

УДК 538.953;53.092;539.63

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЗИДА СЕРЕБРА

В.М. Лисицын, Ю.Н. Журавлев*

Томский политехнический университет

*Кемеровский государственный университет

E-mail: lisitsyn@tpu.ru

Методом линейной комбинации атомных орбиталей с градиентной аппроксимацией обменно-корреляционного потенциала теории функционала электронной плотности программного пакета CRYSTAL09 проведено вычисление зависимостей полной энергии, давления и частот длинноволновых колебаний от объема равновесной элементарной ячейки. На этой основе определяются термодинамические функции внутренней энергии, свободной энергии, свободной энтальпии, энтальпии, энтропии и теплоемкости, а также термодинамический параметр Грюнайзена. Показано, что средняя частота колебаний увеличивается с ростом давления, что приводит к увеличению внутренней и свободной энергий и энтальпий, убыванию энтропии и теплоемкости. Параметр Грюнайзена для равновесного объема равен ~1,6 и уменьшается с увеличением давления; тепловое давление в свою очередь изменяется в интервале 2...3 ГПа. Совокупность используемых методик и полученных результатов представляют собой реализацию первопринципного метода построения теплового уравнения состояния азидов серебра.

Ключевые слова:

Азид серебра, теория функционала плотности, частоты колебаний, внутренняя энергия, свободная энергия, теплоемкость, параметр Грюнайзена, давление, уравнение состояния.

Key words:

Silver azide, density functional theory, vibrational frequencies, internal energy, free energy, a thermal capacity, Grüneisen parameter, pressure, equation of state.

Азид серебра относится к взрывчатым веществам (ВВ) [1] и под действием внешних энергетических воздействиях таких как механический удар, импульсное лазерное или электронное облучение достаточной интенсивности разрушается с выделением большого количества энергии. Описание этих процессов, как правило, проводится с привлечением ударно-волновых представлений и методов теории детонации, поэтому давление можно рассматривать как фактор инициирования взрывного разложения. Детонация конденсированных веществ хорошо изучена [2] и для классических ВВ — тротила, гексогена, пентаэритротетранитрата, октогена. Её параметры: скорость ударной волны, давление и температура известны и в этом ряду изменяются в пределах 6,9...8,7 км/с, 18...36 ГПа, 3140...3700 К. Для азидов серебра эти данные отсутствуют и они, очевидно, должны быть иными, поскольку это не бризантное, а инициирующее ВВ.

Существуют два основных подхода к исследованию детонации ВВ. Это экспериментальный, макроскопический, основанный на построении уравнения состояния и ударной адиабаты Юго-Юго. Второй, микроскопический, предполагающий исследование влияния внешнего динамического воздействия на атомарно-молекулярную структуру материала и вызванную им реакцию. При таком подходе важно не закладывать изначально в методику особые свойства материала, а получить их как следствие. Это сложная задача, поскольку необходимо всегда оставаться в рамках общепринятых теорий и представлений. В настоящей работе первопринципным методом проводится исследование колебательной структуры в длинноволновом при-

ближении, тепловой (внутренней) энергии E_T , свободной энергии (потенциал Гельмгольца) F , потенциала Гиббса G , энтальпии H и их изменения под давлением в интервале –2...50 ГПа. Вместе с «холодным» уравнением состояния $P_C=P(V)$ эти данные составят основу теплового аспекта развиваемой нами деформационной модели разложения азидов серебра [3–6].

Метод расчета

Основу развиваемого подхода составляет расчет зависимости полной энергии кристалла от объема $E_{tot}(V)$ и определения его равновесного состояния $E_{tot}(V_0)$. Отклонение как в сторону большего объема $V>V_0$, так и меньшего $V<V_0$ приводит к возникновению дополнительных сил притяжения или отталкивания и, следовательно, увеличению энергии. Разность $E_C=E_{tot}(V)-E_{tot}(V_0)$ назовем упругой энергией, и именно она обусловлена внешним давлением

$$P_C = -\frac{dE_C}{dV}, \quad E_C = -\int_{V_0}^V P_C(V)dV. \quad (1)$$

Поскольку расчет выполняется без учета температуры (фактически при $T=0$ К), то это будут холодные энергия и давление.

Все вычисления проводились методом линейной комбинации атомных орбиталей в теории функционала электронной плотности с градиентной аппроксимацией обменно-корреляционного функционала PWGGA [7] программного комплекса CRYSTAL09 [8]. Использовался полноразмерный базис для серебра $(1s)^2(2sp)^8(3sp)^8(3d)^{10}(4sp)^8(5sp)^0(4d)^9(5d)^0(6sp)^2$ и азота $(1s)^2(2sp)^5(3sp)^0(3d)^0$ [9]. Сходимость по энергии соста-

вила 10^{-9} а.е. (1 а.е.=27,21 эВ), точность вычисления градиента (междуатомные силы) $6 \cdot 10^{-5}$ а.е. Пакет CRYSTAL09 также позволяет произвести прямой расчет зависимости $P(V)$ при заданном внешнем давлении. Полученные зависимости $E(V)$ и $P(V)$ для дальнейших вычислений (например, производных) интерполировались полиномами четвертой степени, либо уравнением состояния Birch-Murnaghan [10].

Вычисление частот длинноволновых колебаний производился с помощью процедуры FREQCALC пакета CRYSTAL09 для заданного объема с дополнительной оптимизацией координат атомов в ячейке. Точность процедуры контролируется по значению акустических частот, которые по определению должны быть равны нулю. На самом деле они получаются отрицательными, но их величина для всех значений V не превышает 2 см^{-1} . Значения частот вычислялись для 20-и разных объемов V , соответствующих давлениям P в интервале $-2...50 \text{ ГПа}$.

Установленные зависимости $\omega_j(V_k)$ позволяют рассчитать функцию состояния через полную сумму оптических колебательных мод как функцию объема и температуры:

$$Z_{\text{кол}}(T, V_k) = \sum_{j=1}^{3(N-1)} \exp\left(\frac{\hbar\omega_{j,k}}{2kT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\hbar\omega_{j,k}}{kT}\right)\right]^{-1}.$$

Здесь N – число атомов в элементарной ячейке; k – постоянная Больцмана; $\hbar$ – постоянная Планка. Тогда внутренняя энергия и энтропия будут определяться как

$$E_T(T, V) = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V,$$

$$S(T, V) = \frac{E_T}{T} + k \ln Z.$$

Функции $P(V)$, $E_T(T, V)$, $S(T, V)$ являются опорными, все остальные термодинамические параметры рассчитываются через них. Теплоёмкость при постоянном объеме определяется как

$$C_V(T, V) = \left(\frac{\partial E_T}{\partial T} \right)_V = k \sum_{j=1}^{3(N-1)} \left(\frac{\hbar\omega_{j,k}}{kT} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{j,k}}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_{j,k}}{kT}\right) - 1 \right)^2},$$

свободная энергия (потенциал Гельмгольца)

$$F(T, V) = E_T(T, V) - TS(T, V).$$

Недостатком нашего подхода является отсутствие исходной зависимости объема от температуры, которую в принципе рассчитать можно, но используемые при этом приближения не оправдываются точностью процедуры. Вычислим коэффициент объемного теплового расширения, воспользовавшись соотношениями Максвелла, которые получаются приравнованием взаимных производных термодинамических потенциалов:

$$\alpha = \frac{1}{B_T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T, \quad (2)$$

где

$$B_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_0}$$

изотермический объёмный модуль, вычисленный для температуры T_0 , которую мы положили равной 294 К. Ошибка обычно составляет 1...2 %. Тогда зависимость объема от температуры будет определяться как $V(T) = V(1 + \alpha(T - T_0))$. Функция $P(T)$ определяется интерполяцией полиномами 4-й степени зависимости $P(V(T))$. Обратим внимание, что опорными для вычисления α и B_T являются зависимости от объема, которые рассчитываются напрямую. Другие термодинамические функции определяются как:

- свободная энтальпия (потенциал Гиббса):

$$G(T, V) = F(T, V) + P(V(T)) \cdot V(T);$$

- энтальпия

$$H(T, V) = E_T(T, V) + P(V(T)) \cdot V(T);$$

- адиабатический модуль упругости

$$B_S = B_T + (\alpha B_T)^2 \frac{VT}{C_V};$$

- теплоёмкость при постоянном давлении

$$C_P = C_V + VT \alpha^2 B_T.$$

Найденные функции позволяют определить термодинамический параметр Грюнайзена

$$\gamma_{th}(V) = \frac{\alpha(V) B_S(T, V) V}{C_P(T_0, V)} = \frac{\alpha(V) B_T(T, V) V}{C_V(T_0, V)}. \quad (3)$$

Его также можно определить через модовые параметры γ_j :

$$\gamma_{j,k} = - \frac{d \ln \omega_{j,k}}{dV}$$

путем их усреднения

$$\gamma_{C_V}(T, V) = \frac{1}{C_V(T, V)} \sum_{j=1}^{3(N-1)} \gamma_{j,k}(V) C_V^j(T, V). \quad (4)$$

В работе [11] получена аналитическая формула для параметра Грюнайзена, безотносительная к свойствам конкретного материала

$$\gamma_M(V) = \frac{2}{3} - \frac{2}{1 - aV/V_0},$$

$$a = 1 + \frac{2}{\gamma_S - 2/3} + \frac{2P_{T,0}}{B_S}, \quad (5)$$

где γ_S вычисляется по формуле по формуле (3) для нормальных условий ($T_0, V_0, P=0$). Также при нормальных условиях вычисляется тепловое давление $P_{T,0} = E_T(T_0, V_0)/V_0$. Формула (5) получена без ограничения типом конденсированной среды и содержит лишь общие фундаментальные свойства материала.

Известно, что при ударном сжатии объём твёрдого тела уменьшается, и оно нагревается. Это приводит к довольно сложной зависимости между давлением и объёмом, которая устанавливается уравнением Ми–Грюнайзена

$$E = E_c + E_T, \\ P = P_c + \gamma(T, V) \frac{E_T(T, V)}{V}. \quad (6)$$

Параметр Грюнайзена также используется для оценки других физических величин. Например для температуры плавления [12]

$$T_M(V) = T_M(V_0) \exp \left(\int_{V_0}^V 2(\gamma(V) - 1/3) \frac{dV}{V} \right).$$

Результаты и обсуждение

Первый этап работы включал в себя прямые вычисления зависимостей от объёма упругой энергии $E_c(V)$, холодного давления $P_c(V)$, структурных параметров и частот колебаний $\omega_c(V)$.

На рис. 1 приведены зависимости упругой энергии и давления от объёма. Здесь кружки – прямой расчет, сплошная линия – интерполяция полиномом четвертой степени

$$f(V) = f(V_0) + \sum_{n=1}^4 a_n (V - V_0)^n, \quad (7)$$

(коэффициенты приведены на рисунке) и крестики – значения давлений, полученных дифференцированием энергии, энергии, полученные интегрированием давления (формула (1)). Последние иллюстрируют точность численных процедур, используемых в дальнейших расчетах. Отклонения на графике $P(V)$ для больших давлений связаны с неравномерностью выбранной сетки: шаг 1 ГПа в интервале от –3 до 6 ГПа и шаг в 5 ГПа для интервала 15...50 ГПа.

Кривая $E_c(V)$ отображает типичную для твердых тел зависимость: упругая энергия увеличивается как при увеличении объёма $V > V_0$, так и при его уменьшении $V < V_0$ за счет возникающих дополнительных сил притяжения и отталкивания. В точке $V = V_0$ упругое давление равно нулю. При сжатии оно быстро возрастает, а при расширении фор-

мально становится отрицательным. Отрицательный знак описывает тот физический факт, что для расширения от объёма, отвечающего механическому равновесию при $P=0$ к телу необходимо приложить растягивающее усилие для преодоления силы сцепления. Из рис. 1 видно, что для того, чтобы значительно увеличить объём азида серебра достаточно приложить не очень большие усилия (отрицательные давления). Такое поведение кривых $E_c(V)$ и $P_c(V)$ является не характерным для других кристаллических тел.

Проведенная на каждом шаге оптимизация геометрии кристалла позволяет проследить за изменением его структурных параметров под давлением. Оказалось, что постоянные a , b , c орторомбической решетки (пр. группа симметрии $Ibam$) уменьшаются так, что при давлении ~32 ГПа их значения становятся близкими, а затем a становится больше, чем b и c . При отрицательных P a резко уменьшается, b , c возрастают. Расстояния (R_{N2-N1}) между центральным N2 и крайними N1 атомами азота в линейном азид-ионе практически не изменяются с увеличением давления, тогда как между анионами (R_{N2-N2}) и анион-катионами (R_{N2-Ag}) существенно уменьшаются. Таким образом, давление слабо влияет на внутримолекулярную структуру и сопровождается уменьшением пустот между ионами. В табл. 1 приведены зависимости структурных параметров от объёма, интерполированные полиномами (7).

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры (рассчитанные и экспериментальные [13]) и коэффициенты полинома (7)

Параметр	Расчет, $f(V_0)$	Эксп., 293 К	$a_1 \cdot 10^{-3}$	$a_2 \cdot 10^{-4}$	$a_3 \cdot 10^{-6}$	$a_4 \cdot 10^{-8}$
a , Å	5,7293	5,6000	-0,4729	-4,4728	-0,2159	35,2140
b , Å	5,9226	5,9800	30,8000	3,0201	10,4940	-9,4546
c , Å	6,1215	5,9980	28,2000	-0,3385	-6,5178	-23,197
R_{N2-N1} , Å	1,1939	1,1883	0,2375	-0,0879	-0,2144	-0,8515
R_{N2-N2} , Å	3,0607	2,9990	14,1000	-0,1691	-3,2497	-1,1582
R_{Ag-N2} , Å	3,2478	–	2,9412	-2,2912	-1,7324	0,5535
ρ , г/см ³	4,7620	4,9570	-45,7000	4,3815	-3,9215	0,7074

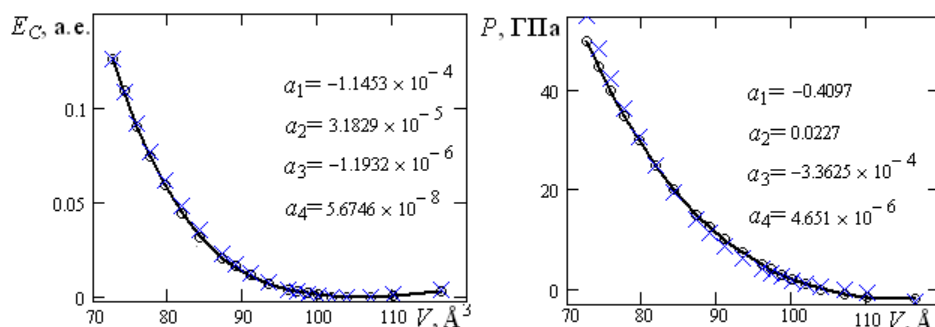


Рис. 1. Зависимости упругой энергии E_c и давления P от объёма V (кружки – прямой расчет, сплошная линия – интерполяция полиномом (коэффициенты приведены) и крестики – значения, полученные дифференцированием энергии и интегрированием давления)

Коэффициент a_1 имеет смысл скорости изменения соответствующей величины при изменении объёма. Видно, что убывание R_{N2-N1} на порядок меньше, чем R_{N2-N2} .

Расчет колебательных зависимостей предварим рассмотрением частот колебаний свободной молекулы N_3^- в симметрии D_{2h} (для удобства сравнения). Равновесное расстояние в ней оказалось 1,2028 Å, что, естественно, больше чем в кристалле. Момент инерции в направлении перпендикулярном оси молекулы (z) равен 144,68 а.е. Внутримолекулярное колебание ν_1 , которому отвечают смещения N1 вдоль линии связи, имеет частоту 1300 см^{-1} ; колебание ν_2 , когда атомы N2 и N1 смещаются в противоположных направлениях вдоль осей x и y , – 641 см^{-1} и, наконец, колебание ν_3 (атомы N2 и N1 колеблются в противоположных направлениях вдоль оси z) – 2098 см^{-1} . Колебание ν_3 является самым интенсивным в ИК-спектре, интенсивность ν_2 составляет всего 14 %. Энергия нулевых колебаний равна 0,0107 а.е., тепловых 0,0027 а.е., колебательной энтропии 8,1081·10⁻⁵ а.е./К и молярной теплоемкости 1,1176·10⁻⁵ а.е./К.

В элементарной ячейке AgN_3 восемь атомов, поэтому в спектре содержится 24 фундаментальных колебания, из которых 3 являются акустическими (соответствующие моды $b_{1u}+b_{2u}+b_{3u}$ и частоты равны нулю) и 21 оптическое. Фактор-групповой анализ показывает, что оптических трансляционных колебаний (T_o) будет 9, вращательных решеточных (R) 4 и внутримолекулярных 8. С учетом правил отбора колебания симметрии a_u не будут активны ни в спектрах комбинационного рассеяния (КР), ни инфракрасного поглощения (ИК). Известно [5],

что 12 наблюдаемых в ИК- и КР-спектрах решеточных мод имеют низкие частоты в интервале 40...250 см^{-1} , область фундаментальных связывающих колебаний атомов азота в азид-ионе 450...900 см^{-1} , антисимметричных колебаний 1150...1550 см^{-1} и симметричных 1850...2200 см^{-1} .

В табл. 2 приведены рассчитанные и экспериментальные частоты колебаний, коэффициенты интерполяции (7) и модовые параметры Грюнайзена γ_j .

Сравнение расчетных частот с экспериментальными показывает, что имеются три выпадающих значения: это колебания симметрии b_{1u} (103 см^{-1} теор., 230 см^{-1} эксп.) и b_{3u} , b_{1g} . В первом случае расчетное значение сильно занижено, во втором – завышено. В целом наблюдается неплохая корреляция, о чем свидетельствуют средние значения 538 см^{-1} в теории и 528 см^{-1} в эксперименте. Имеется также неплохое согласие с данными теоретического расчета [6].

Спектр колебаний твердого тела зависит от объёма, что обусловлено изменением силовых констант-коэффициентов при квадратах смещений в разложении потенциальной энергии кристалла в ряд по смещениям. Уменьшение объёма тела при постоянной температуре может привести к увеличению роли ангармонических эффектов, однако предполагается, что изменение объёма тела приводит лишь к изменению спектра колебаний, тогда как сами они остаются гармоническими.

Средняя частота увеличивается с ростом давления. Увеличиваются значения всех частот (отрицательный знак у скорости a_1) за исключением внутримолекулярных колебаний ν_2 . Наиболее быстрыми темпами растут трансляционные и вращатель-

Таблица 2. Частоты колебаний атомов в кристаллической решетке азид-иона серебра в длинноволновом приближении; a_n – коэффициенты полинома (7); γ_j – модовый параметр Грюнайзена

Мода		$\omega_j(V_0)$	Эксп. [14]	a_1	a_2	$a_3 \cdot 10^{-3}$	$a_4 \cdot 10^{-4}$	γ_j
		$\omega, \text{см}^{-1}$						
b_{3g}	T_o , КР	71,6	44	-2,8036	-0,0607	2,4372	0,7341	4,2581
b_{1u}	T_o , ИК	103,0	230	-2,0773	0,1429	6,0738	1,2632	2,0749
b_{2g}	T_o , КР	85,7	60	-0,1401	0,0220	0,3200	-0,1243	0,1695
b_{3u}	T_o , ИК	126,5	58	-6,2243	-0,1207	2,3886	1,2306	5,3762
b_{1g}	T_o , КР	109,0	53	-0,8626	0,1279	-0,0115	-4,5024	0,8020
a_u	–	145,8	–	-3,3366	0,1613	6,6341	1,4187	2,3636
b_{2u}	T_o , ИК	158,2	130	-0,4345	0,0478	-2,4968	-0,6706	0,2820
a_g	R , КР	182,8	160	-1,8698	0,1842	5,5303	1,2379	1,0509
b_{3g}	R , КР	201,2	189	-3,9013	0,0500	2,9275	1,1079	2,0070
b_{2g}	R , КР	220,3	220	-0,9495	0,1548	2,2695	5,8594	0,4446
b_{3u}	T_o , ИК	215,5	70	-4,6853	0,0546	0,0004	4,2774	2,2577
b_{2u}	T_o , ИК	216,1	180	-4,7856	0,0879	2,9786	1,0886	2,3303
b_{1g}	R , КР	271,3	74	-4,0002	0,1261	2,2702	0,7328	1,5320
b_{1u}	ν_2 , ИК	597,0	653	0,5576	-0,0113	0,0580	-0,1183	-0,0970
a_u	–	611,1	–	0,0932	-0,0004	-0,2042	-0,1332	-0,0158
b_{2u}	ν_2 , ИК	608,2	628	0,1181	-0,0407	-1,1871	-0,1963	-0,0202
b_{3u}	ν_2 , ИК	607,4	618	0,0476	-0,0383	-1,1052	-0,2374	-0,0081
b_{1g}	ν_1 , КР	1332,2	1318	-1,2664	0,0245	0,6814	0,3440	0,0987
a_g	ν_1 , КР	1335,6	1338	-1,3210	0,0258	0,7748	0,3097	0,1028
b_{3u}	ν_3 , ИК	2052,4	1984	-3,1064	0,0756	2,6521	0,8931	0,1571
b_{2u}	ν_3 , ИК	2060	2018	-2,0345	0,0960	0,7788	0,3380	0,1025

ные частоты и меньшими внутримолекулярные, что обусловлено изменениями структурных параметров решетки. Динамический заряд атома серебра уменьшается от 1,399 ($P=0$) до 1,074| e | ($P=50$ ГПа, e – заряд электрона), N2 от 1,461 до 1,554 и N1 от –1,434 до –1,347.

Модовый параметр Грюнрайzena также различается для решеточных и внутримолекулярных колебаний (на порядок меньше). В свою очередь для колебания ν_2 он еще меньше, чем для осевых колебаний. На рис. 2 приведены зависимости модового параметра Грюнрайzena $\gamma_j(V)$ для колебаний ν_1 – ν_3 . Видно, что с ростом давления абсолютная величина γ_j увеличивается, для ν_2 в область отрицательных значений, ν_1, ν_3 – положительных.

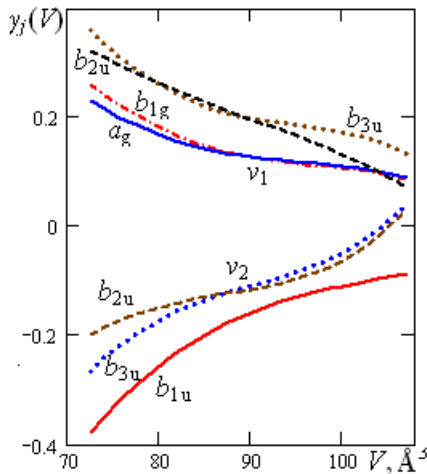


Рис. 2. Зависимости модового параметра Грюнрайzena γ_j от объёма элементарной ячейки V для колебаний ν_1 – ν_3

Перейдем теперь к исследованию термодинамических функций. Внутренняя энергия складывается из кинетической энергии хаотического движения молекул и потенциальной энергии взаимодействия молекул и внутримолекулярной энергии. Взаимодействию ионов серебра и азидов отвечают трансляционные колебания, молекул азидов – трансляционные и вращательные и атомов азота в азиде – внутримолекулярные. Вклад внутримолекулярных колебаний во внутреннюю энергию для разных значений V составляет не менее 60 %.

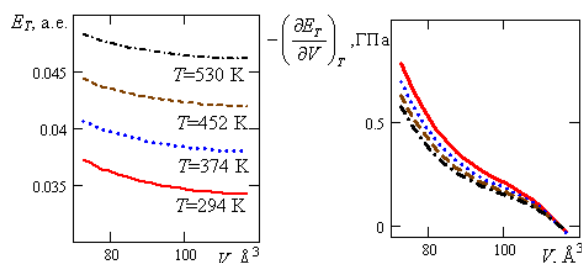


Рис. 3. Зависимость внутренней энергии E_T и её производной от объёма V для нескольких температур T

Для исследования зависимости термодинамических функций от объёма кристалла удобно использовать производные. На рис. 3 приведены зависимости внутренней энергии и её первой производной от объёма V для нескольких температур T .

водной по объёму (взятая с обратным знаком в соответствии с (1) есть тепловое давление) для нескольких температур.

Численные результаты записаны в табл. 3. Видно, что с ростом давления внутренняя энергия увеличивается. Её изменение $dE_T = TdS - PdV$ помимо объёма связано с изменением энтропии системы. Скорость изменения dE_T/dV с ростом температуры уменьшается. Зависимость $E_T(V)$ близка к линейной, поэтому изменение внутренней энергии можно приближенно оценить по формуле

$$\Delta E_T(V) \approx E_T(V_0) + a_1(V - V_0).$$

Таблица 3. Значения термодинамических функций, их первых и вторых производных при различных температурах

T, K	294	374	452	530
$E_T, \text{a.e.}$	0,0344	0,0382	0,0421	0,0463
$(dE_T/dV) \cdot 10^{-5}$	-3,907	-3,4473	-3,1159	-2,8545
$(d^2E_T/dV^2) \cdot 10^{-6}$	2,433	2,1159	1,8981	1,7325
$S \cdot 10^{-5}, \text{a.e./K}$	5,7823	6,9023	7,8639	8,7083
$(dS/dV) \cdot 10^{-7}$	7,4665	7,6057	7,6866	7,7401
$(d^2S/dV^2) \cdot 10^{-9}$	-5,1655	-6,1268	-6,6589	-6,9976
$C_V \cdot 10^{-5}, \text{a.e./K}$	4,5692	4,9036	5,1609	5,3699
$(dC_V/dV) \cdot 10^{-8}$	7,0985	4,856	3,6911	3,0108
$(d^2C_V/dV^2) \cdot 10^{-9}$	-5,0164	-3,2598	-2,3747	-1,8806
$F \cdot 10^{-3}, \text{a.e.}$	17,4	12,4	6,5752	0,0054
$(dF/dV) \cdot 10^{-4}$	-2,592	-3,1851	-3,7865	-4,393
$(d^2F/dV^2) \cdot 10^{-6}$	3,9559	4,404	4,9084	5,4461
$G \cdot 10^{-5}, \text{a.e.}$	20,5	15,5	9,6384	3,1172
$(dG/dV) \cdot 10^{-3}$	-9,9189	-9,9782	-10,0	-10,1
$(d^2G/dV^2) \cdot 10^{-4}$	9,138E	9,1425	9,1475	9,1529
$H, \text{a.e.}$	0,0375	0,0475	0,058	0,0692
$(dH/dV) \cdot 10^{-3}$	-9,6988	-9,5388	-9,1779	-8,594
$(d^2H/dV^2) \cdot 10^{-4}$	9,1227	9,4482	11,072	14,21

Энтропия, которая определяет меру необратимого рассеивания энергии, наоборот, уменьшается с уменьшением объёма и при фиксированном объёме увеличивается с ростом температуры. Изменение энтропии с ростом давления будет отражать с одной стороны необратимость процесса, а с другой – то, что в результате этого процесса вещество будет нагреваться. Первая производная от энтропии по объёму при фиксированной температуре равна произведению αB_T (формула (2)) и использована нами для определения коэффициента объёмного теплового расширения

$$\alpha(V) = 7,6496 \cdot 10^{-5} + 9,8485 \cdot 10^{-6}(V - V_0) + 1,2957 \cdot 10^{-6}(V - V_0)^2 + 6,8704 \cdot 10^{-8}(V - V_0)^3.$$

Подобно энтропии ведет себя и теплоемкость $C_V(T, V)$.

Свободная энергия $F(T, V)$ при фиксированной температуре увеличивается, но в отличие от внутренней энергии тем быстрее, чем больше температура. С увеличением температуры при фиксированном V она уменьшается. Свободная энергия Гельмгольца получила свое название из-за того, что она является мерой работы, которую может совер-

шить термодинамическая система над внешними телами. Можно показать, что эта максимальная работа равна убыли свободной энергии Гельмгольца $A_{\max} = -\Delta F$. Энергия Гиббса $G(T, V)$ также является мерой максимальной работы, но рассматривается только работа над внешними телами, исключая среду. Изменение свободной энергии Гиббса может служить показателем химической реакции, для чего вводится константа химического равновесия K_p : $\Delta G = -kT \ln K_p$. Это соотношение также называют изотермой реакции: если $\Delta G = 0$, $K_p = 1$ система находится в равновесии, если $\Delta G < 0$, $K_p > 1$, то возможно самопроизвольное протекание прямой реакции, при $\Delta G > 0$, $K_p < 1$ – самопроизвольного протекания реакции не наблюдается. Условием осуществления реакции является более высокая температура вещества в конечном состоянии.

Заметим, что термодинамические функции не могут дать прямого указания на возможность реакции разложения. Поскольку они определяются частотами колебаний, то и проблеме устойчивости фазового состояния надо искать в условиях устойчивости тепловых колебаний масс ангармонических осцилляторов, которые моделируют тепловое движение атомов, молекул и молекулярных групп. В рамках уравнения движения масс осцилляторов по Фейнману колебания осциллятора теряют устойчивость (распадаются на отдельные, не связанные между собой массы) при обращении координаты в мнимое число и коэффициента теплового расширения осциллятора $(dl/dT)/l$ (l – расстояние между массами) в бесконечность. Есть основание считать, что при достижении некоторой критической температуры и давления азид серебра будет распадаться на ионы со скоростью, соответствующей времени одного периода колебаний осцилляторов $\sim 1/\omega$, т. е. со скоростью, равной частотному множителю $1,8 \cdot 10^{-13}$ с. За распадом осциллятора следует реакция $2N_3^0 \rightarrow 3N_2$ с выделением энергии 10,3 эВ.

Другим проявлением реакции может служить коэффициент теплового расширения, который должен скачком возрастать, что свидетельствует о скачкообразном увеличении объема вещества.

Обратимся теперь к вычислению параметра Грюнрайзена: формулы (3), (4) по сути термодинамические, а (5) – универсальная. Зависимость от объема параметра Грюнрайзена, вычисленного в трех моделях, приведены на рис. 4, а коэффициенты (7) в табл. 4.

При равновесном объеме все формулы дают близкие значения. С уменьшением объема параметр γ убывает, причем γ_{cv} , γ_{th} – достаточно быстро.

Теперь можно вычислить по формуле (6) тепловое давление. Для параметра Грюнрайзена, вычисленного по универсальной формуле (5), тепловое давление возрастает с уменьшением объема, так же как и ведет себя функция тепловой энергии. Для термодинамических параметров Грюнрайзена давление P_x вначале растет вплоть до объема в $96 \text{ \AA}^3$ ($P = 5 \text{ ГПа}$), а затем убывает. Несмотря на то, что холодное давление изменяется вплоть

до 50 ГПа, тепловое не превышает 3 ГПа. Таким образом, оно ощутимо при малых холодных давлениях и будет слабо заметно при больших.

Таблица 4. Коэффициенты интерполяции (7) зависимости параметра Грюнрайзена

	$\gamma(V_0)$	$a_1 \cdot 10^{-3}$	$a_2 \cdot 10^{-3}$	$a_3 \cdot 10^{-5}$	$a_4 \cdot 10^{-7}$
γ_M	1,6623	6,76400	-1,3976	-7,9507	-0,1313
γ_{th}	1,6971	0,65468	-1,7277	-4,0352	-2,9053
γ_{cv}	1,6382	0,87342	-1,4223	-4,1143	-6,6350

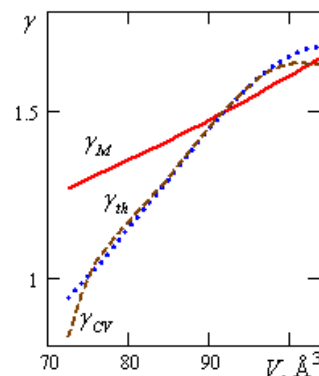


Рис. 4. Зависимость от объема V параметра Грюнрайзена γ , вычисленного по формулам (3)–(5)

Отметим, что экспоненциальная зависимость приводит к существенному уменьшению температуры плавления при увеличении давления. Так при давлении в 40 ГПа температура плавления будет составлять всего 270 К, т. е. азид серебра начнет плавиться при комнатной температуре.

Заключение

Методом линейной комбинации атомных орбиталей с градиентной аппроксимацией обменно-корреляционного потенциала теории функционала электронной плотности, реализованного в программном комплексе CRYSTAL09, проведено вычисление зависимостей полной энергии, давления и частот длинноволновых колебаний от объема равновесной элементарной ячейки. На этой основе определены термодинамические функции тепловой энергии, свободной энергии, свободной энthalпии, энthalпии, энтропии и теплоемкости, а также термодинамический параметр Грюнрайзена.

Показано, что средняя частота колебаний увеличивается с ростом давления, это приводит к увеличению внутренней и свободной энергий и энthalпий, убыванию энтропии и теплоемкости. Параметр Грюнрайзена при равновесном значении объема равен $\sim 1,6$ и уменьшается с увеличением давления. Тепловое давление в свою очередь изменяется в интервале 2...3 ГПа. Температура плавления материала уменьшается с ростом давления по экспоненциальному закону.

Совокупность используемых методик и полученных результатов представляют собой реализацию первопринципного метода построения теплового уравнения состояния азида серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akhavan J. The Chemistry of Explosives. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2004. – 180 p.
2. Альтшулер Л.В., Трунин Р.Ф., Урлин В.Д., Фортон В.Е., Фунтиков А.И. Развитие в России динамических методов исследований высоких давлений // Успехи физических наук. – 1999. – Т. 169. – № 3. – С. 323–344.
3. Лисицын В.М., Олешко В.И., Журавлев Ю.Н., Федоров Д.Г., Ципилев В.П. Деформационный механизм взрывного разложения азидов тяжелых металлов при импульсном воздействии // Химия высоких энергий. – 2006. – Т. 40. – № 4. – С. 259–264.
4. Лисицын В.М., Журавлев Ю.Н., Федоров Д.Г. Влияние деформаций на электронное строение азидов серебра // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 2. – С. 115–121.
5. Лисицын В.М., Журавлев Ю.Н. Структурные фазы азидов серебра // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 2. – С. 138–143.
6. Журавлев Ю.Н., Лисицын В.М. Ударно-деформационный механизм инициирования взрывного разложения азидов серебра при импульсном электронном и лазерном воздействии // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 1/2. – С. 259–264.
7. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 45. – P. 13244.
8. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civallesi B., Doll K., Harrison N.M., Buch I.J., D'Arco Ph., Liunell M. CRYSTAL 09 User's Manual. Torino: University of Torino, 2010.
9. Интернет-ресурс. 2011. URL: www.crystal.initio.it/Basic_Set/ptable.html (дата обращения: 28.03.2011).
10. Birch, F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K // J. Geophys. Res. – 1978. – V. 83. – P. 1257–1268.
11. Молодец А.М. Обобщенная функция Грюнайзена для конденсированных сред // Физика горения и взрыва. – 1995. – Т. 31. – № 5. – С. 132–133.
12. Anderson O.L. Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science. – N.Y.: Oxford University Press, 1995. – 281 p.
13. Guo G., Wang Q., Mak T.C.W. Structure refinement and Raman spectrum of silver azide. // J. Chem. Crystal. – 1999. – V. 29. – № 5. – P. 561–564.
14. Bryant J., Brooks R. Vibrational spectrum and analysis. Silver Azides crystals // J. Chem. Phys. – 1971. – V. 54. – № 2. – P. 5315–5323.
15. Zhu W., Xiao H. First-principles study of structural and vibrational properties of crystalline silver azide under high pressure // J. Solid State Chem. – 2007. – V. 180. – P. 3521–3528.

Поступила 28.03.2011 г.

УДК 621.315.61

ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ РАЗРЯДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДЫХ СЛОИСТЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ПРИЛОЖЕННОГО НАПРЯЖЕНИЯ

В.И. Меркулов, О.В. Карпицкий

Томский политехнический университет
E-mail: mir742@enin.tpu.ru

Исследовано развитие разряда на границе раздела твердых слоистых композиционных диэлектриков от времени воздействия приложенного переменного напряжения в системе электродов, создающих неравномерное электрическое поле. Установлено наличие трех этапов в развитии разряда на границе раздела исследуемых слоистых композиционных диэлектриков в зависимости от времени приложения напряжения.

Ключевые слова:

Композиционные материалы, слоистые диэлектрики, пробой.

Key words:

Composite materials, layered dielectrics, breakdown.

В настоящее время в качестве электрической изоляции высоковольтных конструкций (вводов, трансформаторов, электрических машин и др.) широкое применение находят композиционные материалы, имеющие слоистую структуру. Это различные стекло и лакоткани, синтофлекс, изофлекс, стекломиканит, текстолит, гетинакс и многие другие. Под воздействием электрического поля в таких материалах, наряду с нормальной составляющей напряженности электрического поля будет значительная тангенциальная составляющая. В случае неоднородного электрического поля за счет наличия тангенциальной составляющей напряженности развитие разряда может происходить вдоль слоев такой изоляции или на границе раздела их с другим диэлектриком [1, 2].

В работе [1] было показано, что при кратковременном (непрерывно возрастающем) напряжении развитие разряда на границе раздела таких слоистых композиционных материалов могло протекать по трем возможным направлениям. В первом случае, при толщине исследуемого материала не более 50 мкм, наблюдался пробой исследуемого материала и выход канала разряда на его поверхность. В других случаях, при толщине исследуемого материала порядка 100 мкм и более, развитие разряда могло происходить на границе раздела исследуемых материалов с подложкой или с эффектом заглубления канала разряда в исследуемый диэлектрик. При испытании на постоянном токе развитие разряда также происходило на границе раздела отдельных слоев композиции, но сопровождалось