

基于 Helmholtz 自由能模型的聚乙烯的完全物态方程

张旭平 王桂吉 罗斌强 谭福利 赵剑衡 孙承伟 刘仓理

A complete equation of state for polyethylene based on Helmholtz free energy

Zhang Xu-Ping Wang Gui-Ji Luo Bin-Qiang Tan Fu-Li Zhao Jian-Heng Sun Cheng-Wei Liu Cang-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 056501 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.056501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.056501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I5>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

同步辐射高压单晶衍射实验技术

High pressure single-crystal synchrotron X-ray diffraction technique

物理学报.2017, 66(3): 036203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036203>

基于二水草酸镁 ( $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 的无水碳酸镁 ( $\text{MgCO}_3$ ) 的高压制备和表征

High pressure synthesis of anhydrous magnesium carbonate ( $\text{MgCO}_3$ ) from magnesium oxalate dihydrate ( $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and its characterization

物理学报.2017, 66(3): 036202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036202>

平板冲击下氧化铝陶瓷弹性前驱波衰减的细观机理

Mesomechanism of elastic precursor decay in alumina under plate impact loading

物理学报.2016, 65(16): 166201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.166201>

磁驱动准等熵加载下 Z 切石英晶体的折射率

Refractive index of Z-cut quartz under magnetically driven quasi-isentropic compression

物理学报.2016, 65(4): 046201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046201>

高密度氦相变的分子动力学研究

Molecular dynamics study on the phase transition of high density helium

物理学报.2015, 64(1): 016202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016202>

# 基于Helmholtz自由能模型的聚乙烯的完全物态方程\*

张旭平<sup>1)</sup> 王桂吉<sup>1)</sup> 罗斌强<sup>1)</sup> 谭福利<sup>1)</sup> 赵剑衡<sup>1)†</sup> 孙承纬<sup>1)</sup> 刘仓理<sup>2)</sup>

1)(中国工程物理研究院流体物理研究所, 绵阳 621900)

2)(中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

(2016年9月15日收到; 2016年12月7日收到修改稿)

基于Helmholtz自由能建立了聚乙烯的完全物态方程, 通过该模型计算获得了聚乙烯的150 GPa压力范围内的冲击 Hugoniot 关系、冲击波温度-压力关系, 计算结果与已有实验结果和分子动力学计算结果均符合较好, 表明构建的物态方程对描述聚乙烯离解相变压力150 GPa内的热力学量具有很好的适用性.

**关键词:** Helmholtz 自由能, 完全物态方程, 聚乙烯, 高温高压

**PACS:** 65.60.+a, 62.50.-p, 64.10.+h

**DOI:** 10.7498/aps.66.056501

## 1 引言

聚乙烯是一种典型的化学单体为 $[-CH_2-]$ 的聚合物, 其在军事和民用系统中均扮演着重要的角色, 如用于激光驱动惯性约束聚变的靶壳、防碰撞和爆轰的轻质防护装甲等. 因此, 为了提高系统的可靠和安全性, 对聚乙烯材料高压状态方程研究非常重要<sup>[1-4]</sup>. 从1977年开始, Marsh<sup>[5]</sup>, Nellis等<sup>[6]</sup>以及黄秀光等<sup>[7]</sup>分别采用爆轰加载、二级轻气炮加载、激光加载方式开展了聚乙烯的动态压缩性能研究, 但实验数据还比较单一, 主要为冲击 Hugoniot 关系, 缺乏高压下的温度数据. 并且由于2000—3000 K以内的瞬态测温仍是技术难题, 对低压范围内材料的热力学参数还不能清晰的描述<sup>[8,9]</sup>. 早在1968年, Pastine<sup>[10]</sup>采用混合物模型构建了聚乙烯状态方程, 预测了2 GPa内不同结晶度聚乙烯的热力学量. 之后于1982年Dowell<sup>[11]</sup>基于Marsh的冲击 Hugoniot 数据, 采用CANDIDE和PANDA软件计算了聚乙烯的物态方程, 但未公布模型方程和参数. 近年来随着第一性原理计算

的发展, 已有部分微观的数值模型能给出聚乙烯的热动力学响应数据<sup>[12,13]</sup>, 但受材料电子结构的复杂程度、计算结果校验和模型复杂等因素影响, 在实际工作中使用最广泛的仍是半经验的三项式物态方程<sup>[14-16]</sup>. 基于以上原因, 开展聚乙烯的半经验的物态方程研究对解决当前低压范围动态压缩响应和热动力学过程描述具有现实意义和实用价值. 本文采用Helmholtz自由能模型构建了聚乙烯的完全物态方程, 计算和分析了模型参数及其适用范围, 并开展了冲击绝热线、Hugoniot温度等参数计算.

## 2 状态方程模型

根据热动力学理论, 从系统的薛定谔方程出发, 在绝热近似或静态近似下系统的物体方程可由点阵和电子两个子系统的贡献相加得到, 再将这两部分的状态分为零温部分(与温度无关)和非零温部分, 固体材料热动力学完整的状态方程的自由能为

$$F(V, T) = F_C(V) + F_a(V, T) + F_e(V, T), \quad (1)$$

\* 国家自然科学基金(批准号: 11327803, 11272295, 11502252, 11302203)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jianh\_zhao@caep.ac.cn

式中  $F_C(V)$ ,  $F_a(V, T)$ ,  $F_e(V, T)$  分别为冷能、热振动自由能以及电子热激发自由能,  $V$  和  $T$  分别是温度和比容<sup>[17,18]</sup>. 冷能用米埃势给出的冷能关系<sup>[19,20]</sup>

$$F_C(V) = \frac{B_0 \text{ K} V_0 \text{ K}}{m-n} (\sigma_c^m/m - \sigma_c^n/n) + E_{\text{coh}}, \quad (2)$$

其中  $\sigma_c = V_0 \text{ K}/V$ ,  $V_0 \text{ K}$  是  $p = 0$ ,  $T = 0 \text{ K}$  时的比体积; 体积模量  $B_C = -V dP_c/dV$ , 式中  $P_c$  为冷压,  $B_0 \text{ K}$  是  $\sigma_c = 1$  时的体积模量;  $m, n$  分别为描述分子间排斥力和吸引力的幂指数;  $E_{\text{coh}}$  为常数, 由  $F(V_0 \text{ K}) = 0$  得  $E_{\text{coh}} = B_0 \text{ K} V_0 \text{ K}/mn$ .

根据德拜固体模型, 原子的热振动激发的振动包括频率较低的声频振动和频率较高的光频振动, 其中光频振动对自由能的贡献可以忽略. 原子谐振动自由能<sup>[21]</sup>为

$$F_a(V, T) = \frac{3RT}{v} \ln(1 - \exp(-\theta/T)) - \frac{RT}{v} D(\theta/T), \quad (3)$$

式中  $R$  为普适气体常数;  $v$  等效摩尔质量;  $\theta$  为德拜温度;  $D(x)$  为德拜函数.

虽然模型中包括了热激发电子的自由能部分, 但由于聚合物材料的价带和传导带的能量间隙约  $2 \text{ eV}$ , 因此计算中在温度小于约  $10^4 \text{ K}$  时电子的热激发自由能部分可以忽略<sup>[19]</sup>.

得到自由能后, 由热力学关系式

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (4)$$

$$E = -T^2 \frac{\partial(F/T)_V}{\partial T}, \quad (5)$$

其中  $P$  为压力,  $E$  为内能, 可计算得到需要的物理量.

### 3 自由能模型参数

将冷能关系代入热力学关系(4)式, 计算的冷压为

$$P_c = \left( - \frac{\partial F_c}{\partial V} \right)_T = - \frac{B_0 \text{ K}}{m-n} (\sigma_c^{m+1} - \sigma_c^{n+1}). \quad (6)$$

由体积模量的定义, 体积模量及体积模量对冷压的导数分别为

$$B_C = -V dP_c/dV$$

$$= - \frac{B_0 \text{ K}}{m-n} [(m+1)\sigma_c^{m+1} - (n+1)\sigma_c^{n+1}], \quad (7)$$

$$B'_p = dB_c/dP_c = \frac{(m+1)^2 \sigma_c^m - (n+1)^2 \sigma_c^n}{(m+1)\sigma_c^m - (n+1)\sigma_c^n}, \quad (8)$$

其中  $B'_p$  为体积模量对冷压的导数; 当  $\sigma_c = 1$  时, 由(8)式得

$$B'_{0 \text{ K}} = m + n + 2, \quad (9)$$

其中  $B'_{0 \text{ K}}$  为体积模量对冷压的导数  $B'_p$  在  $\sigma_c = 1$  时的值.

参数  $V_0 \text{ K}$  采用近似计算公式<sup>[21]</sup>

$$V_0 \text{ K} \approx V_0(1 - 180\alpha_0), \quad (10)$$

其中  $\alpha_0$  为常温、常压下的热膨胀系数,  $V_0$  是常温、常压下的比容. 通常材料在常温、常压为初态的冲击 Hugoniot 关系式满足

$$D = C_0 + \lambda_0 u, \quad (11)$$

其中  $D$  为冲击波速度,  $u$  为粒子速度,  $C_0, \lambda_0$  为冲击 Hugoniot 关系式参数. 假设零温下的冲击 Hugoniot 关系式为

$$D = C_{0 \text{ K}} + \lambda_{0 \text{ K}} u, \quad (12)$$

$$P_c = \frac{C_{0 \text{ K}}^2 (1 - V/V_0 \text{ K})}{V_0 \text{ K} (1 - \lambda_{0 \text{ K}} + \lambda_{0 \text{ K}} V/V_0 \text{ K})^2}, \quad (13)$$

其中  $C_{0 \text{ K}}, \lambda_{0 \text{ K}}$  为冲击零温冲击 Hugoniot 关系式参数, 则由近似计算得<sup>[22]</sup>

$$C_{0 \text{ K}}^2 = C_0^2 \frac{(1-\varphi)^2}{(1-\lambda_0\varphi)^3} [1 + (\lambda_0 - \gamma_0)\varphi], \quad (14)$$

$$\lambda_{0 \text{ K}} = \lambda_0 \left( \frac{C_0}{C_{0 \text{ K}}} \right)^2 \frac{(1-\varphi)^3}{(1-\lambda_0\varphi)^4} \times \left[ \left( 1 + \frac{1}{2}\lambda_0\varphi \right) \left( 1 - \frac{1}{2}\gamma_0\varphi \right) - \frac{\gamma_0^2\varphi}{4} \left( \frac{1}{\lambda_0} - \varphi \right) \right], \quad (15)$$

其中  $\varphi = 1 - V_0 \text{ K}/V$ ,  $\gamma_0$  为常温常压下的 Grüneisen 系数.

已知 Hugoniot 线与等熵线在同一始点处具有二阶相切特性, 则在  $V = V_0 \text{ K}$  处得冷压线与 Hugoniot 线二阶相切, 由此结合  $B_C$  与  $B'_p$  的定义, 计算的  $B_0 \text{ K}, B'_{0 \text{ K}}$  分别<sup>[22]</sup>为

$$B_0 \text{ K} = -V_0 \text{ K} \left( \frac{dP_c}{dV} \right)_{V_0 \text{ K}} = \rho_0 \text{ K} C_{0 \text{ K}}^2, \quad (16)$$

$$\begin{aligned}
 B'_{0\text{ K}} &= \left( \frac{dB}{dp} \right)_{V_{0\text{ K}}} \\
 &= -1 - V_{0\text{ K}} \frac{(d^2 p_c / dV^2)_{V_{0\text{ K}}}}{(dp_c / dV)_{V_{0\text{ K}}}} \\
 &= 4\lambda_{0\text{ K}} - 1.
 \end{aligned} \tag{17}$$

由已知常温常压下实验参数(见表1), 根据(10)式、(14)式—(17)式计算的冷能参数见表1, 其中自由参数  $m$  和  $n$  根据(6)式和(13)式的冷能相同拟合得到.

根据热压、热能和德拜温度之间的关系, 热振动自由能的德拜温度为

$$\frac{\theta}{\theta_0} = \exp \left( - \int \gamma(V) d \ln V \right), \tag{18}$$

$\theta_0$  是声频波的特征温度; Grüneisen 系数采用阿利特舒列尔等提出的经验公式

$$\gamma(V) = \frac{2}{3} + \left( \gamma_0 - \frac{2}{3} \right) \frac{j_1^2 + \ln^2 j_2}{j_1^2 + \ln^2(\sigma/j_2)}, \tag{19}$$

其中  $\sigma = V_0/V$ ,  $j_1, j_2$  是自由参数. 将(19)式代入(18)式积分后得

$$\begin{aligned}
 \frac{\theta}{\theta_0} &= \sigma^{\frac{2}{3}} \exp \left\{ \frac{1}{j_1} \left( \gamma_0 - \frac{2}{3} \right) (j_1^2 + \ln^2 j_2) \right. \\
 &\quad \left. \times \arctan \left( \frac{j_1 \ln \sigma}{j_1^2 - \ln(\sigma/j_2) \ln j_2} \right) \right\}, \tag{20}
 \end{aligned}$$

式中  $\theta_0$  通过测量常压、不同温度下的等压比热容数据拟合得到, Wunderlich<sup>[23]</sup> 采用 Tarasov 理论计算的  $\theta_0$  为 123 K. 根据密实材料 Hugoniot 线确定 Grüneisen 系数的方法<sup>[24]</sup>, 由

$$\gamma = V \frac{P_H - p_c}{E_H - E_c}, \tag{21}$$

结合 Hugoniot 关系式和冷压结果, 由(19)和(21)式, 得到  $j_1, j_2$  的最优化值. 计算得到的自由能模型参数见表1.

表1 自由能模型参数

Table 1. Parameters of Helmholtz free energy.

$V_0 / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$C_0 / \text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	$\lambda_0$	$\gamma_0$	$\theta_0 / \text{K}$	$\alpha_0 / 10^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$	$m$	$j_2$
1.048	3.66 <sup>[5-7]</sup>	1.295 <sup>[5-7]</sup>	0.739 <sup>[11]</sup>	123 <sup>[23]</sup>	0.295 <sup>[23]</sup>	3.15	0.9
$V_{0\text{ K}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$C_{0\text{ K}} / \text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	$\lambda_{0\text{ K}}$	$B_{0\text{ K}} / \text{GPa}$	$B'_{0\text{ K}}$	$\nu / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$n$	$j_1$
0.9924	3.913	1.290	15.43	4.161	3.5	-0.989	0.75

#### 4 计算结果与讨论

Hugoniot 数据是标定高压状态方程重要的实验数据, 采用自由能模型计算的聚乙烯的冲击 Hugoniot 线见图1, 与已有相应压力段的实验结果符合较好. 计算的沿冲击 Hugoniot 关系的温度见图2(a), 该结果与第一性原理计算的结果一致. 以上结果表明, 本文构建的物态方程对描述聚乙烯离解相变压力范围内的热力学量具有很好的适用性. 拟合后计算的聚乙烯随压缩度变化的 Grüneisen 系数见图2(b).

该 Helmholtz 自由能模型虽然能给出较好的状态方程计算结果, 但模型描述中对聚乙烯微观物理量采用了统计结果和近似, 并且模型未考虑聚乙烯的熔化、离解物理过程, 因此很有必要讨论以上的近似的适用范围和相应参数的合理性.

在冷能和冷压计算中, 假定零温下的冲击 Hugoniot 也为线性关系, 该假设已隐含假设了所

研究的压力范围内材料的冲击 Hugoniot 关系没有间断、拐折, 即随着压缩没有明显的体积压缩和膨胀变化点. 实验中聚乙烯 Hugoniot 线基本为线性关系, 压缩过程中熔化、离解引入的体积变化基本可以忽略, 所以符合该假定. 零温冲击 Hugoniot 关系参数  $C_{0\text{ K}}$  和  $\lambda_{0\text{ K}}$ , 以及体积模量  $B_{0\text{ K}}$  和体积模量对压力的导数  $B'_{0\text{ K}}$  均由初态为常温常压 Hugoniot 关系参数  $C_0, \lambda_0$  计算得到. 参数计算过程中假定: 1) 冲击 Hugoniot 关系和等熵压缩线在 0 K 处二阶相切; 2) 采用常态下的 Grüneisen 系数近似零温下的 Grüneisen 系数. 由于低压下材料的等熵压缩线和冲击 Hugoniot 几乎重合, 并且零温和常温的比容相差不大, 所以以上假定均是合理的. 但计算过程强烈地依赖于  $C_0, \lambda_0$  的值, 尤其是  $B'_{0\text{ K}}$  对  $\lambda_{0\text{ K}}$  的依赖, 导致  $B'_{0\text{ K}}$  比其他文献中类似聚合物的值偏小, 进一步导致计算的自由参数  $n$  为负数. 虽然整套参数可以保证计算的冷压线的可靠性, 但由于  $n$  为负值导致该套参数仅限于描述压缩过程, 对膨胀过程不适用.

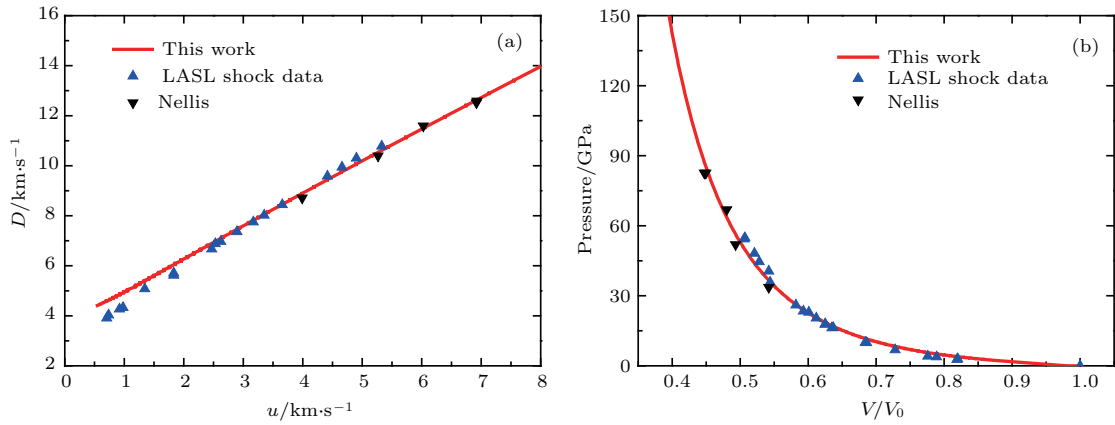


图1 (网刊彩色) 聚乙烯的冲击 Hugoniot 线 (a)  $D-u$  关系; (b)  $P-V$  关系

Fig. 1. (color online) Shock Hugoniot curves of polyethylene: (a)  $D-u$  relation; (b)  $P-V$  relation.

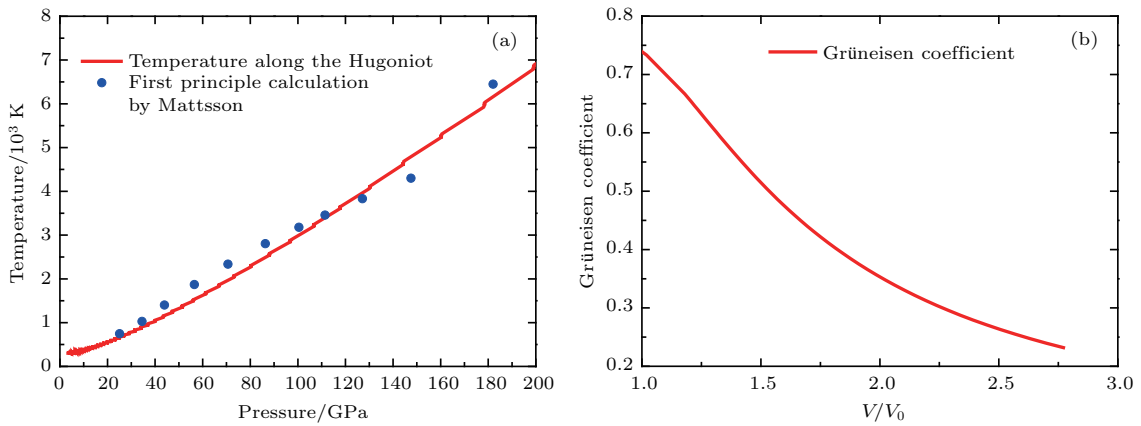


图2 (a) 沿冲击 Hugoniot 线的温度; (b) Grüneisen 系数

Fig. 2. (a) Shock Hugoniot temperature; (b) Grüneisen coefficient.

热振动自由能计算中忽略了频率较高的光频振动部分和非谐振部分, 所以导致计算热压和热能均对材料等效摩尔质量产生依赖, Dowell 在计算中采用 2.67 g/mol, 本文采用等效摩尔质量为 3.5 g/mol. 并且由于未考虑熔化和离解相变模型, 所以计算的温度结果在 150 GPa 以内相对符合较好, 但在压力达到聚乙烯的离解压力范围后出现偏离. 若想更好地描述相变过程和让模型有更宽适用压力范围, 必须细化对热振动自由能的描述, 在该模型的基础上增加相变模型部分.

## 5 结 论

基于 Helmholtz 自由能建立了聚乙烯的完全物态方程, 包括冷能、原子热振动自由能和电子热激发自由能部分. 通过该模型, 计算获得了聚乙烯的 150 GPa 压力范围内的冲击 Hugoniot 关系、冲击波温度-压力关系, 计算结果与已有实验结果和计算

结果均符合较好, 表明构建的物态方程具有很好的合理性和适用性. 模型中未考虑熔化、相变等物理过程的简化处理, 并没有影响到计算结果的准确性, 分析认为由于聚乙烯低压相变的比容变化较小, 并且其冲击 Hugoniot 关系基本为线性关系, 但在模型推广到其他聚合物材料时, 须考核近似的合理性和验证适用压力范围.

## 参考文献

- [1] Millett J C F, Bourne N K 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 2901
- [2] Bourne N K, Millett J C F, Goveas S G 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 5714
- [3] Barrios M A, Hicks D G, Boehly T R, Fratanduono D E, Eggert J H, Celliers P M, Collins G W, Meyerhofer D D 2010 *Phys. Plasmas* **17** 056307
- [4] Barrios M A, Boehly T R, Hicks D G, Fratanduono D E, Eggert J H, Collins G W, Meyerhofer D D 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 093515

- [5] Marsh S P 1980 *LASL Shock Hugoniot Data* (California: University of California Press) pp439–442
- [6] Nellis W J, Ree F H, Traintor R J, Mitchell A C, Boslough M B 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 2789
- [7] Huang X G, Fu S Z, Shu H, Ye J J, Wu J, Xie Z Y, Fang Z H, Jia G, Luo P Q, Long T, He J H, Gu Y, Wang S J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6394 (in Chinese) [黄秀光, 傅思祖, 舒桦, 叶君建, 吴江, 谢志勇, 方智恒, 贾果, 罗平庆, 龙滔, 何钜华, 顾援, 王世绩 2010 物理学报 **59** 6394]
- [8] Gu Y J, Chen Q F, Cai L C, Chen Z Y, Zhen J 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 085101
- [9] Fortov V E, Lomonosov I V 2010 *Shock Waves* **20** 53
- [10] Pastine D J 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 3012
- [11] Dowell F 1982 *LANL Tech. Rep.* **9564** 11
- [12] Mattsson T R, Lane J M D, Cochrane K R, Desjarlais M P, Thompson A P, Pierce F, Grest G S 2010 *Phys. Rev. B* **81** 054103
- [13] Chantawansri T L, Sirk T W, Byrd E F C, Andzelm J W, Rice B M 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 204901
- [14] Root S, Hail T A, Lane J M D, Thompson A P, Grest G S, Schroen D G, Mattsson T R 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 103502
- [15] Yu J D, Li P, Wang W Q, Wu Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 116401 (in Chinese) [于继东, 李平, 王文强, 吴强 2014 物理学报 **63** 116401]
- [16] Li Y H, Chang J Z, Li X M, Yu Y Y, Dai C D, Zhang L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 206203 (in Chinese) [李英华, 常敬臻, 李雪梅, 俞宇颖, 戴程达, 张林 2012 物理学报 **61** 206203]
- [17] Xu S X, Zhang W X 1986 *Introduction to Practical Equation of State* (Beijing: Higher Education Press) p249 (in Chinese) [徐锡申, 张万箱 1986 实用物态方程理论导引 (北京: 高等教育出版社) 第 249 页]
- [18] Zhang L, Li Y H, Yu Y Y, Li X M, Ma Y, Gu C G, Dai C D, Cai L C 2011 *Physica B* **406** 4163
- [19] Khishchenko K V, Lomonosov I V, Fortov V E 1998 *High Temperatures-High Pressure* **30** 373
- [20] Bushman A V, Lomonosov I V, Fortov V E, Khishchenko K V, Zhernokletov M V, Sutulov Y N 1996 *Sov. Phys. JETP* **82** 895
- [21] Tang W H, Zhang R Q 2008 *Introduction of Theory and Computation of Equations of State* (Beijing: Higher Education Press) p224 (in Chinese) [汤文辉, 张若棋 2008 物态方程理论及计算概述 (北京: 高等教育出版社) 第 224 页]
- [22] Wu Q, Jing F Q, Li X Z 2005 *Chin. J. High Pressure Phys.* **19** 97 (in Chinese) [吴强, 经福谦, 李欣竹 2005 高压物理学报 **19** 97]
- [23] Wunderlich B 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 1207
- [24] Jing F Q 1999 *Introduction to Experimental Equation of State* (Beijing: Science Press) p372 (in Chinese) [经福谦 1999 实验物态方程导引 (北京: 科学出版社) 第 372 页]

# A complete equation of state for polyethylene based on Helmholtz free energy\*

Zhang Xu-Ping<sup>1)</sup> Wang Gui-Ji<sup>1)</sup> Luo Bin-Qiang<sup>1)</sup> Tan Fu-Li<sup>1)</sup> Zhao Jian-Heng<sup>1)†</sup>  
Sun Cheng-Wei<sup>1)</sup> Liu Cang-Li<sup>2)</sup>

1) (*Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

2) (*China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

( Received 15 September 2016; revised manuscript received 7 December 2016 )

## Abstract

Polyethylene (PE) is an important kind of plastic, which plays a significant role as the shell material of the fuel capsule, light weight structural element subjected to intense mechanical impact and explosion load. And it is well accepted that semi-empirical three-term equation of state (EOS) is one of the most widely used EOSs in practical work. Therefore, studies of semi-empirical three-term EOS of PE are significant for accurately predicting and analyzing the physical processes and experimental results under high pressure compression. A semi-empirical three-term complete EOS of PE based on the model of Helmholtz free energy is established in this work. According to the EOS model, the Helmholtz free energy is composed of cold energy, thermal contribution of atoms and thermal excitation of electrons. The cold energy is calculated by using the Mie potential. The optical frequency branch of atomic vibration and the thermal contribution of electrons are neglected in the calculation at temperatures below  $10^4$  K. The parameters of Helmholtz free energy are calculated by using the shock Hugoniot data and thermal parameters at ambient state. And then, the application pressure range and reliability of the semi-empirical three-term EOS of PE are evaluated. Shock Hugoniot, shock wave temperature and Grüneisen coefficient of PE are deduced from the EOS. The results show that shock Hugoniot and shock wave temperature are consistent well with the experimental data and the first-principle calculation in a pressure range of 150 GPa. Because the specific volume of PE does not change obviously in the melting and chain dissociation process, the assumption of linear Hugoniot relation of PE is valid for calculating the cold energy parameters. The calculation results deviate from the experimental results at about 150 GPa while the compression lasts up to the chemical bond dissociation pressure of PE. In addition, the value of buck modulus and its derivative with respect to pressure at zero pressure and temperature depend strongly on Hugoniot parameters. Therefore, the parameter of Helmholtz free energy in this work is only valid for compression. In conclusion, the Helmholtz free energy model and parameters can well reproduce the experimental data and reasonably describe the thermodynamic state of PE at its dissociation pressure. Moreover, it should be pointed out that a more refined model of phase transition and thermal contribution of atoms and electrons should be considered when extrapolated to higher pressure.

**Keywords:** Helmholtz free energy, complete equation of state, polyethylene, high pressure and high temperature

**PACS:** 65.60.+a, 62.50.-p, 64.10.+h

**DOI:** 10.7498/aps.66.056501

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11327803, 11272295, 11502252, 11302203).

† Corresponding author. E-mail: [jianh\\_zhao@caep.ac.cn](mailto:jianh_zhao@caep.ac.cn)