

Grüneisen γ 通用函数及完全物态方程

陈俊祥 于继东 李平 贺红亮

Universal function of Grüneisen γ and the complete equation of state

Chen Jun-Xiang Yu Ji-Dong Li Ping He Hong-Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 086401 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.086401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.086401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

极端条件下锆的动力学稳定性研究

Dynamic stability of Zr under high pressure and high temperature

物理学报.2015, 64(4): 046401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.046401>

以广义 Redlich-Kwong 气体为工质的不可逆回热式斯特林热机循环输出功率和效率

Power output and efficiency of irreversible regenerative Stirling heat engine using generalized Redlich-Kwong gas as the working substance

物理学报.2014, 63(17): 170508 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.170508>

金属铝固液气完全物态方程研究

A solid-liquid-gas three-phase complete equation of state of aluminum

物理学报.2014, 63(11): 116401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.116401>

铈低压冲击相变数值模拟研究

Numerical study of shock-induced phase transformation of cerium under low pressure

物理学报.2012, 61(20): 206401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206401>

反向碰撞法测量 Bi 的低压 Hugoniot 数据

Measurement of low-pressure Hugoniot data for bismuth with reverse-impact geometry

物理学报.2011, 60(10): 106401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.106401>

Grüneisen γ 通用函数及完全物态方程*陈俊祥[†] 于继东 李平 贺红亮

(中国工程物理研究院流体物理研究所, 冲击波物理与爆炸物理国防科技重点实验室, 绵阳 621999)

(2014年7月27日收到; 2014年11月11日收到修改稿)

在分析 Grüneisen γ 近似函数的适用范围和热力学 γ 高压演化特性的基础上, 根据 Grüneisen γ 系数的物理性质和变化特点, 利用数学分析的方法建立了 Grüneisen γ 通用函数 $\gamma_n(v)$. 将 $\gamma_n(v)$ 代入热力学函数 $\gamma(v, T)$, $\gamma(v, T)$ 即成为全压力区连续可导的函数, 并由 $\gamma(v, T)$ 直接导出了等熵温度函数 $T_S(v)$; 再根据等熵温度与 Hugoniot 温度的函数关系获得了 Hugoniot 温度方程的解析函数 $T_H(v)$, 从而使 Hugoniot 方程成为完全物态方程. 对几种金属做了检验, 由等温方程推算 Hugoniot 方程, 或者由 Hugoniot 方程推算等温方程, 其结果都与实验符合得很好.

关键词: Grüneisen γ , 热力学 γ , 通用函数, 完全物态方程

PACS: 64.30.Ef, 05.70.Ce

DOI: 10.7498/aps.64.086401

1 引言

Grüneisen γ 系数反映材料内能变化与势能变化的规律性, 是表征物质特性的重要参量. 正确确定 Grüneisen γ 的函数关系, 对物质在高温高压条件下的晶格比热、热膨胀、热传导和体模量等热力学特性以及高温高压物态方程的研究, 具有重要的科学意义和应用价值^[1-5].

目前对 Grüneisen γ 演化特性研究所面临的问题, 正如 Anderson^[1] 在 2000 年所指出的那样, 还远未得到解决, 甚至对于函数的定性规律和物理图像都存在着较大的分歧. 吴强^[2] 于 2004 年提出了一种沿 Hugoniot 线研究 γ 高压演化特性的方法, 用实验 Hugoniot 方程和 Birch-Murnaghan 物态方程计算了十余种金属的 γ 高压演化特性, 研究结果显示: 1) γ 具有低压剧变和高压渐变的特性; 2) 从剧变到渐变存在一个临界点; 3) 剧变特性适用经验公式 $\gamma_t = \gamma_0(v/v_0)^t$ 描述, 渐变特性适用“修正的自由体积理论公式 γ_{mfv} ”描述. 吴强的研究揭示了 γ 在不同压力区的变化特性, 明确了对不同压力范围应

选用不同的 γ 近似函数处理物态方程的计算. 此后对 γ 函数的研究至今未见有新的进展.

由于没有全压力区通用的热力学函数 $\gamma(v, T)$, 致使完全物态方程计算存在着很大困难, 主要表现在不能直接应用 $p(v, T)$ 三项式物态方程, 不得不采用 Grüneisen 方程做近似计算. 为了得到通用的热力学函数 $\gamma(v, T)$, 可以通过建立全压力区连续可导的 Grüneisen γ 来实现, 因为 Grüneisen γ 是热力学函数 $\gamma(v, T)$ 的基本组成部分.

鉴于 Grüneisen γ 函数对完全物态方程的重要性, 本文在吴强研究的基础上, 从 γ 演化特性的数学表征出发, 建立了全压力区连续可导的 Grüneisen γ 通用函数, 并将其应用于热力学函数 $\gamma(v, T)$, 初步验证其对几种金属完全物态方程的计算是成功的.

2 对 γ 函数的分析2.1 热力学 γ 与 Grüneisen γ

热力学 γ 是物质热力学压强对内能的偏微分关系式, $\gamma(v, T) = v(\partial p / \partial E)_v$. 根据热力学函数

* 国防基础科学研究计划 (批准号: B1520132013)、中国工程物理研究院科学技术发展基金项目 (批准号: 2013B0201023) 和国家自然科学基金项目 (批准号: 11302202) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: cjx621@163.com

推导, $\gamma(v, T)$ 取值决定于等熵函数 $T_s(v)$ 的导数:

$$\gamma(v, T) = -\frac{d \ln T_s(v)}{d \ln v}. \quad (1)$$

Grüneisen γ 仅是物质晶格谐振动压强对内能的微分关系式, 用 $\gamma_n(v)$ 表示, 下标 n 代表晶格贡献. 三项式物态方程的热压分为晶格热压和电子热压两项, 在德拜假设条件下电子热压可忽略, 只需考虑晶格振动对热压的贡献. 按照德拜理论, 晶格的定容比热 $C_{vn} = 3RD(v, T)$, 其中, R 是气体常数; $D(v, T)$ 是德拜函数,

$$D(v, T) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy, \quad x = \frac{\Theta(v)}{T},$$

$\Theta(v)$ 是物质的德拜温度. 根据热力学函数推导, γ 的第 i 项分量 γ_i 与定容比热的第 i 项分量 C_{vi} 必须满足如下关系:

$$\gamma_i = \frac{1}{C_{vi}} \int_0^T \frac{v}{T} \left(\frac{\partial C_{vi}}{\partial v} \right)_T dT. \quad (2)$$

将晶格的定容比热 $C_{vn} = 3RD(v, T)$ 代入 (2) 式积分, 便得到

$$\gamma_n(v) = -\frac{d \ln \Theta(v)}{d \ln v}. \quad (3)$$

(3) 式表明 Grüneisen γ 值取决于德拜温度函数 $\Theta(v)$ 的导数.

2.2 $\gamma_n(v)$ 与 $\gamma(v, T)$ 的关系

由 γC_v 的相容性可导出 $\gamma_i C_{vi}$ 的可加性:

$$\gamma C_v = \sum_{i=1}^n \gamma_i C_{vi}. \quad (4)$$

三项式物态方程热压仅考虑固体晶格和电子两项: 晶格定容比热 $C_{vn} = 3RD(v, T)$, 晶格 Grüneisen 系数为 $\gamma_n(v)$; 电子定容比热 $C_{ve} = \beta(v)T$, 下标 e 代表电子, $\beta(v) = \beta_{0K}(v/v_{0K})^{\gamma_e}$, β_{0K} 是零温零压时的理论电子比热系数, v_{0K} 是零温零压时的比体积, γ_e 是电子 Grüneisen 系数. 固体定容比热为两项之和, $C_v(v, T) = 3RD(v, T) + \beta(v)T$, 固体的热力学 γ 则为

$$\gamma(v, T) = \frac{\gamma_n(v)C_{vn}(v, T) + \gamma_e\beta(v)T}{C_v(v, T)}. \quad (5)$$

2.3 $\gamma_n(v)$ 函数的性质

1) $\gamma_n(v)$ 是单调下降的小量值函数

根据 (3) 式, $\gamma_n(v) = -\frac{v}{\Theta(v)} \frac{d\Theta(v)}{dv}$, $v = v_0$ 时, $\gamma_n = \gamma_0$; $v \rightarrow 0$ 时, $\gamma_n \rightarrow 0$. 文献 [2] 中列举的所有 $\gamma_n(v)$ 函数都是单调下降的, γ_0 一般小于 2.

用体应变 $\eta = 1 - v/v_0$ 作变量, 用 $\gamma_n(v)/\gamma_0$ 归一化, 令 $\gamma_n(\eta)/\gamma_0 = f(\eta)$, 则 $f(\eta)$ 在 $[0, 1]$ 区间从 1 单调下降至 0.

2) $f(\eta)$ 是 η 的三次函数

文献 [2] 揭示了 γ 函数的低压剧变特性和高压渐变特性, 说明 $f(\eta)$ 的导数经由快到慢的变化过程, 而 η 一次函数的导数是常数, 二次函数的导数是直线, 不符合 γ 的变化特性, 由快到慢的变化特性需要 η 的三次函数才能描述.

设 $f(\eta) = 1 + a\eta + b\eta^2 + c\eta^3$, 由 $f(1) = 0$, 可知 $1 + a + b + c = 0$, 只需待定两个参数. 鉴于德拜温度函数

$$\Theta(\eta) = \Theta_0 \exp \left(\int_0^\eta \frac{\gamma_n(\eta)}{1 - \eta} d\eta \right), \quad (6)$$

其中 Θ_0 是 $\eta = 0$ 时的德拜温度. 若设 $f(\eta) = (1 - \eta) [1 + 2m\eta + 3n\eta^2]$, 代入 (6) 式积分, 便可解出如下简单的德拜温度函数:

$$\Theta(\eta) = \Theta_0 \exp [\gamma_0 (\eta + m\eta^2 + n\eta^3)]. \quad (7)$$

3) $f(\eta)$ 的导数性质界定 m, n 的取值

$$\frac{df(\eta)}{d\eta} = (2m - 1) + 2(3n - 2m)\eta - 9n\eta^2. \quad (8)$$

由常温振动热压方程

$$p_N = \frac{\gamma}{v} 3RT_0 = 3RT_0 \frac{\gamma_0 f(\eta)}{v_0 (1 - \eta)},$$

$$\left(\frac{dp_N}{d\eta} \right)_0 = 3RT_0 \frac{\gamma_0}{v_0} \left(\frac{df(\eta)}{d\eta} + 1 \right)_0 > 0,$$

下标 N 表示一个谐振子有 N 个原子. 由此证明 $f(\eta)$ 零点斜率大于 -1 . 又由于 $f(\eta)$ 递减, 斜率必须小于 0. 故下式成立:

$$\eta = 0, \quad -1 < (2m - 1) < 0, \quad 0 < m < 1/2. \quad (9)$$

由 $-1 < f'(\eta) < 0$, 说明 $f(\eta)$ 在低应变区是图 1 所示的凸形线. 文献 [2] 研究 Hügoniott 线与冷压线之间的 γ 演化特性函数 $\gamma_{HB} = \frac{p_H - p_C}{E_H - E_C} v$, 其中, p_H, E_H 分别为 Hügoniott 压强和 Hügoniott 内能; p_C, E_C 分别为冷压和冷能. 研究揭示 γ_{HB} 在低应变区的剧变特性是对应于 $f(\eta)$ 这个凸形段的变化; 而 γ_{HB} 高应变区的渐变特性则是对应于图 1 中 $f(\eta)$ 由凸变凹的过程, $f(\eta)$ 在拐点前后缓慢下降逼近对角线通过末点, 因此可设 $f(\eta)$ 在 $\eta = 1$ 点的斜率趋于 -1 . 故下式成立:

$$\eta = 1, \quad -1 - 2m - 3n = -1, \quad n = -2m/3. \quad (10)$$

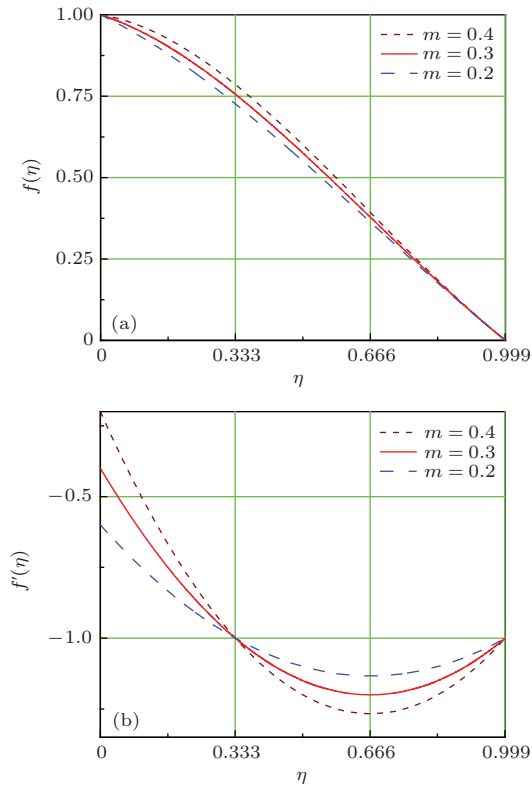


图1 归一化 γ_n 函数及其变化率随体应变的变化 (a) $f(\eta)$; (b) $f'(\eta)$
 Fig. 1. The dependence of (a) normalized function γ_n and (b) its derivation on volume strain.

(10) 式界定 $n = -2m/3$, 与文献 [2] 发现 γ_{HB} 函数从剧变到渐变存在一个临界点是相符的. 根据文献 [2] 的数据, 临界点约在 $\eta = 1/3$ 处; 若 $f(\eta)$ 在 $\eta = 1/3$ 处由凸向凹转变, $f(\eta)$ 的拐点必在 $\eta = 2/3$ 处, $f'(2/3)$ 为极小值, 见图 1 (b). 曲线拐点的二阶导数为零, 则下式成立:

$$\eta = 2/3, 6n - 4m - 12n = 0, n = -2m/3. \quad (11)$$

由于 $n = -2m/3$, 故只需 m 一个参数. m 在 0—0.5 之间取值, 图 1 (b) 给出了 $m = 0.4, 0.3,$

0.2 时的 $f'(\eta)$, 从 $\eta = 0.333$ 前后的变化程度看, $m = 0.4$ 时 $f'(\eta)$ 前后变化都比较剧烈, $m = 0.2$ 时 $f'(\eta)$ 前后变化都比较平缓, 只有 $m = 0.3$ 时 $f'(\eta)$ 前段变化比较剧烈, 后段变化相对平缓. 由此可以预见 m 约在 0.3, 在实验数据拟合时保留一位小数则是 0.3.

4) $\gamma_n(\eta)$ 为通用函数

以上关于 $f(\eta)$ 的分析都与材料无关, γ_0 作为归一化系数在 $\gamma_n(\eta)$ 函数中的作用是相同的. 由此确定 $\gamma_n(\eta)$ 是通用函数, 不同材料仅是 γ_0 不同而已.

5) $\gamma_n(\eta)$ 参数的实验确定

鉴于 Fe 的 $\Theta(v)$ 实验数据多, 压力范围宽, 因此用 Fe 的数据确定 $\Theta(\eta)$ 的参数.

用 $\eta = 1 - v/v_0$ 将表 1 换成 $\eta-\Theta$ 数据, 拟合得到 Θ 曲线见图 2. $\Theta_0 = 421.6$ K, $\gamma_0 = 1.71$, $m = 0.3$, 完全符合本节分析的预见. 由此确定 Grüneisen γ 通用函数为

$$\gamma_n(\eta) = \gamma_0(1 - \eta) [1 + 0.6\eta(1 - \eta)]. \quad (12)$$

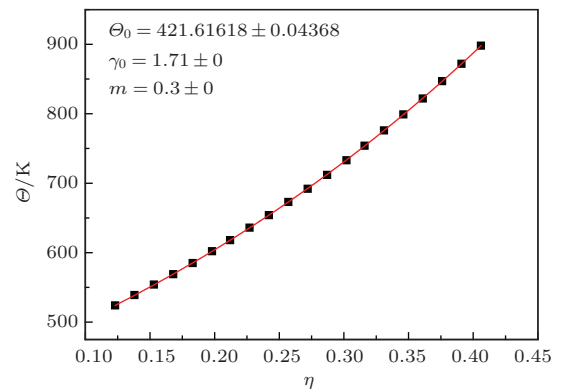


图2 Fe 的德拜温度随体应变的变化
 Fig. 2. Debye temperature of iron as a function of volume strain.

表1 常温实验 Fe 的 $\Theta(v)$ 测量数据 (取自文献 [6])

Table 1. The experimental data of Debye temperature $\Theta(v)$ of Fe at normal temperature.

v/v_0	0.877	0.862	0.847	0.832	0.817	0.802	0.788	0.773	0.758	0.743
Θ/K	524	539	554	569	585	602	618	636	654	673
v/v_0	0.728	0.713	0.698	0.684	0.669	0.654	0.639	0.624	0.609	0.594
Θ/K	692	712	733	754	776	799	822	847	872	898

注: $v_0 = 6.73 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

3 热力学温度方程的解

3.1 等熵温度方程

$$T_s(\eta) = T_0 \exp\left(\int_0^\eta \frac{\gamma(\eta, T)}{1 - \eta} d\eta\right). \quad (13)$$

方程 (13) 中 T_0 是常态温度, $\gamma(\eta, T)$ 中的变量 T 就是等熵温度 $T_s(\eta)$, 于是 $\gamma(\eta, T_s(\eta))$ 实际上只有一个变量 η . 将 (13) 式与 (6) 式相比, 可见 $T_s(\eta)$ 与 $\Theta(\eta)$ 是相同的方程, 所求解的函数形式应该相同. 令 (13) 式的解为 $T_{sj}(\eta)$, 下标 j 表示 $T_{sj}(\eta)$ 函数是 $T_s(\eta)$ 方程的解. 仿照 (7) 式可设 $T_{sj}(\eta) =$

$T_0 \exp [\gamma_{s0} (\eta + m\eta^2 + n\eta^3)]$, $\gamma_{s0} = \gamma(0, T_0)$ 是 (v_0, T_0) 点的热力学 γ 值. 将 $T_{sj}(\eta)$ 代入 (13) 式并联立:

$$\begin{cases} T_{sj}(\eta) = T_0 \exp [\gamma_{s0} (\eta + m\eta^2 + n\eta^3)], \\ T_s(\eta) = T_0 \exp \left(\int_0^\eta \frac{\gamma(\eta, T_{sj}(\eta))}{1-\eta} d\eta \right). \end{cases} \quad (14)$$

由于 $T_{sj}(\eta)$ 与 $T_s(\eta)$ 在零点的一、二、三阶导数相等, 因此可确定 m, n 参数. 推导如下:

$$\begin{aligned} \gamma_{s0} &= \gamma(0, T_0) \\ &= \frac{\gamma_n(0)C_{vn}(0, T_0) + \gamma_e\beta(0)T_0}{C_v(0, T_0)}, \end{aligned} \quad (15)$$

式中 $C_v(\eta, T)$, $C_{vn}(\eta, T)$, $\beta(\eta)$, $\gamma_n(\eta)$, γ_e 是已知的, 所以 γ_{s0} 是已知的初始值.

$$\begin{aligned} \left(\frac{dT_s(\eta)}{d\eta} \right)_0 &= T_0\gamma_{s0}, \\ \left(\frac{dT_{sj}(\eta)}{d\eta} \right)_0 &= T_0\gamma_{s0}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} &\left(\frac{d\gamma(\eta, T_{sj}(\eta))}{d\eta} \right)_0 \\ &= \left(\frac{\partial\gamma(\eta, T_{sj}(\eta))}{\partial\eta} \right)_0 \\ &+ \left(\frac{\partial\gamma(\eta, T_{sj}(\eta))}{\partial T} \right)_0 \left(\frac{dT_{sj}(\eta)}{d\eta} \right)_0, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} &\left(\frac{d^2T_s(\eta)}{d\eta^2} \right)_0 \\ &= T_0\gamma_{s0} \left\{ 1 + \left[1 + \frac{1}{\gamma_{s0}} \left(\frac{d\gamma(\eta, T_{sj}(\eta))}{d\eta} \right)_0 \right] \right\}, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} &\left(\frac{d^2T_{sj}(\eta)}{d\eta^2} \right)_0 \\ &= T_0\gamma_{s0} (1 + 2m) = \left(\frac{d^2T_s(\eta)}{d\eta^2} \right)_0, \end{aligned} \quad (19)$$

$$m = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{\gamma_{s0}} \left(\frac{d\gamma(\eta, T_{sj}(\eta))}{d\eta} \right)_0 \right]. \quad (20)$$

由 m 可算出 $\left(\frac{d^2T_{sj}(\eta)}{d\eta^2} \right)_0$, 有了 $\left(\frac{d^2T_{sj}(\eta)}{d\eta^2} \right)_0$ 便可算出 $\left(\frac{d^2\gamma(\eta, T_{sj}(\eta))}{d\eta^2} \right)_0$, 于是可得到三阶导数.

$$\begin{aligned} &\left(\frac{d^3T_{sj}(\eta)}{d\eta^3} \right)_0 \\ &= T_0\gamma_{s0}^2 (\gamma_{s0} + 6m) + T_0\gamma_{s0}6n, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} &= T_0\gamma_{s0}^2 (\gamma_{s0} + 6m) \\ &+ T_0\gamma_{s0} \left[4m + \frac{1}{\gamma_{s0}} \left(\frac{d^2\gamma(\eta, T_{sj}(\eta))}{d\eta^2} \right)_0 \right], \end{aligned} \quad (22)$$

$$\left(\frac{d^3T_{sj}(\eta)}{d\eta^3} \right)_0 = \left(\frac{d^3T_s(\eta)}{d\eta^3} \right)_0, \quad (23)$$

$$n = \frac{1}{3} \left[2m + \frac{1}{2\gamma_{s0}} \left(\frac{d^2\gamma(\eta, T_{sj}(\eta))}{d\eta^2} \right)_0 \right]. \quad (24)$$

根据以上推导可知, 计算 m 只需 γ_{s0} , 计算 n 只需 γ_{s0} 和 m . 因此实际计算只需先给 m, n 一个初值, 由 (20) 式可算出 m ; 用算出的 m 改正 m 的初值, 由 (24) 式可算出 n .

以 Cu 为例, $\rho_0 = 8.93$, $\gamma_0 = 1.97$, $\Theta_0 = 342$ K, $\gamma_e = 2/3$, $\beta(\eta) = 1.09 \times 10^{-8}(1-\eta)^{\gamma_e}$ kJ/g. 按上述方法解出 Cu 的等熵温度函数:

$$\begin{aligned} T_{sj}(\eta) &= 298 \exp [1.958591961\eta(1 + 0.296862101\eta \\ &- 0.201456651\eta^2)]. \end{aligned} \quad (25)$$

(25) 式中的参数 γ_{s0}, m, n 采用了 9 位小数, 是为了保证由此计算的 $T_{sj}(\eta)$ 数据与 $T_s(\eta)$ 数据之间的相对误差小于 2×10^{-5} , $\Delta T < 10^{-2}$ K, 说明 $T_{sj}(\eta)$ 函数可以做到很高的精度. 若实际无需这样高的精度, 计算参数可少取几位.

3.2 Hügoniott 温度方程

$$\begin{aligned} &T_H(\eta) \\ &= \exp \left(\int_0^\eta \frac{\gamma(\eta, T)}{1-\eta} d\eta \right) \\ &\left\{ \int_0^\eta \left[\frac{0.5v_0}{C_v(\eta, T)} \left(\eta \frac{dp_H(\eta)}{d\eta} - p_H(\eta) \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times \exp \left(- \int_0^\eta \frac{\gamma(\eta, T)}{1-\eta} d\eta \right) \right] d\eta + T_0 \right\}. \end{aligned} \quad (26)$$

热力学函数证明 $T_H(\eta)$ 与 $T_s(\eta)$ 在零点的一、二阶导数相等, 三阶导数不等但有确定的关系式. 因此可在 $T_{sj}(\eta)$ 函数上再加高阶项作为 $T_H(\eta)$ 方程的解. 设

$$T_{Hj}(\eta) = T_{sj}(\eta) + a\eta^3 \exp (b\eta + c\eta^2 + d\eta^3), \quad (27)$$

$T_{Hj}(\eta)$ 函数是 $T_H(\eta)$ 方程的解, 其中所加高阶项因式用 $a\eta^3$, 是为了当 $\eta = 0$ 时, 此项的一、二阶导数为零, 三阶导数等于 $6a$. 这样可以保证 $T_{Hj}(\eta)$ 与 $T_{sj}(\eta)$ 在零点的一、二阶导数相等, 并能准确地求出 $T_{Hj}(\eta)$ 零点的三阶导数. 将已知的压强函数 $p_H(\eta)$ 和设定的 $T_{Hj}(\eta)$ 代入 (26) 式并联立:

$$\begin{cases} p_H(\eta) = \frac{P}{1-\eta} \frac{\exp(s\eta) - 1}{1 - q\exp(s\eta)}, \\ T_{Hj}(\eta) = T_{sj}(\eta) + a\eta^3 \exp(b\eta + c\eta^2 + d\eta^3), \\ T_H(\eta) = \exp\left(\int_0^\eta \frac{\gamma(\eta, T_{Hj}(\eta))}{1-\eta} d\eta\right) \\ \times \left\{ \int_0^\eta \left[\frac{0.5v_0}{C_v(\eta, T_{Hj}(\eta))} \left(\eta \frac{dp_H(\eta)}{d\eta} - p_H(\eta) \right) \right. \right. \\ \left. \left. \times \exp\left(-\int_0^\eta \frac{\gamma(\eta, T_{Hj}(\eta))}{1-\eta} d\eta\right) \right] d\eta + T_0 \right\}, \end{cases} \quad (28)$$

式中

$$a = \frac{1}{6} \left[\left(\frac{d^3 T_{Hj}(\eta)}{d\eta^3} \right)_0 - \left(\frac{d^3 T_{sj}(\eta)}{d\eta^3} \right)_0 \right],$$

预给 a, b, c, d 一个初值, 即可算出 a . a 确定后 $T_{Hj}(\eta)$ 函数中尚有 b, c, d 未定, 此后对 $T_H(\eta)$ 进行迭代计算, 计算数据用 $T_{Hj}(\eta)$ 函数式拟合, 直至拟合 b, c, d 的值不变为止. 以 Cu 为例:

$$p_H(\eta) = \frac{21.75521}{1-\eta} \frac{\exp(5.50137\eta) - 1}{1 - 0.01109\exp(5.50137\eta)}$$

(p_H 数据取自文献 [7]), (25) 式已求出

$$T_{sj}(\eta) = 298 \exp[1.958591961\eta(1 + 0.296862101\eta - 0.201456651\eta^2)],$$

根据方程 (28) 按上述方法计算, 解出

$$T_{Hj}(\eta) = T_{sj}(\eta) + 23205.103336761\eta^3 \exp(3.996\eta + 1.16943\eta^2 + 0.21677\eta^3). \quad (29)$$

以上计算结果 $T_{Hj}(\eta)$ 数据与 $T_H(\eta)$ 数据之间的相对误差小于 10^{-3} , $\Delta T < 1$ K.

4 Hügoniot 完全物态方程

根据 Hügoniot 压强函数 $p_H(v)$ 和 Hügoniot 温度函数 $T_H(v)$, 便可推出 Hügoniot 等熵函数 $s(v)$. 将 Hügoniot 内能方程

$$E_H(v) = E_0 + 0.5(v_0 - v)p_H(v)$$

代入热力学方程

$$dE_H(v) = T_H(v)ds - p_H(v)dv, \quad (30)$$

整理后得到

$$ds_H(v) = \frac{0.5}{T_H(v)} \left[(v_0 - v) \frac{dp_H(v)}{dv} + p_H(v) \right] dv, \quad (31)$$

$$s_H(v) = s_0 + \int_{v_0}^v \frac{0.5}{T_H(v)}$$

$$\times \left[(v_0 - v) \frac{dp_H(v)}{dv} + p_H(v) \right] dv. \quad (32)$$

由此得出了冲击压缩的 p, v, T, s 四个状态函数, 即解决了完全物态方程的计算问题. 如以 $p_H(v)$ 和 $T_H(v)$ 作参考代入三项式物态方程, 便可推演其他热力学物态方程.

5 对 $\gamma_n(\eta)$ 通用函数的检验

5.1 由三项式物态方程温度差计算压强差

由 Hügoniot 方程计算等温方程

$$p_T(\eta) = p_H(\eta) - \int_{T_0}^{T_H(\eta)} \rho_0 \frac{\gamma(\eta, T)}{1-\eta} C_v(\eta, T) dT, \quad (33)$$

计算得到的 p_T 如与实验数据符合, 说明用 $\gamma_n(\eta)$ 建立的 $\gamma(\eta, T), T_s(\eta)$ 和 $T_H(\eta)$ 函数是正确的. 本文对 Cu 和 Al 做了 $p_H(\eta)$ 到 $p_T(\eta)$ 的计算; 对 Ag 和 W 做了 $p_T(\eta)$ 到 $p_H(\eta)$ 的计算; 对 Cu 和 Ta 还做了 $p_H(\eta)$ 到 $p_s(\eta)$ 的计算, 结果符合得都很好. 其中 Al 和 Ta 的数据最宽, 压缩度达到 0.45 以上, 计算压强线与实验数据 [8-10] 对比见图 3.

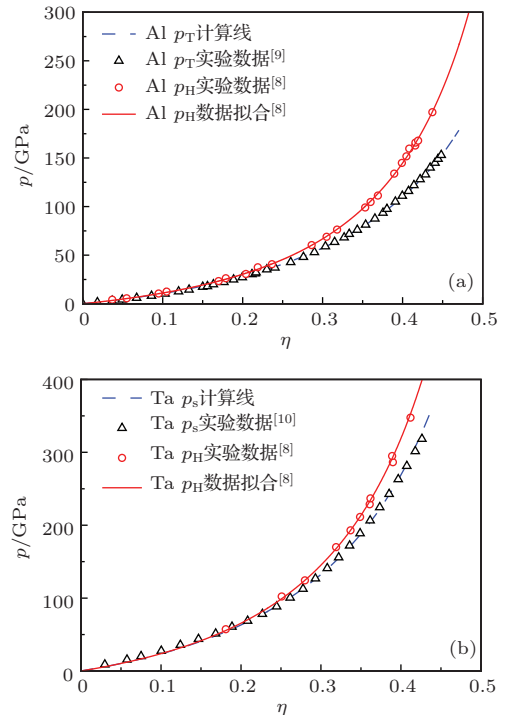


图3 (a) Al 的等温压强和 (b) Ta 的等熵压强计算结果与实验数据的比较

Fig. 3. Comparison of the experimental data and the calculation results for (a) the isotherm pressure of Al and (b) the isentropic pressure of Ta.

5.2 由三项式物态方程计算 Hugoniot 温度

$$p_H(\eta) = p_s(\eta) + \int_{T_s(\eta)}^T \rho_0 \frac{\gamma(\eta, T)}{1 - \eta} C_v(\eta, T) dT, \quad (34)$$

$$E_H(\eta) = E_s(\eta) + \int_{T_s(\eta)}^T C_v(\eta, T) dT. \quad (35)$$

(34) 式中 $p_H(\eta)$ 是已知函数, $p_s(\eta)$ 是以 $p_H(\eta)$ 作参考的导出函数. (35) 式的 $E_H(\eta)$ 和 $E_s(\eta)$ 分别由 (34) 式的 $p_H(\eta)$ 和 $p_s(\eta)$ 计算得到. 方程 (34) 用 $\gamma(\eta, T)$ 与 $C_v(\eta, T)$ 计算 T , 方程 (35) 只用 $C_v(\eta, T)$ 计算 T . 如果所用的 γ 函数与 C_v 函数相容性很好, 则两种方式计算的温度数据 T 应该相等; 如果不相等则说明两者相容性不好.

表 2 是以 Cu 的 $p_H(\eta)$, $T_s(\eta)$ 和 $T_H(\eta)$ 为已知函数, 分别用两种 γ 函数计算的温度数据. 表中

$$\begin{aligned} \gamma_n(\eta) &= \gamma_0(1 - \eta) [1 + 0.6\eta(1 - \eta)], \\ \gamma_1(\eta) &= \gamma_0(1 - \eta); \end{aligned}$$

T_{34} 是 (34) 式计算的温度, T_{35} 是 (35) 式计算的温度. 比较表 2 所列数据可见, $\gamma_n(\eta)$ 与 C_v 的相容性很好, $\gamma_1(\eta)$ 与 C_v 的相容性不好.

表 2 同一压强函数下, 采用不同 γ 函数计算得到的温度
Table 2. Comparison of the temperatures calculated by $\gamma_n(\eta)$ and $\gamma_1(\eta)$, respectively.

η		0.1	0.2	0.3	0.36
$\gamma_n(\eta)$	T_{34}/K	399.8	883.9	2880.6	6001.0
	T_{35}/K	399.8	883.9	2880.6	6000.9
$\gamma_1(\eta)$	T_{34}/K	396.4	865.9	2889.9	6218.3
	T_{35}/K	399.6	881.6	2875.3	6006.7

6 结 论

现有的 Grüneisen γ 系数表达式以及实验数据拟合式, 只考虑了 γ 的数值拟合, 没有考虑它的变

化规律, 所以不能当作热力学函数应用. 本文在 γ 的全定义域内, 根据其物理变化特性建立的 $\gamma_n(\eta)$ 函数具有三阶连续导数, 可作为 Grüneisen γ 通用函数应用.

Hugoniot 物态的 $p_H(v)$ 和 $T_H(v)$ 的三阶导数与等熵物态的 $p_s(v)$ 和 $T_s(v)$ 的三阶导数之间, 存在着确定的与 $\gamma(v, T)$ 三阶导数相关的热力学函数关系; Grüneisen γ 通用函数的性质也要求它必须具有三阶连续的导数. 由此可见, 高温高压完全物态方程计算中的压强函数 $p(v)$ 也需要有准确的三阶导数才能与之相适应; 而目前的压强函数 $p(v)$ 多是三参数的, 它与物态方程仅有二阶相切的性质, 其三阶导数不准确, 因此需要改进为四参数的 $p(v)$ 函数.

本文建立的 Grüneisen γ 通用函数仅对几种金属做了检验计算, 对固体材料是否普遍适用, 需要进一步探讨, 有待改进和完善.

参考文献

- [1] Anderson O L 2000 *Geophys. J. Int.* **143** 279
- [2] Wu Q 2004 *Ph. D. Dissertation* (Mianyang: China Academy of Engineering Physics) (in Chinese) [吴强 2004 博士学位论文 (绵阳: 中国工程物理研究院)]
- [3] Song P, Cai L C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1879 (in Chinese) [宋萍, 蔡灵仓 2009 物理学报 **58** 1879]
- [4] Zhang D, Sun J X 2012 *Chin. Phys. B* **21** 080508
- [5] Zhai D, Wei Z, Feng Z F, Shao X H, Zhang P 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 206501 (in Chinese) [翟东, 韦昭, 冯志芳, 邵晓红, 张平 2014 物理学报 **63** 206501]
- [6] Anderson O L 2001 *Geophys. Res. Lett.* **28** 15
- [7] Marsh S P 1980 *LASL Shock Hugoniot Data* (Berkeley American: University of California Press) p57
- [8] Mitchell A C, Nellis W J 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 3363
- [9] Dewaele A, Loubeyre P, Mezouar M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 094112
- [10] Marcus D K 2010 *From Static to Dynamic, 1st Annual Meeting of the Institute for Shock Physics* London, Britain, February 22, 23, 2010 p23

Universal function of Grüneisen γ and the complete equation of state*

Chen Jun-Xiang[†] Yu Ji-Dong Li Ping He Hong-Liang

(National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

(Received 27 July 2014; revised manuscript received 11 November 2014)

Abstract

The existing Grüneisen coefficient γ expressions and the experimental data fitting relations consider only the γ data fitting, rather than the change rule of γ . In this paper, the universal function of Grüneisen γ is established according to the property of Grüneisen γ function and the high pressure characteristics of thermodynamic γ , such as γ changing quickly at low pressure but slowly at high pressure. This universal function is substituted into the thermodynamic function $\gamma(v, T)$ to obtain the isentropic temperature $T_s(v)$, and then the Hugoniot temperature is deduced by using the relationship between isentropic temperature and Hugoniot temperature, thus Hugoniot equation becomes the complete equation of state. All the thermodynamic state variables can be calculated by the thermodynamic relations. The universal function of Grüneisen γ is applied to several metals, such as Al, Ta and Cu, and the Hugoniot equation is deduced according to the isothermal equation, or the isothermal equation is calculated by the Hugoniot equation. The results are in good agreement with experimental data. There are good compatibility between the universal Grüneisen γ and the heat capacity C_v . It is shown that the proposed universal function of Grüneisen γ can reasonably describe the thermodynamic properties of many metals at high pressure and high temperature.

Keywords: Grüneisen γ , thermodynamic γ , universal function, complete equation of state

PACS: 64.30.Ef, 05.70.Ce

DOI: [10.7498/aps.64.086401](https://doi.org/10.7498/aps.64.086401)

* Project supported by the National Defense Basic Scientific Program of China (Grant No. B1520132013), the Program of the Science and Technology Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2013B0201023), and the National Natural Science Foundations of China (Grant No. 11302202).

[†] Corresponding author. E-mail: cjx621@163.com