

При решении краевой задачи третьего рода, когда граничные условия имеют вид

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = -Bi\Theta,$$

критическое значение можно получить по формуле

$$\delta_{кр}(Bi) = \delta_{кр}\varphi(Bi),$$

где

$$\varphi(Bi) = \frac{Bi}{2} (\sqrt{Bi^2 + 4} - Bi) \exp \frac{\sqrt{Bi^2 + 4} - Bi + 2}{Bi}.$$

Функция  $\varphi(Bi)$ , как показано в [9, 10] и подтверждено нашими расчетами для сложных цепных реакций, носит универсальный характер и не зависит от вида кинетических кривых и формы сосуда (рис. 2).

Оценка (9) тем лучше, чем меньше при фиксированных параметрах  $\sigma$ ,  $\beta$ ,  $K$  функция тепловыделения  $F(\Theta)$  отличается от линейной  $v_0\Theta$ . Даже в том случае, когда оценка грубая, она, безусловно, очень полезна при подготовке эксперимента, для разработки технологии и т. д. При проведении теоретических исследований определение  $\delta_{кр}$  резко сокращает затраты машинного времени на поиски критических условий теплового взрыва.

Предложенный способ оценки критических условий теплового взрыва применим к системам с большим количеством стадий. Для этого необходимо прежде всего упростить ее с помощью выделения ведущих стадий [11, 12]; а затем, пользуясь методом квазистационарных концентраций и существованием материального баланса, свести множество кинетических уравнений к одному для исходного или конечного продукта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Гонтковская. Докл. АН СССР, 1976, 231, 4, 915.
2. В. Т. Гонтковская, А. А. Овчинников, А. Н. Перегудов. Кинетика и катализ, 1978, 19, 4, 840.
3. В. В. Азатян, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 2, 162.
4. Р. Р. Болдуин, Р. В. Уокер.— В кн.: Химическая кинетика и цепные реакции. М.: Наука, 1966.
5. A. Eggerton, D. R. Warren. Proc. Roy. Soc., 1951, A 204, 465.
6. В. Т. Гонтковская. ФГВ, 1979, 15, 3, 59.
7. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
8. А. Я. Апин, О. М. Тодес, Ю. Б. Харитон. ЖФХ, 1936, 8, 6, 866.
9. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов и др. ПМТФ, 1964, 3, 118.
10. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 4, 18.
11. В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, Н. И. Озерковская.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черноголовка, 1977.
12. В. Т. Гонтковская. Исследование свойств решений кинетических уравнений, описывающих неизотермические цепные процессы. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1985.

Поступила в редакцию 31/III 1986,  
после доработки — 13/X 1986

### ОРИЕНТАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ УДАРНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

Ф. У. Еникеев, С. И. Кубарев, О. А. Пономарев  
(Уфа)

Возникновение электрической поляризации в к-фазе после прохождения по ней ударной волны (УВ) наблюдалось впервые в начале 60-х годов [1] в некоторых высокомолекулярных соединениях. Позднее

аналогичное явление обнаружено для широкого класса ионных кристаллов [2, 3], разнообразных полимерных материалов [4], низкомолекулярных жидкостей [5] и получило название ударной поляризации (см. обзоры [6, 7]). Почти сразу же были построены феноменологические теории, объясняющие это явление. В работах [8—14] они основываются на предположении, что во фронте УВ под действием поля сил этого фронта в объеме вещества возникает поляризация  $\Pi_0$ , которая затем релаксирует к равновесному нулевому значению.

В большинстве работ по ударной поляризации [4, 6, 12—15] образование во фронте УВ отличной от нуля поляризации связывается с ориентацией молекулярных диполей или полярных фрагментов, если речь идет о полимерах. Иная точка зрения высказывается в [15—17], где предполагается, что во фронте УВ происходит механодеструкция макромолекул. Как отмечено в [14], эксперименты [12—14, 18—20] не подтверждают этого, а напротив, поддерживают ориентационную точку зрения.

Несмотря на то, что ударная электрическая поляризация впервые обнаружена более 20 лет назад, микроскопическая природа ее во многом еще не ясна и, вероятно, различна для разных классов веществ: ионных кристаллов, полимеров, низкомолекулярных жидкостей [12]. Это приводит к необходимости построения теории этого явления на основе молекулярно-кинетического подхода. Основная задача микротехники состоит в выяснении механизмов ударной поляризации, связи  $\Pi_0$  с молекулярной структурой вещества и характеристиками УВ. Это позволило бы заранее прогнозировать величину эффекта, имеющего много практических приложений (см. [6]).

В настоящей работе реальная среда, действующая на выделенную частицу (молекулу), заменяется средним полем, в котором перемещается частица, и трением между этой частицей и средой. Рассматривается простейшая модель эффективного диполя (эффективной гантели), помещенного в вязкую бесструктурную среду, оцениваются величины начальной поляризации в зависимости от молекулярной структуры вещества и параметров УВ. Обсуждаются возможные пути изменения параметров диполя для получения максимального значения  $\Pi_0$ . Результаты теории сравниваются с экспериментальными данными для нитробензола [18].

#### Модель. Расчет $\Pi_0$

При ударном сжатии конденсированного вещества из-за больших ускорений и градиентов термодинамических параметров в области фронта УВ возможно появление поляризации в результате деформации валентных углов и ориентационного эффекта [12, 13]. При временном разрешении, которое достигается в современных экспериментах, эффекты от деформации электронных оболочек молекулы не могут быть обнаружены из-за очень малого времени релаксации ( $10^{-13}$ — $10^{-15}$  с). По этой причине заметные поляризационные сигналы дают только вещества, молекулы которого обладают отличным от нуля дипольным моментом, что свидетельствует в пользу ориентационного механизма, причем в качестве диполя здесь выступает молекула, как целое. Знак возникающей поляризации показывает, что в направлении распространения фронта УВ преимущественно смещаются «объемные», «легкие» части молекул [12].

В [21, 22] принимается, что во фронте УВ на диполь действует вращательный момент, пропорциональный градиенту давления и некоторой функции от масс, входящих в состав диполя. Это допущение позволило в [22] качественно описать экспериментальные данные по ударной поляризации воды. Отсутствие количественного согласия в [22] можно связать с не вполне точным предположением о пропорциональности сил во фронте УВ массам частиц. С физической точки зрения более приемлемым выглядит предположение о пропорциональности сил во фронте УВ объемам частиц. Данное предположение и делается в настоящей работе.

Явление ударной поляризации, таким образом, интересно не только само по себе, своими приложениями, но и тем, что может пролить свет на важнейшую проблему взаимодействия УВ с веществом на молекулярном уровне. Качественно ясно, что физическая основа взаимодействия УВ с веществом — это изменение межмолекулярного взаимодействия. В первом приближении можно ограничиться введением некоторого эффективного поля сил, действующих во фронте УВ. Более строгое рассмотрение должно обязательно включать и флюктуации этого поля.

В данной работе ограничимся простейшим приближением, вводя поле сил во фронте УВ, под действием которых в веществе возникают поступательные и вращательные движения отдельных молекул и комплексов, образованных из нескольких молекул. Размеры вращающихся комплексов различны и зависят от природы вещества и параметров УВ. Для полярных систем они, как правило, характеризуются дипольными моментами. Назовем такой комплекс эффективным диполем. В жидкости это, чаще всего, отдельная молекула. В твердом теле он может содержать несколько молекул, связанных между собой межмолекулярными силами. В полимерах это может быть один или несколько сегментов. Размеры эффективного диполя определяются и параметрами УВ. Например, в воде в сильных УВ разрываются водородные связи и диполем является одна молекула воды, в слабых же УВ, когда водородные связи сохраняются, эффективный диполь состоит из группы молекул воды. В молекулярных кристаллах в случае слабых УВ происходит вращение групп (кластеров), состоящих из нескольких молекул. С ростом интенсивности УВ кластеры дробятся и в конце концов сводятся к одной молекуле; возможно также возбуждение вращения отдельных фрагментов молекулы (т. е. превращение одного эффективного диполя в несколько). Такое явление экспериментально обнаружено и интерпретировано в [13] на примере дибутилфталата. Этот весьма интересный эффект должен в общем случае приводить к изменению сечения взаимодействия УВ с молекулой, т. е. к изменению вращательного момента, действующего со стороны фронта на исходную молекулу.

Таким образом, по мере увеличения интенсивности УВ могут изменяться форма и размеры эффективного диполя, что в принципе может привести и к смене знака ударной поляризации.

В данной работе рассматривается простейшая модель жесткого диполя. Отказ от этого ограничения позволяет описать эффект ударной электронной поляризации. Его можно ожидать в системах, содержащих  $\pi$ -электроны, если при прохождении УВ одновременно с перераспределением электронной плотности произойдет локальное нарушение цепи сопряжения. Такое нарушение (поворот в поле УВ внутримолекулярных групп) на несколько порядков увеличивает время релаксации и, следовательно, делает эффект от электронной поляризации наблюдаемым. Аналогичный эффект ожидается и в случае изменения свойств молекул при ударном сжатии в нужном направлении. Действительно, при ударном сжатии возможны внутримолекулярные реакции и перегруппировки, которые сопровождаются увеличением дипольного момента. Другая возможность — возникновение в условиях ударного сжатия комплексов с переносом заряда (КПЗ в условиях ударного нагружения). Естественно, что указанные эффекты должны сочетаться с ориентационным, так что значение последнего еще более возрастает.

Итак, рассмотрим модель эффективного диполя, представляющего собой жесткую гантель с массами  $m_1$  и  $m_2$ , радиусами  $R_1$  и  $R_2$  и расстоянием между центрами масс, равным  $l$  (рис. 1). Эффективный диполь

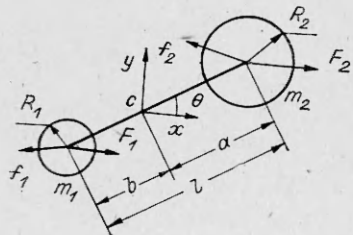


Рис. 1. Модель эффективного диполя.

находится в среде с динамической вязкостью  $\eta$ . Считаем, что при движении диполя в среде на каждый из шаров действуют стоксовы силы

$$f_i = -6\pi\eta R_i v_i, \quad (1)$$

где  $v_i$  — скорость относительно среды  $i$ -го шара. При прохождении УВ по веществу на гантель в области фронта действуют силы

$$F_i = \frac{p_1 - p_0}{\delta} V_i. \quad (2)$$

Здесь  $p_1, p_0$  — давления соответственно за фронтом УВ и перед ним;  $\delta$  — ширина фронта;  $V_i$  — объем  $i$ -й частицы. Как известно [23], ударная поляризация приводит к возникновению довольно высокого электрического поля вблизи фронта УВ, движущегося по дипольному диэлектрику (сотни киловольт на сантиметр).

Для простоты в дальнейшем считаем, что фронт волны плоский, тогда вектор напряженности электрического поля, так же как и силы поля УВ, перпендикулярен плоскости фронта. Движение диполя будет плоским, подчиняющимся уравнениям движения центра масс под действием главного вектора внешних сил и вращения относительно оси, проходящей через центр масс  $c$  (см. рис. 1) и перпендикулярной плоскости, в которой движется диполь. Даже для такой упрощенной модели решение этих уравнений — довольно сложная задача. Очевидно, однако, что хорошим приближением будет предположение о том, что скорость центра масс  $v_c = v_{\text{ср}}$  ( $v_{\text{ср}}$  — скорость среды). Другими словами, предполагаем, что среда увлекает за собой диполь. Тогда задача сводится только к расчету вращательного движения вокруг центра масс. Запишем уравнение вращательного движения

$$I\ddot{\theta} = M + M_c + M_s. \quad (3)$$

Здесь  $I, M$  и  $M_s$  — моменты инерции диполя, сил поля фронта УВ и сил электрического поля, действующих на диполь относительно оси, проходящей через центр тяжести;  $M_c$  — момент стоксовых сил сопротивления:

$$\begin{aligned} M &= (F_1 b - F_2 a) \sin \theta, \\ M_c &= -6\pi\eta (R_1 b^2 + R_2 a^2) \dot{\theta}, \\ M_s &= dE(t) \sin \theta, \end{aligned} \quad (4)$$

$d$  — дипольный момент;  $a = m_1 l / (m_1 + m_2)$ ;  $b = m_2 l / (m_1 + m_2)$ . При наличии электрического поля система (4) оказывается незамкнутой, поскольку поле  $E(t)$  заранее не известно. Чтобы получить самосогласованную задачу, введем условие самосогласования и потребуем непрерывности вектора диэлектрического смещения подобно [8]. Тогда

$$E = \Pi_0 / (\epsilon \epsilon_0),$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная;  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м. Перепишем (3) в виде

$$\ddot{\theta} + 2\lambda\dot{\theta} + (W/l) \sin \theta = 0, \quad (5)$$

$$2\lambda = 6\pi\eta l^2 \mu^2 I^{-1} (R_1/m_1^2 + R_2/m_2^2), \quad \mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2), \quad (6)$$

$$(W/l) = [\mu l (F_2/m_2 - F_1/m_1) - dE] \cdot I^{-1}. \quad (7)$$

Численные оценки показывают, что даже для  $\eta \sim 1$  сП, что типично для обычных жидкостей, имеет место соотношение

$$\lambda^2 \gg (W/l). \quad (8)$$

(Условие  $\lambda^2 \gg W/l$  эквивалентно  $\eta \gg 0,01 \div 0,1$  сП.) Физический смысл (8) очевиден: это преобладание сил вязкости над инерционными силами. Но это означает, что в уравнении движения диполя (5) можно пренебречь членом  $\ddot{\theta}$  и можно решить задачу аналитически. Тогда (5) прини-

мает вид

$$2\lambda\dot{\theta} + (W/l)\sin\theta = 0, \quad (9)$$

решение которого

$$\cos\theta(t) = \frac{a(t) - \operatorname{tg}^2 \frac{\theta_0}{2}}{a(t) + \operatorname{tg}^2 \frac{\theta_0}{2}}; \quad (10)$$

$$a(t) = \exp \left\{ \int_{t_0}^t (W/(l\lambda)) dt \right\}, \quad \theta_0 = \theta(t_0). \quad (11)$$

Очевидно, что  $\Pi_0$  может быть рассчитана по формуле

$$\Pi_0 = \Pi_{0\max} \langle \cos\theta(t_1) \rangle, \quad (12)$$

где  $\Pi_{0\max} = N_A d/V$  — максимальное значение (все эффективные диполи ориентированы в одну сторону); знак  $\langle \rangle$  означает усреднение (10) по начальному углу  $\theta_0$ , а  $t_1$  соответствует моменту времени, когда фронт волны минует рассматриваемый диполь (промежуток  $t_1 - t_0$  — время действия фронта на данный диполь);  $N_A$  — число диполей в молярном объеме  $V$ ;  $V = V_0/\sigma$ . Рассмотрим вначале случай отсутствия электрического поля, тогда

$$\langle \cos\theta(t) \rangle = (a^2 - 2a \ln a - 1)/(a - 1)^2. \quad (13)$$

Легко видеть, что при  $t_1 \rightarrow t_0$   $\langle \cos\theta \rangle = 0$ , а  $\lim_{t_1 \rightarrow \infty} \langle \cos\theta \rangle = 1$ . Учитывая, что в условиях эксперимента (ниже покажем это)  $(a - 1) \ll 1$ , и вместо сложного точного выражения (13) можно ограничиться приближенным, если разложить правую часть (13) в ряд по  $(a - 1)/(a + 1)$  и взять первый член разложения:

$$\langle \cos\theta \rangle = 2(a - 1)/(3(a + 1)). \quad (14)$$

Величину  $t_1 - t_0$  находим из решения уравнения непрерывности и одномерного уравнения Навье — Стокса для случая, когда давление во фронте УВ нарастает линейно:

$$t_1 - t_0 = (\delta/u) \ln \sigma, \quad (15)$$

где  $u$  — массовая скорость;  $\sigma = D/(D - u)$  — сжатие;  $D$  — скорость УВ.

Выражение для  $t_1 - t_0$  можно получить и непосредственно в описываемой модели, рассматривая равноускоренное движение центра масс диполя:

$$t_1 - t_0 = \frac{\delta}{D - u/2} = \frac{2\delta}{u} \frac{\sigma - 1}{\sigma + 1}. \quad (16)$$

Учитывая, что в эксперименте обычно  $1 < \sigma < 2$ , разлагая  $\ln \sigma$  в ряд по  $(\sigma - 1)/(\sigma + 1)$  и ограничиваясь первым членом разложения, получим в точности выражение (16), которым и будем пользоваться. Окончательно имеем

$$\langle \cos\theta | t_1 | \rangle = \frac{2}{3} \operatorname{th} \left[ \frac{(V_2/m_2 - V_1/m_1)(p_1 - p_0)(\sigma - 1)/(\sigma + 1)}{3\pi\eta\mu l (R_1/m_1^2 + R_2/m_2^2)} \right]. \quad (17)$$

Используя соотношение Ренкина — Гюгонно  $p_1 - p_0 = \rho_0 u D$  ( $\rho_0$  — плотность несжатого вещества), находим

$$\Pi_0 = \Pi_{0\max} \frac{\kappa}{\eta} \rho_0 D \frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} x \quad (18)$$

$$\kappa = \frac{4}{3} \left( \frac{V_2}{m_2} - \frac{V_1}{m_1} \right) \frac{1}{6\pi\mu l} \left( \frac{R_1}{m_1^2} + \frac{R_2}{m_2^2} \right)^{-1}. \quad (19)$$

Здесь использовано разложение  $\operatorname{th} x \approx x$ . Поляризация в этом случае линейно зависит от  $D$ , т. е. растет с увеличением скорости УВ.

В случае, когда вклад от электрического поля существен, вычисленные выражения  $\langle \cos \theta \rangle$  усложняется, так как оно теперь входит в выражение для  $a(t)$ . Чтобы получить решение, продифференцируем (14) по времени, предполагая, что  $(a-1) \ll 1$ . Тогда, умножив результат на  $\Pi_{0 \max}$ , имеем

$$\frac{d\Pi'_0}{dt} = \frac{2}{3} \frac{\Pi_{0 \max}}{\lambda I} \left[ \mu l \left( \frac{V_1}{m_2} - \frac{V_1}{m_1} \right) \frac{p_1 - p_0}{\delta} - \frac{\Pi'_0}{\varepsilon \varepsilon_0} d \right], \quad (20)$$

причем  $\Pi'_0(t_0) = 0$ . Решая (20), находим

$$\Pi'_0 = \frac{3}{4} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \mu \rho_0 D}{d \delta \eta} \kappa \lambda I \left[ 1 - \exp \left( - \frac{4}{3} \frac{\Pi_{0 \max} \delta d}{\varepsilon \varepsilon_0 \lambda} \frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \right) \right] \quad (21)$$

или

$$\Pi'_0 = r \left[ 1 - \exp \left( - \frac{1}{r} \right) \right] \Pi_0, \quad (22)$$

$$r = \frac{3}{4} \frac{\sigma + 1}{\sigma - 1} \frac{I \lambda}{\Pi_{0 \max}} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \mu}{d \delta},$$

а  $\Pi_0$  определяется формулой (18). Величина  $r$  характеризует отношение сил фронта УВ к электрическим силам, действующим на диполь. При больших  $\varepsilon$ , когда влияние электрического поля мало, выражение (21) переходит в (19), если разложить экспоненту в ряд и ограничиться первым членом. Учет второго члена уменьшает начальную поляризацию. При больших  $d$  и малых  $\varepsilon$  можно пренебречь экспонентой в (21), тогда

$$\Pi'_0 = \frac{3}{4} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \kappa I \lambda (p_1 - p_0)}{\eta d \delta},$$

т. е. поляризация линейно нарастает с увеличением градиента давления.

### Сравнение с экспериментом

В условиях эксперимента для нитробензола [18] поляризуемость оказалась много меньше максимальной и составила несколько процентов от последней. Это означает, что в (14)  $(a-1) \ll 1$ . Численные оценки  $r$  для нитробензола дают  $\sim 10-100$ , если для ширины фронта УВ принять  $\delta = 10^{-8}$  м. Поэтому для сравнения с экспериментом использовалось выражение (18). Параметры определялись по геометрическому строению молекулы нитробензола с учетом ван-дер-ваальсовых радиусов концевых атомов, входящих в молекулу (рис. 2). При расчетах принято  $\rho_0 = 1200$  кг/м<sup>3</sup>,  $m_1 = 46$ ,  $m_2 = 77$ ,  $V_1 = 14$  Å<sup>3</sup>,  $V_2 = 38$  Å<sup>3</sup>,  $R_1 = 1,5$  Å,  $R_2 = 3$  Å,  $l = 2,1$  Å,  $d = 4,23$  дБ. Тогда  $\kappa = 1,9 \cdot 10^{-11}$  м,  $\Pi_{0 \max} = 8,2 \cdot 10^{-2} \sigma$  Кл/м<sup>2</sup>, молярный объем  $V = V_0/\sigma$ ,  $V_0 = 102,3$  см<sup>3</sup>/моль. На основе модели, показанной на рис. 2, получены значения  $\kappa$  для некоторых веществ;  $\kappa \cdot 10^{11}$ , м: нитробензол — 2, поливинилхлорид — 3, ПММА — 1, поливинилиодид — 4, хлороформ — 4, иодбензол (раствор в бензоле) — 6, поливинилметилиодид — 5. Параметр  $\kappa$  — характеристика диполя, не зависящая от свойств среды до тех пор, пока не меняется геометрия диполя из-за взаимодействия со средой. Значения  $\rho_0$ ,  $\eta$ ,  $D$  и  $\sigma$  определяют средой и параметрами УВ.

Результаты расчета поляризации для нитробензола по (18) при  $\eta = 3,1$  сП и ее экспериментальные значения приведены в таблице. Величина вязкости в сжатом состоянии для нитробензола не известна. Если выбрать  $\eta = 3,1$  сП, то разброс экспериментальных точек

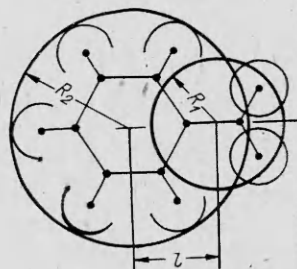


Рис. 2. Параметры эффективного диполя для нитробензола.



Зависимость  $P_0$  от давления за фронтом УВ для жидкого нитробензола ( $\eta = 3,1$  сП)

$P_1$ , ГПа	$D$ , км/с	$u$ , км/с	$\sigma$	$\frac{P_0}{P_0_{\max}}$ , кД/м <sup>2</sup> (эксп./теор.)
1,5	2,73	0,46	1,203	3,01/3,67
2,0	2,90	0,57	1,244	3,51/4,68
3,4	3,32	0,85	1,344	6,85/7,14
4,2	3,53	0,99	1,391	8,54/8,53
5,1	3,74	1,14	1,435	8,98/9,81
7,3	4,21	1,45	1,524	10,9/12,96
9,2	4,56	1,68	1,583	15,1/15,72
11,3	4,91	1,92	1,635	16,2/17,48

вокруг расчетных не превышает, как видно из таблицы, 10%. Заметим, что в нормальных условиях вязкость нитробензола равна 3,09 сП.

Выражения (18) и (21) позволяют по известному отношению  $P_0/P_{0\max}$  определять  $\eta$  внутри фронта УВ в зависимости от  $\sigma$ . По (19) предсказывается направление изменения структуры диполя, чтобы получить максимальное  $P_0$ . Значение и знак поляризации определяются параметрами  $\kappa$  и  $d$ . Поэтому максимальный эффект следует ожидать от молекул, обладающих максимальным произведением ( $\kappa d$ ). Из структуры параметра  $\kappa$  следует, что необходимо выбирать молекулы, имеющие дипольный момент и состоящие из двух частей, которые значительно различаются по размеру и массе. Одна часть молекулы должна быть большой и легкой, а другая — маленькой и тяжелой. Эти же рассуждения применимы и для сегмента в полимерах. Однако результаты, полученные для полимеров, трудно сравнить с экспериментом, так как в этих веществах вязкость существенно зависит от степени сжатия, и в литературе отсутствуют необходимые сведения о ее величине при разных  $\sigma$ . Для таких веществ выражение (18) можно будет, вероятно, использовать для оценки вязкости внутри фронта УВ. Если провести расчет вязкости из согласия  $P_0$ , рассчитанного по (18), с экспериментально измеренным, то оказывается, что вязкость полиметилметакрилата убывает с увеличением  $\sigma$ , затем с  $\sigma = 1,44$  до 1,6 держится на уровне  $\sim 2$  сП, а при дальнейшем росте  $\sigma$  снова убывает. Для поливинилхлорида вязкость с ростом  $\sigma$  также снижается, достигает  $\sim 10$  сП при  $\sigma = 1,4$  и далее держится на этом уровне.

Для жидкостей, таких как нитробензол, раствор иодбензола в бензоле и др., вязкость мало меняется при тех степенях сжатия, которые имеют место в современных экспериментах, поэтому для них параметры  $\kappa$  и  $d$  определяют  $P_0$ . Например, если вместо нитробензола взять раствор иодбензола в бензоле, то параметр  $\kappa$  увеличивается с  $2 \cdot 10^{-11}$  до  $6 \cdot 10^{-11}$  м. Однако это преимущество компенсируется малым дипольным моментом иодбензола и уменьшением концентрации диполей.

Таким образом, предложенная модель ударной поляризации может быть применима для количественного описания экспериментальных зависимостей  $P_0$  от параметров УВ и исследуемого вещества, а также для поиска веществ с максимальным или минимальным значением начальной поляризации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Eichelberger, G. E. Hauver. Les Ondes de Detonation. Paris, 1962.
2. А. Г. Иванов, В. Н. Минеев, Е. З. Новицкий и др. Письма в ЖЭТФ, 1965, 2, 353.
3. R. K. Linde, W. J. Murri, D. G. Doren. J. Appl. Phys., 1966, 37, 2527.
4. G. E. Hauver. Ibid., 1965, 36, 7, 2113.
5. В. В. Якушев, А. И. Михайлов. — В кн.: Второй Всесоюз. симп. по горению и взрыву. Ереван, 1969.
6. В. Н. Минеев, А. Г. Иванов. УФН, 1976, 119, 75.
7. L. Davison, B. A. Graham. Phys. reports, 1979, 55, 4, 255.
8. F. E. Allison. J. Appl. Phys., 1965, 36, 7, 2111.
9. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1967, 53, 1, 237.

10. А. Г. Иванов, Ю. В. Лисицын, Е. З. Новицкий. ЖЭТФ, 1968, 54, 1, 285.
11. Р. М. Зайдель. ЖЭТФ, 1968, 54, 4, 1253.
12. В. В. Якушев, А. Н. Дремин. Докл. АН СССР, 1974, 216, 4, 857.
13. В. В. Якушев, А. Н. Дремин. ЖФХ, 1977, 51, 12, 3168.
14. А. П. Курто, А. Г. Антипенко, А. Н. Дремин и др. ФГВ, 1983, 19, 5, 163.
15. M. de Jcaza — Herrera, A. Migault, J. Jacquesson. C. R. Acad. Sci., 1977, 284B, 503.
16. R. A. Graham. J. Phys. Chem., 1979, 83, 23, 3048.
17. V. A. Graham. Shock Waves in Condensed Matter, 1981 (Menlo Park). N. Y.: American Institute of Physics, 1982.
18. В. В. Якушев, А. Н. Дремин, С. С. Набатов и др. ФГВ, 1979, 15, 2, 132.
19. В. В. Якушев. Канд. дис., ИХФ АН СССР, 1970.
20. А. Г. Антипенко, А. Н. Дремин, А. П. Курто и др. Докл. АН СССР, 1984, 276, 2, 389.
21. P. Harris. J. Appl. Phys., 1965, 36, 3, 739.
22. P. Harris, H. N. Presles. J. Chem. Phys., 1982, 77, 10, 5157.
23. С. С. Набатов, В. В. Якушев, А. Н. Дремин. ФГВ, 1976, 12, 2, 251.

*Поступила в редакцию 11/IV 1986*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ИДЕАЛЬНОЙ И НЕИДЕАЛЬНОЙ ДЕТОНАЦИИ

*С. А. Губин, В. В. Одинцов, В. И. Пепекин*

*(Москва)*

Одна из важнейших задач теории взрыва — теоретическое предсказание параметров детонации и состава продуктов детонации (ПД) на базе основных физико-химических характеристик ВВ, таких как элементный состав, плотность, энтальпия или внутренняя энергия. Особый интерес представляет возможность расчета детонации так называемых неидеальных ВВ, в ПД которых не достигается полного равновесия. Практический и научный интерес представляет также термодинамический расчет процесса разлета ПД, который, с одной стороны, позволяет оценить совершаемую расширяющимися ПД работу, т. е. фугасное действие или работоспособность ВВ, а с другой — дает возможность получения новых и уточнения уже имеющихся термодинамических и даже кинетических данных о ПД путем сопоставления результатов расчетов с экспериментальными данными, такими как состав остывших ПД, диаграмма давление — массовая скорость ПД и т. п.

В настоящее время известно много экспресс-методов оценки параметров детонации и состава ПД, обзор которых дан в [1]. Общий недостаток этих методов — отсутствие реальной физической модели явления, ограниченность набора оцениваемых параметров и узкие пределы применимости. В большинстве случаев вообще не рассматриваются состав и уравнение состояния ПД. В остальных экспресс-методах состав ПД, приписываемый точке Чепмена — Жуге, подгоняется под экспериментально определяемый состав остывших ПД.

В последние десятилетия появились физико-математические модели идеальной детонации, основанные на термодинамическом рассмотрении равновесного состояния ПД в точке Чепмена — Жуге [1].

В данной работе излагается математическая модель идеальной и неидеальной детонации. В ее основу положены гидродинамическая модель сплошной среды и метод экстремума характеристических функций (МЭХФ).

### Методология расчета

В настоящее время известны два общих метода термодинамического расчета параметров и состава химических систем: МЭХФ, обобщающий методы минимизации термодинамических потенциалов и максимизации энтропии, и метод констант равновесия (МКР), требующий в отличие