第4卷 第4期
1984年10月

爆 炸 与 冲 击
EXPLOSION AND SHOCK WAVES

Vol. 4, No. 4
Oct., 1984

研究简报

高压下熔化温度T_m和格临爱森系数γ的关系

李茂生　　陈栋泉　　林绍明

（1983年7月21日收到）

本文导出了两个简化公式，其形式为：

$$\gamma = \frac{2}{3} + \left(\gamma_0 - \frac{2}{3}\right)\rho_0 V$$

$$T_m = T_{0m}\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{2/3}\exp\left[2\left(\gamma_0 - \frac{2}{3}\right)\rho_0\left(\frac{1}{\rho_{0m}} - \frac{1}{\rho}\right)\right]$$

所推导出的γ表示式与Slater 公式、Dugdale-MacDonald公式和自由体积公式在很宽的压力范围都符合得很好。T_m表示式与Romain[1]、陈栋泉和林绍明以及张万箱和张世泽得出的结果一致。

一、引　　言

大多数熔化公式的基础是众所周知的Lindemann 定律，熔化温度T_m随体积V的变化为

$$T_m = LV^{2/3}\Theta^2 \qquad (1)$$

式中的L是依赖于物质的一个常数。Θ为Debye 温度，它与格临爱森系数的关系为

$$\gamma = -d\ln\Theta/d\ln V \qquad (2)$$

Gilvarry[2]假设γ为一常数，由（1）与（2）式导出熔化公式

$$T_m = T_{0m}\left(\frac{V}{V_{0m}}\right)^{2[(1/3)-\gamma]} \qquad (3)$$

这里的T_{0m}和V_{0m}分别是零压下的熔化温度和相应的体积。Vaidya 等[3]和Kraut 等[4]取$V = V_{0m} + \Delta V_m$，将（3）式展开到一级近似，得到

$$T_m = T_{0m}\left[1 + 2\left(\frac{1}{3} - \gamma\right)\frac{\Delta V_m}{V_{0m}}\right] \qquad (4)$$

假设γ为常数，这只能在低压下才适用。为了计算高压熔化温度，必须考虑格临爱森系

数γ随体积V的变化。Romain等[1]根据γ的合写表示式

$$\gamma=\left(\frac{t}{3}-\frac{2}{3}\right)-\frac{V}{2}\frac{d^2(V^{2t/3}P_k)/dV^2}{d(V^{2t/3}P_k)/dV} \tag{5}$$

利用（2）和（1）式得到

$$T_m=T_{0m}\frac{V}{V_{0m}}\frac{[(2t/3)P_k(V)-K(V)]}{[(2t/3)P_k(V_{0m})-K(V_{0m})]} \tag{6}$$

式中$P_k(V)$为冷压，$K(V)=-V\,dP_k/dV$为零温体积弹性模量。在（5）式中，t为一参量，取$t=0$时，对应Slater理论，$t=1$对应Dugdale-MacDonald理论，$t=2$对应自由体积理论。也有许多作者[1][5]把t作为连续变化的参量，可取正值，也可以取负值，视具体材料而定。

M. Ross[6]和陈栋泉等人[7]根据$\Delta=v_f/v=$常数的假设，先后独立导出自由体积理论的高压熔化积分表达式。陈栋泉和林绍明将积分表达式进一步简化之后，给出高压熔化公式为

$$T_m=T_{0m}\frac{V}{V_{0m}}\frac{4P_k(V)+3V\,dP_k/dV}{4P_k(V_{0m})+3V_{0m}(dP_k/dV)_{V_{0m}}} \tag{7}$$

此式与（6）式中$t=2$的结果完全一致。

张万箱和张世泽[8]根据Lindemann理论并假定晶体为一个非谐振子系统，利用非谐振子的量子化能谱，求出振子的平均能量；假定振动为Einstein谱，当温度高于Einstein温度（即$KT\gg\hbar\omega$）时，给出高压熔化公式为

$$T_m=T_{0m}\frac{1+a_{0m}kT_{0m}}{1+a_m kT_m}\left(\frac{\omega}{\omega_{0m}}\right)^2\left(\frac{V}{V_{0m}}\right)^{2/3} \tag{8}$$

式中的a_{0m}，a_m分别为熔化压强为零和P时的非谐修正，而ω_{0m}和ω分别为对应的振子频率，k为玻耳兹曼常数。若忽略非谐效应（即$a_{0m}=a_m=0$）并假定$\gamma=-d\ln\omega/d\ln V=-d\ln\Theta/d\ln V=$常数，上式可化为（3）式，若$\gamma$取表达式（5），结果也和（6）式一致。

二、格临爱森系数γ的简化表达式

熔化温度随体积的变化与γ随体积的变化密切相关。李茂生曾经分析了γ在密度ρ很高时的行为，提出了一个简化的γ表达式。当密度ρ很高时，冷压取下列形式：

$$P_k\approx A\rho^{5/3}-B\rho^{4/3} \tag{9}$$

式中第一项为费密压强，第二项为量子、交换效应对压强的修正。把上式代入（5）式，Grüneisen系数将变成

$$\gamma_t\approx\frac{2}{3}+\frac{(2-t)}{3(5-2t)}\frac{B}{A}\rho^{-1/3} \tag{10}$$

常数A、B与原子序数和原子量有关。从上式看出，当$\rho\to\infty$时，$\gamma_t\to2/3$。在冲击压缩可以达到的σ（$\sigma=\rho/\rho_0$，是压缩密度与正常状态下的密度之比）值范围内，γ随σ的变化关系一般取如下的近似表达式

$$\gamma=\gamma_0/\sigma \tag{11}$$

其中γ_0为$\sigma=1$时的格临爱森系数。此式虽然没有满意的理论根据，但它广泛用于对冲击压缩数据的处理之中。但是，当σ很大时，上式给出$\gamma\to 0$，这就是说，上式在σ很大时，不能正确地描述γ随σ的变化关系。因此对式（11）做如下的修正：

$$\gamma=\frac{2}{3}+(\gamma_0-\frac{2}{3})/\sigma \tag{12}$$

上式中的γ_0可以由材料在正常状态下的体积压缩模量K_T，体膨胀系数a_0，定容比热c_V按如下的热力学关系求值：

$$\gamma_0=K_T a_0/c_V\rho_0 \tag{13}$$

γ_0也可以由材料的冲击压缩数据求值。若材料在冲击压缩实验中的冲击波速度D和粒子速度u可以拟合为线性关系式

$$D=C+\lambda u \tag{14}$$

则

$$\gamma_0=2\lambda-(2/3+t/3) \tag{15}$$

γ_0也可以由材料的冷压参数求值。金属材料的冷压可以取如下形式：

$$P_k=Q\delta^{2/3}\{\exp[q(1-\delta^{-1/3})]-\delta^{2/3}\} \tag{16}$$

其中，$\delta=\rho/\rho_{0k}$，ρ_{0k}为$P_k=0$时的密度值，Q和q是材料的物性常数。由式（5）和式(16)可以得到

$$\gamma_0\approx\frac{1}{3}(1-t)+\frac{q^2-6}{6(q-2)} \tag{17}$$

分别按式（5）和式（12）计算了钨、铜、铁、铝等六种金属的γ随σ的变化，对两者进行比较，发现它们符合得很好。在$1<\sigma<2.4$的区域内，相对误差$\Delta\gamma/\gamma$在$\pm 5\%$左右。总之，简化的γ表达式（12）相当好地描述了γ随密度变化的行为，并在极高密度有正确的极限值。

三、熔化温度的一个简单公式

把Lindemann定律（1）式改写为

$$T_m=T_{0m}(V/V_{0m})^{2/3}(\Theta/\Theta_{0m})^2 \tag{18}$$

式中T_{0m}，V_{0m}，Θ_{0m}为零压熔化状态下的温度，体积和Debye温度。将（2）式与（12）式联立，给出Θ的微分方程：

$$-\frac{d\ln\Theta}{d\ln V}=\frac{2}{3}+(\gamma_0-\frac{2}{3})\rho_0 V \tag{19}$$

积分后可以得到

$$\frac{\Theta}{\Theta_{0m}}=(V_{0m}/V)^{2/3}\exp[(\gamma_0-\frac{2}{3})\rho_0(V_{0m}-V)] \tag{20}$$

将上式代入（18）式，便得到熔化温度的一个简单公式：

$$T_m=T_{0m}\left(\frac{\rho}{\rho_{0m}}\right)^{2/3}\exp\left[2\left(\gamma_0-\frac{2}{3}\right)\rho_0\left(\frac{1}{\rho_{0m}}-\frac{1}{\rho}\right)\right] \tag{21}$$

由于在 $1<\sigma<2.4$ 区域内，(12）式能很好地符合（5）式，因此，熔化温度公式（21）在此区域内与Romain等人、陈栋泉和林绍明以及张万箱和张世泽等人得出的结果相接近，并由于（12）式有正确的高密度下的极限值，因此，(21）式将能应用到高密度区域中去。

徐锡申、张万箱同志对本文提出了宝贵意见，特此向他们表示感谢。

参　考　文　献

[1] Romain. J. P., Migault, A. et al, *J. Phys. Chem. Solids*, 41 (4) (1980), 323.
[2] Gilvarry, J. J., *Phys. Rev. Lett.*, 16 (24) (1966), 1089.
[3] Vaidya, S. N., Raja Gopal, E. S., *Phys. Rev. Lett.*, 17 (12) (1966), 635.
[4] Kraut, E. A., Kennedy, G. C., *Phys. Rev. Lett.*, 16 (14) (1966), 608.
[5] 张万箱，第二届全国高压学术讨论会缩编文集，中国物理学会，成都，(1983) § 4-21，p.63（英104）.
[6] Ross, M., *Phys. Rev.*, 184 (1969), 233.
[7] 陈栋泉、林绍明，同[5]，§4·25，p.67（英109）.
[8] 张万箱、张世泽，同[5]，§4·24，p.66（英108）.

EXPRESSIONS OF MELTING TEMPERATURE Tm AND GRÜNEISEN COEFFICIENT γ AT HIGH PRESSURES

Li Maosheng　Chen Dongquan　Lin Shaoming

Abstract

In this paper, two simplified expressions are derived as the following

$$\gamma=\frac{2}{3}+\left(\gamma_0-\frac{2}{3}\right)\rho_0 V$$

$$T_m=T_{0m}\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{2/3}\exp\left[2\left(\gamma_0-\frac{2}{3}\right)\rho_0\left(\frac{1}{\rho_{0m}}-\frac{1}{\rho}\right)\right]$$

The γ expression mentioned above is fitted well with the Slater's, Dugdale-MacDonald's, and the free volume γ relation in a rather wide pressure region. The T_m expression is equivalent to that derived by Romain[1], Chen Dongquan and Lin Shaoming, Zang Wanxiang and Zhang Shize.