

# 热膨胀型固体物态方程\*

李晓杰

(大连理工大学工程力学系, 大连 116024)

(2001 年 9 月 23 日收到, 2001 年 10 月 31 日收到修改稿)

根据晶体热振动的非谐振效应, 推导出了—种热膨胀形式的固体物态方程. 与常用的 Grüneisen 物态方程相比, 该热膨胀物态方程在理论上说明了极高压下等熵线族趋近于冷压线的事实, 并可很好地连接固体高压与常压性质. 介绍了该物态方程的理论, 定义了新的热力学函数, 并对如何采用冲击 Hugoniot 方程拟合热膨胀形式的固体物态方程进行了介绍.

关键词: 物态方程, 固体, 高压, 热膨胀

PACC: 6430, 6570, 5235T, 0570C

## 1. 引 言

固体物态方程是研究其高压、相变等性质的基本方程. 自 Grüneisen 物态方程出现以来, 人们一直采用这种等容形式的物态方程对固体高压、相变等性质进行研究, 并在对各种冷压形式、Grüneisen 系数的确立上进行了大量的理论与实验研究. 但 Grüneisen 物态方程无论是在理论上、还是在实际应用中都有一些缺点. 如由 Grüneisen 物态方程推导出的等熵线族、冲击 Hugoniot 线族在极高压下仍是分离的, 这与高压下固体热振动趋于简谐振动的的事实不符. 另一方面, 用 Grüneisen 物态方程推导等熵线与冲击 Hugoniot 线, 在体积大于固体常压比容时, Grüneisen 物态方程给出的结果是失效的, 也就是说它无法反映固体常压附近的热膨胀性能.

由固体在高压下的热膨胀性质推导等压形式的物态方程可解决上述问题, 因而有少量的研究者在这一方面进行了一些研究工作, 一般这类研究主要都是基于热膨胀的思想, 由密实固体的冲击 Hugoniot 线推演多孔固体的冲击 Hugoniot 线<sup>[1,2]</sup>. 而真正建立热膨胀形式的固体物态方程就必须要对固体在高压下的非谐振行为进行研究. 本文是以振子的非谐振行为研究为基础, 借用量子统计理论思想, 将振子的非谐振微观行为推演为固体的宏观热力学行为,

从而得到了一种反映固体等压热膨胀行为的物态方程.

## 2. 固体的等压热膨胀行为与物态方程

### 2.1. 简单振子的非谐振行为<sup>[3]</sup>

如图 1(a) 为原子间的结合势能  $U_k(x)$  曲线, 其中  $a$  是原子结合势能  $U_k$  的最低点 (如不考虑原子非谐振现象时也就是常压原子热振动的中心点). 而原子结合力  $\sigma(x)$  如图 1(b) 所示, 为<sup>[2]</sup>

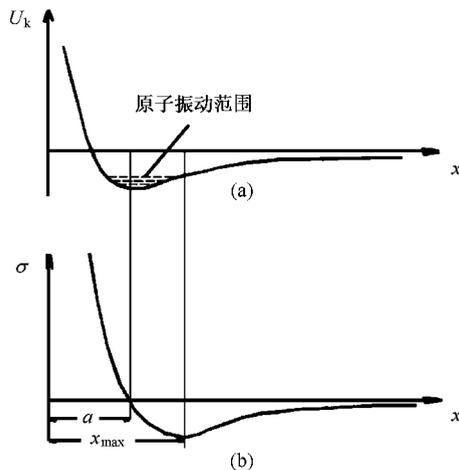


图 1 原子间的相互作用图 (a) 势能图 (b) 作用力图

\* 国家自然科学基金(批准号: 19972015, J0172025)和辽宁省自然科学基金(批准号: 972215)资助的课题.

$$\sigma = -\frac{dU_K}{dx} = -U'_K(x). \quad (1)$$

从图 1(b) 中可见 结合力的平衡点恰为  $x = a$  点. 当存在外力压缩时, 如果外力将谐振子的振动平衡点压缩到  $x = x_0$  位置, 这时的外力应为

$$f = U'_K(x_0). \quad (2)$$

如果振子发生振动, 则用于驱动振子振动的合力为

$$F = -U'_K(x) + f = -U'_K(x) + U'_K(x_0). \quad (3)$$

将振动力进行泰勒展开, 取二阶近似后, 可写出如下振动方程:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + U'_K(x) - U'_K(x_0) = 0$$

或

$$m\ddot{x} + U'_K - U'_{K0} = 0. \quad (4)$$

现将上式对  $x$  积分, 写成拉格朗日方程形式, 可得

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + U_K - U'_{K0} x &= \text{const.} \\ &= e_n + e_0 - U'_{K0} \delta, \end{aligned} \quad (5)$$

式中  $e_n$  是振动能量;  $e_0$  是初始压缩势能能量;  $\delta$  是非谐振带来的形心偏心位移. 由于非谐振会使振子的振动形心与速度中心(静力平衡中心)偏离, 因此(5)式中的第三项就是表达由于振动形心偏离而使真正用于振动能量的减少. 振动的初始点可取为  $\dot{x} = 0, x = x_0$ , 则

$$e_0 = U_{K0} - U'_{K0} \cdot x_0, \quad (6)$$

$$e_n - U'_{K0} \delta = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + U_K - U_{K0} - U'_{K0} \cdot (x - x_0). \quad (7)$$

从上式看, 在振动能量  $e_n$  中扣除对外做功后, 其余项可分为两部分(7)式右端第一项为振动动能, 其余项为振动势能  $U$ . 从(7)式可见, 当振动速度为 0 时, 振动势能  $U$  就代表了右端的总能量. 可将(7)式势能中的  $U_K$  在  $x_0$  位置附近进行泰勒展开, 经展开后可得振动最大势能为(在  $x = 0$  时)

$$\begin{aligned} U_{\max} &= e_n - U'_{K0} \delta = U_K - U_{K0} - U'_{K0}(x - x_0) \\ &= \frac{1}{2!} U''_{K0} (x - x_0)^2 + \frac{1}{3!} U'''_{K0} (x - x_0)^3 \\ &\quad + \frac{1}{4!} U''''_{K0} (x - x_0)^4 + \dots \end{aligned} \quad (8)$$

上式中第一项为谐振项, 其余的项均为非谐振项, 显然求解该方程就可解出振子的非谐振行为. 对(8)式的原子热振动取二阶近似时, 振动为谐振, 其解为

$$(x - x_0)_{1,2} = \pm \sqrt{2U_{\max}/U''_{K0}} = \pm \Delta.$$

对(8)式的原子热振动取三阶近似时, 振动就变为非

谐振, 设有解为

$$(x - x_0)_{1,2} = \pm \Delta + \delta_{1,2}.$$

将上面的两解代入方程(8)求近似解, 可得

$$\begin{aligned} U_{\max} &= \frac{1}{2!} U''_{K0} \Delta^2 \left(1 + \frac{2\delta_1}{\Delta}\right) + \frac{1}{3!} U'''_{K0} \Delta^3 \\ &\rightarrow \delta_1 = -\frac{U'''_{K0} \Delta^2}{6U''_{K0}}. \end{aligned}$$

同理, 有

$$\delta_2 = -\frac{U'''_{K0} \Delta^2}{6U''_{K0}},$$

固可得热膨胀量为

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{\delta_1 + \delta_2}{2} = -\frac{U'''_{K0} \Delta^2}{6U''_{K0}} \\ &= -\frac{U'''_{K0} U_{\max}}{6U''_{K0} [3(U''_{K0})^2]}. \end{aligned}$$

进一步可得

$$\frac{\delta}{x_0} = -\frac{U'''_{K0}}{3x_0 (U''_{K0})^2} \left( e_n - x_0 U'_{K0} \frac{\delta}{x_0} \right). \quad (9)$$

另外, 由谐振子近似可知, 谐振子圆频率  $\omega$  为

$$\omega^2 = U''_{K0}/m. \quad (10)$$

## 2.2. 固体的高压热膨胀行为

下面将单一的振子结果推广到三维真实固体情况. 对于真实固体, 原子间距  $a$  应是原子之间的最小距离, 实际上可以根据固体的晶体结构, 确定原子间距  $a$ , 也可以根据晶体结构找到原子间距  $a$  与晶体理论密度或比容的关系, 在此我们不作具体的推导, 对于三维晶体可以肯定有如下关系:

$$V_K = K \cdot \frac{N x_0^3}{M}, \quad (11)$$

其中  $V_K$  为晶体在冷状态下的比容;  $K$  是与晶体结构有关的常数;  $N$  为阿伏伽德罗常数( $N = 6.025438 \times 10^{23}/\text{mol}$ );  $M$  是原子量; 原子质量  $m = M/N$ . 只有当  $x_0 = a$  时(11)式才代表常压比容, 而  $x_0$  为其他值时(11)式代表高压冷比容. 另外, 由于实际晶体是三维的, 就有三个可压缩方向, 因此可得出单位质量晶体的冷能应为

$$E_K = \frac{3N}{M} \cdot U_K(x_0). \quad (12)$$

将(12)式对  $V_K$  求导, 并将(11)式代入, 注意到由热力学定律确定的关系  $P = -dE_K/dV_K$ , 可得

$$\begin{aligned} U'_{K0} &= K x_0^2 \frac{dE_K}{dV_K} = -K x_0^2 P, \\ U''_{K0} &= -\sqrt{\frac{K^2 M V_K}{N}} \left( 2P + 3V_K \frac{dP}{dV_K} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

将(13)式代入(10)式并注意到声速的定义式  $C_k^2 = -V_k^2 \frac{dP}{dV_k}$ , 可得

$$\omega = \sqrt{\frac{3KN}{MV_k}} \cdot \sqrt{3C_k^2 - 2PV_k}. \quad (14)$$

在前面的预备推导下, 可将(9)式化为宏观的热力学关系. 由量子统计理论, 对于三维的理想固体(Einstein 固体)有

$$\bar{\delta} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \delta \exp\left(-\frac{e_n}{kT}\right)}{\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{e_n}{kT}\right)},$$

$$E_n = \frac{3N}{M} \frac{\sum_{n=1}^{\infty} e_n \exp\left(-\frac{e_n}{kT}\right)}{\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{e_n}{kT}\right)}, e_n \approx n\hbar\omega,$$

并由比容关系可得

$$\frac{\bar{\delta}}{x_0} = \frac{\sqrt[3]{V} - \sqrt[3]{V_k}}{\sqrt[3]{V_k}} \approx \frac{V - V_k}{3V_k}.$$

将上述关系式代入(9)式, 经整理可得如下形式的固体物态方程:

$$V - V_k = \frac{2pV_k^2 - 9V_k^2(dC_k^2/dV_k)}{\beta(2pV_k - 3C_k^2)} [E_n + P(V - V_k)], \quad (15)$$

其中  $\beta$  为常数. 在此, 可以定义一个新的热力学函数  $\Omega(P)$ , 有

$$\Omega(P) = \beta(2pV_k - 3C_k^2) [2pV_k^2 - 9V_k^2(dC_k^2/dV_k)],$$

$$= \beta[4P^2Y^2 + 12PY + 9]$$

$$[2PY^2 + 27Y - 9(\ln Y)dP],$$

$$Y = (\ln V_k)dP = -V_k/C_k^2. \quad (16)$$

于是, 物态方程(15)就可写为如下的简单形式:

$$[\Omega(P) - P][V - V_k(P)] = E - E_k(P)$$

或

$$\Omega(P)[V - V_k(P)] = H_n = H - H_k(P), \quad (17)$$

其中  $H = E + PV$  为焓函数,  $H_n$  为热振动焓;  $H_k$  为冷压焓.

### 2.3. $\Omega(P)$ 函数的热力学意义

从方程(17)的第二种形式, 在等压状态进行求导可得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_P = \Omega(P),$$

而由热力学恒等式表明

$$\Omega(P) = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_P = \frac{C^2}{\gamma V} = \frac{C_p}{\alpha V}, \quad (18)$$

式中  $C_p, \alpha, \gamma, C$  分别为定压比热、体积热膨胀系数、Grüneisen 系数和体波声速. 因此, 定义的新热力学函数  $\Omega(P)$  实际上就是等压下焓函数对比容的偏导数, 是与 Grüneisen 系数相同的一种热力学系数. 而物态方程(17)即是设  $\Omega$  只是压强  $P$  的函数, 而获得的热膨胀方程. 本文仅是用固体的声子非谐振模型找到了  $\Omega$  函数与冷比容函数的一种关系, 也完全可用其他理论去确定这种关系.

### 2.4. 热膨胀固体物态方程的等熵方程及与 Grüneisen 等熵方程的比较

对方程(17)进行微分可得

$$(d\Omega - dP)(V - V_k) + (\Omega - P)(dV - dV_k) = dE - dE_k.$$

将等熵条件  $dE = -PdV$  与  $dE_k = -PdV_k$  代入后, 可得

$$-\frac{d\Omega}{\Omega} + \frac{dP}{\Omega} = \frac{\alpha(V_s - V_k)}{V_s - V_k},$$

$$V_s - V_k = \frac{\alpha(S)}{\Omega} e^{\int \frac{dP}{\Omega}},$$

$$H_s - H_k = \alpha(S) e^{\int \frac{dP}{\Omega}}. \quad (19)$$

(19)式就是热膨胀固体物态方程对应的等熵方程, 式中的  $\alpha(S)$  是与熵  $S$  有关的常数. 从物态方程(17)并由固体的热膨胀性质决定,  $\alpha(P) - P$  是随  $P$  递增的函数, 即  $\alpha(P) - P \propto P$ . 可假设  $\Omega$  的最简单形式为

$$\Omega(P) = \Omega_0 + (b+1)P,$$

其中  $\Omega_0$  与  $b$  均为常数,  $\Omega_0$  是零压下的  $\Omega$  值,  $b$  是大于 0 的常数. 将上式代入等熵方程(19)可见有

$$V_s - V_k = \alpha(S) [\Omega_0 + bP]^{-b(b+1)}.$$

由于  $b$  大于 0, 所以在  $P \rightarrow \infty$  时  $(V_s - V_k) \rightarrow 0$ . 也就是在极高压强下所有等熵线都趋近于冷压缩线, 说明了高压下晶格的原子振动趋向于简谐振动.

另一方面, 为了与 Grüneisen 物态方程进行比较, 可经上述类似的推导, 得到 Grüneisen 的等熵方程为

$$E_s - E_k = \alpha(S) e^{-\int \frac{\gamma}{V} dV},$$

$$P_s - P_k = \alpha(S) \frac{\gamma}{V} e^{-\int \frac{\gamma}{V} dV}.$$

由于  $E_s - E_k$  为有限值, 所以要  $P_s - P_k \rightarrow 0$ , 就必须

$\gamma/V \rightarrow 0$ , 也就是  $\gamma \propto V^{1+b}$ ,  $b$  大于 0. 这一条件一般的 Grüneisen 系数形式都不满足, 一般常用的都是  $\gamma \propto V$ , 所以使 Grüneisen 物态方程不能反映极高压下原子热振动趋于谐振的事实.

### 3. 热膨胀固体物态方程的计算方法与结果

如上已得到了等压热膨胀形式的固体物态方程, 进一步可根据冲击 Hugoniot 数据来拟合该方程. 由冲击 Hugoniot 方程

$$E - E_0 = \frac{P + P_0}{2}(V_0 - V)$$

可得

$$H_n = E_0 - E_K + PV - PV_K + (P + P_0)(V_0 - V)/2,$$

将上式求得的振动热焓, 代入物态方程可得到如下冷比容曲线与  $P$  的关系:

$$\frac{dC_K^4}{dP} = \frac{2\{\alpha(V - V_K) + 2PV_K - 3C_K^2\}}{\{E_0 - E_K + P(V - V_K) + (P + P_0)(V_0 - V)/2\}} - \frac{4}{9}PV_K^2,$$

$$\frac{dE_K}{dP} = \frac{PV_K^2}{C_K^2}, \quad \frac{dV_K}{dP} = \frac{V_K^2}{C_K^2},$$

$$V_K|_{P=P_0} = V_{K0}, \quad C_K|_{P=P_0} = C_{K0},$$

$$E_K|_{P=P_0} = E_{K0} = 0, \quad \beta = \alpha(2\lambda - 1)\gamma_0. \quad (20)$$

上式中  $\lambda$  为速度平面的冲击 Hugoniot 线斜率 ( $D = C_0 + \lambda u$ );  $\gamma_0$  为常压热力学  $\gamma$  值,  $\beta$  系数与  $\lambda, \gamma_0$  的关系可由冲击关系与物态方程式导出. 当确定所有初始条件后, 用实际材料的 Hugoniot 实验点 ( $P, V$ ) 代入上式, 求解这个常微分方程组, 就可得到具体材料的冷容线与  $\Omega(P)$  函数, 从而也就可得到材料的物态方程、等熵方程等. 图 2 即是由此而得到的铜材的等熵线族.

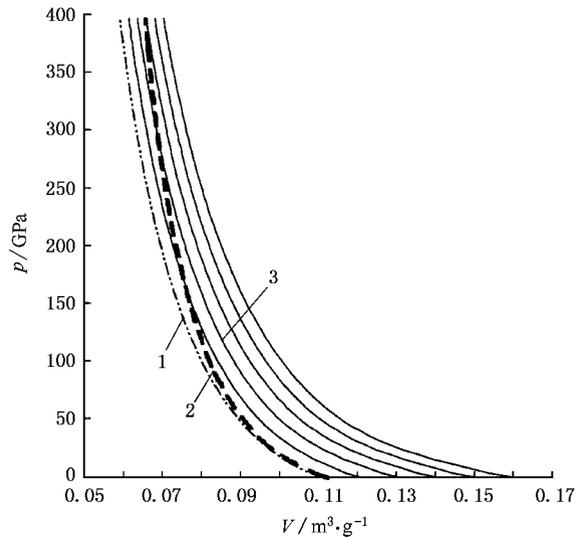


图 2 铜的等熵线族 1 为  $V_K$  冷比容, 2 为冲击雨贡纽线, 3 为等熵线族

### 4. 结 论

本文根据简单的振子模型, 建立了高压下固体宏观热膨胀与微观原子非谐振间的关系, 由此导出了一种等压型的物态方程. 该物态方程的优点是可以真实的反映在极高压下, 固体等熵线、等温线趋于冷压缩线的事实, 同时也能完整地推出低压下的等熵卸载线. 该方程的建立为利用固体的冲击 Hugoniot 线, 沿等压状态推广其多孔状态的 Hugoniot 线提供了理论依据. 上文中新建立的热力学函数  $\Omega(P)$ , 该热力学函数与比容无关, 从 (18) 式来看, 由于对于固体比容变化较小, 实际上获得的结论就是在任何压力下热膨胀系数与定压比热有严格的相似形式, 这一点虽然可由常压下热膨胀系数的实验研究所证实<sup>[4]</sup>, 但仍有一定的误差, 这也是该方程的缺点之一, 如何从理论上修正该误差将是需进一步解决的问题.

[1] Li X J et al 1999 *Explosion and Shock Wave* (Supplement), 69 in Chinese [李晓杰等 1999 爆炸与冲击(增刊) 69]

[2] Geng H Y et al 2001 *Acta Phys. Sin.* 50 1334(in Chinese) [耿华运等 2001 物理学报 50 1334]

[3] Tien C L and Lienhard J H 1979 *Statistical Thermodynamics*( Hemisphere Publishing Co) pp295—296

[4] Zemansky M W 1968 *Heat and Thermodynamics* (McGraw-hill Book Company) pp298—301, 319

# Equation of state of a solid based on thermal expandability<sup>\*</sup>

Li Xiao-Jie

( *Department of Engineering Mechanics , Dalian University of Technology ,Dalian 116024 ,China* )

( Received 23 September 2001 ; revised manuscript received 31 October 2001 )

## Abstract

Based on the anharmonicity of thermal vibration of atoms in a crystal , an equation of state( EOS ) in thermal expansion form is proposed to describe the thermodynamic behaviour of a solid at high pressures. Compared with the general Grünesien equation of state , the new EOS can describe the fact that the isentropic compression curves will approach to the cold compression curve at extremely high pressures. Meanwhile , the EOS can also build up an ideal relationship between high pressure and normal pressure characters of a solid. The theory of this new EOS is introduced and a new thermodynamic function  $\Omega(P)$  is also defined in this paper. Finally , a method is induced to fit the EOS in thermal expansion form from shock-Hugoniot data.

**Keywords** : equation of state , solid , high pressure , thermal expansion

**PACC** : 6430 , 6570 , 5235T , 0570C

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 19972015 , 10172025 ) and Natural Science Foundation of Liaoning Province ,China( Grant No.972215 ).