

对 Grüneisen 系数高压渐近行为的讨论

经福谦 杨秀会

推导了 Grüneisen 系数的高压渐近公式, 它可表示为

$$\gamma(V) \simeq -\frac{1}{6} + \frac{K_0'}{2} \left[1 - \frac{\alpha K_0}{K_0'(K_0' - \alpha)P_x} \right]$$

P_x 为冷压, K_0 和 K_0' 分别为零压体积模量及其对 P_x 的一次导数, α 为随采用物理模型而异的一个参数 ($\alpha=0$, Slater 公式; $\alpha=\frac{2}{3}$, Dugdale-MacDonald 公式; $\alpha=\frac{4}{3}$, 自由体积公式)。实际的计算结果表明: 用上述各模型计算的 γ 值, 对于一般金属材料, 大约在兆巴数量级的冷压下彼此趋于接近。文中还导出了渐近高压阈值 P_c 的关系式为:

$$P_c \simeq \frac{20\alpha K_0}{K_0'(K_0' - \alpha)}$$

在压力 P_c 下, 各模型对应的 γ 值之间大约相差 5%。

一、引言

测量固体材料高压物态方程通常是利用冲击波方法。一般的做法是, 先用冲击波方法量出该材料的 Hugoniot 曲线, 然后再从 Hugoniot 曲线出发, 计算该材料的物态方程。在上述计算中, 高压物态方程的形式常常采用 Grüneisen 物态方程的形式。我们知道, Grüneisen 物态方程中的 Grüneisen 系数 γ , 是热能与热压比值中的重要因子, 因而这个系数在计算物态方程中起了很重要的作用。但是, 从不同的物理模型出发, 可以导出不同的 Grüneisen 系数表达式, 一般可用下式表示^[1]

$$\gamma(V) = \left(\frac{\alpha}{2} - \frac{2}{3} \right) - \frac{V}{2} \frac{(d^2/dV^2)(P_x V^2)}{(d/dV)(P_x V^2)} \quad (1)$$

式中 P_x 为冷压, V 为比容, 常数 α 的值随推导时采用的具体物理模型而异:

当 $\alpha=0$ 时, $\gamma(V)$ 记为 $\gamma_s(V)$, 称为 Slater 公式^[2],

当 $\alpha=\frac{2}{3}$ 时, $\gamma(V)$ 记为 $\gamma_{DM}(V)$, 称为 Dugdale-MacDonald 公式^[3],

当 $\alpha=4/3$ 时, $\gamma(V)$ 记为 $\gamma_f(V)$, 称为自由体积公式^[4]。

长时期以来, 计算物态方程时 Grüneisen 系数究竟以取那个公式较为适宜的问题, 有许多人作过讨论。下节我们将要指出, 由三种模型求出的零压 γ 值的差别是比较大的。从与实

验结果的符合程度来考虑, 文献^[5]认为 γ_{DM} 较适用于普通金属。对于 γ_I , 文献^[6]认为较适用于碱金属, 文献^[7]认为它也适用于碱卤化物。但是, R. N. Keeler 和 E. B. Royce 明确指出^[8]:

“小压缩度时, Hugoniot 线与等温线之间的偏离很小, 因而从 Hugoniot 线精确计算等温线时不需要精确的 γ 值。幸运的是, 在高压下, 三个公式(模型)将得到相近的 γ 值。小压缩度时, 各模型 γ 值的明显差别, 恰好是允许 γ 值有大的误差的区域。”

Y. K. Huang 也证明过 γ_s 与 γ_{DM} 的高压渐近值有趋于相等的性质^[9]。

本文的主要目的, 就是从定量的关系上对三种物理模型导出的 Grüneisen 系数的高压渐近行为进行讨论。

二、基本关系式

我们将用与 Y. K. Huang 的证明方法^[9]稍为不同的方法, 推导这三种物理模型的 γ 的高压渐近行为的性质。从 (1) 式出发, 可以把它改写为

$$\gamma(V) = -\frac{1}{6} - \frac{V}{2} \frac{(\alpha+1)P'_x + VP''_x}{\alpha P'_x + VP'_x} \quad (2)$$

式中, P'_x 为冷压 P_x 对比容的一次导数, P''_x 为其相应的二次导数。(2) 式也可以改写为用体积模量 $K(P) = -V \frac{dP_x}{dV}$ 表示的函数式, 它是

$$\gamma(V) = -\frac{1}{6} - \frac{K}{2} \frac{K' - \alpha}{\alpha P'_x - K} \quad (3)$$

式中 $K' = \frac{dK}{dP}$ 为体积模量 K 对压力 P_x 的一次导数。

从 (3) 式看出, 在 $P_x = 0$ 时, 有

$$\gamma_{s0} = \gamma_{DM0} + \frac{1}{3} = \gamma_{I0} + \frac{2}{3} \quad (4)$$

这个结果是大家熟知的。改虑到一般固体材料的 γ_0 值均在 2 左右变化, 由 (4) 式看出, 从三种物理模型导出的零压 γ 值之间的差别确是比较显著的。这一结论在上节的讨论中已引用过。

下面, 我们来进一步讨论 γ 的高压渐近行为。如果取

$$K(P) = K_0 + K'_0 P \quad (5)$$

$$K'(P) = K'_0 \quad (6)$$

这个关系式, 就是大家熟悉的推导 Murnaghan 物态方程的基本出发点。(5) 和 (6) 两式与实际情况的符合程度, O. L. Anderson 曾作过较为细致的讨论^[10]

如果把(5)(6)两式近似地看做也适用于冷压曲线,并代入(3)式,在满足 $K'_0 P_x > K_0$ 的高压条件下,(3)式可改写为

$$\gamma(V) = -\frac{1}{6} + \frac{K'_0}{2} \left[1 - \frac{\alpha K_0}{K'_0 (K'_0 - \alpha) P_x} \right] \quad (7)$$

在极限条件下, $P_x \rightarrow \infty$, 上式可以改写为

$$\gamma(V) \simeq -\frac{1}{6} + \frac{K'_0}{2} \quad (8)$$

它是一个不依赖于所采用物理模型常数 α 的数值,因而说明了由三种模型计算的 γ 值将随压力的增高而趋于一致。

现在,我们来考查它的定量关系。为此,从(7)式出发,设在某一压力 P_c 下,若各模型计算的 γ 值之间相差大约等于 5%,则定义该压力 P_c 为 Grüneisen 系数高压渐近的阈值,故有

$$P_c = \frac{20\alpha K_0}{K'_0 (K'_0 - \alpha)} \quad (9)$$

考虑到一般金属材料的 $K_0 \simeq 10^6$ 巴, $K'_0 \simeq 4$, 则有

$$P_c \simeq 10^6 \text{ 巴}$$

由此看出,大约在冷压 1 兆巴时,对于一般的金属材料,可以认为从三种模型推导出的 γ 值近似相等。因为通常 Hugoniot 数据的测量精度也差不多等于 5%。当然,对于实际的金属材料,上述压力阈值 P_c 的确切数值当随材料而异。

三、对实际固体材料的计算结果

我们知道,固体材料的冷压 P_x 和冷能 E_x 可以表示为

$$E_x = A \exp(-Bx^{1/3}) - Cx^{-1/3} - [A \exp(-B) - C] \quad (10)$$

$$P_x = -\frac{dE_x}{dV} \quad (11)$$

式中 $x = \frac{V}{V_0}$, 下标“0”代表零压下的值。显然当 $x=1$ 时, $P_x=0$, 故可得

$$AB = Ce^B \quad (12)$$

及

$$P_x = \frac{C}{3V_0} \left\{ x^{-2/3} \exp[B(1-x^{1/3})] - x^{-4/3} \right\} \quad (13)$$

把(13)式代入(2)式,可得

$$\gamma = -\frac{1}{6} \frac{\left\{ (2-3\alpha)x^{-\frac{2}{3}} B(3\alpha-2)x^{-\frac{1}{3}} + B^2 \right\} \exp[B(1-x^{1/3})] - 3(4-3\alpha)x^{-\frac{4}{3}}}{\left\{ (3\alpha-2)x^{-\frac{2}{3}} - Bx^{-\frac{1}{3}} \right\} \exp[B(1-x^{1/3})] - (3\alpha-4)x^{-\frac{4}{3}}} \quad (14)$$

(14) 式可以分别写为

$$\gamma_s(V) = \frac{1}{6} \frac{\left(2x^{-\frac{2}{3}} + 2Bx^{-\frac{1}{3}} + B^2 \right) \exp\left[B\left(1-x^{\frac{1}{3}} \right) \right] - 12x^{-\frac{4}{3}}}{\left(2x^{-\frac{2}{3}} + Bx^{-\frac{1}{3}} \right) \exp\left[B\left(1-x^{\frac{1}{3}} \right) \right] - 4x^{-\frac{4}{3}}} \quad (15)$$

$$\gamma_{DM}(V) = \frac{1}{6} \frac{B^2 \exp[B(1-x^{1/3})] - 6x^{-4/3}}{Bx^{-1/3} \exp[B(1-x^{1/3})] - 2x^{-4/3}} \quad (16)$$

$$\gamma_t(V) = \frac{1}{6} \frac{2x^{-\frac{2}{3}} + 2Bx^{-\frac{1}{3}} - B^2}{2x^{-\frac{2}{3}} - Bx^{-\frac{1}{3}}} \quad (17)$$

(15) 式、(16) 式的形式分别与文献^[11]的 (18 b) 式、文献^[12]的 (4) 式是相同的。

我们利用文献^[12]中给出的 Ag、Cu 和 Pb 的数据作数值分析，具体引用的初始参数见表 1 所示

表 1 Ag、Cu 和 Pb 的材料参数

	Ag	Cu	Pb
ρ_0 (克/厘米 ³)	10.49	8.92	11.35
γ_0	2.40	1.96	2.73
A (10 ³ 兆巴·厘米 ³ /克)	1.88	0.37	4.05
B	12.60	10.00	14.50

计算 1，高压渐近的压力阈值 P_c 。从 (13) 式出发，可以得到

$$P' = -\frac{C}{9V_0^2} \left\{ \left(2x^{-5/3} + Bx^{-4/3} \right) \exp\left[B\left(1-x^{1/3} \right) \right] - 4x^{-7/3} \right\} \quad (18)$$

$$P'' = \frac{C}{27V_0^3} \left\{ \left(10x^{-8/3} + 6Bx^{-7/3} + B^2x^{-6/3} \right) \exp\left[B\left(1-x^{1/3} \right) \right] - 28x^{-10/3} \right\} \quad (19)$$

再从体积模量 $K = -V \frac{dP}{dV}$ 及其导数 $K' = \frac{dK}{dP}$ 出发，并引用 (18) 及 (19) 两式的关系，不难得到以下结果

$$K_0 = \frac{C}{9V_0} (B-2) \quad (20)$$

$$K'_0 = \frac{1}{3} \frac{B^2 + 3B - 12}{B - 2} \quad (21)$$

把表1中的数据代入上两式，并利用(9)式的关系，就可以得到这三种材料的 P_c 值。

对于Ag，有 $P_{c1} = 1.39$ 兆巴(此时 $\frac{Y_s - Y_{DM}}{K'_0/2} \approx 0.05$) 及 $P_{c2} = 3.43$ 兆巴(此时 $\frac{Y_s - Y_f}{K'_0/2} \approx 0.05$)，

对于Cu，有 $P_{c1} = 4.19$ 兆巴(此时 $\frac{Y_s - Y_{DM}}{K'_0/2} \approx 0.05$) 及 $P_{c2} = 13.55$ 兆巴(此时 $\frac{Y_s - Y_f}{K'_0/2} \approx 0.05$)，

对于Pb，有 $P_{c1} = 0.44$ 兆巴(此时 $\frac{Y_s - Y_{DM}}{K'_0/2} \approx 0.05$) 及 $P_{c2} = 1.08$ 兆巴(此时 $\frac{Y_s - Y_f}{K'_0/2} \approx 0.05$)。

以上计算结果再次说明了一般金属的 P_c 值大致为兆巴量级的事实。

计算2：三种物理模型计算的 γ 值随比容(或压力)的实际变化规律，可利用(14)式或(15)–(17)式计算得到。计算结果绘于图1。由图看出：各模型的 γ 值随压力单调地减小，这一变化规律大致与(7)式说明的规律相符，它间接地说明了推导(7)式时所用假定基本上是合理的。图中也标明了用(9)式估算的 P_c 值所对应的位置，从图中看出，并考虑到推导(9)式所用到的近似假设，可以认为这个估算值与实际情况也是大致符合的。

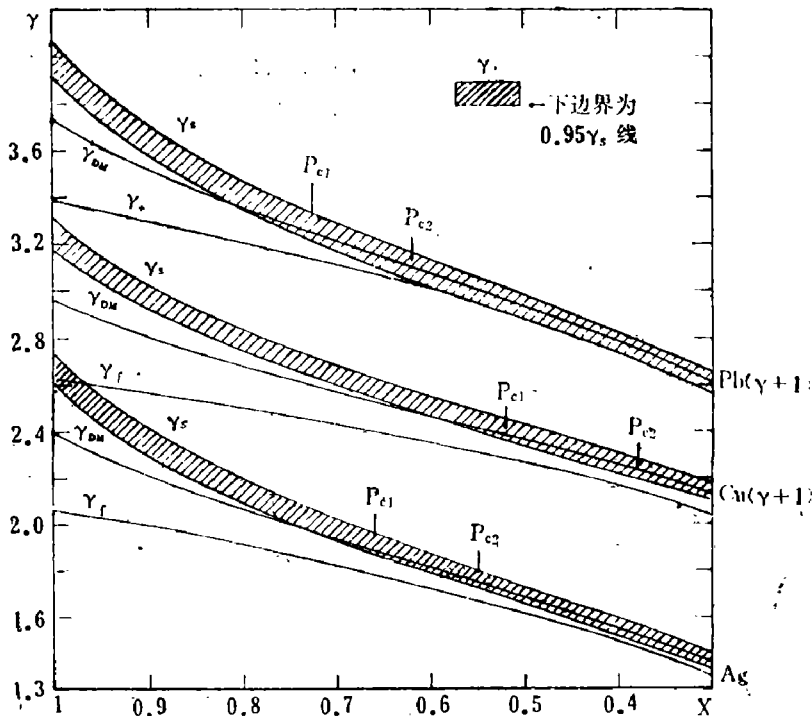


图1 Ag、Cu、Pb的 Grüneisen 系数 γ 与压缩比 x 的关系

参 考 文 献

- [1] R. N. Keeler and E. B. Royce, Shock Wave in Condensed Media, in «Physics of High Energy Density», edited by P. Caldirola and H. Knoepfel, Academic Press, New York and London, 1971.
- [2] J. C. Slater, Introduction to Chemical Physics, Chap. 13 and 14, McGraw-Hill, New York, 1939.
- [3] J. S. Dugdale-D. MacDonald, Phy. Rev., 89, 832(1953).
- [4] В. Я. Ващенко, В. Н. Зубарев, ФТТ, 5, 886 (1963)
- [5] M. H. Rice, R. G. McQueen and J. M. Walsh, Solid State Physics, Vol. 6, P. 1, edited by Academic Press, New York and London, 1958.
- [6] R. Grover, R. N. Keeler, F. J. Rogers, and G. C. Kennedy, J. Phys. Chem. Solids, 30, 2091(1969)
- [7] Л. В. Альтшулер, М. Н. Павловский, Л. В. Кулешова и Г. В. Симаков, ФТТ, Т5, В. 1, p. 279(1963)
- [8] 同[1], P. 88
- [9] Y. K. Huang, J. Appl Phys., 42, 3212(1971)
- [10] O. L. Anderson, Phys. Earth Planet Interiors, 1, P. 169, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1968.
- [11] Y. K. Huang, J. Chem. Phys. 46, 4570(1967)
- [12] Y. K. Huang, J. Chem. Phys., 45, 1979 (1966)

DISCUSSION ON THE HIGH-PRESSURE ASYMPTOTICAL
BEHAVIOR OF GRÜNEISEN'S COEFFICIENT

Jing Fu-qian Yang Xiu-hui

The high-pressure asymptotic formula of the Grüneisen's coefficient is derived, it may be expressed as

$$\gamma(v) \approx -\frac{1}{6} + \frac{k_0'}{2} \left[1 - \frac{\alpha k_0}{k_0'(k_0' - \alpha) P_x} \right]$$

here P_x is the cold pressure, k_0 and k'_0 are the bulk modulus and its derivative with respect to P_x at zero pressure, respectively, α is the parameter depending on the physical model adopted ($\alpha=0$, Slater formula; $\alpha = \frac{2}{3}$, Dugdale-MacDonald formula; $\alpha = \frac{4}{3}$, free-volume formula). A practical numerical calculation shows that the γ values, for common metals calculated from those physical models described above, approach the same value at P_c of about the order of magnitude of 1 Mbar. The threshold-value P_c of the asymptotic high-pressure may be expressed by the relation,

$$P_c \approx \frac{20\alpha k_0}{k'_0(k'_0 - \alpha)},$$

when $P = P_c$, the differences between γ values calculated from different physical models are about 5% of the value at this pressure.