

一个等温状态方程(III)*

高压下材料的稳定性

何寿安 徐济安

(中国科学院物理研究所)

我们在文献[1]中通过压缩率 k 对压力作负幂次展开:

$$k = \sum_{i=1}^N \frac{k_i}{(P+P_0)^i}, \quad (1)$$

导出了一个新的状态方程:

$$\ln \frac{V_0}{V} = k_1 \ln \left(1 + \frac{P}{P_0} \right) + \sum_i \frac{k_{i+1}}{i P_0^i} \left[1 - \left(1 + \frac{P}{P_0} \right)^{-i} \right]. \quad (2)$$

可以注意到,当 $P = -P_0$ 时,由(1)式可知,等温压缩率 k 在这点发散.这意味着,如果在材料内部产生相当于 P_0 的负压力,材料就要崩溃,转变成气态(k 很大).

热振动可以提供这种负压力,对应于产生 P_0 而使材料崩溃的热能,在物理上,相应于材料的蒸发热 W_0 .

由 Grüneisen 方程^[5]知道,对应于产生 P_0 的热能 W_0 与 P_0 之间存在着下列关系:

$$P_0 = \frac{\gamma}{V_0} W_0, \text{ 即 } P_0 V_0 = \gamma W_0,$$

其中, γ 是 Grüneisen 常数, V_0 是材料零压体积.文献[2]指出,更接近于实验值的关系为

$$P_0 V_0 = W_0.$$

即 P_0 的物理意义是材料的蒸发热密度——蒸发单位体积材料所需要的能量.对于单质材料, P_0 就是材料的结合能密度.由于我们主要讨论单质材料,所以,在以下的讨论中,不再区别结合能与蒸发热这两个概念.文献[2]指出,由蒸发热 W_0 的实验数据定出 P_0 ,结合超声测定的零压体弹性模量 B_0 ,由(1)式的一阶形式:

$$\ln V_0/V = k_1 \ln(1 + P/P_0). \quad (2')$$

这里, $k_1 = P_0/B_0$.这样,可以不经高压试验估计材料的高压 P - V 关系.在0—500 kbar或更高的压力范围内,与实验符合得很好^[2].

一、一阶形式的状态方程(2')在压力变换下的不变性

一阶形式的状态方程(2')是(1)式的展开式中,取 $N = 1$ 得到的,即

* 1978年7月26日收到.

1) 在文献[2]中,用符号 α 表示.

$$\kappa = \frac{k_1}{P + P_0}. \quad (1')$$

在 $P = 0$ 时, 由 κ 的定义:

$$\kappa = \frac{1}{B} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

可以求出: $k_1 = P_0/B_0$.

而在压力 P 时, 有

$$1/B = k_1/(P + P_0).$$

即

$$k_1 = P_0/B_0 = (P + P_0)/B.$$

于是 $P = P_1$ 时, 可写出

$$\ln \frac{V_0}{V_1} = k_1 \ln(1 + P_1/P_0).$$

$P = P_2$ 时有

$$\ln \frac{V_0}{V_2} = k_1 \ln(1 + P_2/P_0),$$

$$\ln \frac{V_0}{V_1} - \ln \frac{V_0}{V_2} = k_1 \left\{ \ln \left(\frac{P_0 + P_1}{P_0} \right) - \ln \left(\frac{P_0 + P_2}{P_0} \right) \right\},$$

即

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = k_1 \ln \left(\frac{P_0 + P_1}{P_0 + P_2} \right). \quad (3)$$

如以 P_2 作为新的压力零点:

$$P_0 + P_2 = P'_0, \quad P_1 - P_2 = P', \quad P_0 + P_1 = P'_0 + P',$$

$$V_2 = V'_0, \quad B_0 + \frac{P_2}{P_0} B_0 = B'_0.$$

可以把 (3) 式写成

$$\ln \frac{V'_0}{V_1} = k_1 \ln \left(1 + \frac{P'}{P'_0} \right),$$

或注意到 $B_0 + \frac{B_0}{P_0} P_2 = B'_0$, 有

$$\ln \frac{V'_0}{V_1} = \frac{P'_0}{B'_0} \ln \left(1 + \frac{P'}{P'_0} \right).$$

这就是说, 当压力零点从零平移到一个新的零点 P_2 时, 一阶形式的状态方程形式不变. 这样, 就可以把高压的一些现象看作是常压的一些现象作压力零点平移(变换)的结果, 有助于了解高压下材料的性质.

二、高压下材料的结合能(蒸发热)

文献 [2] 表明, P_0 的物理意义就是结合能密度. 因此, 材料在高压 P 下, 结合能密度就是新的压力零点 (P) 下的 P_0 数值, 从以上讨论可以知道也就是 $P_0 + P$. 所以, 可以定

义在压力 P 下材料的结合能就是

$$W = (P_0 + P)V = (P_0 + P)(V_0 - \Delta V). \quad (4)$$

可以用图 1 更清楚地说明 (4) 式的物理意义. 图 1 表示材料的结合能曲线, 这时, 如果把固体拆成一个个分散的原子(分子), 需要 W_0 的能量. 而在 P 的压力下, 稳定点从 V_0 移到 $V = V_0 - \Delta V$ 处, 这时, 把固体拆成分散的原子, 需要多大的能量呢?

实际上, 在一般情况下, 我们要在压力 P 下, 拆散原子之间的结合, 显然比在零压下困难. 其根本原因, 我们认为, 在于高压下孤立状态的原子具有比零压下孤立原子要高的能量. 因此, 孤立原子状态所对应的能量零点, 也从零平移到比较高的数值 E_1 . 这样, 虽然由于压力的作用, 原子的平衡能量提高了 E_2 , 但是, 结合能改变的情况却决定于 E_1 与 E_2 之差. 我们认为, $W = W_0 + E_1 - E_2$ 就是高压下结合能的定义, 对应着高压下拆散固体成单独的孤立原子所需要的能量. 当然, 应当指出, 高压下的孤立原子这一个状态实际上是并不存在的.

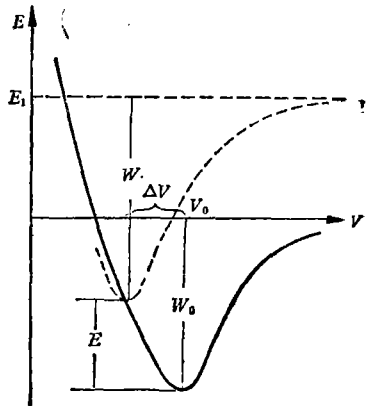


图 1 高压下材料的结合能曲线

三、高压下材料的稳定性

结合能是材料稳定性的数量标志, 结合能越大, 材料的稳定性越好. 于是, 可以由 (4) 式, 估计材料在高压下的稳定性.

设在一定压力 P 下, 材料的结合能由

$$W'_0 = P'_0 V'_0$$

表征, 这时有一小的压力变化 dP , 于是 $V' = V'_0 + dV$. 有

$$W' = W'_0 + dW = (P'_0 + dP)(V'_0 + dV).$$

略去高阶项, 并稍作整理, 注意到 $B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$, 可写出

$$dW = V'_0 dP + P'_0 dV = dV \left(V'_0 \frac{dP}{dV} + P'_0 \right) = dV (P'_0 - B'_0). \quad (5)$$

(5) 式就是材料稳定性的判据. 由于 $dP > 0$ 有 $dV < 0$, 所以, (5) 式可表述为

当 $P'_0 - B'_0 < 0$ $dW > 0$ 加压使稳定性提高;

当 $P'_0 - B'_0 > 0$ $dW < 0$ 加压使稳定性降低.

一般材料 $P'_0 < B'_0$, 所以, 加压结果一般都提高材料的稳定性.

四、熔化现象

材料在高压下的熔化现象, 满足 Simon 方程的经验关系^[3]:

$$\frac{P+a}{a} = \left(\frac{T'}{T_0}\right)^c, \quad (6)$$

其中, T_0 和 T' 分别是零压和高压 P 时材料的熔点. 熔化意味着原子的热振动克服结合能的束缚, 因此, 如果假定熔点与结合能成正比, 于是

$$P_0 V_0 \propto T_0, \\ (P_0 + P)V \propto T. \quad (7)$$

于是有

$$\left(1 + \frac{P}{P_0}\right) \frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}.$$

代入 (2') 式, 有

$$1 + \frac{P}{P_0} = \left(\frac{T'}{T_0}\right)^{\frac{B_0}{B_0 - P_0}}. \quad (8)$$

这就是 Simon 方程. 同时, 可以导出 Simon 方程的参数:

$$a = P_0, c = B_0 / (B_0 - P_0). \quad (8')$$

Salter^[4] 从 Grüneisen 关系导出了 Simon 方程, 有

$$c = \frac{6\gamma + 1}{6\gamma - 2}, \quad (9)$$

其中 γ 是 Grüneisen 常数. 与 (8) 式比较, 可以得出

$$\gamma = \frac{3 B_0 - P_0}{6 P_0}. \quad (10)$$

表 1 列出一些材料按 (10) 式的 γ 计算值与实验值的比较.

表 1

材 料	Na	K	Cu	Ag	Au	Fe	Ni	In
计算值	0.596	1.02	1.44	2.06	3.185	1.58	1.495	1.396
实验值	1.25	1.34	1.96 2.04	2.40 2.47	3.03 3.05	1.60	1.88 1.91	2.238

这种 γ 与等温状态参数的关系是很有意义的, 在德拜假定中^[5]

$$\frac{1}{\Theta_D^3} = AV \left(\frac{2}{c_l^3} + \frac{1}{c_t^3} \right), \\ c_l^2 = \frac{3(1-2\sigma)}{2(1+\sigma)\rho}, \quad c_t^2 = \frac{3(1-\sigma)}{(1+\sigma)\rho},$$

其中 Θ_D 是德拜温度, c_l 和 c_t 分别是纵波和横波的传播速度, ρ 是密度, σ 是泊松比, A 是一个常数, 经过运算可以得到

$$\Theta_D = B \sqrt{V^{1/3}/k} \quad \text{或} \quad \nu_D = B' \sqrt{V^{1/2}/k}.$$

类似地, 对于爱因斯坦频率 ν_E , 也有类似的关系:

$$\nu_E = 3 \times 10^7 \sqrt{V^{1/3}/Mk},$$

这里 M 是原子量. 这样

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \nu}{\partial \ln V} = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln k}{\partial \ln V} - \frac{1}{6}.$$

从 (1') 和 (2') 式可以证明

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln k_1 - \ln P_0 - \frac{1}{k_1} \ln V_0 + \frac{1}{k_1} \ln V, \\ \frac{\partial \ln k}{\partial \ln V} &= \frac{1}{k_1} = \frac{B_0}{P_0}, \end{aligned}$$

有

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{B_0}{P_0} - \frac{1}{6}.$$

得到与 (10) 式完全相同的结果, 可以看到 γ 在一级近似下, 是与压力无关的. 从这里可以导出

$$\frac{1}{\nu} \frac{d\nu}{dP} = \left(\frac{1}{2} \frac{B_0}{P_0} - \frac{1}{6} \right) / B_0 \left(1 + \frac{P}{P_0} \right) = \gamma / B_0 \left(1 + \frac{P}{P_0} \right).$$

这就是压力下材料频谱紫移的微分关系式, 整理后, 有

$$\frac{d\nu}{\nu} = \frac{\gamma}{B_0} \frac{dP}{\left(1 + \frac{P}{P_0} \right)}.$$

积分两端, 可以得到

$$\nu = \nu_0 \left[1 + \frac{P}{P_0} \right]^{\gamma k_1} = \nu_0 \left[1 + \frac{P}{P_0} \right]^{\left(\frac{1}{2} - \frac{P_0}{6\theta_0} \right)}.$$

低压下, 可以展开上式:

$$\nu \approx \nu_0 \left(1 + \frac{\gamma k_1}{P_0} P \right).$$

频率紫移是压力的线性函数, 这一点与实验是一致的.

Gruneisen 常数 γ 是描述热状态方程的重要参数. 因此 (10) 式很有意义的一点, 是把等温状态方程参数与热状态参数联系了起来.

由于 a, c 分别是实验值定出的参数, 与函数逼近的方式很有关系, 不是真正的实验值, 不便于比较. 因此, 由 (8) 式求出

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_0}{P_0 B_0} (B_0 - P_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{P_0}{B_0 - P_0}}. \quad (11)$$

由 (11) 式可以看到, dT/dP 是随 T 逐渐减少, 而减少的速度正比于 $\left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{P_0}{B_0 - P_0}}$, 变化很缓慢. 这与实验上观察到 $T-P$ 曲线与直线相近而略微上凸是一致的. 而初始斜率

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_0 = \frac{T_0}{B_0 P_0} (B_0 - P_0) \quad (11')$$

与实验值比较如表 2 所示.

可以看到, 计算值与实验值是相近的.

实际上, 原子热振动挣脱结合能的束缚而熔化, 很大程度上决定于势函数的非简谐

表 2

材 料	Li	Na	K	Al	Cu	Ag	Au	Ni	Pb	Fe	Th	Mg	Zn	Cd	In	Sn
$\frac{dT}{dP}$ 实验值 ¹⁾ (kbar ⁻¹)	3.3 1.5	7.8 6.5	13.3 8.5	6.4	4.2	5.5		3.7	10.0 6.6	3.0	9.0 5.0	7.5	4.5 4.8	9.0 5.6	4.8 5.6	2.8 4.3 2.7
(11)式计算值 (kbar ⁻¹)	1.14	2.93	11.6	1.99	2.18	3.88	3.46	2.14	4.66	2.62	4.41	7.52	4.55	6.75	1.98	1.52

项。因此,假定(7)式实际上包含了结合能曲线的形状随压力不发生很大变化的假定的。进一步,我们可以讨论材料的沸点 T_b , 很有理由地有¹⁾

$$P_0 V_0 \propto T_{0b}, \quad (P + P_0) V \propto T_b. \quad (7')$$

同上可以写出

$$1 + \frac{P}{P_0} = \left(\frac{T_b}{T_{0b}} \right)^{\frac{V_0}{V_0 - P_0}}. \quad (8')$$

即,沸点也应当满足与熔点相同的 Simon 方程。

五、扩散现象

扩散现象是与结合能有密切关系的现象,扩散过程满足扩散方程:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c),$$

式中 c 是浓度, D 是扩散系数,它满足 Arrhenius 关系^[7]:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT), \quad (12)$$

式中, Q 是扩散激活能,它与结合能有关。我们假定它与结合能成正比:

$$Q = \alpha W = \alpha(P + P_0)V. \quad (13)$$

α 是一个常系数,而 D_0 称为频率因子^[7],有

$$D_0 = \beta a^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right), \quad (14)$$

β 是与材料结构有关的常数, a 是材料的晶格常数, ν 是格点的振动频率,一般取德拜频率 ν_D , ΔS 是扩散之过程中的熵变, R 是气体常数。

扩散过程中的激活体积定义为^[7]

$$\Delta V = -RT \frac{\partial \ln D}{\partial P}. \quad (15)$$

由于在加压过程中 β 不变, ΔS 变化不大,在(14)式中用德拜温度 Θ 代替 ν , 有

$$\frac{\partial \ln D_0}{\partial P} = \frac{\partial \ln a^2}{\partial P} + \frac{\partial \ln \Theta}{\partial P}.$$

第一项等于 $\frac{2}{3V} \frac{\partial V}{\partial P}$. 而第二项,考虑到 Grüneisen 常数 γ 的定义,有

1) 特罗顿定律。见文献[5]247页。

$$\frac{\partial \ln \Theta}{\partial P} = \frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} \cdot \frac{\partial \ln V}{\partial P} = -\frac{\gamma}{V} \frac{\partial V}{\partial P}.$$

于是

$$\Delta V = -RT \left[\frac{2}{3} \frac{\partial V}{\partial P} - \frac{\gamma}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right] + \frac{\partial}{\partial P} [\alpha(P + P_0)V].$$

考虑到 α 是常系数, 同时由 (2') 式导出

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} = -\frac{k_1}{P + P_0},$$

有

$$\Delta V = \alpha V [1 - k_1] + RT \left[\frac{2}{3} - \gamma \right] \left(\frac{k_1}{P + P_0} \right).$$

上式中代入 $k_1 = P_0/B_0 = (P + P_0)/B$, $\gamma = (3B_0 - P_0)/6P_0$ 于是

$$\Delta V = \alpha V \left[\frac{B_0 - P_0}{B_0} \right] - \frac{RT}{B} \left[\frac{5P_0 - 3B_0}{6P_0} \right]. \quad (16')$$

因为 1k 的 TR 值相当于 $8.32 \times 10^7 \text{ erg/mol}$ 的能量, 而一般 B 有 Mbar (10^{12} erg/cm^3) 的数量级. 因此, (16') 式的第二项是一个很小的量, 可以忽略. 于是, 只保留第一项, 有

$$\Delta V = \alpha V \left[\frac{B_0 - P_0}{B_0} \right]. \quad (16)$$

表 3 给出一些材料 ΔV 的计算值与实验值^[7,8]的比较. 在一级近似下 V 取 V_0 , 实验数据中, 我们主要采取示踪原子给出的自扩散数据.

表 3

材 料	$B_0(\text{kbar})$	$P_0(\text{kbar})$	$V_0(\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_0 \left(\frac{B_0 - P_0}{B_0} \right)$ (cm^3/mol)	ΔV 实验值 (cm^3/mol)	α
Li	132	99	13.1	3.3	3.4 ^[7] 5.1 ^[8]	0.97 0.65
Na	66	43	24	8.4	12.4 ^[7,8]	0.68
Ag	1087	247	10.3	8.8	9.2 ^[7,8]	0.96
Pb	416	98	18.2	13.7	13.0 ^[7] 12.0 ^[8]	1.05 1.14

很有意义的是, 比例系数 α 很接近于 1. 事实上扩散激活能等于结合能的假定是很早就有人提出过的. 从扩散的微观运动过程可以看到, 扩散激活能不等于结合能的根本原因是微观上空格点和其他缺陷对扩散的贡献, 在高压下, 缺陷的作用被抑制了, 也许, 一些更本质的扩散运动过程突出了出来, 扩散激活能就更接近于结合能.

参 考 文 献

- [1] 徐济安, 物理学报, **25**(1976), 324.
[2] 徐济安, 物理学报, **27**(1978), 339.

- [3] R. S. Bradley, 在 “High pressure Physics and Chemistry” R. S. Bradley 编 Acad. Press 出版 (1963), p. 271.
- [4] L. Salter, *Phil. Mag.*, **45** (1954), 369.
- [5] 钱学森, 物理力学讲义, 科学出版社, (1962), p. 201.
- [6] L. Kaufman, 在 “Solids Under Pressure” W. Paul, D. M. Warschauer 编 Acad. Press 出版 (1963), p. 303.
- [7] O. Lazaras, N. H. Nachtrieb, 在 “Solids Under Pressure” W. Paul, D. M. Warschauer 编 Acad. Press 出版 (1963), p. 403.
- [8] R. W. Keyes, 在 “Solids Under Pressure” W. Paul, D. M. Warschauer 编 Acad. Press 出版 (1963), p. 71.

AN ISOTHERMAL EQUATION OF STATE FOR SOLIDS (III)

STABILITY OF THE MATERIAL UNDER HIGH PRESSURE

HO SHOW-AN XU JI-AN

(Institute of Physics, Academia Sinica)