文章编号：1000-5773(2005)04-0348-05

晶格振动和热电子对疏松金属材料冲击压缩特性的贡献*

杨美霞，刘福生，孙峪怀，张岱宇

（西南交通大学高压物理实验室，四川成都 610031）

摘要：根据固体晶格的谐振子模型、热电子的自由电子气模型以及 Grüneisen 物态方程，仅通过简洁的代数运算分别导出晶格振动、热电子对疏松金属材料的冲击温度、冲击压强、乃至压缩体积贡献的计算公式。结果表明：晶格振动对冲击压缩体积的贡献分量计算公式与吴-经方程的推导结果在形式上具有很好的一致性，同时改进了热电子对体积贡献分量的计算公式。并论证了两个体积贡献分量表达式的合理性及其物理意义。

关键词：疏松材料；Hugoniot 物态方程；Grüneisen 物态方程；吴-经物态方程；电子气模型

中图分类号：O414.12 **文献标识码**：A

1 引 言

探讨和建立金属材料在高温高压状态下的物态方程有非常重要的科学和应用意义。最近 20 年来，Alfè [1,2] 和 Laio[3] 等采用所谓第一性原理计算，即用密度泛函理论(DFT)、借助大型计算机求解多粒子体系的 Schrödinger 方程，对体系的状态参量进行了数值计算；Brown[4] 和 Anderson[5,6] 等对金属铁的 Hugoniot 参数、Grüneisen 参数和物态方程进行了实验和理论分析。但二者皆是对密实材料而言，且对晶格振动和热电子运动这两种微观过程对材料冲击温度、冲击压力、以及压缩体积的贡献并无解析表达。

与密实材料相比，疏松材料具有较强的吸收冲击波能量的能力。因此，在相同的终态压缩密度下进行比较，采用疏松材料所达到的冲击压力比密实材料的高。或者在相同的终态压力下进行比较，采用疏松材料所达到的冲击体积比密实材料的大。因此，研究疏松材料的 Hugoniot 物态方程对建立材料的全区物态方程具有重要意义。在已知密实材料的冲击压缩曲线前提下，可以采用两种不同的方法估计出疏松材料的 Hugoniot 物态方程。第一种方法利用 Grüneisen 方程，沿等容路径进行外推[7]；第二种方法采用吴-经方程沿等压路径进行外推[8]。同时 Geng 等人[9] 探讨了晶格振动和热电子运动对冲击压力以及压缩体积的贡献。

人们在研究多孔材料物态方程时，发现对孔隙度相对较大的疏松材料，冲击压缩到某压力段以后，体积随压力变化就不太敏感了，甚至可能会出现反向膨胀现象。并提出了这样的问题[7,8]：晶格振动和热电子运动这两种微观过程对疏松材料冲击温度、冲击压力、以及压缩体积的贡献大小怎样？本文从 Grüneisen 方程出发，以热力学方法为基础，分别导出了晶格振动和热电子对冲击温度、冲击压力、以及压缩体积的贡献的解析公式。将本文中导出的计算公式与吴-经方程的推导结果[8]、以及 Geng 等人[9] 的表达式进行了比较，并给出详细的讨论。本工作对进一步完善和发展吴-经方程具有启发性，并对进一步深入研究物质完全物态方程具有一定的参考价值。

* **收稿日期**：2004-10-17；**修回日期**：2005-07-13

基金项目：国家自然科学基金(10299040)

作者简介：杨美霞(1980—)，女，硕士研究生，主要研究方向为高温高压物理. E-mail：ymxxlp2000@eyou.com

2　公式推导

密实材料的 Hugoniot 物态方程为

$$E_s = E_0 + \frac{1}{2}p_s(V_0 - V) \tag{1}$$

式中:E_s 和 p_s 分别为压缩状态体系的内能和压强,它们都是体积(V)和温度(T_s)的函数。其中,E_0 和 V_0 分别是体系的初始内能和体积。该方程中考虑的温度效应主要是晶格振动,而热电子贡献不明显(因温度相对较低)。

现在从(1)式出发讨论疏松材料的 Hugoniot 物态方程。(1)式中 E_0 保持不变,但由于初始密度,即初始体积变为 mV_0,m 是初始孔隙度,(1)式不再成立。在相同压缩体积(V)条件下,体系的冲击温度、压力、及内能分别变为(T_p,p_p,E_p),即

$$E_p = E_0 + \frac{1}{2}p_p(mV_0 - V) \tag{2}$$

我们的目标是导出 T_p 和 p_p 的解析表达式。众所周知,引起体系温度变化的微观机制来自晶格振动和热电子激发。为分别讨论它们的贡献,将求解过程分为两步进行。第一步,在密实材料的 E_s、p_s 和 T_s 基础上,根据谐振子模型推导疏松材料冲击温度(T_1)和压强(p_1),讨论晶格振动的温度贡献 $\Delta T_{TN}=(T_1-T_s)$ 和压强贡献 $\Delta p_{TN}=(p_1-p_s)$;第二步,在已经求解 T_1 和 p_1 基础上,基于自由电子气模型推导疏松材料最终的冲击温度(T_p)和压强(p_p),讨论热电子引起的温度贡献 $\Delta T_{Te}=(T_p-T_1)$ 和压强贡献 $\Delta p_{Te}=(p_p-p_1)$;结合上述两个步骤,得

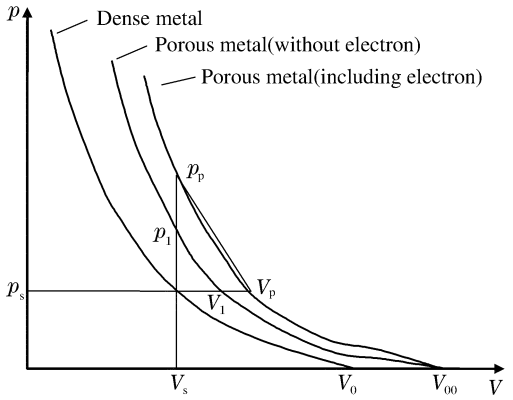


图 1　疏松材料 Hugoniot 曲线及体积压力分量示意图

Fig. 1　Hugoniot curve of porous metal and its calculation method along isobaric or isochoric path

$$\begin{aligned} T_p &= T_s + \Delta T_{TN} + \Delta T_{Te} \\ p_p &= p_s + \Delta p_{TN} + \Delta p_{Te} \end{aligned} \tag{3}$$

式中各分量的物理意义表示在图 1 中。如果引入等效体积压缩模量 $\overline{K}_H = -V_s(\partial p_p/\partial V)_{H,V=V_s}$,还可以从形式上得出沿等压路径的热膨胀体积公式

$$\begin{aligned} V_p &= V_s + \frac{V_s}{\overline{K}_H}(\Delta p_{TN} + \Delta p_{Te}) \\ V_p &= V_s + \Delta V_{TN} + \Delta V_{Te} \end{aligned} \tag{4}$$

式中各分量的物理意义也表示在图 1 中。该方程在形式上可与文献[3]中“体积可分性”对照起来讨论。

2.1　晶格振动对疏松材料冲击温度和压强贡献 ΔT_{TN} 和 Δp_{TN}

在忽略热电子的前提下,假定在相同体积下体系温度、压强和内能改变为(T_1,p_1,E_1),则疏松材料的 Hugoniot 物态方程写为

$$E_1 = E_0 + \frac{1}{2}p_1(mV_0 - V) \tag{5}$$

在谐振子模型和 Grüneisen 物态方程模型下,有

$$\begin{aligned} E_1 &= E_s + c_V(T_1 - T_s) \\ p_1 &= p_s + \frac{\gamma}{V}c_V(T_1 - T_s) \end{aligned} \tag{6}$$

式中:c_V 和 γ 分别为晶格的定容比热和 Grüneisen 系数。将(6)式代入(5)式,得

$$E_s + c_V(T_1 - T_s) = E_0 + \frac{1}{2}\left[p_s + \frac{\gamma}{V}c_V(T_1 - T_s)\right](mV_0 - V) \tag{7}$$

由(7)式减(1)式,稍作整理得

$$\Delta T_{\mathrm{TN}}=T_1-T_{\mathrm{s}}=\frac{p_{\mathrm{s}}V_0}{c_V}\ \frac{m-1}{2-\gamma(m\beta-1)}$$
$$\Delta p_{\mathrm{TN}}=\frac{\gamma}{V}c_V\Delta T_{\mathrm{TN}}=\gamma\beta p_{\mathrm{s}}\ \frac{m-1}{2-\gamma(m\beta-1)} \tag{8}$$
$$\beta=\frac{V_0}{V}$$

由(8)式可知,对于给定的初始孔隙度 m 都存在一个极限压缩度 $\beta_{\max}=(2+\gamma)/m\gamma$,即 $2-\gamma(m\beta-1)>0$。该结论与文献[10]关于多孔材料冲击绝热线的结论完全一致。

2.2 热电子对疏松材料冲击温度和压强贡献 ΔT_{Te} 和 Δp_{Te}

在求出(T_1,p_1)后,我们在方程(5)的基础上再引入热电子效应。假定在相同体积下体系的温度、压强和内能将从(T_1,p_1,E_1)再次调整为(T_{p},p_{p},E_{p}),则疏松材料的 Hugoniot 物态方程变为方程(2)。

在谐振子模型、自由电子气模型和 Grüneisen 物态方程模型下,有

$$E_{\mathrm{p}}=E_1+c_V(T_{\mathrm{p}}-T_1)+\Delta E_{\mathrm{e}}$$
$$p_{\mathrm{p}}=p_1+\frac{\gamma}{V}c_V(T_{\mathrm{p}}-T_1)+\frac{\gamma_{\mathrm{e}}}{V}\Delta E_{\mathrm{e}} \tag{9}$$
$$\Delta E_{\mathrm{e}}=\frac{1}{2}\beta_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma_{\mathrm{e}}}(T_{\mathrm{p}}^2-T_{\mathrm{s}}^2)$$

式中:ΔE_{e} 和 γ_{e} 分别为热电子内能增量和电子的 Grüneisen 系数。将(9)式代入(2)式并减去(5)式,并稍作整理得

$$\Delta T_{\mathrm{Te}}=T_{\mathrm{p}}-T_1=-\frac{\Delta E_{\mathrm{e}}}{c_V}\ \frac{2-\gamma_{\mathrm{e}}(m\beta-1)}{2-\gamma(m\beta-1)}$$
$$\Delta p_{\mathrm{Te}}=\frac{\gamma}{V}c_V\Delta T_{\mathrm{Te}}+\Delta p_{\mathrm{e}}=-\frac{2\Delta E_{\mathrm{e}}}{V}\ \frac{\gamma-\gamma_{\mathrm{e}}}{2-\gamma(m\beta-1)} \tag{10}$$

尽管方程组(10)中的 ΔE_{e} 仍然与待求解的温度 T_{p} 有关,但它揭示出的物理规律非常重要。首先,热电子的引入并未改变体系的极限压缩特性,即 $2-\gamma(m\beta-1)>0$ 仍然成立;其次,方程组(10)表明,热电子对冲击温度和压强的贡献总是与晶格效应耦合在一起而表现出来;再次,通过对方程组(10)的定量分析表明,热电子对疏松材料冲击温度的贡献为负值,而对压强的贡献则决定于晶格振动与热电子的竞争,对于 γ_{e} 小于晶格 γ 的疏松材料,热电子对疏松材料冲击温度和压强的贡献为负值。

要准确计算温度 T_{p} 的值,只需将方程组(9)中的第三式代入方程组(10)中第一式,很容易得到关于温度 T_{p} 的一元二次方程

$$aT_{\mathrm{p}}^2+T_{\mathrm{p}}-T_1-aT_{\mathrm{s}}^2=0$$
$$a=\frac{1}{2c_V}\beta_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma_{\mathrm{e}}}\ \frac{2-\gamma_{\mathrm{e}}\beta(m-1)}{2-\gamma\beta(m-1)} \tag{11}$$

该一元二次方程的解为

$$T_{\mathrm{p}}=\left(\frac{1}{4a^2}+\frac{T_1}{a}+T_{\mathrm{s}}^2\right)^{1/2}-\frac{1}{2a} \tag{12}$$

2.3 晶格振动和热电子分别对疏松材料冲击压缩体积的贡献 ΔV_{TN} 和 ΔV_{Te}

由方程(4)和方程(8)得

$$\Delta V_{\mathrm{TN}}=\frac{\gamma\beta p_{\mathrm{s}}V_{\mathrm{s}}}{\overline{K}_{\mathrm{H}}}\ \frac{m-1}{2-\gamma(m\beta-1)}=\frac{\gamma p_{\mathrm{s}}}{\overline{K}_{\mathrm{H}}[2-\gamma(m\beta-1)]}(V_{00}-V_0) \tag{13}$$

同理,由方程(4)和方程(10)得

$$\Delta V_{\mathrm{Te}}=-\frac{2E_{\mathrm{e}}}{\overline{K}_{\mathrm{H}}}\ \frac{\gamma-\gamma_{\mathrm{e}}}{2-\gamma\beta(m-1)}=-\frac{2(\gamma-\gamma_{\mathrm{e}})}{\overline{K}_{\mathrm{H}}[2-\gamma(m\beta-1)]}E_{\mathrm{e}} \tag{14}$$

3　讨论与结论

为了将方程(13)与吴-经方程推导的结果作比较，将吴-经方程推演得出的体积公式作如下演变[7,8]

$$\Delta V_{\mathrm{W\text{-}J}}=\frac{R_{\mathrm{s}}}{2-R_{\mathrm{s}}}(V_{00}-V_{0})$$
$$R_{\mathrm{s}}=\frac{\gamma p_{\mathrm{s}}}{K_{\mathrm{s}}}=\frac{2\gamma p_{\mathrm{s}}}{K_{\mathrm{H}}[2-\gamma(\beta-1)]+\gamma p_{\mathrm{s}}} \tag{15}$$

两式合并得

$$\Delta V_{\mathrm{W\text{-}J}}=\frac{\gamma p_{\mathrm{s}}}{K_{\mathrm{H}}[2-\gamma(\beta-1)]}(V_{00}-V_{0}) \tag{16}$$

我们发现，方程(13)与方程(16)形式上非常相似。尽管两式中体积压缩模量的微分路径不同(求 $\overline{K}_{\mathrm{H}}$ 时沿多孔材料冲击压缩线微分，而求 K_{H} 时沿密实材料冲击压缩线微分)，但由于方程(13)分母中出现了孔隙度参数 m，方程(13)、方程(14)与方程(16)的计算结果非常接近。Wu 等[8]对多孔金属材料的实验数据与吴-经方程进行了比较，得到一致的结果。鉴于本文中导出的结果与吴-经方程的一致性，在此不再与实验结果比较。

最近，Geng 等[9]曾经研究过多孔材料在冲击压缩过程中热电子的体积贡献问题，其推导结果为

$$\Delta V_{\mathrm{Geng}}=\frac{p_{\mathrm{e}}V}{p}=\left(\frac{\gamma_{\mathrm{e}}}{V}E_{\mathrm{e}}\right)\frac{V}{p}=\frac{\gamma_{\mathrm{e}}}{p}E_{\mathrm{e}} \tag{17}$$

比较发现，本研究中导出的公式(14)与文献[9]中的体积表达式(17)差别很大。首先，(14)式表明电子对冲击体积的贡献总是与晶格效应耦合在一起而表现出来，可以是正、负值，甚至为 0。与此相反，(17)式的结论始终是正效应，即因“电子体积”而发生膨胀。其次，(14)式中出现了电子 Grüneisen 系数、晶格 Grüneisen 系数以及多孔度参量，表明热电子对体积贡献总是与晶格振动耦合作用，并与多孔度直接相关，而(17)式中只有电子 Grüneisen 系数，表明“电子体积”具有相对独立性。再者，(14)式中热电子体积贡献与物质体系的等效体积压缩模量成反比例，而(17)式中电子体积与体系压强成反比例，与体系可压缩特性无关。当然，(14)式与(17)式也存在一共同之处，即热电子对体积贡献与电子气的比内能成正比例关系。

我们认为，与文献[9]中的结论相比，本研究结果具有较大改进和合理性。(a) 热电子吸收冲击波能量，使冲击压缩体系的温度降低，具有理论的合理性和类似实验测量结果的支持。分子流体在冲击波作用下发生电离过程，使体系冲击温度会剧烈降低，体系表现出软化或更容易压缩。(b) 热电子激发与晶格振动效应总是同时发生的。诚然，由于电子热压的存在，热电子的引入确实会使体积出现膨胀趋势。但是，热电子同时会引起体系冲击温度降低，并同时引起晶格热压降低，后者会使体积具有收缩趋势。两种因素耦合作用的结果是使体系总体积发生膨胀或收缩，甚至于不改变。(c) 在等容条件下，无论是晶格热振动还是热电子激发，都将直接体现到压强变化方面。若限制在为等压路径上，将体现为体积变化。体积变化量的大小总是与物质体系的可压缩特性密切相关。对于体积压缩模量比较大的体系，更难于压缩。在一定压力差的驱动下，这种体系的体积变化量就不太明显。因此，体积贡献分量与体系压缩模量成反比例关系是合理的。相反，(17)式与体积压缩模量无直接联系的结论似乎很难理解。导致表达式(17)不合理的原因，可能是“$pV_{\mathrm{e}}=p_{\mathrm{e}}V$”关系。事实上，该关系式的统计力学推导过程还值得仔细推敲。

有必要指出，本文中对温度、压强、以及体积分量的划分方式是相对它们的求解步骤而言的。尽管与特定材料实验值对比的往往是各分量的总和，而不是各分量本身，但是，合理的分量划分方式，在保证其理论自身的自洽性和形式的简洁性同时，还应该适用于多种物质体系(包括金属、离子晶体、分子晶体等)，即要求具有较好的普适性。

References:

[1] Alfè D, Gillan M J, Price G D. The Melting Curve of Iron at the Pressure of the Earth's Core from *ab initio* Calculations [J]. Nature, 1999, 401: 462－464.

[2] Alfè D, Price G D, Gillan M J. Thermodynamics Closed-Packed Iron under Earth's Core Condition [J]. Phys Rev B, 2001, 64: 045123.

[3] Laio A, Bernard S, Chiarotti G L, et al. Physics of Iron at Earth's Core Conditions [J]. Science, 2000, 287: 1027.

[4] Brown J M, Fritz J N, Hixson R S. Hugoniot Data for Iron [J]. J Appl Phys, 2000, 88: 5496－5498.

[5] Anderson O L, Isaak D G, Nelson V E. The High-Pressure Melting Temperature of Hexagonal Closed-Packed Iron Determined from Thermal Physics [J]. J Phys Chem Solids, 2003, 64: 2125－2131.

[6] Anderson O L, Dubrovinsky L S, Saxena S K, et al. Correction to Experimental Vibrational Gruneisen Ratio Values of ε-Iron up to 300 GPa at 300 K [J]. Geophys Res Lett, 2001, 28: 2359.

[7] Jing F Q. Introduction to Experimental Equation of State (2nd ed) [M]. Beijing: Science Press, 1999. (in Chinese)
经福谦. 实验物态方程导引(第2版) [M]. 北京: 科学出版社, 1999.

[8] Wu Q, Jing F Q. Thermodynamic Equation of State and Application to Hugoniot Predictions for Porous Materials [J]. J Appl Phys, 1996, 80(8): 4343－4349.

[9] Geng H Y, Tan H, Wu Q. A New Equation of State for Porous Materials with Ultra-Low Densities [J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 10855.

[10] Tang W H, Zhang R Q. Introduction to Equation of State and Its Calculation [M]. Changsha: Press of NUDT, 1999. (in Chinese)
汤文辉, 张若棋. 物态方程理论及计算概论 [M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1999.

Contribution of Lattice Vibration and Hot Electron to the Shock Compression Behavior of Porous Metal

YANG Mei-Xia, LIU Fu-Sheng, SUN Yu-Huai, ZHANG Dai-Yu

(*Laboratory of High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu* 610031, *China*)

Abstract: Based on the Debye mode, electron gas model, and Grüneisen equation of sate, new formula were deduced which describe the individual contributions of lattice vibration and hot electron to shock temperature, shock pressure and compression volume of porous metals. It is found that the contribution of lattice vibration to shock compression volume accord with W-J equation; meanwhile, the contribution of hot electron to shock compression volume also can be calculated by the improved equation. In this paper, we especially discussed the reliability and the physical meaning of the new equations.

Key words: porous material; Hugoniot equation of state; Grüneisen equation of state; W-J equation of state; electron gas model