

АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ПРИБЛИЖЕНИЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЧАСТИ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Ю.М. Ковалев

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация

E-mail: yum_kov@mail.ru

Приводится анализ существующих приближений для описания зависимости теплоемкости при постоянном объеме от температуры молекулярного кристалла. Показано, что рассмотренные приближения не позволяют адекватно описывать зависимость теплоемкости при постоянном объеме от температуры молекулярных кристаллов нитросоединений. Данное заключение требует разработки специальных приближений, описывающих как низкочастотную, так и высокочастотную части колебательных спектров молекулярных кристаллов.

Ключевые слова: уравнение состояния; молекулярный кристалл; энергия Гельмгольца; постоянная Планка; постоянная Больцмана; приближение Дебая; приближение Эйнштейна.

Введение

Перспективное использование взрывных процессов в ряде отраслей современной техники тесно связано с развитием математических моделей, адекватно описывающих физику быстропротекающих процессов. 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. Уравнения состояния определяют фундаментальную связь между термодинамическими параметрами, не зависящую от способа достижения тех или иных значений этих параметров. Математические модели термодинамических свойств вещества в различных областях фазовой диаграммы постоянно совершенствуются. Для анализа и проверки адекватности предлагаемых математических моделей требуется наличие экспериментальных данных в широком диапазоне температур и давлений. Несмотря на то, что решению этой задачи посвящено достаточно большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ, теория построения уравнений состояния далека от своего завершения. Это связано с тем, что теоретическое определение зависимостей, характеризующих поведение твердых взрывчатых веществ (ВВ), которые относятся к молекулярным кристаллам, осложняется большим числом внутренних степеней свободы молекул, входящих в состав кристалла. В связи с трудностью расчета межчастичного взаимодействия в молекулярных кристаллах описание термодинамических характеристик обычно осуществляется в рамках полуэмпирических подходов. При таком подходе функциональная зависимость термодинамического потенциала определяется исходя из теоретических соображений, а выбор некоторых коэффициентов этой зависимости рассчитывается из условия наилучшего совпадения с экспериментальными данными.

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 [1–2]:

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

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

Если известен вид функции свободной энергии Гельмгольца $F(V, T)$ и определены все значения параметров, входящих в описание функции $F(V, T)$, то дифференцированием могут быть найдены выражения для определения всех измеряемых и вычисляемых термодинамических величин:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V; \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V;$$
$$E = F + TS; \quad C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p; \quad C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v.$$

Второе из данных соотношений определяет уравнение состояния твердого тела.

В настоящее время принято считать, что в уравнения состояния молекулярных кристаллов входит две составляющие: тепловая и «холодная». Тепловая составляющая определяется колебательным движением молекул, входящих в состав кристалла, а холодная составляющая – изменением энергии взаимодействия, как внутри молекулы, так и между молекулами, входящих в состав кристалла, в зависимости от объема. Связь между тепловой и холодной составляющими определяется зависимостью коэффициента Грюнайзена от удельного объема и является одной из основных задач при построении уравнений состояния твердых тел. Зависимость коэффициента Грюнайзена от удельного объема может определяться формулами Ландау–Слейтера, Дугдала–Мак-Дональда и т.д. [1].

Определение тепловой составляющей уравнений состояния молекулярных кристаллов

Для определения тепловой составляющей уравнений состояния молекулярных кристаллов могут быть использованы приближения Дебая или Эйнштейна. В настоящее время наибольшее распространение получила теория Дебая. Наиболее простой способ получения значений температуры Дебая это анализ зависимости теплоемкости от температуры. Однако уже здесь начинаются проблемы. Из потенциала Гельмгольца легко определяется теплоемкость при постоянном объеме C_v , а в эксперименте получают данные по теплоемкости при постоянном давлении C_p . В силу того, что при температурах, при которых проводятся эксперименты, присутствует ангармонизм, то теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении не совпадают. Легко показать, что связь между теплоемкостями определяется следующим равенством

$$C_p - C_v = T \frac{\alpha^2}{\beta_T} V,$$

здесь α – изобарический коэффициент объемного расширения; β_T – изотермическая сжимаемость. Легко определить связь между теплоемкостями и сжимаемостями

$$\frac{\beta_S}{\beta_T} = \frac{C_v}{C_p},$$

где β_S – адиабатическая сжимаемость. В силу того, что адиабатическая сжимаемость связана с адиабатической скоростью звука C_s соотношением вида

$$C_s^2 = \frac{V}{\beta_S},$$

то легко определяется связь адиабатической сжимаемости и адиабатической скорости звука с известными из эксперимента термодинамическими параметрами [3, 4]

$$\beta_S = \frac{V}{C_s^2} = \beta_T - \frac{T\alpha^2 V}{C_p}.$$

Приведенные выше соотношения позволяют определить выражение для теплоемкости при постоянном объеме, в которое входит теплоемкость при постоянном давлении, изобарический коэффициент объемного расширения, адиабатической скорости звука и температура

$$C_v = \frac{C_p^2}{(C_p + T\alpha^2 C_s^2)}.$$

В качестве исходных данных для определения начального теплового состояния молекулярного кристалла были использованы экспериментальные значения соответствующих величин, приведенные в справочниках Ливерморской национальной лаборатории [5] (редакторы В.М. Dobratz, Р.С. Crawford) и Лос Аламосской национальной лаборатории (редакторы Т.Р. Gibbs, А. Rapolato) [6]. В табл. 1 приведены экспериментальные данные и результаты расчетов значений, позволяющих определять тепловую составляющую в уравнении состояния молекулярного кристалла.

Таблица 1

Параметры	Тепловые параметры уравнения состояния кристалла			
	Название соединения			
	гексоген	тэн	тетрил	тритил
μ , кг/кмоль	222,13	316,50	287,15	227,13
ρ_0 , кг/м ³	1806,0	1778,0	1731,0	1653,0
C_p , кдж/кг·К	0,9707	1,6694	0,9046	1,1255
C_v , кдж/кг·К	0,9017	1,5902	0,7805	0,9559
T_0 , К	293,0	293,0	293,0	293,0
C_{s0} , м/сек	2650	2320	2190	2160
$\alpha \cdot 10^{-3}$, К ⁻¹	0,1908	0,2300	0,3200	0,3200

Приведенные в табл. 1 экспериментальные данные позволяют определить теплоемкость при постоянном объеме и апробировать различные модели описания ее поведения в зависимости от температуры.

Рассмотрим приближение Дебая. Следуя теории Дебая, заменим в колебательной части свободной энергии Гельмгольца реальный спектр колебаний параболой, оборвав ее на некоторой частоте. С этой целью перепишем выражение (1) для свободной энергии Гельмгольца в виде

$$F = U + E_0 + 9NRT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \xi^2 \ln(1 - \exp(-\xi)) d\xi, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная; N – число атомов в молекуле; θ_D – характеристическая температура Дебая.

Интегрируя по частям выражение для колебательной составляющей свободной энергии Гельмгольца $F(V, T)$ (2) и вводя функцию Дебая $D(x)$ по формуле, приведенной в монографиях [3, 4],

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

получаем выражение для составляющей свободной энергии Гельмгольца в терминах характеристических температур

$$F = U + E_0 + 3NRT \left(\ln(1 - \exp(-x_D)) - \frac{D(x_D)}{3} \right), \quad (3)$$

где $x_D = \frac{\theta_D}{T}$. Если продифференцировать дважды выражение (3) по температуре при постоянном объеме, получим выражение для теплоемкости при постоянном объеме в приближении Дебая терминах характеристических температур

$$C_V = 3NR \left(4D(x_D) - \frac{3x_D}{\exp(x_D) - 1} \right), \quad (4)$$

Легко показать, что выражение, стоящее в скобках правой части формулы (4) есть результат интегрирования по частям функции теплоемкости Дебая $D_C(x)$, которая определяется следующим выражением

$$D_C(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \xi^4 \frac{\exp(\xi)}{(\exp(\xi) - 1)} d\xi,$$

Функция Дебая $D(x)$ и функция теплоемкости Дебая $D_C(x)$ протабулированы и представлены в справочной литературе по статистической термодинамике [3]. Значения характеристических температур в приближении Дебая приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения характеристических температур в приближении Дебая

Параметры	Название соединения			
	гексоген	тэн	тетрил	тротил
$D_C(x)$	0,4116	0,6959	0,3597	0,4855
x_D	4,6	2,8	5,075	4,155
θ_D	1347,8	820,4	1487,0	1217,4

Данные табл. 2 показывают, что полученные значения характеристических температур не стыкуются с экспериментальными данными для органических кристаллов.

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 [3].

Рассмотрим приближение Эйнштейна. Следуя теории Эйнштейна, будем считать, что все колебательные моды имеют одну и ту же частоту, и заменим в колебательной части свободной энергии Гельмгольца реальный спектр колебаний одной эффективной частотой. В этом случае выражение для свободной энергии Гельмгольца имеет следующий вид

$$F = U + E_0 + 3NRT \ln(1 - \exp(-\theta_E/T)), \quad (5)$$

где θ_E – характеристическая температура Эйнштейна. Дифференцируя дважды выражение (5) по температуре при постоянном объеме, получим выражение для теплоемкости при постоянном объеме в приближении Эйнштейна

$$C_V = \frac{3NRx_E^2 \exp(x_E)}{(\exp(x_E) - 1)^2},$$

где $x_E = \theta_E/T$. Значения характеристических температур в приближении Эйнштейна приведены в табл. 3, где $E(x)$ – функция Эйнштейна. Видно, что значения характеристических температур в приближении Эйнштейна стали ниже, но не настолько, чтобы претендовать на достоверность.

Таблица 3

Значения характеристических температур в приближении Эйнштейна

Параметры	Название соединения			
	гексоген	тэн	тетрил	тротил
$E(x)$	0,4116	0,6959	0,3597	0,4855
x_E	3,4	2,12	3,71	3,05
θ_E	996,2	621,16	1087,03	893,65

В работах А.И. Китайгодского [4] изучали изотермическое сжатие и полиморфные переходы в органических молекулярных кристаллах типа бензола и нафталина, и было высказано предположение о том, что для описания поведения органического молекулярного кристалла целесообразно разбивать его термодинамические функции на межмолекулярные и внутримолекулярные. Межмолекулярная часть спектра состояла из шести колебаний на молекулу: три колебания – колебания центра тяжести молекулы, а три колебания – колебания углов Эйлера. В этом случае выражение для свободной энергии Гельмгольца можно представить в виде двух составляющих: межмолекулярной и внутримолекулярной

$$F = U_K + U_M + E_0 + 18RT(T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} \xi^2 \ln(1 - \exp(-\xi)) d\xi + RT \sum_{i=7}^{3N} \ln(1 - \exp(-x_i)), \quad (6)$$

где $x_i = \frac{h\omega_i}{kT}$, а ω_i – частоты нормальных колебаний атомов внутри молекул для гексогена, тротила и тэна приведены в работе [2, 7], а для тетрила выбираются из таблицы 4, U_K – межмолекулярная энергия взаимодействия, U_M – внутримолекулярной энергия взаимодействия.

Дифференцируя дважды выражение (6) по температуре при постоянном объеме, получим выражение для теплоемкости при постоянном объеме в виде двух составляющих: межмолекулярной и внутримолекулярной

$$C_{VM} = R \sum_{i=7}^{3N} \frac{x_i^2 \exp(x_i)}{(\exp(x_i) - 1)^2}, \quad (7)$$

$$C_{VD} = C_V - C_{VM} = 6R \left(4D(x_D) - \frac{3x_D}{\exp(x_D) - 1} \right). \quad (8)$$

Здесь C_{VD} – составляющая теплоемкости при постоянном объеме, зависящая от колебаний молекулы как целого (три колебания центра масс и три колебания углов Эйлера) и определяемая в приближении Дебая, а C_{VM} – составляющая теплоемкости при постоянном объеме, зависящая от внутримолекулярных колебаний. Часть теплоемкости C_{VD} называют межмолекулярной, а C_{VM} – внутримолекулярной. Предельные значения составляющих теплоемкости, соответствующие полному возбуждению всех степеней свободы, равны $6R$ и $(3N - 6)R$ соответственно. Молекулярные кристаллы обычно имеют низкие температуры Дебая ($\sim 100 \div 300$ К) [4], поэтому при комнатных температурах и выше межмолекулярная теплоемкость приближается к своему предельному значению $6R$.

Силовые постоянные для расчета спектров нормальных колебаний внутри молекулы были определены с помощью квантово-химического метода РМ-3, подробно описанного в монографии [8]. Для обеспечения достоверности получаемых в расчетах внутримолекулярных колебательных спектров конформации молекул определялись из данных рентгеноструктурного анализа соответствующих молекулярных кристаллов. ИК – спектры для гексогена, тротила, тетрила и тэна хорошо согласуются с известными экспериментальными данными [6].

Таблица 4

Частоты нормальных колебаний молекулы тетрила

№	ω , см ⁻¹	№	ω , см ⁻¹	№	ω , см ⁻¹	№	ω , см ⁻¹
1	0,0	20	240,348	39	749,053	58	1406,639
2	0,0	21	286,929	40	763,767	59	1509,956
3	0,0	22	298,088	41	779,645	60	1546,358
4	0,0	23	307,265	42	815,651	61	1575,216
5	0,0	24	340,648	43	867,666	62	1586,392
6	0,0	25	356,145	44	964,598	63	1598,301

Механика

7	21,336	26	369,054	45	974,782	64	1606,320
8	27,127	27	399,233	46	982,691	65	1763,955
9	30,257	28	463,543	47	1000,385	66	1781,842
10	42,904	29	474,235	48	1018,690	67	1919,321
11	66,457	30	523,934	49	1047,872	68	1929,307
12	86,979	31	530,913	50	1117,056	69	1930,257
13	94,445	32	573,397	51	1191,818	70	2067,383
14	112,512	33	624,624	52	1254,034	71	2959,388
15	134,349	34	641,694	53	1299,481	72	2990,426
16	140,958	35	661,442	54	1325,535	73	3051,476
17	150,317	36	675,225	55	1351,626	74	3060,535
18	154,322	37	679,609	56	1356,989	75	3128,352
19	177,163	38	746,899	57	1377,814		

Таблица 5

Значения характеристических температур

Параметры	Название соединения			
	гексоген	тэн	тетрил	тротил
C_{VM}	0,82402	0,91367	0,82153	0,78031
C_{VD}	0,07768	0,67653	0,08044	0,34139
$D_C(x)$	0,34617	0,42921	0,46305	0,79960
x_D	5,2	4,53	4,27	2,20
θ_D	1523,6	1327,7	1251,1	664,60

Выводы

Как наглядно следует из табл. 2, 3, 5 и по результатам работы можно делать следующие выводы:

1. Рассмотренные приближения не дают возможности получать правильные значения характеристических температур для молекулярных кристаллов нитросоединений.
2. Для определения характеристических температур молекулярных кристаллов нитросоединений необходимо разрабатывать специальные методы и приближения.

Автор выражает свою благодарность профессору А.В. Белику за полезные обсуждения и интерес к работе.

Литература

1. Жарков, В.Н. Уравнения состояния при высоких температурах и давлениях / В.Н. Жарков, В.А. Калинин. – М.: Наука, 1968. – 311 с.
2. Ковалев, Ю.М. Математическое моделирование тепловой составляющей уравнения состояния молекулярных кристаллов / Ю.М. Ковалев // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математическое моделирование и программирование». – 2013. – Т. 6, № 1. – С. 34–42.
3. Жирифалько, Л. Статистическая физика твердого тела / Л. Жирифалько. – М.: Мир, 1975. – 382 с.
4. Китайгородский, А.И. Молекулярные кристаллы / А.И. Китайгородский. – М.: Наука, 1971. – 424 с.
5. Dobratz, V.M. LLNL Explosives Handbook. Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-52997 / V.M. Dobratz, P.C. Crawford. – 1985.
6. Gibbs, T.R. Last explosive property data. Los Alamos series on dynamic material properties / T.R. Gibbs, A. Popolato. – Berkeley, Los Angeles, London: University of California Press, 1980.
7. Ковалев, Ю.М. Определение тепловой составляющей уравнения состояния молекулярных кристаллов / Ю.М. Ковалев, А.В. Белик // Вестник Челябинского государственного университета. – 2013. – № 9(300). – С. 5–10.
8. Кларк, Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. – М.: Мир, 1990. – 384 с.

Поступила в редакцию 1 декабря 2016 г.

*Bulletin of the South Ural State University
Series "Mathematics. Mechanics. Physics"
2017, vol. 9, no. 1, pp. 49–56*

DOI: 10.14529/mmph170106

ANALYSIS OF SOME APPROXIMATION FOR THE DESCRIPTION OF THERMAL SIDE OF THE EQUATION STATES OF MOLECULAR CRYSTALS

Yu.M. Kovalev

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

E-mail: yum_kov@mail.ru

The paper deals with the analysis of available approximations to describe the dependence of heat capacity at constant volume on the temperature of a molecular crystal. The information on the dependence of heat capacity at constant volume on the molecular crystal's temperature plays an important role in construction of molecular crystal state equations. Molecular crystals are closing relations of mathematical models, which describe shock wave propagation, initiation of detonation in molecular crystals, etc. It is shown that the examined in the paper Debye and Einstein approximations, widely used for description of thermodynamic properties of monoatomic crystals, do not enable us to sufficiently describe the dependence of heat capacity at constant volume on the temperature of molecular crystals of nitro compounds. The suggestion by A.I. Kitaygorosky to divide crystal vibration frequency into intramolecular and vibration of a molecule as a whole (three vibrations of the molecule's center of gravity and three vibrations of Euler angles), well-proven when calculating thermodynamic functions of a number of organic molecular crystals with planar molecules, doesn't make it possible to adequately describe the dependence of heat capacity at constant volume on the temperature of molecular crystals of nitro compounds. The obtained in this work results highlight the necessity for development of special approximations, which provide an opportunity to adequately describe both low-frequency and high-frequency parts of a vibration spectrum of molecular crystals of nitro compounds, the dependence of heat capacity at constant volume on the crystal's temperature and the Gruneisen function, which is a link between heat and cold components of the molecular crystal state equation.

Keywords: equation of state; molecular crystal; energy of Helmholtz; Planck's constant; Boltzmann's constant; Debye approximation; Einstein's approach.

References

1. Zharkov V.N., Kalinin V.A. *Uravneniya sostoyaniya pri vysokikh temperaturakh i davleniyakh* (Equations of state at high temperature and pressure). Moscow, Nauka Publ., 1968, 311 p. (in Russ.).
2. Kovalev Yu.M. Mathematical Modelling of the Thermal Component of the Equation of State of Molecular Crystals. *Bulletin of the South Ural State University. Series Mathematical Modelling, Programming & Computer Software*, 2013, Vol. 6, no. 1, pp. 34–42.
3. Zhirifal'ko L. *Statisticheskaya fizika tverdogo tela* (Statistical physics of solid body). Moscow, Mir Publ., 1975, 382 p. (in Russ.).
4. Kitaygorodskiy A.I. *Molekulyarnye kristally* (Molecular crystals). Moscow, Nauka Publ., 1971, 424 p.
5. Dobratz B.M., Crawford P.C. *LLNL Explosives Handbook. Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants*. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-52997, 1985
6. Gibbs T.R., Popolato A. *Last explosive property data. Los Alamos series on dynamic material properties*. Berkeley, Los Angeles, London, University of California Press, 1980.
7. Kovalev Yu.M., Belik A.V. *Vestnik Chelyabinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2013, no. 9(300), pp. 5–10. (in Russ.).
8. Klark T. *Komp'yuternaya khimiya* (Computer chemistry). Moscow, Mir Publ., 1990, 384 p. (in Russ.).

Received December 1, 2016