

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Ю.М. Ковалев

Данная работа посвящена построению математической модели уравнения состояния молекулярных кристаллов. Ее практическая ценность заключается в том, что все твердые взрывчатые вещества являются молекулярными кристаллами. Следовательно, разработав математическую модель уравнения состояния молекулярного кристалла, можно будет прогнозировать поведение твердых взрывчатых веществ при высоких давлениях и температурах. Сложность построения уравнения состояния молекулярного кристалла состоит в том, что большое число степеней свободы молекул, входящих в состав кристалла, не позволяет проведение прямых вычислений. В данной работе был предложен подход, который позволил использовать все лучшее, что есть в моделях Дебая и Эйнштейна для описания термодинамики кристаллов. Разделение частот нормальных колебаний в кристалле на высокочастотные и низкочастотные (деформационные) колебания позволило получить аналитическое выражение для коэффициента Грюнайзена и параметры для тепловой составляющей уравнения состояния молекулярного кристалла.

Ключевые слова: уравнение состояния, давление, температура, энергия, коэффициент Грюнайзена.

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.

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 внутри молекулы и между молекулами. Определение зависимости коэффициента Грюнайзена γ от удельного объема является одной из основных задач при построении уравнений состояния твердых тел. Это обусловлено тем, что данная зависимость является связующей между тепловой и холодной составляющими уравнения состояния в соответствии с формулами Ландау – Слейтера, Дугдала – Мак-Дональда и т.д. [1]. 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:

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

Здесь U – энергия взаимодействия между атомами; V – удельный объем; T – температура тела; k – 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:

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

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 не валентных взаимодействий атомов. 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 высоко частотную. В силу того, что частоты нормальных колебаний молекулы как целого и деформационные частоты определяются изменением энергии U_K , т.е. энергии 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

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

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 $F(V, T)$ (2) и вводя функцию Дебая $D(x)$ по формуле приведенной в монографии [4, 5],

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

получаем

$$F = U_M + U_K + MRT \left(\ln(1 - \exp(-x_D)) - \frac{D(x_D)}{3} \right) + (3N - M) RT \ln(1 - \exp(-x_E)), \quad (3)$$

где $x_D = \frac{\theta_D}{T}$; $x_E = \frac{\theta_E}{T}$.

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

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

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

При выводе формулы (5) было использовано свойство функции Дебая

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

где штрих 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 :

$$E = F + TS = U_M + U_K + E_0 + MRTD(x_D) + (3N - M) \frac{RT x_E}{\exp(x_E) - 1};$$

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

Следуя определению коэффициента Грюнрайзена

$$\gamma_D(V) = - \frac{d(\ln \theta_D)}{d(\ln V)},$$

выражение (4) можно записать в виде

$$P = - \frac{\partial U_M}{\partial V} - \frac{\partial U_K}{\partial V} - \frac{dE_0}{dV} + \frac{MRT \gamma_D(V) D(x_D)}{V}. \quad (6)$$

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 $\frac{dE_0}{dV}$:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} h\omega_{\alpha} = \frac{3N' - M'}{2} h\omega_{\alpha} + \frac{3M'}{2} \int_0^{w_D} w^2 h\omega dw = \frac{3N - M}{2} R\theta_E + \frac{3}{8} MR\theta_D(V);$$

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

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

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta_T} &= -V \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{MRT\gamma_D(V)}{V} \left(\frac{3}{8}x_D + D(x_D) \right) + P_y \right]_T = -V \left[\frac{MRT\gamma_D(V)}{V^2} \left(\frac{3}{8}x_D + D(x_D) \right) + \right. \\ &+ \frac{MRT\gamma'_D(V)}{V} \left(\frac{3}{8}x_D + D(x_D) \right) + \frac{MRT\gamma_D(V)}{V} \left(\frac{3}{8} + D'(x_D) \right) \frac{\partial x_D}{\partial V} + \left. \frac{\partial P_y}{\partial V} \right]_T = \\ &= -V \left[-\frac{MRT\gamma_D(V)}{V^2} \left(\frac{3}{8}x_D + D(x_D) \right) + \right. \\ &+ \frac{MRT\gamma'_D(V)}{V} \left(\frac{3}{8}x_D + D(x_D) \right) - \frac{MRT\gamma_D^2(V)}{V^2} \left(\frac{3}{8}x_D - \bar{C}_{VD}(x_D) + D(x_D) \right) + \left. \frac{\partial P_y}{\partial V} \right] = \\ &= \frac{MRT}{V} (\gamma_D^2(V) + \gamma_D(V)) \left(\frac{3}{8}x_D + D(x_D) \right) - V \frac{\partial P_y}{\partial V} - \frac{MRT\gamma_D^2(V) \bar{C}_{VD}(x_D)}{V} - \\ &\quad - MRT\gamma'_D(V) \left(\frac{3}{8}x_D + D(x_D) \right), \end{aligned}$$

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:

$$\lim_{T \rightarrow 0} MR\rho T (\gamma_D^2(V) + \gamma_D(V)) \frac{3}{8}x_D = \frac{3}{8} \theta_D MR\rho (\gamma_D^2(V) + \gamma_D(V));$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} MR\rho T (\gamma_D^2(V) + \gamma_D(V)) D(x_D) = 0;$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} MR\rho T \gamma_D^2(V) \bar{C}_{VD}(x_D) = 0;$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} MRT \gamma'_D(V) \frac{3}{8} x_D = \frac{3}{8} MR\theta_D \gamma'_D(V);$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} MRT \gamma'_D(V) D(x_D) = 0.$$

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

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

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

$$\frac{c_T^2}{V} = \frac{3}{8} \theta_D MR\rho (\gamma_D^2(V) + \gamma_D(V)) - \frac{3}{8} MR\theta_D \gamma'_D(V) - V \frac{\partial P_y}{\partial V}.$$

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 $z = \frac{1}{\gamma_D(V)}$ 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 эмпирическое выражение

$$\gamma_D = \gamma_D^0 \left(\frac{V}{V_0}\right),$$

которое широко используется при обработке экспериментальных.

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.

Для того чтобы воспользоваться выражением для коэффициента Грюнайзена γ_D (10), необходимо определить его значение γ_D^0 , соответствующее начальному удельному объему

V_0 . С этой целью получим аналог коэффициента Грюнайзена для молекулярных кристаллов. Для этого раскроем выражение отношения коэффициента теплового расширения α к изотермическому модулю объемного сжатия β_T [4]

$$\frac{\alpha}{\beta_T} = - \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \right]_V. \quad (11)$$

Подставляя в равенство (11) выражение (3) и дифференцируя последовательно по T и V , получим

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{\beta_T} &= - \frac{\partial}{\partial V} \left\{ MR \left[\ln \left(1 - \exp \left(- \frac{\theta_D}{T} \right) \right) \right] - \frac{1}{3} D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) + \right. \\ &+ MRT \left[\frac{1}{\left(\exp \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - 1 \right)} - \frac{1}{3} D' \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \left. \right\} = \\ &= \gamma_D (V_0) \rho^0 MR \left[4D(x_D) - \frac{3x_D}{\left(\exp(x_D) - 1 \right)} \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

Вводя обозначение C_{VD} для выражения, стоящего в квадратных скобках в правой части равенства (12), получим аналог уравнения Грюнайзена в традиционной форме:

$$\frac{\alpha}{\beta_T} = \frac{\gamma_D(V) C_{VD}}{V}. \quad (13)$$

Учитывая связь между изотермическим модулем сжатия β_T и изотермической скоростью звука C_T

$$\frac{1}{\beta_T} = \frac{C_T^2}{V},$$

равенство (13) запишется в виде

$$\alpha C_T^2 = \gamma_D(V) C_{VD}. \quad (14)$$

Следовательно, если из эксперимента известны значения коэффициента объемного расширения α и изотермической скорости звука C_T и определен способ нахождения C_{VD} , из уравнения (14) можно найти значение коэффициента Грюнайзена при начальном значении удельного объема. Это дает возможность использования выражения (10) для определения зависимостей коэффициента Грюнайзена молекулярных кристаллов от удельного объема.

При определении теплоемкости при постоянном объеме, относящейся к деформационной части, проведем анализ частот внутримолекулярных колебаний атомов на примере кристалла тэна ($C_5H_8N_4O_{12}$). Силовые постоянные для расчета спектров нормальных колебаний были определены с помощью квантово-химического метода РМ-3, подробно описанного в монографии [7]. Этот метод был выбран по тому, дает хорошее совпадение с экспериментальными данными, приведенными в работе [8]. Автор выражает благодарность профессору А.В. Белику за предоставленные ИК – спектры для тэна, приведенные в таблице. Анализ конформации молекулы тэна показывает, что в качестве колебаний, не зависящих от кристаллического окружения, с уверенностью можно выбрать 28 колебаний валентных связей, 4 колебания валентных углов нитрогрупп и 3 колебания валентных углов центрального атома углерода.

Следовательно, начальное значение величины $(3N - M)$ для молекулы тэна равно 35. Зная частоты нормальных колебаний и число колебаний, относящихся к не деформационной части $(3N - M)$, легко определить величину C_{VM} по формуле

Таблица

Частоты нормальных колебаний молекулы тэна

№	$\omega, \text{см}^{-1}$						
1	0,0	23	228,93	45	635,19	67	1343,03
2	0,0	24	240,66	46	661,46	68	1352,47
3	0,0	25	257,97	47	737,19	69	1355,29
4	0,0	26	263,26	48	823,13	70	1370,46
5	0,0	27	284,28	49	891,99	71	1383,53
6	0,0	28	293,78	50	917,14	72	1519,57
7	19,546	29	349,13	51	933,68	73	1526,12
8	33,861	30	375,19	52	944,77	74	1526,60
9	35,332	31	225,47	53	1097,99	75	1537,44
10	40,181	32	462,83	54	1110,75	76	2125,80
11	44,269	33	475,73	55	1130,86	77	2137,02
12	60,729	34	481,61	56	1146,12	78	2142,39
13	63,889	35	498,15	57	1150,42	79	2164,06
14	65,898	36	515,86	58	1163,09	80	2917,08
15	69,777	37	517,87	59	1178,33	81	2918,24
16	77,231	38	530,22	60	1183,26	82	2922,99
17	89,939	39	585,72	61	1194,98	83	2923,84
18	100,819	40	600,38	62	1250,72	84	2964,46
19	123,008	41	601,65	63	1282,43	85	2990,96
20	174,109	42	616,82	64	1310,43	86	2992,74
21	181,914	43	628,04	65	1314,59	87	2995,86
22	185,601	44	634,25	66	1330,37		

$$C_{VM} = R \sum_{i=M+1}^{3N} \frac{x_i^2 \exp(x_i)}{(\exp(x_i) - 1)^2}, \quad (15)$$

где $x_i = \frac{h\omega_i}{kT}$, а значения ω_i для тэна выбираются из таблицы соответственно. Зная величины C_{VM} и C_V , легко определить значение теплоемкости C_{VD} , относящуюся к деформационным колебаниям

$$C_{VD} = C_V - C_{VM} = MR \left(4D(x_D) - \frac{3x_D}{\exp(x_D) - 1} \right), \quad (16)$$

Легко показать, что выражение, стоящее в скобках правой части формулы (16), есть результат интегрирования по частям выражения $D_C(x)$

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

которое представляет собой так называемую функцию теплоемкости Дебая. Данная функция при изменении x_D от 0,05 до 1,0 изменяется от 0,999875 до 0,951732. Используя это свойство, организуем итерационный процесс следующим образом: изменяя величину M на

единицу и вычисляя значения C_{VM} и C_{VD} по формулам (15), (16) соответственно, добиваемся того, чтобы значение функции $D_C(x)$ попало в указанный выше коридор. Таким образом, определяем величины M и x_D . Значения x_E определяется путем решения следующего уравнения

$$C_{VM} = \frac{(3N - M) R x_E^2 \exp(x_E)}{(\exp(x_E) - 1)^2},$$

а начальное значение коэффициента Грюнайзена из равенства (14).

В качестве исходных данных для расчета начального значения коэффициента Грюнайзена и параметров тепловой части уравнения состояния тэна используем данные, приведенные в работе [8]: $N = 29$, $c_p = 1088$ Дж/(кг·К), $c_v = 1082,36$ Дж/(кг·К), $\mu = 316$ кг/кмоль, $\alpha = 0,2296 \cdot 10^{-3}$ 1/К, $c_{s0} = 2320$ м/с. В результате применения предложенного в работе алгоритма были получены следующие начальные значения для уравнения состояния кристаллического тэна: $M = 23$, $x_D = 0,16530$, $\theta_D = 48,43$ К, $x_E = 4,12655$, $\theta_E = 1209,079$ К, $\gamma = 2,03$. Полученное начальное значение коэффициента Грюнайзена хорошо согласуется с известными экспериментальными данными для аналогичных молекулярных кристаллов [5].

Таким образом, в данной работе построена математическая модель и подробно описан подход, позволяющие получать уравнения состояния для молекулярных кристаллов и кристаллических взрывчатых веществ.

Литература

1. Жарков, В.Н. Уравнения состояния при высоких температурах и давлениях / В.Н. Жарков, В.А. Калинин. – М.: Наука, 1968.
2. Ковалев, Ю.М. Уравнения состояния и температуры ударного сжатия кристаллических ВВ / Ю.М. Ковалев // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т. 20, № 2. – С. 102–107.
3. Молодец, А.М. Функция Грюнайзена и нулевая изотерма трех металлов до давлений 10 ГПа / А.М. Молодец // Журн. эксперимент. и теор. физики. – 1995. – Т. 107, № 3. – С. 824–831.
4. Жирифалько, Л. Статистическая физика твердого тела / Л. Жирифалько. – М.: Мир, 1975.
5. Китайгородский, А.И. Молекулярные кристаллы / А.И. Китайгородский. – М.: Наука, 1971.
6. Молодец, А.М. Функция Грюнайзена, определенная на основе закономерностей ударно-волнового сжатия монолитного материала / А.М. Молодец // Докл. РАН. – 1995. – Т. 341, № 6. – С. 753–754.
7. Кларк, Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. – М.: Мир, 1990.
8. Dobrats, V.M. LLNL Explosives Handbook. Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants / V.M. Dobrats, P.C Crawford. – Livermore, California: University of California, 1985.

Юрий Михайлович Ковалев, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой вычислительной механики сплошных сред, Южно-Уральский государственный университет (НИУ), (г. Челябинск, Российская Федерация), kov@mail.ru.

MSC 76T25

Mathematical Modelling of the Thermal Component of the Equation of State of Molecular Crystals

Yu.M. Kovalev, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kov@mail.ru

This work is devoted to the construction of mathematical models of the equation of state of molecular crystals. Its practical value lies in the fact that all the solid explosives are molecular crystals. Therefore, after developing a mathematical model of the equation of state of molecular crystals, it will be possible to predict the behavior of explosives at high pressures and temperatures. The difficulty of the construction of the equation of state molecular crystals is that a large number of degrees of freedom of the molecules in the crystal structure does not allow the use of direct calculations. In this paper, we proposed an approach that allowed the use of all that is best in the Debye and Einstein models to describe the thermodynamics of crystals. Frequency separation of the normal vibrations in the crystal at high-frequency and low-frequency fluctuations allowed to get an analytical expression for the Grüneisen and parameters for the thermal component of the equation of state of molecular crystal.

Keywords: equation of state, pressure, temperature, energy, Grüneisen coefficient.

References

1. Zharkov V.N., Kalinin V.A. *Equation of State at High Temperatures and Pressures*. Moscow, Nauka, 1968. (in Russian)
2. Kovalev Yu.M. Equation of State and Temperature of Shock Compression of Crystalline Explosives. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 1984, vol. 20, no. 2, pp. 102–107. (in Russian)
3. Molodets A.M. Grüneisen Function and Zero Isotherm Three Metals to Pressures of 10 GPa. *J. of Experimental and Theoretical Physics*, 1995, vol. 107, no. 3, pp. 824–831. (in Russian)
4. Zhirifal'ko L. *Statistical Physics of Solids*. Moscow, Mir, 1975. (in Russian)
5. Kitaygorodskiy A.I. *Molecular Crystals*. Moscow, Nauka, 1971. (in Russian)
6. Molodets A.M. Grüneisen Function, Defined on the Basis of the Laws of Shock Compression of Solid Material. *Doklady RAN*, 1995, vol. 341, no. 6, pp. 753–754. (in Russian)
7. Clark T. *Computer Chemistry*. Moscow, Mir, 1990. (in Russian)
8. Dobrats B.M., Crawford P.C. *LLNL Explosives Handbook. Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants*. Livermore, California, University of California, 1985.

Поступила в редакцию 28 ноября 2012 г.