第 38 卷 第 10 期
1989 年 10 月

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 38, No. 10
Oct., 1989

Anderson–Grüneisen 参数、热膨胀系数与压强的普遍关系

严祖同
安徽师范大学物理系

孙振华
中国科学院长春应用化学研究所

1987 年 10 月 12 日收到；1989 年 4 月 10 日收到修改稿

本文首先从理论上导出 A derson-Grüneisen 参数与体积弹性模量对压强的一阶导数之间及体积弹性模量与压强之间的普遍关系．然后在此基础上进一步导出 Anderson-Grüneisen 参数、热膨胀系数与压强之间的普遍关系．

一、引　言

Anderson-Grüneisen 参数[1]

$$\delta(T,P)=\frac{1}{\alpha(T,P)B(T,P)}\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P \tag{1}$$

是讨论固体性质的一个十分有用和重要的量．式中 $\alpha(T,P)$ 是固体的热膨胀系数，$B(T,P)$ 是固体等温体积弹性模量．且

$$\alpha(T,P)=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{2}$$

$$B(T,P)=-V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \tag{3}$$

联立(2)、(3)两式并考虑到(1)式和 Maxwell 关系，可得

$$\left(\frac{\partial \ln\alpha}{\partial P}\right)_T=-\frac{\delta(T,P)}{B(T,P)}. \tag{4}$$

由(4)式可知，倘已知 $\delta(T,P)$ 和 $B(T,P)$ 与 P 的函数关系，便可得到固体的热膨胀系数 α 对压强 P 的依赖关系．

Anderson[2] 为了求出 α 对 P 的依赖关系，假设参数 δ 与压强 P 无关，并且，等温体积弹性模量 $B(T,P)$ 与压强 P 之间成线性关系，即

$$\left(\frac{\partial \delta}{\partial P}\right)_T=0, \tag{5}$$

$$B(T,P)=B_0+B_0'P. \tag{6}$$

式中 $B_0=B(T,0)$，$B_0'=\left[\frac{\partial B(T,P)}{\partial P}\right]_{T,P\to 0}$．在这两条假设的基础上，Anderson 得到

$$\frac{\alpha(T,P)}{\alpha(T,0)}=\left[\frac{V(T,P)}{V(T,0)}\right]^{\delta(T,0)}. \tag{7}$$

Guillermet[3] 认为 Anderson 的两条假设导致:

$$\delta=\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T, \tag{8}$$

和

$$\frac{dB_0'}{dT}=0. \tag{9}$$

他假定(6)式和(9)式成立,得到的 $\alpha(T,P)$, $\delta(T,P)$ 与 P 的关系分别是

$$\frac{\alpha(T,P)}{\alpha(T,0)}=\frac{B_0+[B_0'-\delta(T,0)]}{B_0+B_0'P}, \tag{10}$$

和

$$\frac{\delta(T,P)}{\delta(T,0)}=\frac{B_0}{B_0+[B_0'-\delta(T,0)]P}. \tag{11}$$

本工作首先从理论上导出 $\delta(T,P)$ 与 $\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T$ 之间及 $B(T,P)$ 与 P 之间的普遍关系,然后由(4)式导出 $\alpha(T,P)$, $\delta(T,P)$ 与 P 之间的新关系,并对所得结果进行讨论.

二、$\delta(T,P)$ 与 $(\partial B/\partial P)_T$ 之间的关系

关于 $\delta(T,P)$ 与 $\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T$ 之间的关系,自从 Anderson 引入 $\delta(T,P)$ 参数后, 不少人曾进行过研究. 首先 Anderson 从某些实验结果中总结出 δ 与 P 无关[2], 并且导致了(8)式的成立[3]. 最近, Yamamoto 等人[4]用 NaCl 晶体进行实验测定, 也得到了(8)式的结论. Chang[5] 曾经从热力学理论出发,在一些近似条件下导出:

$$\delta(T,P)=\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T-1. \tag{12}$$

下面我们导出 $\delta(T,P)$ 与 $\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T$ 之间的普遍关系,并对(8)式和(12)式的结果进行检验.

1. $\delta(T,P)$ 与 $\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T$ 之间的普遍关系

关于固态方程的 Grüneisen 第二定则是

$$\alpha=\gamma\frac{c_v}{BV}, \tag{13}$$

式中 γ 是 Grüneisen 参量, V 是固体的体积, c_v 为定容热容量, $B=B(T,P)$ 是等温体积弹性模量. 上式等号两边保持温度不变对压强求导,有

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\right)_T=\frac{\gamma}{BV}\left(\frac{\partial c_v}{\partial P}\right)_T-\frac{\gamma c_v}{BV^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T+\frac{c_v}{BV}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial P}\right)_T-\frac{\gamma c_v}{B^2V}\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T. \tag{14}$$

大家知道,等温压缩系数 β 定义是:

$$\beta=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \tag{15}$$

由(2)式和(15)式可得

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P=-\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T, \tag{16}$$

考虑到 $\beta=1/B$,立即可得

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P=B^2\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T. \tag{17}$$

另外,(14)式中的 γ 与 V 的关系由下式给出[4]:

$$q=\left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V}\right)_T. \tag{18}$$

上式中 q 的数值对不同的晶体是不同的,例如对 NaCl,其 q 值在 1 左右[4]. 考虑到(3)式,(18)式可写成

$$q=-\frac{B}{\gamma}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial P}\right)_T. \tag{19}$$

将(13),(17)式和(19)式代入(14)式,并考虑到(1)式可得

$$\delta(T,P)=\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T-1+q+\left(\frac{\partial \ln c_v}{\partial \ln V}\right)_T. \tag{20}$$

当温度 T 不变时,在简谐近似下定容热容量 c_v 与体积 V 无关,因此(20)式等号右边第四项可略去不计.于是有

$$\delta(T,P)=\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T-1+q. \tag{21}$$

(21)式便是我们所求得的关于 $\delta(T,P)$ 与 $\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T$ 的普遍关系. 式中若 $q=0$,则得(12)式;若 $q=1$,则得(8)式. 因此,Chang 和 Anderson 的结果只是(21)式的两种特殊情形.

2. 对 $\delta(T,P)=\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T-1$ 和 $\delta(T,P)=\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T$ 的检验

若 $\delta(T,P)=\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T-1$,代入(4)式后有

$$\left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial \ln B}{\partial P}\right)_T+\frac{1}{B}. \tag{22}$$

积分上式可得

$$\frac{\alpha(T,P)}{\alpha(T,0)}\cdot\frac{B(T,P)}{B(T,0)}=\left[\frac{V(T,P)}{V(T,0)}\right]^{-1}, \tag{23}$$

式中 $V(T,P)$ 表示温度是 T,压强是 P 时的固体体积,$V(T,0)$ 表示在同样温度下,压强是零时的固体体积.

(23)式说明在一定温度下，$\alpha(T,P)\cdot B(T,P)$ 的值随 $[V(T,P)/V(T,0)]$ 的值的增大而减小。但是 Yagi[6] 的实验结果表明：$\alpha(T,P)\cdot B(T,P)$ 的值随 $[V(T,P)/V(T,0)]$ 值的增大有一定的变化，并不一定减小。如图 1 所示，对 NaF，KF-I，LiF，其 $\alpha(T,P)\cdot B(T,P)$ 的值随 $[V(T,P)/V(T,0)]$ 的值的增大而减小，而对 KF-II，CsCl，其 $\alpha(T,P)\cdot B(T,P)$ 的值却随 $[V(T,P)/V(T,0)]$ 值的增大而增大。而且一般而言固体的 $\alpha(T,P)\cdot B(T,P)$ 与 $[V(T,P)/V(T,0)]$ 之间并不成简单的线性关系。

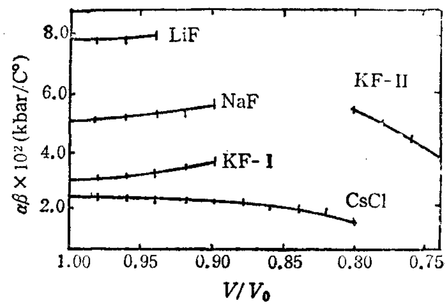

图 1　αB 与 V/V_0 间的变化曲线(取自文献[6])

同理，若 $\delta(T,P)=\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T$，有

$$\frac{\alpha(T,P)}{\alpha(T,0)}\frac{B(T,P)}{B(T,0)}=1. \tag{24}$$

显然，上式亦不能解释 Yagi 的实验结果。

3. 对 $\delta(T,P)=\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T-1+q$ 的检验

将(21)式代入(4)式，并且假定 q 值与 P 无关，积分后可得

$$\frac{\alpha(T,P)}{\alpha(T,0)}\frac{B(T,P)}{B(T,0)}=\left[\frac{V(T,P)}{V(T,0)}\right]^{q-1}. \tag{25}$$

由(25)式可知，固体的 $\alpha(T,P)\cdot B(T,P)$ 值随 $[V(T,P)/V(T,0)]$ 的变化关系，取决于其 q 值的大小。q 值小于 1 时，其 $\alpha(T,P)\cdot B(T,P)$ 值随 $[V(T,P)/V(T,0)]$ 值的增大而减小；q 值大于 1 时，其 $\alpha(T,P)\cdot B(T,P)$ 值随 $[V(T,P)/V(T,0)]$ 值的增大而增大。这与 Yagi 的实验结果基本符合[6]。在图 1 中，对 NaF，KF-I，LiF，其 $\alpha(T,P)B(T,P)$ 值随 $[V(T,P)/V(T,0)]$ 值的增大而非线性地减小，说明它们的 q 值均小于 1；而对 KF-II，CsCl，则相反，说明它们的 q 值均大于 1。

特别应当指出的是，在(25)式中，当 $q=0$ 时，即得(23)式；当 $q=1$ 时，即得(24)式。因此，(25)式是关于 $\delta(T,P)$ 与 $\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T$ 之间的普遍关系。

三、$B(T,P)$ 与 P 之间的普遍关系

为了导出等温体积弹性模量与压强之间的普遍关系，我们假定体系的势能平均值为两负幂项之和

$$U(V)=-\frac{a}{V^m}+\frac{b}{V^n}, \tag{26}$$

式中 V 是体积，m，n，a，b 是与材料结构有关的参数，且 $n>m>0$。根据德拜理论，固

体的压强与其体积、体系势能平均值以及热振动能量之间的关系是

$$P = -\frac{dU}{dV} + \gamma \frac{\bar{E}}{V}. \tag{27}$$

在高压与温度不太高的条件下，我们忽略热振动对压强的贡献且在温度不变时，有

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T. \tag{28}$$

(28)式代入(3)式，可得

$$B = V\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T. \tag{29}$$

将(26)式分别代入(28)和(29)式，有

$$P = -\frac{ma}{V^{m+1}} + \frac{nb}{V^{n+1}}; \tag{30}$$

$$B = -\frac{m(m+1)a}{V^{m+1}} + \frac{n(n+1)b}{V^{n+1}} \tag{31}$$

及

$$\left(\frac{\partial B}{\partial V}\right)_T = \frac{m(m+1)^2 a}{V^{m+2}} - \frac{n(n+1)^2 b}{V^{n+2}}. \tag{32}$$

将(31)式代入(30)式，得

$$P = \frac{B}{m+1} - \frac{n(n-m)b}{(m+1)V^{n+1}}, \tag{33}$$

或

$$P = \frac{B}{n+1} - \frac{m(n-m)a}{(n+1)V^{m+1}}. \tag{34}$$

因为 $\left(\frac{\partial B}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$，且 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -B/V$，所以(32)式可写成

$$B\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = \frac{n(n+1)^2 b}{V^{n+1}} - \frac{m(m+1)^2 a}{V^{m+1}}. \tag{35}$$

将(33)，(34)式代入(35)式，有

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = (n+m+2) - (n+1)(m+1)\frac{P}{B}. \tag{36}$$

令 $\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_{T,P\to 0} = B_0'$，$\left(\frac{\partial^2 B}{\partial P^2}\right)_{T,P\to 0} = B_0''$，$B_0 = B(T, 0)$，(36)式可写成

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = B_0' + B_0 B_0'' \frac{P}{B}. \tag{37}$$

(37)式便是我们所得到的 $B(T, P)$ 与 P 之间的普遍关系式。由(37)式可以看到，当压强不太高，即 $B_0 B_0'' \frac{P}{B} \ll B_0'$ 时，略去 $B_0 B_0'' \frac{P}{B}$ 项，积分后可得到 Murnaghan 近似方程(6)。可见(6)式是(37)式的零级近似。倘若将(6)式代入(37)式等号右端，即可得到 $\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T$ 的一级近似式

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = B_0' + B_0 B_0'' \frac{P}{B_0 + B_0' P}. \tag{38}$$

(38)式取压强趋于无穷大时的极限

$$\lim_{P\to\infty}\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = B_0' + \frac{B_0 B_0''}{B_0'}, \tag{39}$$

说明在一级近似下,随着压强的增大,$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T$ 的值不断减小,最后将趋于定值:$B_0'+\frac{B_0 B_0''}{B_0'}$.

四、参数、热膨胀系数 Anderson-Grüneisen 与压强之间的新关系

1. Anderson-Grüneisen 参数 $\delta(T,P)$ 与压强 P 之间的新关系

联立(21),(37)两式,可立即得到

$$\delta(T,P) = B_0' - 1 + q + B_0 B_0'' \frac{P}{B(T,P)}. \tag{40}$$

令 $\delta(T,0) = B_0' - 1 + q$ 后,上式可写成

$$\delta(T,P) = \delta(T,0) + B_0 B_0'' \frac{P}{B(T,P)}. \tag{41}$$

(40)式或(41)式是我们所得到的关于 $\delta(T,P)$ 与 P 之间的新关系.

取(41)式的零级近似,即 Murnaghan 近似时,则

$$\delta(T,P) = \delta(T,0) = B_0' - 1 + q. \tag{42}$$

取(41)式的一级近似,则

$$\delta(T,P) = \delta(T,0) + B_0 B_0'' \frac{P}{B_0 + B_0' P}. \tag{43}$$

且

$$\lim_{P\to\infty}\delta(T,P) = \delta(T,0) + \frac{B_0 B_0''}{B_0'}. \tag{44}$$

由(43)式和(44)式可知,在一级近似下,$\delta(T,P)$ 值随压强的增大不断减小,当压强趋于无穷大时,$\delta(T,P)$ 也趋于定值: $\delta(T,0) + \frac{B_0 B_0''}{B_0'}$.

2. 热膨胀系数 $\alpha(T,P)$ 与压强 P 之间的新关系

由(25)式,有

$$\frac{\alpha(T,P)}{\alpha(T,0)} = \left[\frac{V(T,0)}{V(T,P)}\right]^{1-q} \frac{B_0}{B(T,P)}. \tag{45}$$

从理论上讲,我们由(37)式求出 $B(T,P)$ 与 P 之间的函数关系后再代入(45)式, 即可得到 $\alpha(T,P)$与 P 之间的函数关系. 然而我们无法从(37)式直接解出 $B(T,P)$ 与 P 之间函数关系的数学表达式. 下面我们用迭代法求出(37)式的近似解. 由(37)式,有

$$\frac{1}{2}\left[\frac{\partial B^2}{\partial P}\right]_T = B_0'B + B_0B_0''P. \tag{46}$$

用上式作迭代方程，当我们忽略 $B_0B_0''P$ 对 $\left[\frac{\partial B^2}{\partial P}\right]_T$ 的贡献时，即可得到(46)式的零级近似解，亦即 Murnaghan 近似方程(6)用(6)式代入(46)式等号右端，可得到 $B(T,P)$ 的一级近似解

$$B(T,P) = [(B_0 + B_0'P)^2 + B_0B_0''P^2]^{\frac{1}{2}}. \tag{47}$$

如再将(47)式代入(46)式等号右端，则可得到 $B(T,P)$ 的二级近似解，等等。

现在用 $B(T,P)$ 的一级近似表达式(47)式来讨论 $\alpha(T,P)$ 与 P 之间的关系．将(47)式代入(45)式，则

$$\frac{\alpha(T,P)}{\alpha(T,0)} = \left[\frac{V(T,0)}{V(T,P)}\right]^{1-q}\frac{B_0}{B_0 + B_0'P}\left[1 + \frac{B_0B_0''P}{(B_0 + B_0'P)^2}\right]^{-\frac{1}{2}}, \tag{48}$$

(48)式便是我们所得到的 $\alpha(T,P)$ 与 P 之间的新关系．

五、讨　论

1. 关于 $\delta(T,P)$ 与 P 的关系

Anderson 假定 $\delta(T,P) = \delta(T,0)$，它导致 $\delta(T,P) = \left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T$，即(8)式成立，且在 Murnagha 近似下，有

$$\delta(T,P) = \delta(T,0) = B_0'. \tag{49}$$

但是在本工作中，$\delta(T,P) = B_0' - 1 + q + B_0B_0''P/B(T,P)$，取零级近似时，$\delta(T,P) = \delta(T,0) = B_0' - 1 + q$．显然，当 $q = 1$ 时，二者一致．这说明 Anderson 的假设，是本工作结果在零级近似下，且当 $q = 1$ 时的特殊情形．

若将本工作的(42)式代入 Guillermet 的结果(11)式，则

$$\frac{\delta(T,P)}{\delta(T,0)} = \frac{B_0}{B_0 + (1-q)p}. \tag{50}$$

当 $q = 1$ 时，$\delta(T,P) = \delta(T,0) = B_0'$，二者一致．但是 Guillermet 的结果(11)式，是在假定(6)式和(9)式(B_0' 与 T 无关)成立的前提下导出的．B_0' 与 T 无关的假设与许多实验事实不符[6-8]，说明它不具普遍性．

2. 关于 $\alpha(T,P)$ 与 P 的关系

在(48)式中，若令 $B_0'' = 0$，即采用 Murnagha 近似时，则

$$\frac{\alpha(T,P)}{\alpha(T,0)} = \left[\frac{V(T,0)}{V(T,P)}\right]^{1-q}\frac{B_0}{B_0 + B_0'P}. \tag{51}$$

考虑到(42)式，(51)式可写成

$$\frac{\alpha(T,P)}{\alpha(T,0)} = \left[\frac{V(T,P)}{V(T,0)}\right]^{\delta(T,0)}. \tag{52}$$

这与 Anderson 假设 $\delta(T,P)$ 与 P 无关时所得到的结果(7)式相同，只不过(7)式中的

$\delta(T,0)=B_0'$。

将(42)式代入(10)式，则

$$\frac{\alpha(T,P)}{\alpha(T,0)}=\frac{B_0+[1-q]}{B_0+B_0'P}. \tag{53}$$

在(51)和(53)式中，若令 $q=1$，则二者均为

$$\frac{\alpha(T,P)}{\alpha(T,0)}=\frac{B_0}{B_0+B_0'P}. \tag{54}$$

而(7)式在 Anderson 的假设 $\delta(T,0)=B_0$ 下，也可以写成(54)式的形式。

[1] O. L. Anderson, *Phys. Rev.*, 144 (1966), 553.
[2] O. L. Anderson, *J. Geophys. Res.*, 72(1967), 3661.
[3] A. F. Guillermet, *J. Phys. Chem. Solids*, 47(1986), 605.
[4] S. Yamamoto, I. Ohno and O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids*, 48(1986), 143.
[5] Y. A. Chang, *J. Phys. Chem. Solids*, 28(1967), 697.
[6] T. Yagi, *J. Phys. Chem. Solids*, 39(1978), 563.
[7] R. Boehler, and G. C. Kennedy., *J. Phys. Chem. Solids*, 41 (1980), 1019.
[8] R. Boehler and G. C. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids*, 41(1980), 517.

THE PRESSURE DEPENDENCE OF THE EXPANSIVITY AND OF THE ANDERSON-GRÜNEISEN PARAMETER IN THE GENERAL CONDITION

YAN ZU-TONG

Department of Physics, Anhwei Normal University

SUN ZHEN-HUA

Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica

(Received 12 October 1987; revised manuscript received 10 April 1989)

ABSTRACT

In this paper, the general relations between the Anderson-Grüneisen parameter and the first derivative of the bulk modulus with respect to pressure and between the bulk modulus and pressure are derived theoretically. And from these relations, we further obtain the pressure dependence of the Anderson-Grüneisen parameter and of the coefficient of thermal expansion under general conditions.