

УДК 532.593+536.715

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТАТБ НА ОСНОВЕ  
СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВМ. А. Бирюкова<sup>1</sup>, Д. В. Петров<sup>1</sup>, А. Ю. Гармашев<sup>1</sup>, А. К. Музыря<sup>1</sup>,  
Ю. М. Ковалёв<sup>2</sup>, Е. Б. Смирнов<sup>1,2</sup>, Л. Х. Бадретдинова<sup>3</sup><sup>1</sup>РФЯЦ, ВНИИ технической физики им. акад. Е. И. Забабахина, 456770 Снежинск, bma\_vniitf@mail.ru<sup>2</sup>Южно-Уральский государственный университет (НИУ), 454080 Челябинск<sup>3</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015 Казань

Построена аналитическая модель уравнения состояния на основе теоретических представлений о строении ТАТБ. Модель верифицирована по экспериментальным данным, полученным в статических и динамических экспериментах. Теоретически обоснованное уравнение состояния позволило провести согласование различных экспериментальных данных с целью максимального использования эмпирической информации. Ожидается, что использование полученного уравнения состояния повысит точность описания термодинамических параметров непрореагировавшего ТАТБ при численном моделировании ударно-волновых и детонационных процессов.

Ключевые слова: уравнение состояния, молекулярный кристалл, триаминотринитробензол, свободная энергия Гельмгольца, изотерма, изобара, подход Дебая.

DOI 10.15372/FGV20190407

Построение уравнений состояния (УРС) является необходимым элементом математического моделирования нестационарных газодинамических процессов импульсного воздействия на вещество. Это связано с тем, что в основе математических моделей механики сплошных сред, термодинамики, электродинамики и т. д. лежат законы сохранения массы, импульса и энергии, которые не являются замкнутой системой, и требуется определять зависимости между входящими в уравнения сохранения величинами. УРС определяет фундаментальную связь между термодинамическими параметрами вещества, не зависящую от способа достижения тех или иных значений этих параметров. Математические модели термодинамических свойств вещества постоянно совершенствуются. Для анализа и проверки адекватности предлагаемых математических моделей требуется наличие экспериментальных данных в широком диапазоне температур и давлений. Применение строгих теоретических методов расчета термодинамических свойств материалов даже в ограниченных интервалах термодинамических параметров не всегда позволяет получать достоверные

результаты. В этой ситуации особое значение приобретают методы построения полуэмпирических УРС [1–3].

В работе представлен подход к построению УРС 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола (ТАТБ). Предложенный подход заключается в конструировании полуэмпирических моделей, в которых общий вид функциональных зависимостей термодинамического потенциала [1–6] устанавливается с привлечением теоретических представлений, а экспериментальные данные используются для определения численных значений коэффициентов в этих зависимостях. При таком подходе максимально используется имеющаяся экспериментальная и расчетная информация.

УРС твердых взрывчатых веществ строятся чаще всего на основе двух наиболее распространенных потенциалов: Гиббса  $G(T, P)$  и Гельмгольца  $F(T, V)$ . Существенное различие между ними в том, что свободная энергия Гельмгольца является функцией температуры  $T$  и объема  $V$ , тогда как энергия Гиббса зависит от температуры  $T$  и давления  $P$ . Для полного описания поведения тела достаточно сведений об одном из термодинамических потенциалов, записанном через независимые переменные.

Существующие в настоящее время УРС

ТАТБ [7–10] ориентированы на решение отдельных задач: изотермическое сжатие, ударные адиабаты, расчеты температурной зависимости коэффициента объемного расширения, ударно-волнового нагрева. Предлагаемый в настоящей работе подход позволит комплексно решать для ТАТБ все перечисленные выше задачи.

В данной работе при построении физически корректного УРС взрывчатого вещества наиболее удобно исходить из свободной энергии Гельмгольца. Преимущество функции  $F(V, T)$  состоит в том, что она наиболее простым образом связана с моделью строения тела: разделяется на тепловую и холодную составляющие, позволяет определять термодинамические функции по экспериментальным данным и проводить расчет в широком диапазоне изменения температуры и давления.

При построении аналитического выражения функции  $F(V, T)$  общепринято представлять ее в виде суммы потенциальной (упругой) и кинетической (тепловой) составляющих:

$$F(V, T) = F_{\text{п}}(V) + F_{\text{Т}}(V, T),$$

где  $F_{\text{п}}(V)$  — потенциальная (упругая или холодная) часть свободной энергии,  $F_{\text{Т}}(V, T)$  — тепловая часть свободной энергии.

Потенциальная составляющая свободной энергии выбирается с учетом модели твердого тела при выполнении двух основных требований: правильное описание сил притяжения, возникающих при удалении ядер друг от друга, и сил отталкивания, появляющихся при их сближении. Для твердых тел, относящихся к классу молекулярных кристаллов, силами притяжения являются силы Ван-дер-Ваальса [11] и энергию данного взаимодействия можно представить в виде степенной зависимости  $-\xi(r)\frac{c}{r^6}$ , где  $\xi(r)$  — аппроксимирующий множитель,  $r$  — межатомное расстояние,  $c$  — некоторая константа, не зависящая от  $r$ . Силы отталкивания обусловлены перекрыванием электронных оболочек, экспоненциально зависят от межатомного расстояния и могут быть представлены зависимостью вида  $a \exp(-r/b)$ , где  $a$  и  $b$  — постоянные.

На основе анализа сил отталкивания и притяжения предложено представлять упругий потенциал и упругую составляющую давления в виде [6, 12]

$$E_{\text{п}}(\delta) = \frac{3C_{0\text{К}}^2}{b - 3n - 1} \times$$

$$\times \left( \frac{3}{b} \exp[b(1 - \delta^{-1/3})] - \frac{\delta^n}{n} \right), \quad (1)$$

$$P_{\text{п}} = \frac{3C_{0\text{К}}^2 \rho_{0\text{К}}}{b - 3n - 1} \times \\ \times [\delta^{2/3} \exp(b(1 - \delta^{-1/3})) - \delta^{(n+1)}], \quad (2)$$

где  $b, n$  — эмпирические константы, определяемые из условия равенства сил притяжения и отталкивания при  $T = 0$  К и  $P = 0$ ;  $\delta = \rho/\rho_{0\text{К}}$  — безразмерный объем;  $\rho_{0\text{К}}$  — плотность вещества при  $T = 0$  К;  $C_{0\text{К}}$  — скорость звука при  $T = 0$  К. Для холодной составляющей уравнения состояния с учетом нулевых колебаний выбрано выражение

$$F_{\text{п}}(\delta) = \frac{3}{8} MR\rho_0\gamma(\delta)\theta(\delta) + \\ + \frac{3C_{0\text{К}}^2}{bn(b - 3n - 1)} [3n \exp[b(1 - \delta^{-1/3})] - b\delta^n], \quad (3)$$

где  $M$  — число низкочастотных колебаний;  $R$  — универсальная газовая постоянная, деленная на молекулярную массу ТАТБ  $\mu$ ;  $\rho_0$  — плотность при  $T = 293$  К;  $\gamma(\delta)$  — коэффициент Грюнайзена;  $\theta(\delta)$  — температура Дебая.

Если тело начать нагревать, то при температуре  $T$  атомы в твердом теле приобретут дополнительную кинетическую энергию. Поскольку эта энергия зависит от температуры, будем называть ее тепловой. Теоретическое определение зависимостей, характеризующих поведение молекулярных кристаллов, осложняется тем, что молекулы, входящие в состав кристалла, обладают большим числом внутренних степеней свободы. Кроме внутримолекулярных колебаний, имеют место колебания молекулы как целого: три колебания центра тяжести молекулы и три колебания углов Эйлера. Частоты колебаний молекулы как целого на два порядка ниже частот внутримолекулярных колебаний (колебаний валентных связей и валентных углов). Это обстоятельство приводит к необходимости разделения тепловой части свободной энергии на низкочастотные и высокочастотные составляющие.

Тепловую часть функции  $F(T, V)$  можно представить различными моделями, имеющими физический смысл: Эйнштейна, Дебая и Гарасова — Дебая, Бозе — Эйнштейна. В данной работе низкочастотную часть будем описывать

подходом Дебая, а высокочастотную — подходом Эйнштейна [2]. Тогда тепловую составляющую получаем в виде

$$F_T = MRT \left[ \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\theta_D}{T} \right) \right) - \frac{D(\theta_D/T)}{3} \right] + (3N - M)RT \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\theta_E}{T} \right) \right], \quad (4)$$

где  $N$  — число атомов в молекуле,  $3N - M$  — число высокочастотных колебаний,  $\theta_D$  — характеристическая температура Дебая,  $\theta_E$  — характеристическая температура Эйнштейна,  $D(\theta_D/T)$  — функция Дебая.

Известно [10, 13], что характеристическая температура Дебая для низкочастотных колебаний молекулы при нормальных условиях в случае молекулярных кристаллов нитросоединений может быть определена, если существуют экспериментальные данные по теплоемкости при постоянном объеме или данные по продольной и поперечной скоростям упругих волн. В силу того, что экспериментальные данные по теплоемкости ТАТБ при постоянном объеме  $c_v/R$  находятся в некотором диапазоне значений  $30.60 \div 31.8$  [14], достоверно определить характеристическую температуру Дебая не представляется возможным [14, 15].

В модели Дебая [8, 13] реальный спектр акустических колебаний атомов заменен простой зависимостью. Максимальная частота колебаний для молекулярных кристаллов зависит от объема и физических свойств вещества и определяется по формуле [11, 13]

$$\omega_D = C_S \left( \frac{MN_A \rho}{4\pi\mu} \right)^{1/3}, \quad (5)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $C_S$  — средняя скорость звука [16],

$$\frac{1}{C_S^3} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{C_l^3} + \frac{2}{C_t^3} \right), \quad (6)$$

где  $C_l$  и  $C_t$  — скорости продольных и поперечных упругих волн в кристалле.

Максимальная частота  $\omega_D$  определяет характеристическую температуру Дебая:

$$\theta_D = \frac{h\omega_D}{k}. \quad (7)$$

Для ТАТБ имеются все экспериментальные данные для определения количества низкочастотных колебаний  $M$ , максимальной частоты  $\omega_D$  и характеристической температуры Дебая  $\theta_D$  [17].

Определение значения  $M$  молекулярного кристалла ТАТБ может быть организовано следующим образом. Для молекулярных кристаллов шесть колебаний (три — центра тяжести молекулы и три — углов Эйлера), определяющих поведение молекулы как целого, однозначно относятся к низкочастотным колебаниям [16]. Следовательно, на первом этапе  $M = 6$ . В этом случае выражение (5) преобразуется к виду

$$\omega_D = C_S \left( \frac{6N_A \rho}{4\pi\mu} \right)^{1/3}. \quad (8)$$

Если воспользоваться формулами (6) и (7), то для приведенных выше экспериментальных данных [17] легко вычислить характеристическую температуру Дебая и максимальную частоту Дебая ТАТБ: соответственно  $\theta_D = 108.63$  К и  $\omega_D = 75.82 \cdot 10^2$  м<sup>-1</sup>.

Рассмотрим возможность включения части внутримолекулярных частот в число низкочастотных колебаний. С этой целью была решена задача по определению частот нормальных колебаний молекулы ТАТБ. Силовые постоянные для расчета спектров нормальных колебаний внутри молекулы были определены с помощью квантово-химических методов РМ-3 и DFT, подробно описанных в работах [18, 19]. Для обеспечения достоверности получаемых в расчетах внутримолекулярных колебательных спектров геометрия молекулы определялась из данных рентгеноструктурного анализа молекулярного кристалла ТАТБ [20]. Полученные в расчетах внутримолекулярные частоты ТАТБ приведены в таблице и хорошо согласуются с известными экспериментальными данными [21]. Результаты расчета наглядно показывают, что три внутримолекулярных колебания для ТАТБ попадают в соответствующий диапазон максимальных частот Дебая, полученных по формуле (8).

Как следует из анализа частот внутримолекулярных колебаний, данные колебания относятся к так называемым торсионным колебаниям нитрогрупп, т. е. колебаниям нитрогруппы как целого вокруг связи С—N. Следовательно, их также необходимо дополнительно включить в число низкочастотных колебаний

и провести пересчет характеристической температуры Дебая, приняв в формуле (5)  $M = 9$ . Теперь величина  $M$  включает в себя шесть колебаний молекулы как целого и три внутримолекулярных колебания нитрогрупп.

При пересчете по формулам (5) и (7) при  $M = 9$  для ТАТБ получено  $\theta_D = 124.63$  К,  $\omega_D = 86.99$  см<sup>-1</sup>. Эти значения характеристической температуры и частоты Дебая показывают, что внутримолекулярные колебания ТАТБ с 10-го по 12-й также необходимо включать в число низкочастотных колебаний. Оказалось, что данные колебания относятся к торсионным колебаниям аминогрупп ТАТБ. Таким образом, число низкочастотных колебаний  $M$  стало равно 12: шесть колебаний молекулы как целого, три колебания нитрогрупп и три колебания аминогрупп.

Расчет характеристической температуры и частоты Дебая по формуле (5) при  $M = 12$  дал следующие значения:  $\theta_D = 137.30$  К,  $\omega_D = 95.83$  см<sup>-1</sup>. Данные по частотам нормальных колебаний молекулы ТАТБ, представленные в таблице, показывают, что частоты остальных внутримолекулярных колебаний находятся значительно выше полученной частоты Дебая.

Тепловую составляющую внутренней энергии согласно уравнению (4) можем записать следующим образом:

$$E_T = MRTD \left( \frac{\theta_D}{T} \right) + \frac{(3N - M)R\theta_E}{\exp(\theta_E/T) - 1}, \quad (9)$$

а тепловую составляющую давления — в виде

$$P_T = MRTD \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \gamma(\delta) \rho_0 + \frac{(3N - M)R\theta_E \gamma(\delta) \rho_0}{\exp(\theta_E/T) - 1}, \quad (10)$$

$$\text{где } \theta_D(\delta) = \theta_0 \exp \left[ \frac{1}{2} \gamma_0 \left( \frac{\partial(P_{\Pi}/\delta^{4/3})}{\partial\delta} / \frac{P_{\Pi}}{\delta^{4/3}} \right) \right].$$

Проведем анализ аналитических представлений для коэффициента Грюнайзена. Для построения УРС молекулярных кристаллов выбрана объемная зависимость коэффициента Грюнайзена в форме Зубарева — Ващенко, опирающаяся на теорию свободного объема, которая наиболее реалистично описывает поведение конденсированных сред:

$$\gamma(\delta) = -\frac{1}{2} \delta \left( \frac{\partial^2(P_{\Pi}/\delta^{4/3})}{\partial\delta^2} / \frac{\partial(P_{\Pi}/\delta^{4/3})}{\partial\delta} \right).$$

Частота нормальных колебаний молекулы ТАТБ

№ п/п	$\omega_D, 10^2 \text{ м}^{-1}$	№ п/п	$\omega_D, 10^2 \text{ м}^{-1}$
1	0	37	715.660
2	0	38	715.730
3	0	39	801.660
4	0	40	825.450
5	0	41	825.460
6	0	42	862.430
7	27.849	43	940.630
8	27.856	44	1 033.090
9	27.859	45	1 033.090
10	79.828	46	1 311.090
11	79.868	47	1 311.120
12	79.877	48	1 341.110
13	212.487	49	1 341.800
14	302.315	50	1 354.840
15	302.319	51	1 354.920
16	309.021	52	1 516.570
17	309.060	53	1 518.860
18	383.353	54	1 518.860
19	383.360	55	1 538.550
20	399.690	56	1 572.390
21	408.890	57	1 572.410
22	497.630	58	1 646.200
23	497.640	59	1 668.560
24	549.580	60	1 668.570
25	552.640	61	1 782.550
26	552.660	62	1 782.680
27	555.240	63	1 789.510
28	590.400	64	1 812.970
29	590.490	65	1 857.240
30	605.070	66	1 857.260
31	619.690	67	3 329.210
32	620.100	68	3 335.430
33	641.410	69	3 335.480
34	641.460	70	3 379.590
35	668.370	71	3 379.620
36	715.240	72	3 383.980

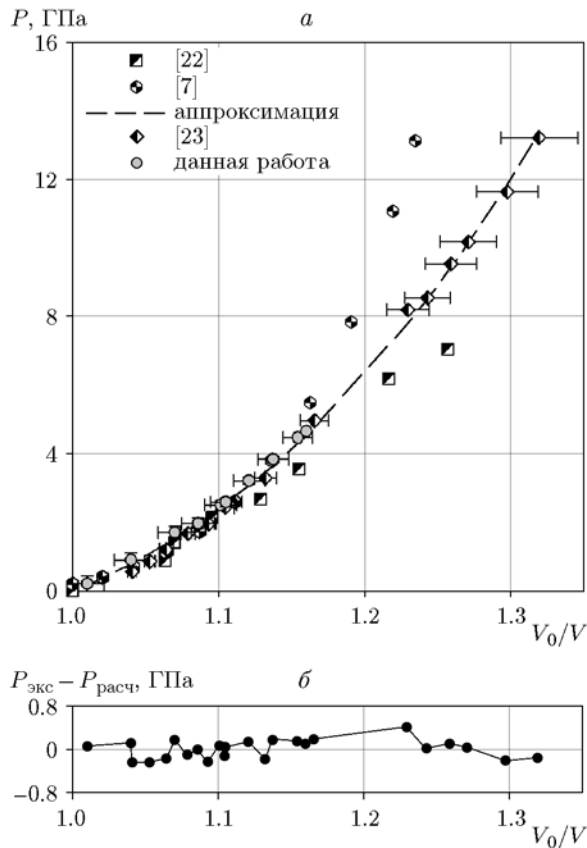


Рис. 1. Изотерма ТАТБ при температуре 293 К

Описанный выше подход построения УРС на основе свободной энергии Гельмгольца использовался в данной работе для определения УРС взрывчатого вещества ТАТБ.

Высокая стойкость ТАТБ, по сравнению с большинством известных взрывчатых веществ, позволяет расширить диапазон термодинамических параметров при проведении экспериментальных исследований, необходимых для построения УРС. Вместе с тем ТАТБ чрезвычайно привлекателен для научных исследований благодаря своей сложной кристаллической структуре [17].

В данной работе параметры УРС определялись на основании рентгеноструктурных исследований ТАТБ в изотермических и изобарических условиях.

Для определения упругой составляющей УРС использовались данные по изотермическому сжатию. Кривая изотермического сжатия до давления  $\approx 6.5$  ГПа при  $T_0 = 293$  К была получена авторами на ускорительном комплексе Института ядерной физики СО РАН при сжа-

тии ТАТБ в ячейке с алмазными наковальнями [4].

Параметры кристаллической структуры и элементарный объем молекулярного кристалла ТАТБ определены на основе дифрактограмм методами рентгеноструктурного анализа [4].

На рис. 1, а представлено изменение объема элементарной ячейки в зависимости от гидростатического давления. Для сравнения приведены данные других исследователей [7, 22, 23]. Данные по изотермическому сжатию аппроксимировались уравнением, полученным в предположении, что давление складывается из потенциальной и тепловой составляющих:

$$P(\delta) = P_{\text{п}}(\delta) + P_T(\delta). \quad (11)$$

Данные по изотермическому сжатию [4] аппроксимировались совместно с данными работы [23] уравнением (11). Данные [23] использовались с целью расширить диапазон применимости расчетной зависимости до 14 ГПа. Данные [7] и [22] не учитывались при аппроксимации, так как в [7] приведена аномально низкая сжимаемость ТАТБ, а в [22] — высокая сжимаемость, вызванная, вероятно, непоследовательным учетом деформации элементарной ячейки ТАТБ.

Результаты аппроксимации иллюстрирует график отклонения расчетной кривой от экспериментальных данных на рис. 1, б. Отклонение не превышает погрешности определения этих данных [4] и находится на уровне  $2 \div 3$  %.

Для определения коэффициентов, описывающих тепловую составляющую УРС, использовались данные по изобарическому нагреву и охлаждению ТАТБ при давлении 0.1 МПа, полученные дифрактометрическим методом в диапазоне температур  $200 \div 500$  К [4]. Проведенный рентгеноструктурный анализ с учетом кристаллической модели ТАТБ позволил построить изобару ТАТБ [4]. Анализ результатов по изобарическому охлаждению и нагреву осложняется тем, что отсутствует возможность получить явную взаимосвязь  $V(T)$  на основе свободной энергии Гельмгольца  $F(T, V)$ , так как последняя является функцией температуры  $T$  и объема  $V$ . Однако на основе потенциала Гельмгольца может быть получено аналитическое выражение для производной  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ , а следовательно, и для коэффициента объемного теплового расширения ВВ:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \delta \left( \frac{\partial \delta}{\partial T} \right)_p =$$

$$= -\delta \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\delta / \left( \frac{\partial P}{\partial \delta} \right)_T.$$

Для последнего окончательно можно записать:

$$\alpha = \frac{\rho_0 \gamma(\delta) \delta}{K_T} \left[ MR \left( 4D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{\exp(\theta_D/T)} \right) + \right.$$

$$\left. + (3N - M)R \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{(\exp(\theta_E/T) - 1)^2} \right], \quad (12)$$

где

$$K_T = K_x + \rho_0 \gamma(\delta) \delta \frac{R}{\mu} \times$$

$$\times \left\{ \left[ \frac{9}{8} \theta_D(\delta) + 3TD \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \right] \left( 1 + \gamma(\delta) - \frac{\partial \ln \gamma(\delta)}{\partial \ln \delta} \right) - \right.$$

$$\left. - 12TD \left( \frac{\theta_D}{T} \right) + \frac{9\theta_D \gamma(\delta)}{\exp \theta_D/T - 1} \right\}$$

— модуль сжатия,  $K_x = -\frac{1}{\delta} \left( \frac{\partial P_x(\delta)}{\partial \delta} \right)_T$  — потенциальная часть модуля сжатия.

Выражение (12) использовалось для аппроксимации данных по термическому расширению кристаллического ТАТБ, которые были получены путем численного дифференцирования изобары ТАТБ [4]. Результаты численного дифференцирования изобары  $V_{kr}(T)$  и аппроксимация этих данных уравнением (12) приведены на рис. 2, а. Видно хорошее согласие данных настоящей работы и данных теоретической работы [7] до температуры  $\approx 300$  К и заметное расхождение данных выше  $\approx 300$  К. Рис. 2, б демонстрирует качество аппроксимации в виде разницы между экспериментальными и расчетными значениями, которая находится на уровне 20 %, но при этом не превышает погрешность определения экспериментальных данных. Большая погрешность самих экспериментальных данных обусловлена дифференцированием исходных данных по изобарическому нагреву и охлаждению.

Уточнение тепловой компоненты УРС ТАТБ осуществлялось описанием данных для изобарической теплоемкости  $c_p(T)$ , полученной

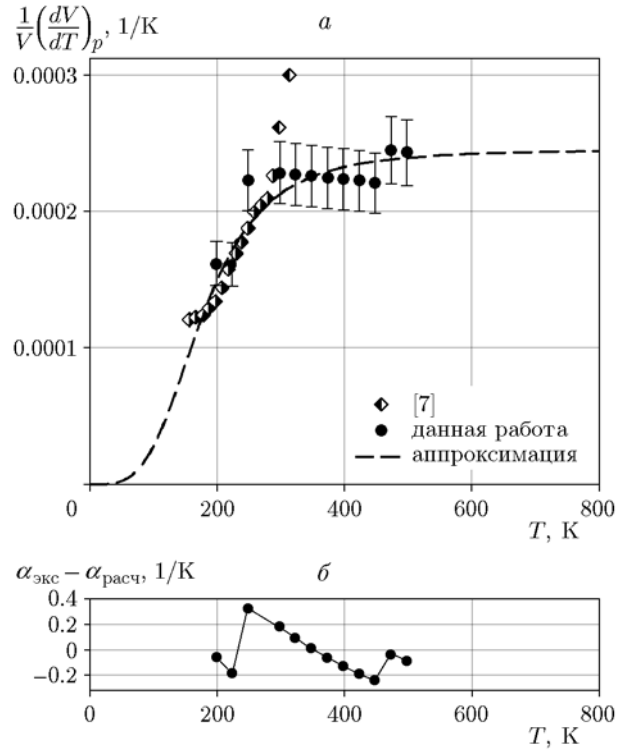


Рис. 2. Коэффициент теплового расширения ТАТБ при давлении  $10^5$  Па

калориметрическим методом. На рис. 3, а приведены экспериментальные данные по теплоемкости ТАТБ из работ [4] и [17], которые хорошо согласуются между собой.

Для аппроксимации данных по теплоемкости справедливо выражение

$$c_p = c_v(1 + \alpha\gamma(\delta)T). \quad (13)$$

Здесь  $\alpha$  определяется по формуле (12), а  $c_v(T)$  можно записать в виде

$$c_v(T) = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = T \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( -\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v \right)_v =$$

$$= T \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left( MR \left[ 4D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - \right. \right. \right.$$

$$\left. \left. - 3 \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\theta_D}{T} \right) \right) \right] + \right.$$

$$\left. + (3N - M)RT \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\theta_E}{T} \right) \right) \right\} =$$

$$= MR \left( 4D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{\exp(\theta_D/T)} \right) +$$

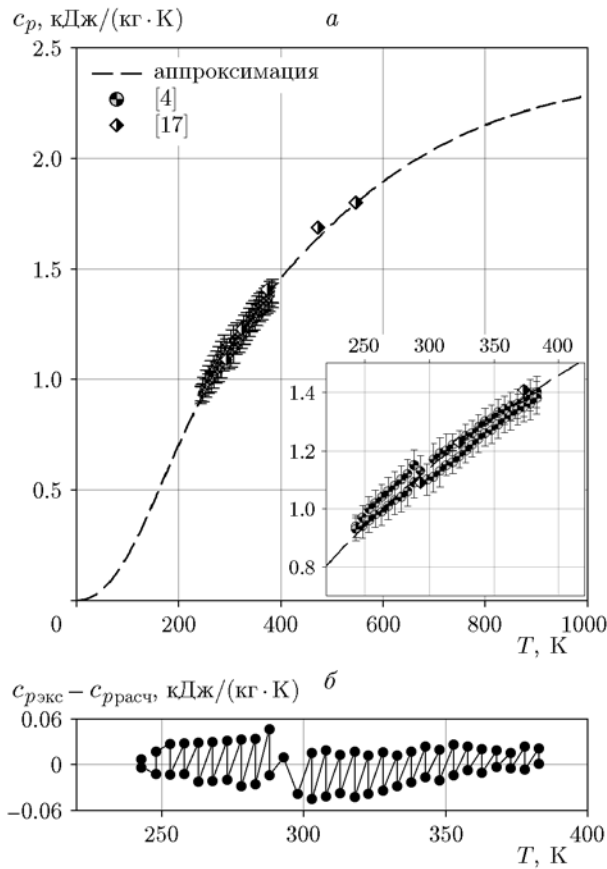


Рис. 3. Теплоемкость ТАТБ при постоянном давлении

$$+ (3N - M)R \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{(\exp(\theta_E/T) - 1)^2} - \left[ \frac{3\rho_{0K} C_{0K}^2}{b - 3n - 1} \delta^{1/3} \right],$$

На рис. 3,а приведены результаты аппроксимации экспериментальных данных уравнением (13). Рис. 3,б показывает качество аппроксимации: разница между экспериментальными и расчетными значениями не превышает 5 %.

Корректность УРС ТАТБ проверялась описанием экспериментов по ударному сжатию ТАТБ. Ударная адиабата  $P_\Gamma$ , представляющая собой зависимость ударного давления (давления за фронтом ударной волны) от удельного объема сжатого вещества, имеет вид

$$P_\Gamma = \frac{P_\Pi(\delta) + (\rho_0 \gamma(\delta) / \delta) [E_0 - E_\Pi(\delta)]}{1 - \gamma(\delta)(1 - \delta) / 2\delta}, \quad (14)$$

где  $P_\Pi$  определяется по формуле (2), а  $E_\Pi$ ,  $E_0$  — по формулам

$$E_\Pi(\delta) = \frac{3}{\rho_0} \left[ \frac{1}{b} \frac{3\rho_{0K} C_{0K}^2}{b - 3n - 1} \exp(b(1 - \delta^{-1/3})) - \right.$$

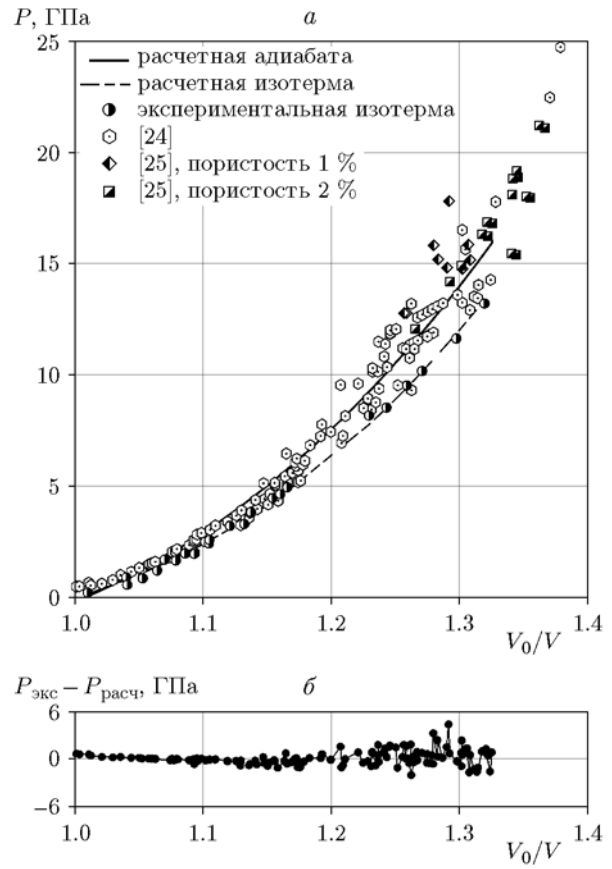


Рис. 4. Ударная адиабата и изотерма ТАТБ

$$E_0 = E_\Pi(1) + \frac{R}{\mu} \left[ \frac{9}{8} \theta_0 + 3TD \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \right].$$

На рис. 4,а совместно с экспериментальными данными работ [24, 25] приведена расчетная изотерма ТАТБ и его ударная адиабата, рассчитанная на основе уравнения (14). Взаимное расположение изотермы и адиабаты согласуется с физическими представлениями об изотермическом и адиабатическом сжатии материалов. Рассчитанная адиабата хорошо описывает экспериментальные данные до 15 ГПа; собственно, это область практического определения параметров уравнения состояния. Выше 15 ГПа по экспериментальным данным сжимаемость уменьшается по сравнению с расчетной адиабатой. Причина такого расхождения является предметом дальнейших исследований.

Одной из возможных и наиболее вероятных причин такого расхождения может быть

частичное разложением ТАТБ непосредственно во фронте ударной волны, и в этом случае несправедливо говорить об ударной адиабате нереагирующего ТАТБ. Существование особенностей при сжатии ТАТБ отмечалось в работе [26].

Таким образом, уравнение состояния, построенное на основе статических данных, удовлетворительно предсказывает ход ударной адиабаты ТАТБ до 15 ГПа. Предложенное, теоретически обоснованное уравнение состояния позволяет максимально использовать имеющуюся экспериментальную информацию по ТАТБ. Можно ожидать, что использование полученного уравнения состояния позволит повысить точность описания термодинамических параметров непрореагировавшего ТАТБ при численном моделировании ударно-волновых и детонационных процессов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Фортов В. Е.** Уравнения состояния вещества: от идеального газа до кварк-глюонной плазмы. — М.: Физматлит, 2013.
2. **Хищенко К. В., Фортов В. Е.** Исследование уравнений состояния материалов при высокой концентрации энергии // Изв. Кабардино-Балкарского гос. ун-та. — 2014. — Т. IV, № 1. — С. 6–16.
3. **Бушман А. В., Фортов В. Е.** Модели уравнения состояния вещества // Успехи физ. наук. — 1983. — Т. 140, № 2. — С. 177–232.
4. **Бадретдинова Л. Х., Костицын О. В., Смирнов Е. Б., Станкевич А. В., Тен К. А., Толочко Б. П.** Исследование изотермического сжатия триаминотринитробензола с использованием синхротронного излучения // Изв. РАН. Сер. физ. — 2015. — Т. 79, № 1. — С. 21.
5. **Ковалев Ю. М.** Определение вида коэффициента Грюнайзена для молекулярных кристаллов // Докл. АН. — 2005. — Т. 403, № 4. — С. 475–477.
6. **Ковалев Ю. М.** Определение вида «упругой» составляющей уравнения состояния молекулярных кристаллов // Вестн. Челяб. гос. ун-та. Сер. математика, механика, физика. — 2017. — Т. 9, № 2. — С. 55–63.
7. **Pastine D. J., Bernecker R. R.** ( $P, v, E, T$ )-equation of state for 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene // J. Appl. Phys. — 1974. — V. 45, N 10. — P. 4458–4468.
8. **Byrd E. F., Rice B. M.** Ab initio study of compressed 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (HMX), cyclotrimethylenetrinitramine (RDX), 2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitanе (CL-20), 2,4,6-trinitro-1,3,5-benzenetriamine (ТАТБ), and pentaerythritol tetranitrate (PETN) // J. Phys. Chem. C. — 2007. — Iss. III, 2787.
9. **Гребенкин К. Ф., Жеребцов А. А.** Расчетное моделирование ударно-волнового нагрева ТАТБ // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 2. — С. 94.
10. **Ковалев Ю. М.** Определение температурной зависимости изобарического коэффициента объемного расширения для некоторых молекулярных кристаллов нитросоединений // Инж.-физ. журн. — 2018. — Т. 91, № 6. — С. 1653–1663.
11. **Китайгородской А. И.** Молекулярные кристаллы. — М.: Наука, 1971.
12. **Жарков В. Н., Калинин В. А.** Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. — М.: Наука, 1968.
13. **Жирифалько Л.** Статистическая физика твердого тела. — М.: Мир, 1975.
14. **Щетинин В. Г.** Расчет теплоемкости органических веществ в ударных и детонационных волнах // Хим. физика. — 1999. — Т. 18, № 5. — С. 90–95.
15. **Ковалев Ю. М., Куропатенко В. Ф.** Определение температурной зависимости теплоемкости для некоторых молекулярных кристаллов нитросоединений // Инж.-физ. журн. — 2018. — Т. 91, № 2. — С. 297–306.
16. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Статистическая физика. — М.: Физматлит, 2002. — Ч. I.
17. **Dobratz V. M., Crawford P. C.** LLNL Explosives Handbook. Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants. — Lawrence Livermore National Laboratory, 1985. — (Rep. № UCRL-52997, Change 2).
18. **Кларк Т.** Компьютерная химия. — М.: Мир, 1990.
19. **Степанов Н. Ф., Новаковская Ю. В.** Квантовая химия сегодня // Рос. хим. журн. — 2007. — Т. LI, № 5. — С. 5–17.
20. **Cady H. H., Larson A. C.** The crystal structure of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene // Acta Cryst. — 1965. — V. 18. — P. 485–496.
21. **Станкевич А. В., Смирнов Е. Б., Костицын О. В. и др.** Анизотропное тепловое расширение молекулярного кристалла 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола при нормальном давлении // Использование синхротронного и терагерцового излучения для исследования высокоэнергетических материалов. — Новосибирск: ИЯФ СО РАН, 2015. — С. 46–49.
22. **Олинджер Б., Кейди Г.** Ударная сжимаемость тэна, ТАТБ, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O при давлениях до 10 ГПа, рассчитанная на основании экспериментальных данных по гидростатическому сжатию // Детонация и взрывчатые вещества. — М.: Мир, 1981. — С. 203–219.
23. **Stevens L. L., Velisavljevic N., Hooks D. E., Dattelbaum D. M.** Hydrostatic compression curve for triamino-trinitrobenzene determined to



- 13.0 GPa with powder X-Ray diffraction // Propell., Explos., Pyrotech. — 2008. — V. 33, N 4.
24. **Shorohov E. V., Litvinov B. V.** Hugoniot adiabat of plasticized TATB-based explosive compositions // ShockWaves and Marseille III. — Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 1995.
25. **Smirnov E. B., Averin A. N., Loboiko B. G., Kostitsyn O. V., Belenovsky Yu. A., Lebedev A. V., Scherbakov V. N., Prosvirnin K. M., Kiselev A. N., Eganov K. V., Volkov V. M., Kozel V. V.** Shock compressibility of low-sensitive he of different initial porosity // 15th Int. Detonation Symp., July 13–18, 2014, San Francisco, CA.
26. **LASL** Explosive Property Data / T. R. Gibbs, A. Popolato. — Berkeley; Los Angeles; London: Univ. of California Press, 1980. — (Los Alamos Series on Dynamic Material Properties).

*Поступила в редакцию 12.11.2018.*

*После доработки 04.02.2019.*

*Принята к публикации 20.02.2019.*

---