V} + \frac{\partial P_y}{\partial V} \right]_T =$$

$$\begin{aligned}
&= -V \left[-\frac{MRT\gamma_d(V)}{V^2} \left(\frac{3}{8}x_d + D(x_d) \right) + \frac{MRT\gamma'_d(V)}{V} \left(\frac{3}{8}x_d + D(x_d) \right) - \right. \\
&\quad \left. - \frac{MRT\gamma_d^2(V)}{V^2} \left(\frac{3}{8}x_d - \bar{C}_{vd}(x_d) + D(x_d) \right) + \frac{\partial P_y}{\partial V} \right] = \\
&= \frac{MRT}{V} \left(\gamma_d^2(V) + \gamma_d(V) \right) \left(\frac{3}{8}x_d + D(x_d) \right) - V \frac{\partial P_y}{\partial V} - \\
&\quad - \frac{MRT\gamma_d^2(V)\bar{C}_{vd}(x_d)}{V} - MRT\gamma'_d(V) \left(\frac{3}{8}x_d + D(x_d) \right),
\end{aligned}$$

где $\gamma'_d(V)$ — производная по V от коэффициента Грюнайзена;

$$\bar{C}_{vd}(x_d) = 4D(x_d) - \frac{3x_d}{\exp(x_d) - 1}; \quad \frac{\partial x_d}{\partial V} = -\frac{x_d}{V}\gamma_d(V).$$

Определим значение изотермической сжимаемости при $T \rightarrow 0$. С этой целью переходим в последнем выражении к пределу:

$$\begin{aligned}
\lim_{T \rightarrow 0} MR\rho T \left(\gamma_d^2(V) + \gamma_d(V) \right) \frac{3}{8}x_d &= \frac{3}{8}\theta_d MR\rho \left(\gamma_d^2(V) + \gamma_d(V) \right); \\
\lim_{T \rightarrow 0} MR\rho T \left(\gamma_d^2(V) + \gamma_d(V) \right) D(x_d) &= 0; \\
\lim_{T \rightarrow 0} MR\rho T \gamma_d^2(V) \bar{C}_{vd}(x_d) &= 0; \\
\lim_{T \rightarrow 0} MRT\gamma'_d(V) \frac{3}{8}x_d &= \frac{3}{8}MR\theta_d \gamma'_d(V); \\
\lim_{T \rightarrow 0} MRT\gamma'_d(V) D(x_d) &= 0.
\end{aligned}$$

Следовательно, при $T \rightarrow 0$ изотермическая сжимаемость определяется выражением вида

$$\left(\frac{1}{\beta_T} \right)_{T \rightarrow 0} = \frac{3}{8}\theta_d MR\rho \left(\gamma_d^2(V) + \gamma_d(V) \right) - \frac{3}{8}MR\theta_d \gamma'_d(V) - V \frac{\partial P_y}{\partial V}.$$

По определению изотермическая сжимаемость β_T связана с изотермической скоростью звука c_T формулой (9), т. е.

$$\frac{c_T^2}{V} = \frac{3}{8}\theta_d MR\rho \left(\gamma_d^2(V) + \gamma_d(V) \right) - \frac{3}{8}MR\theta_d \gamma'_d(V) - V \frac{\partial P_y}{\partial V}.$$

Полагая далее, что скорость звука определяется только упругими свойствами кристаллов, получаем следующее дифференциальное уравнение типа уравнения Бернулли для определения зависимости коэффициента Грюнайзена от плотности:

$$\gamma'_d(V) - \frac{1}{V}\gamma_d^2(V) - \frac{1}{V}\gamma_d(V) = 0.$$

Данное уравнение заменой $z = 1/\gamma_d(V)$ приводится к линейному дифференциальному уравнению

$$z' + \frac{z}{V} = -\frac{1}{V},$$

которое легко интегрируется. Зависимость коэффициента Грюнайзена от плотности описывается выражением следующего вида:

$$\gamma_d = \frac{V}{C - V},$$

где константа C определяется из условия $\gamma_d(V_0) = \gamma_d^0$. Похожее выражение для коэффициента Грюнайзена было получено из других соображений в работах А. М. Молодца [3, 6]. В результате получим

$$\gamma_d = \gamma_d^0 \left(\frac{V}{V_0} \right) \frac{1}{1 + \gamma_d^0 \left(1 - \frac{V}{V_0} \right)}. \quad (10)$$

Формула (10) в случае слабого сжатия переходит в известное выражение

$$\gamma_d = \gamma_d^0 \left(\frac{V}{V_0} \right).$$

Таким образом, предположение о том, что изотермическая скорость звука при $T = 0$ определяется только упругими свойствами кристаллов, позволило получить аналитическую зависимость коэффициента Грюнайзена от объема.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-01-00050).

Список литературы

1. *Жарков В. Н., Калинин В. А.* Уравнения состояния при высоких температурах и давлениях. М.: Наука, 1968.
2. *Ковалев Ю. М.* Уравнения состояния и температуры ударного сжатия кристаллических ВВ // ФГВ. 1984. Т. 20, № 2. С. 102—107.
3. *Молодец А. М.* Функция Грюнайзена и нулевая изотерма трех металлов до давлений 10 ГПа // ЖЭТФ. 1995. Т. 107, вып. 3. С. 824—831.
4. *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975.
5. *Китайгородский А. И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
6. *Молодец А. М.* Функция Грюнайзена, определенная на основе закономерностей ударно-волнового сжатия монолитного материала // Докл. РАН. 1995. Т. 341, № 6. С. 753—754.

Статья поступила в редакцию 26.01.05.