

固体的特征频率及 Grüneisen 系数的普遍表达式

张 万 箱

(北京 8009 信箱)

1983年6月27日收到

提 要

本文统一地从点阵动力学关于晶体振动频谱的普遍关系出发, 导出了三种不同固体的特征振动频率表达式, 并由此重新导出了 γ_s 、 γ_{D-M} 和 γ_f , 说明 γ_s 、 γ_{D-M} 和 γ_f 从属于不同的固体模型。然后导出了固体的特征频率及 Grüneisen 系数的普遍表达式。

一、引 言

Grüneisen 物态方程

$$P = P_c(V) + \frac{\gamma}{V} [E(T, V) - E_c(V)] \quad (1)$$

中的 Grüneisen 系数

$$\gamma = -d \ln \omega / d \ln V. \quad (2)$$

有三个著名的广泛应用的表达式, Slater^[1] 给出

$$\gamma_s = -\frac{2}{3} - \frac{V}{2} \cdot \frac{\partial^2 P_c(V) / \partial V^2}{\partial P_c(V) / \partial V}. \quad (3)$$

Dugdale 和 MacDonald^[2] 导出

$$\gamma_{D-M} = -\frac{1}{3} - \frac{V}{2} \cdot \frac{\partial^2 (P_c(V) V^{2/3}) / \partial V^2}{\partial (P_c(V) V^{2/3}) / \partial V}. \quad (4)$$

Вашенко 和 Зубарев^[3] 给出

$$\gamma_f = -\frac{V}{2} \cdot \frac{\partial^2 (P_c(V) V^{4/3}) / \partial V^2}{\partial (P_c(V) V^{4/3}) / \partial V}. \quad (5)$$

以上三个公式可以合写在一起

$$\gamma_p = \frac{p}{2} - \frac{2}{3} - \frac{V}{2} \cdot \frac{\partial^2 (P_c(V) V^p) / \partial V^2}{\partial (P_c(V) V^p) / \partial V}, \quad (6)$$

式中

$$p = \begin{cases} 0 & \gamma_s; \\ 2/3 & \gamma_{D-M}; \\ 4/3 & \gamma_f. \end{cases}$$

Migault^[4] 在未证明(6)式普遍成立的情况下, 建议上式可以普遍应用, 即假定 p 是材料的一个特性参量, 不受前述三种 γ 的限制, 可以连续变化. 近几年来, Migault 等人^[5,6] 将 p 作为一个特性参量, 作了很多材料的物态方程及高压熔化曲线的计算, 得到了很好的结果. 对很多金属材料的计算结果表明, p 可以取正值也可以取负值, 因材料而异. 例如, 对于金属铝, $p = -0.375$ ^[5], 而对于镁, $p = 1.1/3$ ^[7].

本文不同于 γ_s , γ_{D-M} 及 γ_f 以往的各种推导方法, 统一地从点阵动力学理论关于晶体振动频谱的普遍关系出发, 导出了三种不同固体的特征振动频率, 从而再次导出了 γ_s , γ_{D-M} 和 γ_f , 指出了 γ_s , γ_{D-M} 和 γ_f 是分别从属于不同的固体模型的. 然后给出了晶体振动特征频率及 Grüneisen 系数的一个普遍关系式.

二、三种固体的特征频率及 γ_s , γ_{D-M} 和 γ_f 的导出

我们知道, 在推导 Grüneisen 物态方程时, 曾假定晶体的 $3N$ 个振动频率(对于 N 个原子组成的单原子晶体而言) 随体积有相同的变化规律, 以 $-d \ln \omega / d \ln V$ 代替了 $-d \ln \omega_i / d \ln V$, 得到了公式(1)及(2)的形式. 对于(2)式, 我们也可以这样理解, 即(2)式中的 ω 表示晶体的平均振动频率, 它表征了一定晶体的振动特性. 因此, 当我们找到了晶体的某种平均频率(即特征频率)与体积的关系, 就可以求得 Grüneisen 系数的表达式.

假定晶体由 N 个原子组成, 每个元胞只包含一个质量为 M 的原子, 设 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 为基矢, 则原子的平衡位置为

$$\mathbf{l} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3, \quad (7)$$

式中 l_1, l_2, l_3 为整数.

设第 l 个原子离开平衡位置的位移以 $\mathbf{u}_l$ 表示, 那么, 第 l 个原子的位置矢量为

$$\mathbf{R}_l = \mathbf{l} + \mathbf{u}_l. \quad (8)$$

将晶体势 Φ (取绝热近似后得到的支配原子运动的多体势) 按 $\mathbf{u}_l$ 展开, 并仅取到二级项, 有

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{l, l'} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \mathbf{l}') u_l^\alpha u_{l'}^\beta, \quad (9)$$

式中 α, β 分别表示 3 个坐标方向, 而

$$\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \mathbf{l}') = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_l^\alpha \partial u_{l'}^\beta} \right), \quad (10)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \mathbf{l}') = \Phi_{\beta\alpha}(\mathbf{l}', \mathbf{l}) = \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l} - \mathbf{l}'). \quad (11)$$

按照晶体点阵动力学理论, 对于上述系统, 晶体振动频谱有以下表示式^[8]:

$$\omega_\sigma^2(\mathbf{K}) = \sum_{\alpha, \beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) \varepsilon_{\kappa\sigma\alpha} \varepsilon_{\kappa\sigma\beta}, \quad (12)$$

式中 $\sigma = 1, 2, 3$, 表示 3 个声频支, 1 支纵波, 2 支横波; $\mathbf{K}$ 是波矢; $D(\mathbf{K})$ 叫做动力学矩阵, 其矩阵元

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) = M^{-1} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l} - \mathbf{l}') \exp(-i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{l} - \mathbf{l}')), \quad (13)$$

$\epsilon_{\kappa\sigma}$ 是偏振矢量, 满足下面的正交闭合关系:

$$\epsilon_{\kappa\sigma} \cdot \epsilon_{\kappa\sigma'} = \delta_{\sigma\sigma'}, \quad (14)$$

$$\sum_{\sigma} \epsilon_{\kappa\sigma\alpha} \epsilon_{\kappa\sigma\beta} = \delta_{\alpha\beta}. \quad (15)$$

(12)式是单原子晶体振动频谱的一个普遍表达式, 不难把它推广到每个元胞含有两个以上原子的情形. 从(12)式看出, 晶体振动主要决定于一定固体模型的原子间势的性质. 要从(12)式得到不同晶体振动的特征频率(即表征晶体振动特性的频率与体积之间的关系), 就必须作出不同的假定.

1. Debye 固体与 γ_s

首先我们对(12)式作 σ 的平均, 即不考虑三个声频支之间的差别, 有

$$\sum_{\sigma} \omega_{\sigma}^2(\mathbf{K}) = \sum_{\alpha, \beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) \sum_{\sigma} \epsilon_{\kappa\sigma\alpha} \epsilon_{\kappa\sigma\beta},$$

考虑到关系式(15), 得到

$$\omega^2(\mathbf{K}) = \frac{1}{3} \sum_{\sigma} \omega_{\sigma}^2(\mathbf{K}) = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} D_{\alpha\alpha}(\mathbf{K}). \quad (16)$$

假如我们把晶体势 Φ 看作是仅依赖于原子间距离的两体势 $\phi(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)$ 之和, 可以证明^[8], (13)式表示的动力学矩阵元 $D_{\alpha\beta}(\mathbf{K})$ 可写成如下形式:

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) = M^{-1} \sum_l' (1 - \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{l})) \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial R_{\alpha} \partial R_{\beta}} \right)_{\mathbf{R}=\mathbf{l}}, \quad (17)$$

求和号 Σ' 表示不包含 $l = 0$ 的项. 显然, 在上式中将对 l 的求和变为对 $-l$ 的求和有同样的效果, 所以

$$\begin{aligned} D_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) &= M^{-1} \frac{1}{2} \sum_l (2 - (e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{l}} + e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{l}})) \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial R_{\alpha} \partial R_{\beta}} \right)_{\mathbf{R}=\mathbf{l}} \\ &= M^{-1} \sum_l \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial R_{\alpha} \partial R_{\beta}} \right)_{\mathbf{R}=\mathbf{l}} (1 - \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{l})). \end{aligned} \quad (18)$$

将上式代入(16)式, 得到

$$\omega^2(\mathbf{K}) = \frac{M^{-1}}{3} \sum_{\alpha} \sum_l \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial R_{\alpha}^2} \right)_{\mathbf{R}=\mathbf{l}} (1 - \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{l})). \quad (19)$$

对于长波极限情况, $\mathbf{K} \cdot \mathbf{l} \ll 1$, 有

$$\cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{l}) \simeq 1 - \frac{1}{2} (\mathbf{K} \cdot \mathbf{l})^2,$$

于是

$$\omega^2(\mathbf{K}) = \frac{M^{-1}}{3} \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_l \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial R_{\alpha}^2} \right)_{\mathbf{R}=\mathbf{l}} (\mathbf{K} \cdot \mathbf{l})^2. \quad (20)$$

下面我们仅考虑 $\mathbf{K}$ 与 $\mathbf{l}$ 平行的情况, 则有

$$\omega^2(K) = K^2 \frac{M^{-1}}{3} \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_l \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial R_{\alpha}^2} \right)_{\mathbf{R}=\mathbf{l}} \cdot l^2 = L^2 K^2. \quad (21)$$

故

$$\omega(\mathbf{K}) = cK. \quad (22)$$

由上式, 立即可得波包运动的速度——群速度

$$\mathbf{v}_g = \text{grad}_{\mathbf{K}} \omega(\mathbf{K}) = L \frac{\mathbf{k}}{k}. \quad (23)$$

群速度是介质中能量传输的速度, 在这里 $\mathbf{v}_g$ 可代以声速 c , 并令这样得到的 ω 为 ω_1 , 有

$$\omega_1(\mathbf{K}) = cK. \quad (24)$$

于是, 我们得到了在连续介质理论中弹性波应该遵循的规律.

从(24)式出发, 可以很容易得到一种频率 ω 与体积 V 的关系.

设 c 为体积声速,

$$c^2 = -V^2 \partial P_c(V) / \partial V. \quad (25)$$

又波矢 K 与点阵常数 R_0 成反比, 再由晶体体积与点阵常数的关系

$$V \propto R_0^3, \quad (26)$$

得到

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &\propto c^2 / R_0^2 \\ &\propto V^{4/3} \partial P_c(V) / \partial V. \end{aligned} \quad (27)$$

对上式取对数, 并按 γ 的定义求导数, 即得到 Grüneisen 系数的 Slater 表示 γ_s , 即(3)式.

从上面推导过程中所做的假定知道, (27)式所表示的晶体振动频率与体积的关系, 实际上就是 Debye 固体中和 Debye 特征温度 θ_D 相对应的 Debye 特征频率与体积的依赖关系. 这一点也可以这样来证明: 从 Debye 固体模型可得 Debye 频率为^[9]

$$\omega_D = \frac{2\pi K}{h} \theta_D = 2\pi \left(\frac{9N_0}{4\pi} \right)^{1/3} / \mu^{1/3} \rho^{1/6} \beta^{1/2} \chi^{1/3}$$

式中 N_0 是阿伏伽德罗常数, μ 是原子量, $\rho = m/V$, m 是体积 V 中的质量, β 是压缩系数,

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

而 χ 可以写成

$$\chi = \left(\frac{1+\sigma}{3} \right)^{3/2} \left[(1-\sigma)^{-3/2} + 2 \left(\frac{2}{1-2\sigma} \right)^{3/2} \right].$$

这里 σ 是 Poisson 比. 假定 Poisson 比为常数及压缩系数近似地与温度无关, 立即可得 Debye 特征频率有(27)式所表示的关系,

$$\omega_D^2 \propto V^{4/3} (\partial P_c(V) / \partial V).$$

因此, (27)式所表示的晶体振动频率与体积的关系以及由它导出的 Grüneisen 系数表达式 γ_s 是 Debye 固体模型的结果.

2. Einstein 固体与 γ_{D-M} 及 γ_f

我们的推导仍然从晶体振动频谱的普遍关系式(12)出发. 对(12)式同时做 σ 和 $\mathbf{K}$ 的平均, 即不考虑晶体的 $3N$ 个振动方式的差别, 晶体中所有的原子以同一个频率振动, 这

就是 Einstein 的假设.

对(12)式两边做 $\sigma, \mathbf{K}$ 的求和,

$$\sum_{\sigma, \mathbf{K}} \omega_{\sigma}^2(\mathbf{K}) = \sum_{\sigma, \mathbf{K}} \sum_{\alpha, \beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) \varepsilon_{\kappa\sigma\alpha} \varepsilon_{\kappa\sigma\beta},$$

于是

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{1}{3N} \sum_{\sigma, \mathbf{K}} \omega_{\sigma}^2(\mathbf{K}) \\ &= \frac{1}{3N} \sum_{\sigma, \mathbf{K}} \sum_{\alpha, \beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) \varepsilon_{\kappa\sigma\alpha} \varepsilon_{\kappa\sigma\beta}. \end{aligned} \quad (28)$$

考虑到(15)式,

$$\omega^2 = \frac{1}{3N} \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\alpha} D_{\alpha\alpha}(\mathbf{K}). \quad (29)$$

将(13)式代入上式,得

$$\omega^2 = \frac{M^{-1}}{3N} \sum_{\alpha} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\alpha}(\mathbf{l} - \mathbf{l}') \sum_{\mathbf{K}} \exp(-i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{l} - \mathbf{l}')). \quad (30)$$

可以证明

$$\sum_{\mathbf{K}} \exp(-i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{l} - \mathbf{l}')) = N\delta_{ll'}, \quad (31)$$

最后得到

$$\omega^2 = \frac{M^{-1}}{3} \sum_{\alpha} \sum_l \Phi_{\alpha\alpha}(R_{0l}), \quad (32)$$

式中 l 是相对于处于坐标原点 o 的原子的各级近邻原子指标, α 表示 3 个坐标方向, $\Phi_{\alpha\alpha}$ 是晶体势对 α 的二级微商.

下面分两种情形讨论(32)式.

第一种情形 设 N 个原子组成的单原子晶体是一个 $3N$ 个独立线性谐振子组成的系统, 于是晶体势是由这些谐振子势 $V(r)$ 的简单相加,

$$\Phi = 3NV(r), \quad (33)$$

所以(32)式中

$$\sum_{\alpha} \Phi_{\alpha\alpha} = 3N \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} V(r) \right)_{R_0}, \quad (34)$$

又假设是独立谐振子, 对 l 的求和失去意义, 故得

$$\omega^2 = \frac{N}{M} \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} V(r) \right)_{R_0} = \frac{1}{M} \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} [NV(r)] \right). \quad (35)$$

考虑到关系式

$$\frac{\partial}{\partial R_0} \propto V^{2/3} \frac{\partial}{\partial V}, \quad (36)$$

以及热力学关系式

$$P_c(V) = -\partial\Phi/\partial V, \quad (37)$$

这样,我们又得到一种频率与体积的关系

$$\omega_2^2 \propto V^{2/3} \frac{\partial}{\partial V} (V^{2/3} P_c(V)). \quad (38)$$

对上式取对数,并按(2)式求导数,即得(4)式表示的 γ_{D-M} .

从上面的推导知道,特征频率 ω_2 及 Grüneisen 系数 γ_{D-M} 是独立线性谐振子 Einstein 固体的结果.

第二种情形 假定处在坐标原点 o 的原子所受到的势只与它同 l 处原子之间的距离有关,即原子受到的势是球对称的. 在球坐标中,(32)式可写成

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{M^{-1}}{3} \sum_l \{ \nabla^2 \Phi(R) \}_l \\ &= \frac{M^{-1}}{3} \sum_l \left\{ \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \Phi(R) \right) \right\}_l. \end{aligned} \quad (39)$$

取晶体等效原子球胞. 对适合于自由体积理论的情况,原子间势相对来说比较弱,对上式近似作一近邻求和(或者,将其它各级近邻作用等效地放在第一近邻上). 在这种求和中,被求和函数形式不变,只在求和函数前面出现倍数. 又设这种求和在原子球胞面上进行. 因此,有下式:

$$\omega^2 \propto \left\{ \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \Phi(R) \right) \right\}, \quad (40)$$

式中的 R 是晶体等效原子球胞半径. 考虑到(36)和(37)式,可以得到另一种晶体振动特征频率的表达式,令它为 ω_3 ,

$$\omega_3^2 \propto \frac{\partial}{\partial V} (P_c(V) V^{4/3}). \quad (41)$$

对上式取对数,并按(2)式求导数,即得(5)式表示的 γ_f .

从上面的叙述知道,(41)式所表示的晶体振动特征频率 ω_3 与体积的依赖关系相应于 Einstein 固体的另一种情况,它的振子具有球对称势. 因此,由 ω_3 导出的 Grüneisen 系数 γ_f 是球对称势振子 Einstein 固体模型的 Grüneisen 系数表示形式.

至此,我们导出了三种不同的晶体振动平均频率与体积的依存关系,即 $\omega_1(V)$, $\omega_2(V)$ 和 $\omega_3(V)$,从而再一次导出了 Grüneisen 系数的三种重要形式 γ_s , γ_{D-M} 和 γ_f . 很有意义的一点是,我们指出了 γ_s , γ_{D-M} 和 γ_f 分别从属于三个不同的固体理论模型.

三、特征频率与 Grüneisen 系数的普遍表达式

在上面的推导中,我们从晶体振动频率的普遍关系式出发,通过三种不同的假定,得到了三种晶体振动平均频率与晶体体积及晶体势之间的关系,表征了三种不同的晶体振动特性. 上面已说明,它们对应着三种不同的理想固体模型. $\omega_1(V)$ 是 Debye 特征频率,表示弹性声波——点阵振动的长波部分的情况; $\omega_2(V)$ 是 Einstein 特征频率,表示晶体中原子作严格线性谐振动的情况; $\omega_3(V)$ 是一种 Einstein 特征频率,把原子看作了球对称势谐振子.

在自然界,实际存在的固体是多种多样的,上面的三种简单固体模型并不能对每种固体作出很好的描述,每一种固体只能在某种程度上与上述模型之一相接近.就固体振动特征频率来说,上述的 ω_1 , ω_2 和 ω_3 只能近似地描述某些固体的振动特性.从我们对大量固体材料物态方程的研究中知道, Grüneisen 系数 γ_s , γ_{D-M} 和 γ_f 只是分别地适用于不同的固体材料.而且,对于不少固体,无论选用三种 γ 的任何一种,都不能得出与实验很好符合的结果.这个事实也说明了这一点.

根据上面的分析,自然地,我们可以设想一定存在很多其它的晶体振动状态(频率 ω 与体积 V 之间的关系),介于上面三种晶体振动状态之间,它们表征了其它晶体的振动特性.其振动平均频率与体积的关系显然应该是不同的,但是也应该与从普遍关系式出发在特殊情况下导出来的 $\omega_1(V)$, $\omega_2(V)$ 和 $\omega_3(V)$ 有一定的联系.事实上 ω_1 , ω_2 和 ω_3 是很相似的,它们之间有着规律性的联系.为了便于观察,我们把它们写在一起:

$$\begin{aligned}\omega_1^2 &\propto V^{4/3} \partial P_c(V) / \partial V = V^{4/3} \partial (V^{0/3} P_c(V)) / \partial V; \\ \omega_2^2 &\propto V^{2/3} \partial (P_c(V) V^{2/3}) / \partial V = V^{2/3} \cdot \partial (V^{2/3} P_c(V)) / \partial V; \\ \omega_3^2 &\propto \partial (V^{4/3} P_c(V)) / \partial V = V^{0/3} \partial (V^{4/3} P_c(V)) / \partial V.\end{aligned}\quad (42)$$

若引入一个参量 g , 并且假定 g 是一个表征材料特性的参量,它的取值依材料而不同,我们就可以从上式写出包含 $\omega_1(V)$, $\omega_2(V)$ 和 $\omega_3(V)$ 在内的固体振动特征频率的一般表达式

$$\omega_g^2 \propto V^{2(2-g)/3} \partial (V^{2g/3} P_c(V)) / \partial V, \quad (43)$$

式中

$$g = \begin{cases} 0 & \cdots \omega_D(V) & \varepsilon \text{ Debye 固体,} \\ 1 & \cdots \omega_{EI}(V) & \varepsilon \text{ 线性谐振子 Einstein 固体,} \\ 2 & \cdots \omega_{EII}(V) & \varepsilon \text{ 球对称势谐振子 Einstein 固体,} \\ \text{其它值} & \cdots \text{其它 } \omega(V) & \varepsilon \text{ 其它类型固体.} \\ \text{(在一定范围内)} \end{cases}$$

关于 g 的取值范围将在第四部分讨论.

下面,我们再进一步论证, g 确实是一个表征材料特性的普适参量.

从上面关于三种晶体振动特征频率的推导看出来,当我们不考虑温度对振动频谱的影响时, ω_1 , ω_2 和 ω_3 都与晶体的冷压强 $P_c(V)$ 及体积 V 有关.因此,一般来说,我们总可以将晶体特征频率按冷压强 $P_c(V)$ 及它的各级体积导数展开,从量纲考虑,必然有

$$M\omega^2(V) = V^{1/3}(\beta_1 P_c(V) + \beta_2 V \partial P_c(V) / \partial V + \cdots), \quad (44)$$

式中 M 是原子质量, β_1 , β_2 是无量纲的常数.只取到一级导数项,并令 $\beta_0 = \beta_1 / \beta_2$, 由上式可得

$$\omega^2(V) \propto V^{4/3 - \beta_0} \partial (V^{\beta_0} P_c(V)) / \partial V. \quad (45)$$

再令 $\beta_0 = 2g/3$, 立即得到前面给出的晶体振动特征频率的普遍表达式(43)式.当 β_0 分别取 $0(g=0)$, $2/3(g=1)$, $4/3(g=2)$ 时, 方程(45)就分别给出与前面从点阵振动的普遍关系式出发导出的三种固体模型的特征频率 ω_1 , ω_2 和 ω_3 相同的结果.

应该注意的是,我们在方程(44)中将特征频率作展开时,并未针对任何具体的固体模型和振动模式,对常数 β_1 , β_2 亦未作任何限制,再考虑到给出方程(43)前的分析,我们可以

认为, 当 β_0 (或者 g) 不取上述的三种特殊值, 而在一定范围内取其它值时, 必然是表征了其它晶体的振动特性, 因此, g (或 β_0) 是一个反映晶体振动特性的普适因子, 而方程 (43) 是描述晶体特征振动频率的一种普遍表达式.

对 (43) 式取对数, 并按 (2) 式求导数, 就得到 Grüneisen 系数的普遍表达式

$$\gamma_g = - \left(\frac{2}{3} - \frac{g}{3} \right) - \frac{V}{2} \cdot \frac{\partial^2 (V^{2g/3} P_c(V)) / \partial V^2}{\partial (V^{2g/3} P_c(V)) / \partial V}, \quad (46)$$

式中

$$g = \begin{cases} 0 & \cdots \gamma_s(V) & \varepsilon \text{ Debye 固体,} \\ 1 & \cdots \gamma_{D-M}(V) & \varepsilon \text{ 线性谐振子 Einstein 固体,} \\ 2 & \cdots \gamma_f(V) & \varepsilon \text{ 球对称势谐振子 Einstein 固体,} \\ \text{其它值} \cdots \text{其它 } \gamma(V) & \varepsilon \text{ 其它类型固体.} \\ \text{(在一定范围内)} \end{cases}$$

四、讨 论

实际上, 晶体振动频率与晶体体积及晶体势的关系是十分复杂的, 这一点可以从晶体振动频谱的普遍关系式 (12) 看出来. 上面给出的 $\omega_D(V)$, $\omega_{EI}(V)$, $\omega_{EII}(V)$ 及 $\omega_g(V)$ 只是对这种复杂关系的近似描述. 特别应该提出的是, 温度对晶体振动是有影响的, 这里未作讨论. 已超出了本文讨论的范围.

关于 (43) 式及 (46) 式中 g 的取值范围. 当 $V = V_{0K}$ (零温零压晶体体积) 时, $P_c = 0$, 由 (46) 式得

$$\gamma_g = \gamma_s - g/3. \quad (47)$$

显然, g 的值不能太大, 必须小于某一常数 C . 根据 Migault 等人^[5]的计算, (6) 式中的 p 可以小于零, 即 γ 的普遍关系式 (46) 中的 g 可以小于零, 这样就出现了 $\gamma > \gamma_s$ 的情况, 这在实际中是存在的, 不少材料的实验热力学 $\gamma_0 > \gamma_s$. 若只考虑存在 γ_s , γ_{D-M} 和 γ_f 的话, $\gamma > \gamma_s$ 是不可能的. 因为从 (6) 式, 在 $V = V_{0K}$ 时, 有

$$\gamma_s = \gamma_{D-M} + 1/3 = \gamma_f + 2/3, \quad (48)$$

γ_s 为最大. 这一点也说明除了 γ_s , γ_{D-M} 和 γ_f 外, 确实存在另外的包含在 (46) 式中的其它固体类型的 γ .

我们认为, g 可以在 0 至 2 之间及其附近连续取值. 对于具体的材料, g 的值可以由理论物态方程逼近实验状态数据确定. 当然, 关于 g 的较确切的取值范围, 是一个有待研究的问题.

在具体材料物态方程的建立过程中, 过去一直存在一个所选 γ (γ_s , γ_{D-M} , γ_f 等) 与常态时热力学 $\gamma_0 = \alpha VK / C_V$ (α ——热膨胀系数, K ——体积弹性模量, C_V ——定体比热) 不自洽的问题, 即在多数情况下, 无论选用何种形式的 γ , 在常态时, 都不等于热力学 γ_0 . 因此, 所建立的物态方程与常态时的实验结果不能严格相符. 利用 γ 的普遍关系 (46) 式, 适当选择特性参量 g , 就能解决这个问题.

在用 Grüneisen 物态方程去拟合高压动力压缩实验数据确定物态方程参量时, 点阵

热压部分并没有待定参量,而是当势参数确定之后,热压部分即已确定.若利用(46)式, g 不限于0,1,2取值,点阵热部分多了一个待定参量 g .这样做是既方便又合理的,很多工作都说明了这一点.例如 Urtiew 和 Grover^[7]在研究金属镁的高压熔化曲线时,选用 γ_s , γ_{D-M} 和 γ_f 都不能很好地描述实验结果,当选用推广的(6)式,让 $p = 1.1/3$ (在(46)式中, $g = 0.55$)时,得到理论计算与实验数据符合得相当好的结果,而且这样给出的常态 $\gamma_0(g)$ 与热力学 γ_0 十分接近.

参 考 文 献

- [1] J. C. Slater, Introduction to Chemical Physics, McGraw-Hill, New York, (1939), 239.
- [2] J. S. Dugdale and D. K. C. MacDonald, *Phys. Rev.*, **89** (1953), 832.
- [3] В. Я. Ващенко и В. Н. Зубарев, *ФТТ*, **5** (1963), 886.
- [4] A. Migault, *Le Journal de Physique*, **32** (1971), 437; *ibid.*, **33** (1972), 707.
- [5] J. P. Romain, A. Migault and J. Jacquesson, High Pressure Science and Technology (Edited by K. D. Timmerhaus and M. S. Barber), Sixth AIRAPT Conference, Plenum Press, New York, **1** (1979), 99.
- [6] A. Migault, J. P. Romain and J. Jacquesson, High Pressure Science and Technology (Edited by B. Vodar and Ph. Marleau), Pergamon Press, New York, **2** (1980), 938.
- [7] P. A. Urtiew and R. Grover, *J. Appl. Phys.*, **48** (1977), 1122.
- [8] W. Jones and N. H. March, Theoretical Solid State Physics, Wiley-Interscience, London, New York, **1** (1973), 214.
- [9] 王竹溪,统计物理学导论,高等教育出版社,北京, (1956), p. 276.

GENERAL EXPRESSIONS OF THE CHARACTERISTIC FREQUENCY AND GRÜNEISEN COEFFICIENT FOR SOLIDS

ZHANG WAN-XIANG

(P. O. Box 8009, Beijing China)

ABSTRACT

Starting from the general expression of frequency given by the dynamical theory of crystal lattices, we have derived three different expressions of the characteristic frequency for three kinds of solids, and re-obtained γ_s , γ_{D-M} and γ_f . We pointed out that γ_s , γ_{D-M} and γ_f belong to three different models of solids. Finally, the general expressions of the characteristic frequency ω and Grüneisen coefficient γ for solids were found.