

热力学物态方程参数的统计力学表示^{*}

耿华运^{1,2)†} 吴 强¹⁾ 谭 华¹⁾

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北京研究生部, 北京 100088)

(2000 年 10 月 14 日收到, 2000 年 12 月 18 日收到修改稿)

从统计力学出发, 在晶格谐振近似模型下重新导出了吴强-经福谦(吴-经)热力学物态方程, 给出了该物态方程参数, 即吴-经参数 R 的表示式, 致使对物态方程的计算不再依赖 Grüneisen 系数. 同时将由新参数计算出的冲击绝热线与用原参数计算得到的作比较, 二者相当一致, 表明统计模型给出的参数有效.

关键词: 物态方程, 疏松材料, 冲击绝热线, 晶格热振动

PACC: 6430, 6250, 6390

1 引 言

物态方程是材料的重要特性. 描述晶格热振动的 Mie-Grüneisen 方程建立在沿等容路径进行拓展的基础之上^[1,2], 在描述 Hugoniot 曲线斜率较大的材料或极低密度疏松材料的冲击压缩特性时不够理想^[3]. 具有较大疏松度的材料往往其 Hugoniot 曲线斜率也较大, 甚至斜率符号发生改变^[1,2], 只有用沿等压路径作拓展的方法才能较好地描述. Oh 和 Persson^[3,4] 最早给出完整的沿等压路径的物态方程, 他们利用热力学关系式

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_p = P \left[\frac{V}{\gamma} \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_s - 1 \right]$$

和冲击波界面上的流体力学关系及冲击波物理中的经验公式

$$\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_s \approx \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_H,$$

得出方程

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_p \approx P \left(\frac{1 - \mu}{\gamma\mu} (1 + b\mu) - 1 \right), \quad (1)$$

式中参数 b 是材料经验常数, 在物理上可看作是冲击波速度对粒子速度的斜率, 参数 μ 是材料的压缩比. 计算结果与实验符合较好, 但太多的近似和缺少理论基础使其普适性受到怀疑^[5].

吴强和经福谦(吴-经)^[6,7] 从热力学角度出发,

在假设材料的等压热容在温升过程中保持恒定的条件下, 模仿 Mie-Grüneisen 状态方程, 给出沿等压路径物态方程的另一种形式

$$V - V_c = \frac{R}{P} (H - H_c), \quad (2)$$

式中下标 c 是位于零温线上的值, H 是系统焓, R 是一个满足

$$R = \frac{P\gamma}{K_s} = \frac{P\gamma}{\rho C^2} \quad (3)$$

的积分常数, 一般认为它只依赖于压力. 吴-经方程(2)与 Rice 和 Walsh 提出的方程十分类似^[8], 但后者在推导中使用了经验关系, 而不是纯粹的热力学考虑. Oh 和 Persson 也是如此, 他们给出了比容增量与比内能增量的数学关系, 但在物理解释中却用了冲击波物理的经验假定, 由此导致该方程和吴-经方程联合求解出的材料声速与实验值有较大偏差. 相对而言, 由于有坚实的热力学理论基础, 吴-经方程的普适性更可靠些. 但因方程本身及参数 R 的物理含义并不清楚, 以及 R 的计算必须依赖 Grüneisen 系数, 使得方程不具有独立性. 本文试用统计力学方法重新导出吴-经方程, 给出参数 R 的统计力学表示式, 把它与材料的微观结构联系起来, 进而得到一个关于等压物态方程的清晰的物理图像.

2 晶格谐振近似下的吴-经方程

原则上吴-经方程和 Mie-Grüneisen 方程是相互

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 19804010)资助的课题.

[†] E-mail: genhy@sohu.com

平行的,是不同理论对同一物理现象的各自解释. Mie-Grüneisen 物态方程建立在晶格的谐振子模型基础上^[2],它描述了系统因晶格在平衡点附近作热振动而导致的压力改变.晶格的这种热振动其振幅应该远小于晶格尺度,只有这样热振动才不能明显地影响粒子间的相互作用,否则谐振子模型的有效性便值得怀疑.本文对吴-经方程的讨论仅限于谐振子模型有效的区域.以下带下标 n 的变量代表热谐振分量.

在固体晶格振动理论中,Debye 理论取得了极大成功,真实反应了晶格在常温下的各种特性,在其基础上得出的结论具有普遍意义.在 Debye 模型中,热振动导致的自由能为

$$F_n = 3Nk_B T \ln(1 - e^{-x}) - Nk_B T D(x), \quad (4)$$

式中 $D(x)$ 是 Debye 函数, $x = \frac{\hbar\omega_m}{k_B T} = \frac{\Theta_D}{T}$, Θ_D 是 Debye 温度.显然该自由能具有线性叠加性.然而由于压缩过程涉及到系统比容乃至 Debye 温度的变化,上述在热力学平衡条件下得到的自由能能否应用于动高压物态方程中还是一个问题.事实上,考虑到 Debye 温度与比容的关系,如果晶格的热振动周期和比容变化的特征时间数量级相近,则系统无法建立起稳定的热动平衡(4)式在这种情况下完全失效.只有比容变化的特征时间远远大于晶格振动周期时,才能建立一个准静态过程来逼近实际的非平衡过程,也才能用热力学及平衡态统计力学方法来处理晶格振动问题.在一般的动高压实验中,建立准静态过程的条件是满足的.

图 1 是准静态近似过程示意图.曲线是固体晶格部分的压缩 $P-V$ 线,严格地说这是一个非平衡过程.折线是该过程的准静态近似,由两部分组成,即满足热力学平衡条件的平台及非平衡的压力跳跃.显然只要考虑足够多的平台,折线可以无限地接近真实曲线.在固体晶格压缩问题上,准静态近似的思想是:平台内比容变化($\Delta V = V_1 - V_2$)对谐振频率的影响被集中体现到平台末端(V_2 点),并导致压力的阶跃,而在平台内则忽略这种影响,亦即平台上的振动频率被视为常数.这样平台满足热力学平衡的条件,所有从 V_1 到 V_2 附近的热力学量都可求出.平台末端的压力阶跃集中体现了该平台区域中发生的非平衡运动的信息,跳跃幅度由 ΔV 导致的频率变化量决定.可用平台上的热力学函数把该跃幅近似表示出来,这只需要把出现于这些函数中的谐振频

率看作比容的函数即可.这种方法的一个结果就是 Mie-Grüneisen 状态方程.

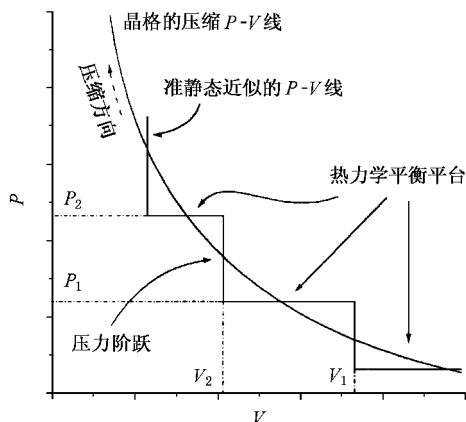


图 1 晶格压缩 $P-V$ 线的准静态近似示意图

在吴-经热力学物态方程里,情形类似(图 2),只是互换了压力和比容的位置.因此这里发生的是比容的下跌,而热力学平衡态则出现在比容平台上.作这种处理的理由是假定了压力小于 $\Delta P = P_2 - P_1$ 的微小变化不至于影响到系统比容和谐振频率,而把实际影响的累积效应体现到平台末端并导致比容的下跌.所有平台附近的热力学量,包括阶跃幅度,由平台上的热力学函数决定.此外,因系统压力和比容的变化涉及非平衡过程,所以系统焓(Gibbs 函数)不能用内能(自由能)加压力比容乘积的热力学方法得到,而应该用化学势作中介.在谐振子模型里,经简单计算后可发现热力学平台上焓(Gibbs)和内能(自由能)相等.这样若套用刚才提到的热力学关系,就有压力比容乘积为零的结论.这是一个佯谬,因为压力和比容涉及非平衡过程,上述热力学关系的使

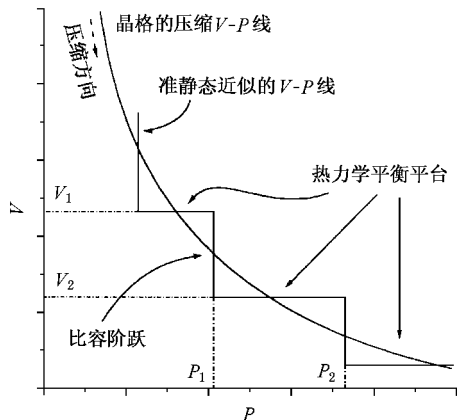


图 2 晶格压缩 $V-P$ 线的准静态近似示意图

用是有问题的。

在准静态近似的基础上,从(4)式出发,利用热力学关系 $\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j (i \neq j)}$, 可得到晶格振动的

化学势

$$\mu_n = 3k_B T \ln(1 - e^{-x}) - k_B T D(x). \quad (5)$$

它等于单个振子的自由能^[9]. 这是系统自由能具有线性叠加特性的直接结果. 为了推导系统的热致比容变化量, 还得给出系统的 Gibbs 函数. 从前一段的分析可知, 可利用的关系式只有系统 Gibbs 函数所满足的 $G = \sum_i N_i \mu_i$, 所以在不发生相变(只存在单一相)的条件下, 由(5)式有

$$G_n = 3Nk_B T \ln(1 - e^{-x}) - Nk_B T D(x). \quad (6)$$

很明显, 它与系统热自由能在形式上完全一样. 考虑到晶格压缩的非平衡过程的准静态近似描述(6)式中的 Debye 函数, 因它是晶格振动频率的函数, 所以也是比容或压力的函数. 这样, 热振动所引起的比容增量为

$$\begin{aligned} V - V_c &= \left(\frac{\partial G_n}{\partial P} \right)_{T, N} \\ &= 3Nk_B T D(x) \left[\frac{1}{P} \left(\frac{d \ln \Theta_D}{d \ln P} \right)_T \right]. \quad (7) \end{aligned}$$

另一方面, 系统 Gibbs 函数与焓的关系类似于自由能与内能. 如果其中的一个量已知, 就可用只依赖于温度的 Legendre 变换将另一个求出. 由于系统焓满足 $H = G + TS$, 因此有 $H_n = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_n}{T} \right)$. 把(6)式代入, 可得到系统的热焓

$$H_n = 3Nk_B T D(x). \quad (8)$$

这样利用上式可将热振动所致比容增量(7)式重新写为

$$V_n = \frac{R}{P} H_n. \quad (9)$$

这就是晶格谐振近似下的吴-经方程, 参数 R 为材料常数,

$$R = \left(\frac{d \ln \Theta_D}{d \ln P} \right)_T, \quad (10)$$

与 Grüneisen 系数表示式在形式上一致. 吴-经参数(10)式揭示了在压力不变情况下系统比容对焓的依赖性, 其值由 Debye 温度随压力的变化率决定, 有清楚的物理含义.

在 Debye 模型中, 由于假定点阵为各向同性连

续介质, 把点阵波看作弹性波, 并且还假定纵波与横波波速相等. 因此 Debye 温度反比于比容的三次方根, 正比于波速. 而波速的变化与比容的变化紧密联系在一起^[2]. 所以 Debye 温度没有与压力产生直接的依赖关系, 它只能通过材料的压力体积变化关系来对压力变化作出响应. 这一点通过分析谐振频率可看得更清楚. 谐振子模型的基础是格点在平衡位置附近所受的势作用可近似为

$$U(\mathbf{r}) = U(0) + \nabla U \Big|_0 \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{2} \nabla^2 U \Big|_0 \cdot r^2 + \dots,$$

式中第一项是冷能, 可忽略, 第二项在平衡点处为零. 这样相互作用势简化为谐振子势. 谐振子的振动频率等于 $\sqrt{\nabla^2 U \Big|_0 / m}$, 显然它只依赖于原子(分子)的空间构型. 考虑到 Debye 温度与谐振频率间的简单正比关系, 我们认为 Debye 温度只通过体积与压力产生联系这一假设是可以接受的(即 Debye 温度不显含压力). 这样吴-经参数 R 可改写为

$$\begin{aligned} R &= \left(\frac{d \ln \Theta_D}{d \ln V} \right)_T \left(\frac{d \ln V}{d \ln P} \right)_T = - \frac{\gamma P}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \\ &= \frac{\gamma P}{K_T}. \quad (11) \end{aligned}$$

用统计方法给出的吴-经参数 R_S (11)式)与吴-经用热力学方法得到的 R_T (3)式)有微小的差别,

$$R_S / R_T = K_S / K_T = C_p / C_v, \quad (12)$$

式中 K_S 是等熵体积模量, K_T 是等温体积模量, C_p 和 C_v 分别是等压和等容比热. 因常温下等压比热和等容比热的差别不大, 这两个吴-经参数相差很小. 事实上, 这种偏差并不对理论预言产生明显影响.

3 R_S 参数的有效性

在得到晶格谐振近似下的吴-经方程后, 有必要检验它的有效性. 在中低压下(压力小于 100GPa), 固体可用爱因斯坦模型描述, 相应的参数 R 类似于 Grüneisen 系数的达-麦公式. 为了计算的简单, 可用零温等温体积模量代替冲击压缩后的等温体积模量. 这种近似会导致下面将看到的 R_T 比 R_S 大的情形. 事实上根据(12)式, 两个参数的关系应该相反. 结合(11)式及 Born-Mayer 势的冷压公式

$$P = Q \delta^{2/3} \{ \exp[q(1 - \delta^{-1/3})] - \delta^{2/3} \}, \quad (13)$$

可得到吴-经参数的达-麦表达式为

$$R_S = \frac{P}{2\delta^{1/3}} \frac{q\delta^{-1/3} \exp[q(1 - \delta^{-1/3})] - 6\delta}{[q \exp[q(1 - \delta^{-1/3})] - 2\delta] [(q + 2\delta^{1/3}) \exp[q(1 - \delta^{-1/3})] - 4\delta]} \quad (14)$$

式中 Q 和 q 是材料常数, δ 是密实基体在零温下的压缩比, $\delta = V_{OK}/V_c$ (V_{OK} 是材料在零温时的初始比容, V_c 是压缩后的比容), 在压力已知条件下, 可由 (13) 式用数值逼近的方法给出. 显然, 用 (14) 式计算的吴-经参数不再依赖 Grüneisen 系数.

在此基础上, 本文重复了文献 [7] 中的部分计算, 结果十分理想. 图 3(a) 和 (b) 分别是两种不同初始密度疏松铜^[10] 和疏松钨^[11,12] 的计算压缩线与实验结果 (实心点) 及文献 [7] 中计算值的比较. 由 (14)

式计算的与文献 [7] 中计算的在低压段完全重合, 只有在压力接近 100GPa 后才出现微小的偏离. 图中理论密度 $A\% = 100\% \times V_0/V_{00}$, V_0 是疏松材料的初始比容, V_{00} 是相应基体材料的初始比容. 两种参数计算出的冲击绝热线完全符合, 说明用晶格谐振近似得到的物态方程有效. 与实验值不超过 5% 的偏差也表明用热力学物态方程描述疏松材料压缩特性的可行性.

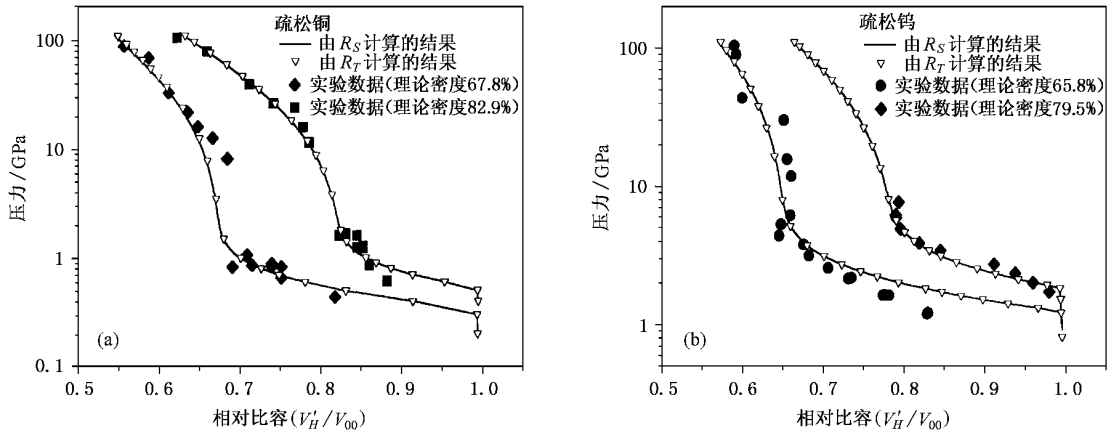


图 3 两种不同初始理论密度的疏松铜 (a) 和疏松钨 (b) 的计算 Hugoniot 线与实验值^[10-12] 及文献 [7] 结果的比较

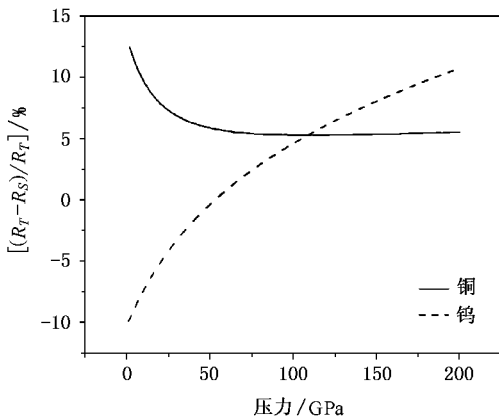


图 4 两种吴-经参数之差随压力的变化

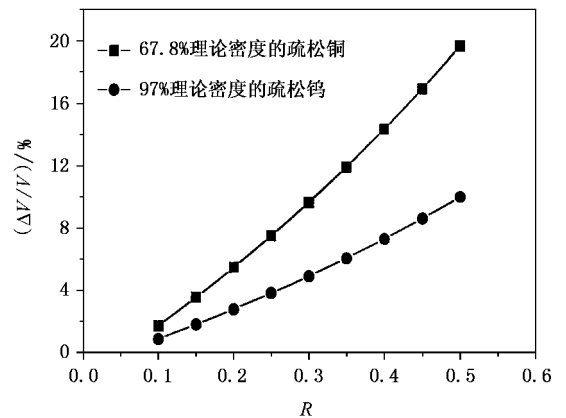


图 5 比容随吴-经参数的变化

但冲击绝热线的相互符合并不代表两个吴-经参数完全一致, 可能有冲击绝热线对吴-经参数依赖不敏感的因素. 事实上谐振近似模型中的吴-经参数与由热力学相容性关系得到的参数的偏差对不同材料不一样. 图 4 给出压力在 200GPa 以下铜和钨两种

吴-经参数之差的百分比随压力的变化. 铜在压力超过 80GPa 之后便趋平稳, 而钨随压力增加该偏差一直在变大, 但在图示范围内不超过 15%. 这是对等温体积模量作了零温近似后的结果, 如果考虑到冲击压缩后材料的温升, 可认为两个参数基本一致.

此外为了考察冲击绝热线对吴-经参数的依赖程度,图 5 给出在 100GPa 压力下理论密度 67.8% 的铜和 97% 的钨的比容随吴-经参数的变化.由图 5 可见这种依赖并不敏感,在 R 从 0.1 变化到 0.5 的过程中,比容只有 20% 左右的改变.这可部分解释两种吴-经参数有近 10% 的偏差,却不在冲击绝热线上有所反应.

虽然在晶格谐振模型上得到的吴-经参数与热力学方法得到的有一定的偏差,但理论的连贯和所得公式的简洁使它具有很高的可信度.而且由于比

容对吴-经参数的不敏感依赖使得基于这两种参数计算出的冲击绝热线完全重合,且与实验相符合.如果计及冲击压缩后的材料升温,则两个参数之间的偏差将进一步减小.因此我们认为可以在晶格热谐振模型基础上建立全压力-密度区域物态方程来描述高疏松度材料的冲击压缩特性.

蔡灵仓、戴诚达及李西军三位博士对本文的完成给予了很大帮助,在此表示感谢.

-
- [1] F. Q. Jing *et al.*, Introduction to Experimental Equation of State (Science Press, Beijing, 1986) (in Chinese [经福谦等,实验物态方程导引(科学出版社,北京,1986)].
- [2] X. S. Xu *et al.*, Theoretical Introduction to Experimental Equation of State (Science Press, Beijing, 1986) (in Chinese [徐锡申等,实验物态方程理论导引(科学出版社,北京,1986)].
- [3] K. H. Oh, P. A. Persson, *J. Appl. Phys.*, **65**(1989), 3852.
- [4] B. E. Fuchs, J. Droughton, P. A. Persson, Shock Compression of Condensed Matter-1997, edited by S. C. Schmidt, D. P. Dandekar and J. W. Forbes (Woodbury, New York, 1998), p. 31.
- [5] J. B. Johnson, *J. Appl. Phys.*, **78**(1995), 4300.
- [6] Q. Wu, F. Q. Jing, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 49.
- [7] Q. Wu, F. Q. Jing, *J. Appl. Phys.*, **80**(1996), 4343.
- [8] M. H. Rice, J. M. Walsh, *J. Chem. Phys.*, **26**(1957), 824.
- [9] W. H. Tang, R. Q. Zhang, Introduction to Theory and Computing of Equation of State (National Defense University of Science and Technology Press, Changsha, 1999), p. 137 (in Chinese [汤文辉、张若棋,物态方程理论及计算概论(国防科技大学出版社,长沙,1999),第 137 页].
- [10] R. R. Boade, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 5693.
- [11] D. P. Dandekar, R. M. Lamothe, *J. Appl. Phys.*, **48**(1977), 2871.
- [12] R. R. Boade, *J. Appl. Phys.*, **40**(1969), 3781.

STATISTICAL PARAMETER OF THERMODYNAMIC EQUATION OF STATE^{*}

GENG HUA-YUN^{1,2)†} WU QIANG¹⁾ TAN HUA¹⁾

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

²⁾*(Graduate School, China Academy of Engineering Physics, Beijing 100088, China)*

(Received 14 October 2000; revised manuscript received 18 December 2000)

ABSTRACT

Based on the crystal lattices oscillator model, a thermodynamic equation of state is derived using a statistical dynamics method. The new parameter R of this equation of state is independent of the Grüneisen parameter, as compared with its predecessor, which was given by Q. Wu and F. Q. Jing. The calculated shock Hugoniot loci based on this new parameter are in good agreement with those calculated by the original parameter over a wide pressure range. This validates the new form of the R parameter.

Keywords : equation of state, porous materials, shock adiabatic curve, thermo-oscillation of crystal lattices

PACC : 6430, 6250, 6390

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19804010).

[†] E-mail : genhy@sohu.com