

固体零温零压密度的估算

汤文辉

(国防科技大学应用物理系 长沙 410073)

摘要 固体在零温零压下的密度是一个重要的物态参数。本文利用 Debye 理论给出了零温零压密度的一种估算方法, 并对 82 种物质的零温零压密度进行了计算。

关键词 零温零压, 固体, 密度, Debye 理论

分类号 O513

A Method of Estimating the Density of Solids under Zero Temperature and Zero Pressure

Tang Wenhuei

(Department of Applied Physics, NUDT, Changsha, 410073)

Abstract The density of solids under zero temperature and zero pressure is an important physical parameter. In this paper a simple method of estimating the density under zero temperature and zero pressure is presented by using the Debye theory, and the densities under zero temperature and zero pressure of 82 materials are calculated

Key words zero temperature and zero pressure, solid, density, Debye theory

材料在零温零压下的密度是一个非常重要的物态参数。由于零温零压实验条件是无法实现的, 所以材料在零温零压下的密度 (ρ_{00}) 一般是通过常态 ($T_0 = 293\text{K}$, $p_0 = 1\text{atm}$) 物性参数或其它可测量来计算的。研究表明, 在高压物态方程的计算中, 有些物态参量 (例如压强) 对密度往往非常敏感, 所以较准确而方便地计算出零温零压密度是必要的。

计算零温零压密度的最简单的方法是, 假设在从 0K 到 T_0 的温度范围内, 热膨胀系数为常数, 并将常态压强近似为零 ($p_0 \approx 0$), 从而有

$$\rho_{00} \approx \rho_0(1 + 3\alpha_0 T_0) \quad (1)$$

其中 ρ_0 为常态密度, α_0 为常态线性热膨胀系数。但事实上, α_0 从 0K 到 T_0 的变化是很大的。作为一个例子, 表 1 给出了 Al_2O_3 单晶的线性热膨胀系数 α_l 随 T 的变化^[1]。由此可见, (1) 式并不是一种理想的近似关系。

表 1 低温下 Al_2O_3 单晶的线性热膨胀系数 α_l 随温度 T 的变化^[1]

T (K)	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
α_l (K^{-1})	0	2×10^{-11}	5×10^{-10}	3×10^{-9}	9×10^{-9}	2×10^{-8}	5×10^{-8}	9×10^{-8}	1×10^{-7}	2×10^{-7}	4×10^{-7}

在高压物态方程中, 物态参数一般通过冲击波压缩数据来拟合。Walsh 等^[2]给出了一种利用冲击绝热线的多项式拟合系数和 Grüneisen 物态方程计算 ρ_{00} 的方法。然而这种方法使用起来不太方便, 并且要利用 Grüneisen 系数的 Slater 模型, 而这与实际物质往往存在一定的差异 (低压下尤为明显)^[3], 因此, 这也是一种近似方法。最近, 林华令等^[4]提出了一种拟合方法。该方法利用冲击压缩数据, 使得沿实验冲击绝热线, Grüneisen 系数的热力学计算值与晶格振动理论计算值相逼近, 从而同时拟合出 ρ_{00} 、冷能参数和 Grüneisen 系数。这种方法也是以冲击压缩数据为基础, 但所拟合出的结果有可能与事先限定的比容范围有关, 而且操作起来也较复杂。为此, 本文利用 Debye 理论, 给出一种估算零温零压密度的简单方法, 并对 82 种单质元素的零温零压密度进行了计算。

1 估算方法

从 Schrödinger 方程出发, 通过 Born—Oppenheimer 绝热近似或静态近似 (参见文 [5]), 物质的压强和能量可表示为冷的 (与温度无关) 和热的 (与温度相关) 两部分之和; 热的部分又可分为点阵项和电子项, 而冷的部分一般不再将点阵和电子项分开, 而是放在一起统称为冷能或冷压。在温度不高的情况下, 电子热运动对物态方程的贡献是非常微弱的, 故可忽略不计。因此, 晶体的压强 $p(v, T)$ 可表示为

$$p(v, T) = p_c(v, T) + p_n(v, T) \quad (2)$$

其中

$$p_c(v) = - \frac{dE_c(v)}{dv} \quad (3)$$

为冷压, $E_c(v)$ 为冷能, $p_n(v, T)$ 为晶格热振动对压强的贡献, 称为晶格热压, $v = 1/\rho$ 为比容。

根据 Debye 点阵理论, 晶格热压 $p_n(v, T)$ 可表示为

$$p_n(v, T) = \frac{\gamma(v)}{v} E_D(\Theta, T) \quad (4)$$

其中 $\gamma(v)$ 为 Grüneisen 系数, Θ 为 Debye 温度, $E_D(\Theta, T)$ 为 Debye 点阵热能, 且

$$E_D(\Theta, T) = 3RTD(\Theta, T) \quad (5)$$

$$D(\Theta, T) = \frac{3T^3}{\Theta^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (6)$$

其中 R 为普适气体常数。

对于大多数固体, 温度改变不大时, 比容的变化很小, 因此 $dE_c(v)/dv$ 可在零温零压下的平衡比容值 v_{00} 附近展开, 即

$$\frac{dE_c(v)}{dv} = \left. \frac{dE_c(v)}{dv} \right|_{v_{00}} + \left. \frac{d^2E_c(v)}{dv^2} \right|_{v_{00}} (v - v_{00}) + \dots \quad (7)$$

将(3)、(4)和(7)代入(2)，并利用平衡条件

$$\left. \frac{dE_c(v)}{dv} \right|_{v_{00}} = 0 \quad (8)$$

可得零压下的 $v-T$ 关系为

$$\frac{v - v_{00}}{v_{00}} \approx \frac{\gamma(v)E_D(\Theta, T)/v}{v_{00} \left(\left. \frac{d^2E_c(v)}{dv^2} \right|_{v_{00}} \right)} = \frac{\gamma(v)}{v} \frac{E_D(\Theta, T)}{B_{00}} \quad (9)$$

其中 $B_{00} = v_{00} \left(\left. \frac{d^2E_c(v)}{dv^2} \right|_{v_{00}} \right)$ 为零温零压下的体积弹性模量。McQueen 等^[6]的研究表明，作为一种非常好的近似，Grüneisen 系数 $\gamma(v)$ 可用关系式 $\gamma/v = \gamma_0/v_0$ 来表示。因此有

$$\frac{v - v_{00}}{v_{00}} = \frac{\gamma_0}{v_0} \frac{E_D(\Theta, T)}{B_{00}} \quad (10)$$

另外，常态热膨胀系数又可表示为

$$3\alpha_0 = \left. \frac{1}{v_0} \frac{dv}{dT} \right|_{T_0} \quad (11)$$

所以，将(10)代入(11)有

$$3\alpha_0 = \frac{\gamma_0 v_{00} C_D(\Theta_0, T_0)}{v_0^2 B_{00}} \quad (12)$$

其中

$$C_D(\Theta_0, T_0) = \left. \frac{\partial E_D(\Theta, T)}{\partial T} \right|_{T_0} = 9R \left(\frac{T_0}{\Theta_0} \right)^3 \int_0^{\Theta_0/T_0} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \quad (13)$$

为 Debye 比热。将(12)代入(10)，并取 $T = T_0$ ，最后有

$$\rho_{00} = \frac{\rho_0}{1 - 3\alpha_0 \frac{E_D(\Theta_0, T_0)}{C_D(\Theta_0, T_0)}} \quad (14)$$

因此，只要已知了材料在常态下的密度、热膨胀系数以及常态 Debye 温度值，便可由(14)式方便地计算出材料在零温零压下的密度值。

2 计算结果

表 2 给出了用本文方法和其它三种方法求出的 Al、Cu、Pb 三种物质的 ρ_{00} 值。比较后可知，本文方法是可靠的。

表 2 Al、Cu、Pb 的零温零压密度 ρ_{00}

原子 序数	元素 符号	ρ_0^a (g/cm ³)	Θ_0^b (K)	α_0^b (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Ref. 9	ρ_{00}/ρ_0		
						Ref. 4	本文	公式(1)
13	Al	2.785	403	23.1	1.012	1.010	1.013	1.021
29	Cu	8.93	332	16.7	1.010	1.009	1.010	1.015
82	Pb	11.34	81	29.0	1.021	1.020	1.024	1.026

a 取自文献[7]； b 取自文献[8]

表3给出了用本文方法算出的79种单质元素物质的 ρ_{00} 值。为了便于比较,表中还例出了公式(1)的计算结果。

表3 79种元素物质的零温零压密度值

原子序数	元素符号	ρ_0^c (g/cm ³)	θ_0^c (K)	a_0^c (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	ρ_{00}^c g/cm ³	ρ_{00}^d g/cm ³
3	Li	0.533	350.0	45.00	0.548	0.555
4	Be	1.843	1367.0	11.50	1.849	1.862
5	B	2.464	315.0	8.30	2.477	2.482
6	C(g)	2.283	402.0	3.80	2.288	2.291
6	C(d)	3.536	2010.0	1.19	3.537	3.540
11	Na	0.966	164.0	70.60	1.019	1.027
12	Mg	1.736	363.0	25.70	1.763	1.776
14	Si	2.327	576.0	3.07	2.330	2.333
15	P(w)	2.219	193.0	124.50	2.434	2.468
15	P(r)	2.350	325.0	66.50	2.450	2.491
16	S(r)	1.841	250.0	64.10	1.923	1.947
19	K	0.857	77.0	83.00	0.919	0.921
20	Ca	1.530	208.0	22.40	1.554	1.561
21	Sc	2.985	470.0	10.00	3.001	3.012
22	Ti	3.988	373.0	8.35	4.008	4.018
23	V	6.090	394.0	8.30	6.119	6.135
24	Cr	7.191	454.0	8.40	7.224	7.245
25	Mn	7.467	461.0	22.60	7.559	7.619
26	Fe	7.871	466.0	11.70	7.921	7.954
27	Co	8.810	446.0	12.40	8.870	8.908
28	Ni	8.903	443.0	12.70	8.965	9.005
30	Zn	7.134	231.0	29.70	7.281	7.325
31	Ga	5.903	89.0	18.10	5.990	5.999
32	Ge	5.315	323.0	5.75	5.334	5.342
33	As	5.781	236.0	4.28	5.798	5.803
34	Se	4.802	152.0	36.90	4.938	4.961
37	Rb	1.524	55.0	88.10	1.645	1.645
38	Sr	2.582	133.0	20.00	2.622	2.628
39	Y	4.472	250.0	12.00	4.508	4.520
40	Zr	6.506	231.0	5.78	6.532	6.540
41	Nb	8.579	328.0	7.07	8.616	8.634
42	Mo	10.221	454.0	4.98	10.249	10.267
43	Tc	11.349	351.0	8.06	11.404	11.431
44	Ru	12.350	512.0	9.36	12.410	12.454
45	Rh	12.410	478.0	8.40	12.466	12.504
46	Pd	11.983	264.0	11.50	12.074	12.107
47	Ag	10.503	213.0	19.20	10.645	10.684
48	Cd	8.647	160.0	30.60	8.847	8.885
49	In	7.299	85.0	31.40	7.488	7.505

(续表 3)

原子序数	元素符号	ρ_0^c (g/cm ³)	Θ_0^c (K)	a_0^b (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	ρ_{00}^c (g/cm ³)	ρ_{00}^d (g/cm ³)
50	Sn(w)	7.276	184.0	21.20	7.388	7.415
51	Sb	6.683	187.0	10.90	6.735	6.749
52	Te	6.237	141.0	16.77	6.317	6.331
55	Cs	1.921	40.0	97.00	2.094	2.089
56	Ba	3.606	97.0	18.80	3.661	3.667
57	La	6.163	149.0	10.40	6.211	6.221
58	Ce(Y)	6.772	135.0	8.50	6.816	6.824
59	Pr	6.768	144.0	6.79	6.803	6.809
60	Nd	7.003	147.0	9.98	7.056	7.066
61	Pm	7.231	158.0	9.00	7.279	7.290
62	Sm	7.539	135.0	10.40	7.599	7.610
63	Eu	5.244	127.0	33.10	5.380	5.400
64	Gd	7.884	173.0	8.28	7.932	7.943
65	Tb	8.252	173.0	10.30	8.314	8.328
66	Dy	8.557	180.0	10.00	8.619	8.634
67	Ho	8.796	183.0	10.70	8.864	8.881
68	Er	9.057	191.0	12.30	9.137	9.157
69	Tm	9.318	127.0	13.30	9.414	9.430
70	Yb	6.956	94.0	24.96	7.097	7.112
71	Lu	9.846	210.0	8.12	9.902	9.918
72	Hf	13.264	181.0	6.01	13.322	13.336
73	Ta	16.754	257.0	6.55	16.827	16.853
74	W	19.244	370.0	4.59	19.296	19.323
75	Re	21.017	421.0	6.63	21.095	21.142
76	Os	22.533	431.0	4.70	22.592	22.628
77	Ir	22.548	414.0	6.63	22.633	22.683
78	Pt	21.443	229.0	8.95	21.575	21.616
79	Au	19.273	160.0	14.10	19.475	19.518
80	Hg	14.230	167.0	61.00	14.895	15.011
81	Tl	11.864	55.0	29.40	12.163	12.178
83	Bi	9.797	113.0	13.41	9.900	9.915
84	Po	9.277	81.0	23.00	9.453	9.469
87	Fr	3.055	39.0	102.00	3.346	3.335
88	Ra	5.826	89.0	20.20	5.922	5.932
89	Ac	10.062	124.0	14.90	10.179	10.197
90	Th	11.725	170.0	11.20	11.822	11.843
91	Pa	15.372	159.0	7.30	15.455	15.473
92	U	18.087	200.0	12.60	18.249	18.292
93	Np	18.081	121.0	27.50	18.473	18.529
94	Pu	19.818	171.0	55.00	20.645	20.799

a 取自文献[7]; b 取自文献[8]; c 本文结果; d (1)式计算结果

参 考 文 献

- 1 Touloukian Y S, Kirby R K, Taylor R E, Lee T Y R. Thermophysical Properties of Matter, Vol 13: Thermal Expansion, Nonmetallic Solids. New York: IFI/Plenum Press, 1977, 23a
- 2 Walsh J M, Rice M H, McQueen R G, Yarger F L. Shock—Wave Compressions of Twenty—Seven Metals. *Phy Rev*, 1957, 108(2):196~216
- 3 徐锡申, 张万箱. 实用物态方程理论导引. 北京: 科学出版社, 1986, 277
- 4 林华令, 张若棋. 用冲击压缩数据计算物态方程的一种方法—Grüneisen 系数最优化, 高压物理学报, 1991, 5(1): 62~70
- 5 Bassani F, Parravicini G P. Electronic States and Optical Transitions in Solids, New York: Pergamon Press, 1975
- 6 McQueen R G, Marsh S P, Taylor J W, Fritz J N, Carter W J. The Equation of State of Solids from Shock Wave Studies. in: Kinslow R. ed. High Velocity Impact Phenomena. New York: Academic Press, 1970. 293~417
- 7 Marsh S P (Ed). LASL Shock Hugoniot Data, Los Angeles. London & Berkely: University of California Press, 1980
- 8 Gschneidner K A (Jr.). Physical Properties and Interrelationships of Metallic and Semimetallic Elements. in: Seitz F, Turnbull D. ed. Solid State Physics, Vol 16. New York & London: Academic Press, 1965: 275~426
- 9 Eliezer S, Ghatak A, Hora H. An Introduction to Equation of State: Theory and Applications. London: Cambridge University Press, 1986. 212

(责任编辑 潘 生)