

基于晶体三维点阵热振动物理力学分析的 Mie-Grüneisen 状态方程^{*}

李晓杰, 闫鸿浩, 王小红, 王宇新, 孙 明

(大连理工大学工业装备结构分析国家重点实验室, 辽宁大连 116023)

摘要: 根据晶体结构建立了三维定容热振动的微观物理力学模型, 由力学方程推导出了点阵热振动能量与外力的微观热振动的力学关系。在微观热振动关系中引入宏观统计物理量, 直接从物理力学模型得到了 Mie-Grüneisen 固体状态方程和 Grüneisen 系数的表达式。根据晶体结构中的原子排列规律, 对简单立方、面心立方、体心立方、金刚石立方晶体和理想密排六方晶体的 Grüneisen 系数的表达式进行了证明。结果表明, 这些对称性晶体结构的 Grüneisen 系数与冷压具有统一的微分关系, 与晶体结构无关。

关键词: 物理力学; Mie-Grüneisen 状态方程; 原子热振动; 点阵动力学

中图分类号: O521.21

文献标志码: A

doi: 10.11858/gywlxb.2014.03.004

1 引 言

Mie-Grüneisen 固体状态方程 $p - p_K(v) = \frac{\gamma(v)}{v} [e - e_K(v)]$ 或 $p_n = \frac{\gamma(v)}{v} e_n$ 是从晶体点阵热振动的量子力学方程出发, 根据统计力学规律由微观状态推导至宏观状态而得到的。从宏观物理量之间的关系来看, Grüneisen 状态方程是由“冷状态”(T=0 K)的冷压、冷能(p_K, e_K)点, 沿 v 为常数的等容线, 以 Grüneisen 系数 γ 为比例外推至(p, e)压力、内能状态。同时, Grüneisen 状态方程也表示了在常比容 v 时, 点阵热能 e_n 与热压 p_n 之间的关系。

从 Mie-Grüneisen 固体状态方程可见, 对具体材料的 Grüneisen 状态方程参数进行研究, 主要是确定其冷压或冷能形式与参数(由于存在热力学关系 $de_K = -p_K dv$, 冷压或冷能函数可以求得另一函数), 以及 Grüneisen 系数 γ 的形式与参数。据此, 人们进行了大量的研究, 如使用各种静高压和动高压实验确定状态方程参数^[1-3], 建立冷压、冷能、Grüneisen 系数的各种经验函数^[4-5], 从微观原子势能推演出宏观冷压、冷能以及 Grüneisen 系数^[6-9], 还有直接采用分子动力学对状态方程参数进行数值计算的研究^[10-11]等。

上述研究基本上都是基于统计物理原理, 本研究则从三维晶体结构的定容热振动微观物理力学模型出发, 由力学方程推导出了点阵热振动能量与外力的微观热振动的力学关系。在微观热振动关系中引入宏观统计物理量, 直接从物理力学模型得到了 Mie-Grüneisen 固体状态方程和 Grüneisen 系数的表达式, 并根据三维晶体的原子排列规律, 对简单立方、面心立方、体心立方、金刚石立方晶体和理想密排六方晶体的 Grüneisen 系数进行证明。

^{*} 收稿日期: 2012-08-05; 修回日期: 2012-11-20

基金项目: 国家自然科学基金(10972051, 11272081, 10872044, 10902023); 教育部博士点基金(20090041110024)

作者简介: 李晓杰(1963—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事爆炸与冲击动力学研究。E-mail: dymat@163.com

2 简单立方晶体三维微观热振动的物理力学模型与分析

图 1(a)为简单立方晶体原胞,立方晶胞中的 8 个角点上个有 1 个原子,原子之间的最近距离为 r ,等于立方体的边长。如果将坐标系原点放在任意 1 个原子(角点)上,该原子四周有 6 个最邻近原子,6 个原子坐标如图 1(b)所示。

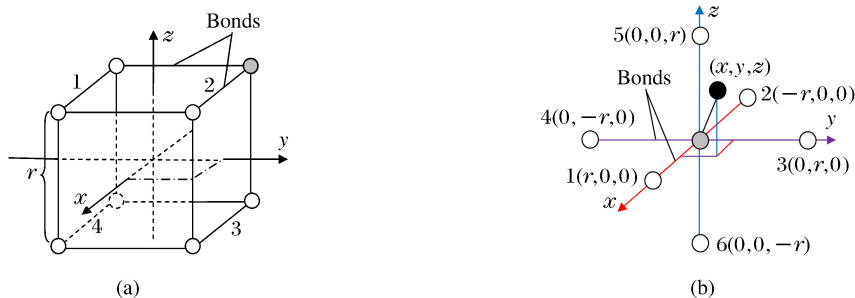


图 1 简单立方晶体中原子分布图

Fig. 1 Atom coordinates in a simple cubic crystal

设图 1(b)中心原点处的原子作热振动,瞬间的运动位置可以用矢量 $\mathbf{X}$ 表示,代表的坐标位置为 (x, y, z) ,与原点距离为 $L = |\mathbf{X}|$,且 $L^2 = x^2 + y^2 + z^2$ 。对中心原子进行研究时,周边的 6 个原子的位置相对固定。以图 1(b)中的 1 点为例,热运动使中心原子至 1 点的距离变为 (x, y, z) 与 $(r, 0, 0)$ 两个矢量之差,即

$$R_1 = |(x, y, z) - (r, 0, 0)| = |(x - r, y, z)| = \sqrt{(x - r)^2 + y^2 + z^2}$$

可以解出中心原子至原子 1 的距离变化量 Δ_1 ,其解析表达式为

$$\Delta_1 = R_1 - r = -r + (r - x)\sqrt{1 + (L^2 - x^2)/(r - x)^2}$$

由于 L, x 相对 r 均为小量,进行如下近似

$$\Delta_1 \approx -x + (L^2 - x^2)/2(r - x)$$

再取 $r - x \approx r$,可得

$$\Delta_1 \approx -x + (L^2 - x^2)/2r \quad (1)$$

将中心原子相对于原子 1 的势能进行 Taylor 展开,并略去二阶以上的小量,有

$$U_1 = U(r) + U'(r) \left(-x + \frac{L^2 - x^2}{2r} \right) + \frac{1}{2} U''(r) \left[x^2 - \frac{L^2 x - x^3}{r} + \frac{(L^2 - x^2)^2}{4r^2} \right] \quad (2)$$

同理,可得原子 2~原子 6 的势能函数为

$$\begin{cases} U_2 = U(r) + U'(r) \left(x + \frac{L^2 - x^2}{2r} \right) + \frac{1}{2} U''(r) \left[x^2 + \frac{L^2 x - x^3}{r} + \frac{(L^2 - x^2)^2}{4r^2} \right] \\ U_{3,4} = U(r) + U'(r) \left(\mp y + \frac{L^2 - y^2}{2r} \right) + \frac{1}{2} U''(r) \left[y^2 \mp \frac{L^2 y - y^3}{r} + \frac{(L^2 - y^2)^2}{4r^2} \right] \\ U_{5,6} = U(r) + U'(r) \left(\mp z + \frac{L^2 - z^2}{2r} \right) + \frac{1}{2} U''(r) \left[z^2 \mp \frac{L^2 z - z^3}{r} + \frac{(L^2 - z^2)^2}{4r^2} \right] \end{cases} \quad (3)$$

对以上势能作用求和就可以获得全部 6 个原子对中心原子运动的总势能贡献。保留二阶以下小量,可以整理出中心原子三维热振动的总势能为

$$U_n = U(r, x, y, z) - n_a U(r) \approx \frac{n_a}{2} \left[\frac{2U'(r)}{r} + U''(r) \right] \frac{L^2}{3} \quad (4)$$

式中: n_a 为晶体中最邻近原子数,对于简单立方晶体 n_a 为 6。显然(4)式为简谐振动的二阶势函数,其中热振动的刚度系数 $k = (2U'/r + U'')n_a/3$ 。利用简谐振动的圆频率公式,可得三维热振动合成的圆频率为

$$\omega^2 = \frac{k}{m} = \frac{n_a}{3m} \left[\frac{2U'(r)}{r} + U''(r) \right] \Rightarrow 2\ln \omega = \ln \left[\frac{2U'(r)}{r} + U''(r) \right] \quad (5)$$

式中: m 为原子质量。

对图 1(a)中晶胞的受力状态进行分析。设晶胞在 x, y, z 所受的压力为 p , x 方向的受力面积为 r^2 。由于平行 x 方向上共有 1~4 四个键, 承受 x 方向的压力; 其余键皆垂直于 x 方向, 对 x 方向的压力无贡献。而 x 方向上的 4 个键在晶胞中又各占 1/4, 实际上在 x 方向上只有 1 个键的贡献。故可以求出 x 方向上单键的受力为

$$-U'(R_1) = \eta r^2 p \quad (6)$$

式中: η 是单键的受力面积系数, 对于简单立方晶体 $\eta = 1$ 。将 $U'(R_1)$ 以 r 为中心进行 Taylor 展开, 保留二阶小量, 则

$$p = -\frac{U'(r)}{\eta r^2} - \frac{U''(r)}{\eta r^2} \left(-x + \frac{L^2 - x^2}{2r} \right) - \frac{1}{2\eta r^2} U^{(3)}(r) x^2 \quad (7)$$

显然上述压力可以分成静载和动载两部分, 其中静载部分就是冷压 p_K , 有

$$p_K = -\frac{U'(r)}{\eta r^2} \quad (8)$$

动载部分为

$$p_n = -\frac{U''(r)}{\eta r^2} \left(-x + \frac{a^2 - x^2}{2r} \right) - \frac{1}{2\eta r^2} U^{(3)}(r) x^2$$

考虑到在三维固体中热振动是以一种波形式传播。在一个较大的控制体内, 如果取键的垂向平面处为固壁面, 热波在该固壁面上反射时应力加倍。再考虑宏观压力实际上是微观时均作用的平均, 可得热压力如下

$$p_{ni} = -\frac{2}{\eta r^2} \left[U''(r) \left(-\bar{x}_i + \frac{\bar{y}_i^2 + \bar{z}_i^2}{2r} \right) + \frac{1}{2} U^{(3)}(r) \bar{x}_i^2 \right]$$

$\bar{x}$ 和 $\bar{x}^2$ 代表对应的时均值。设 $x_i = A_i \sin \omega t$, 由于在统计意义上 $\bar{x}_i^2 = \bar{y}_i^2 = \bar{z}_i^2 = L_i^2/3$, 可得

$$\begin{cases} \bar{x}_i = \frac{1}{T} \int_0^T x_i dt = \frac{1}{T} \int_0^T A_i \sin \omega t dt = 0 \\ \bar{x}_i^2 = \bar{y}_i^2 = \bar{z}_i^2 = \frac{1}{T} \int_0^T x_i^2 dt = \frac{1}{T} \int_0^T A_i^2 \sin^2 \omega t dt = \frac{A_i^2}{2} \end{cases}$$

代入上式和(4)式, U_n 的最大值就是热振动的总能量, 有 $E_{ni} = U_{n, \max}(r, x_i) = U_n(r, A_i)$, 可得

$$\begin{cases} p_{ni} = -\frac{1}{\eta r^2} \left[\frac{U''(r)}{r} + \frac{1}{2} U^{(3)}(r) \right] A_i^2 \\ e_{ni} = \frac{n_a}{2m} \left[\frac{2U'(r)}{r} + U''(r) \right] A_i^2 \end{cases} \quad (9)$$

从(9)式可见, 原子热振动的热能、热压与振幅成简单的正比关系, 所以无论是使用任何统计方法, 比如: 经典 Maxwell-Boltzmann 统计或考虑量子效应的统计, 这种正比关系不会发生变化。也就是说, 这种比例关系可以从微量关系推广至宏观量, 而与统计方法无关。如果设 w_i 是对应原子振动热能 E_{ni} 出现的概率, $\sum w_i = 1$, 显然它同样也是热压 p_{ni} 出现的概率, 则宏观的热能和热压分别可以统计为 $e_n =$

$\sum e_{ni} w_i$ 、 $p_n = \sum p_{ni} w_i$, 于是可得

$$\begin{cases} p_n = \sum p_{ni} w_i = -\frac{1}{\eta r^2} \left[\frac{U''(r)}{r} + \frac{1}{2} U^{(3)}(r) \right] \sum (A_i^2 w_i) \\ e_n = \sum e_{ni} w_i = \frac{n_a}{2m} \left[\frac{2U'(r)}{r} + U''(r) \right] \sum (A_i^2 w_i) \end{cases} \Rightarrow p_n = -\frac{m}{n_a \eta r^2} \frac{U''(r)/r + U^{(3)}(r)/2}{U'(r)/r + U''(r)/2} e_n \quad (10)$$

可见宏观量 e_n 与 p_n 之间依然保持正比关系, 比例系数与微观量的相同。再利用(8)式和密度、声速的物理定义, 可以得到

$$\begin{cases} v = 1/\rho = \mu r^3/m \\ c_K^2 = dp_K/d\rho \\ d\ln r^3 = d\ln v = -d\ln \rho \\ U'(r)/r = -\eta r p_K \\ U''(r) = \eta r (3\alpha_K^2 - 2p_K) \\ U^{(3)}(r) = -\eta (9\rho^2 dc_K^2/d\rho + 2p_K) \end{cases} \quad (11)$$

式中:单原子所占体积为 μr^3 , μ 为体积比例系数,对于简单立方晶体 $\mu=1$; ρ 为晶体密度; v 为比容; c_K 为冷压线上的声速。并将(11)式代入(10)式,从 $\gamma = v p_n / e_n$ 定义可以得到从物理力学分析获得的 Grüneisen 系数表达式

$$\gamma = \left(\frac{6\mu}{n_a \eta} \right) \left[-\frac{d\ln \omega}{d\ln v} + \frac{p_K}{9\alpha_K^2} / \left(1 - \frac{4}{3} \frac{p_K}{\alpha_K^2} \right) \right] = \left(\frac{6\mu}{n_a \eta} \right) \left(\frac{1}{2} \frac{d\ln c_K^2}{d\ln \rho} + \frac{p_K}{3\alpha_K^2} - \frac{1}{3} \right) / \left(1 - \frac{4}{3} \frac{p_K}{\alpha_K^2} \right) \quad (12)$$

还可以证明对于一些对称性的晶体 $6\mu/n_a \eta = 1$, 故(12)式常用的形式为

$$\gamma = -\frac{d\ln \omega}{d\ln v} + \frac{p_K}{9\alpha_K^2} / \left(1 - \frac{4}{3} \frac{p_K}{\alpha_K^2} \right) = \left(\frac{1}{2} \frac{d\ln c_K^2}{d\ln \rho} + \frac{p_K}{3\alpha_K^2} - \frac{1}{3} \right) / \left(1 - \frac{4}{3} \frac{p_K}{\alpha_K^2} \right) \quad (13)$$

另外,为了作为对比,还可以利用过去状态方程推导中获得的统计规律,即使用热振动截止频率 ω 与比容的微分关系式 $\gamma = -d\ln \omega / d\ln v$ 来求取 Grüneisen 系数。将(11)式和(5)式代入 $\gamma = -d\ln \omega / d\ln v$, 可得到又一种 Grüneisen 系数

$$\gamma_G = -\frac{d\ln \omega}{d\ln v} = \left(\frac{1}{2} \frac{d\ln c_K^2}{d\ln \rho} + \frac{2}{9} \frac{p_K}{\alpha_K^2} - \frac{1}{3} \right) / \left(1 - \frac{4}{3} \frac{p_K}{\alpha_K^2} \right) \quad (14)$$

3 部分对称晶体的三维微观热振动物理力学分析

图 2 为三维晶体中原子热振动的物理力学模型。坐标原点为需要研究的热振动原子,在该原子四周有 n_a 个邻近原子,距离均为 r 。设四周的 n_a 个邻近原子固定不动,其中第 i 个原子的空间矢量坐标为 $\mathbf{r}_i = r(l_i, m_i, n_i)$, 其中 (l_i, m_i, n_i) 为单位矢量。在研究第 i 个原子对中心原子热振动的贡献时,可将 x 轴转至 $\mathbf{r}_i$ 方向,旋转后的坐标为 (x_i, y_i, z_i) , 且与原坐标 (x, y, z) 的关系有

$$\begin{cases} x_i = (x, y, z) \cdot (l_i, m_i, n_i) = l_i x + m_i y + n_i z \\ x_i^2 = l_i^2 x^2 + m_i^2 y^2 + n_i^2 z^2 + 2l_i m_i xy + 2l_i n_i xz + 2m_i n_i yz \\ L^2 = x^2 + y^2 + z^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 \end{cases} \quad (15)$$

由此,参考(1)式的推导过程,可以计算出热振动造成两原子间距离的变化量为

$$\Delta_i = |(x_i, y_i, z_i) - (r, 0, 0)| - r \approx -x_i + (L^2 - x_i^2)/2r \quad (16)$$

将(16)式代入势能的 Taylor 展开近似式((2)式),经整理,可得第 i 个原子对中心原子热振动的势能贡献为

$$U_{ni} = U_i - U(r) \approx U'(r) \left(-x_i + \frac{L^2 - x_i^2}{2r} \right) + \frac{1}{2} U''(r) x_i^2$$

当考虑四周 n_a 个原子对中心原子热振动势能的共同贡献时,对上式求和,有

$$U_n = \sum_{i=1}^{n_a} U_i - n_a U(r) = \frac{n_a}{2} \left[\frac{U'(r)}{r} \left(-2r \sum_{i=1}^{n_a} x_i + L^2 - \frac{1}{n_a} \sum_{i=1}^{n_a} x_i^2 \right) + U''(r) \left(\frac{1}{n_a} \sum_{i=1}^{n_a} x_i^2 \right) \right] \quad (17)$$

显然,当 $\sum_{i=1}^{n_a} x_i = 0$, $\sum_{i=1}^{n_a} x_i^2 = \frac{n_a}{3} L^2$ 时,(17)式与(4)式相同。另外,如果晶体结构具有对称性,在各个方向

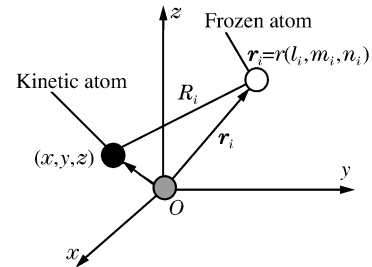


图 2 原子在三维空间热振动物理力学模型

Fig. 2 Thermal-vibration physical mechanical model of an atom in space

上晶体受的压力相等,就可以简单地用单键的受力面积 ηr^2 与键力 $-U'(R_1)$ 表示成(6)式形式。参考上节的推导过程,(13)式和(14)式所表示的两种 Grüneisen 系数转化为适用于对称晶体的通用形式。再者,当晶体系数 $6\mu/n_a\eta=1$ 时,(12)式转化为(13)式形式。

3.1 体心立方晶体

如图3所示,体心立方晶胞(BCC)是六面体对称结构,立方体中包含2个原子,最邻近的原子有8个,即 $n_a=8$,分别在立方体晶胞的8个角点,晶格系数 $a=2\sqrt{3}r/3$ 。8个原子的用 r 归一化的无量纲坐标 (l_i, m_i, n_i) 分别为

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{3}}{3}\right); \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{3}}{3}\right); \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, -\frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{3}}{3}\right); \\ & \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}, -\frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{3}}{3}\right); \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}, -\frac{\sqrt{3}}{3}, -\frac{\sqrt{3}}{3}\right); \\ & \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, -\frac{\sqrt{3}}{3}, -\frac{\sqrt{3}}{3}\right); \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{3}}{3}, -\frac{\sqrt{3}}{3}\right); \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{3}}{3}, -\frac{\sqrt{3}}{3}\right) \end{aligned}$$

将以上坐标代入(15)式并求和,可得

$$\sum_{i=1}^{n_a=8} x_i = 0; \quad \sum_{i=1}^{n_a=8} x_i^2 = \frac{n_a}{3} L^2$$

BCC 晶胞中8个角点上的原子在晶胞中只占1/8,所以晶胞中含2个原子,故单原子体积系数为

$$\mu = a^3 / (2r^3) = (2\sqrt{3}r/3)^3 / (2r^3) = 4\sqrt{3}/9$$

下面进行受力情况分析。如果对晶胞四周施加压力,在晶胞的 x 轴 $(1,0,0)$ 方向晶胞受力面积为 a^2 。支撑含 $(\sqrt{3}/3, \sqrt{3}/3, \sqrt{3}/3)$, $(\sqrt{3}/3, -\sqrt{3}/3, \sqrt{3}/3)$, $(\sqrt{3}/3, \sqrt{3}/3, -\sqrt{3}/3)$, $(\sqrt{3}/3, -\sqrt{3}/3, -\sqrt{3}/3)$, 4个点平面的是从角点至中心原子的4个键,4个键的方向分别是 $(\sqrt{3}/3, \sqrt{3}/3, \sqrt{3}/3)$, $(\sqrt{3}/3, -\sqrt{3}/3, \sqrt{3}/3)$, $(\sqrt{3}/3, \sqrt{3}/3, -\sqrt{3}/3)$, $(\sqrt{3}/3, -\sqrt{3}/3, -\sqrt{3}/3)$ 。在 $(1,0,0)$ 方向上的投影均为 $\sqrt{3}/3$,故可得单键受力面积系数为

$$\eta = a^2 / (4\sqrt{3}/3r^2) = 3(2\sqrt{3}r/3)^2 / (4\sqrt{3}r^2) = \sqrt{3}/3$$

因此可得

$$\frac{6\mu}{n_a\eta} = \frac{6}{8} \cdot \frac{4\sqrt{3}}{9} \cdot \frac{3}{\sqrt{3}} = 1$$

3.2 面心立方晶体

图4中的立方体即是面心立方晶胞(FCC),也为六面体对称结构,立方体中包含4个原子,晶格系数 $a=\sqrt{2}r$ 。如将坐标原点放置在面心原子上,如图4所示,距离中心原子(原点处)最近的原子分布在法向为 y 轴的3个平面上,即 $y=-\sqrt{2}r/2$ 平面,以及 $y=0$ 和 $y=\sqrt{2}r/2$ 平面。每个平面上有4个最邻近原子,最邻近的原子总数为 $n_a=12$ 。这12个原子的归一化无量纲坐标 (l_i, m_i, n_i) 分别为

$$\left(\frac{\sqrt{2}}{2}, -\frac{\sqrt{2}}{2}, 0\right); \left(0, -\frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{2}}{2}\right); \left(-\frac{\sqrt{2}}{2}, -\frac{\sqrt{2}}{2}, 0\right);$$

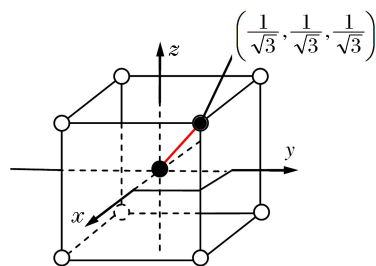


图3 体心立方(BCC)晶体

Fig. 3 A body-centered cubic (BCC) crystal

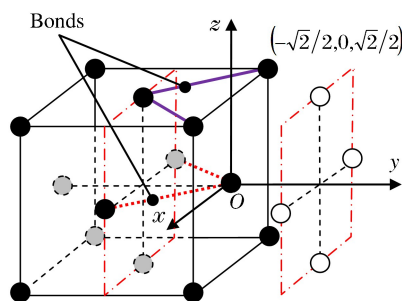


图4 面心立方(FCC)晶体

Fig. 4 A face-centered cubic (FCC) crystal

$$\left(0, -\frac{\sqrt{2}}{2}, -\frac{\sqrt{2}}{2}\right); \left(\frac{\sqrt{2}}{2}, 0, \frac{\sqrt{2}}{2}\right); \left(\frac{\sqrt{2}}{2}, 0, -\frac{\sqrt{2}}{2}\right); \left(-\frac{\sqrt{2}}{2}, 0, \frac{\sqrt{2}}{2}\right); \left(-\frac{\sqrt{2}}{2}, 0, -\frac{\sqrt{2}}{2}\right);$$

$$\left(\frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{2}}{2}, 0\right); \left(0, \frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{2}}{2}\right); \left(-\frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{2}}{2}, 0\right); \left(0, \frac{\sqrt{2}}{2}, -\frac{\sqrt{2}}{2}\right)$$

将以上坐标代入(15)式并求和,可得

$$\sum_{i=1}^{n_a=12} x_i = 0; \quad \sum_{i=1}^{n_a=12} x_i^2 = \frac{n_a}{3} L^2$$

FCC 晶胞中 8 个角点上的原子在晶胞中只占 1/8, 6 个面中心原子在晶胞中只占一半, 所以晶胞中含 4 个原子, 故单个原子体积系数为

$$\mu = a^3 / (4r^3) = (\sqrt{2}r)^3 / (4r^3) = \sqrt{2} / 2$$

对受力情况进行分析。如果在晶胞的 $y=0$ 平面在 $(0, 1, 0)$ 方向施加压力, 晶胞受力面积为 a^2 。支撑该平面的是从中心原子至 $y = -\sqrt{2}r/2$ 平面上 4 个面心原子的 4 个整键, 以及 4 个角点原子与 4 个面心原子的 8 个键, 这 8 个键只有一半包含在晶胞中, 所以只相当于 4 个整键。再者, 可以很容易地观察到这些键均与 $(0, 1, 0)$ 方向呈 45° 夹角, 在 $(0, 1, 0)$ 方向的投影值均为 $\sqrt{2}/2$, 故可得单键受力面积系数为

$$\eta = a^2 / (8 \cdot \sqrt{2}/2 \cdot r^2) = (\sqrt{2}r)^2 / (4\sqrt{2}r^2) = \sqrt{2} / 4$$

因此可得 $6\mu/n_a\eta=1$ 。

3.3 金刚石立方晶体

图 5(a) 为金刚石立方晶胞, 也称为闪锌矿结构, 立方体中包含 8 个原子, 晶格系数 $a = 4\sqrt{3}r/3$ 。如果将坐标原点放置在立方晶胞内部的任意原子上, 并将其中的 1 个键转至 z 轴上, 如图 5(b) 所示, 金刚石晶胞可以由中心原子和邻近的 4 个原子 ($n_a=4$) 所构成的正四面体组成, 四面体的棱长为 $2\sqrt{6}r/3$, 4 个原子的归一化坐标分别为 $(0, 0, 1)$, $(0, -2\sqrt{2}/3, -1/3)$, $(\sqrt{6}/3, \sqrt{2}/3, -1/3)$, $(-\sqrt{6}/3, \sqrt{2}/3, -1/3)$, 将坐标代入(15)式并求和, 可得

$$\sum_{i=1}^{n_a=4} x_i = 0; \quad \sum_{i=1}^{n_a=4} x_i^2 = \frac{n_a}{3} L^2$$

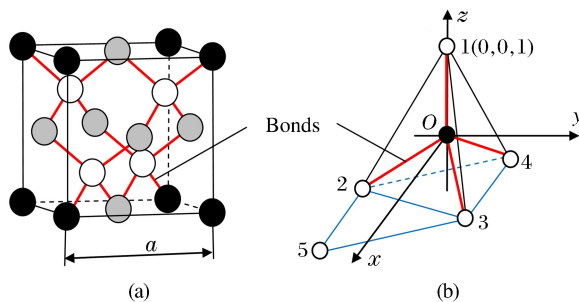


图 5 金刚石立方晶体

Fig. 5 A diamond cubic crystal

如图 5(a) 所示, 立方体晶胞中 8 个角点上的原子在晶胞中只占 1/8, 6 个面中心原子在晶胞中只占一半, 其中部含 4 个原子, 所以晶胞中含 8 个原子, 故单个原子体积系数为

$$\mu = a^3 / (8r^3) = (4\sqrt{3}/3r)^3 / (8r^3) = 8\sqrt{3}/9$$

如果对图 5(b) 四面体的 $z = -1/3$ 的底平面在 $(0, 0, 1)$ 方向施加压力, 晶胞上的受力面积由 2 个正三角形构成, 亦即由 2、3、4、5 点为顶点的平行四边形构成, 故受力面积为

$$(2\sqrt{6}r/3)^2 \sin 60^\circ = 4\sqrt{3}r^2/3$$

可见, 由 O 点至 1 点的键承受该面积上的压力, 故单键受力面积系数为 $\eta = 4\sqrt{3}/3$, 即可得 $6\mu/n_a\eta=1$ 。

3.4 密排六方晶体

图 6(a)为密排六方晶体结构,其中实心原子构成的六面体为晶胞,晶胞中包含 2 个原子,理想密排立方体晶格系数 $a=r$, $c=2\sqrt{6}r/3$ 。如果将坐标原点放置在晶胞内部的原子上,并将 c 轴作为 z 轴,如图 5(b)所示,在 $z=0$ 平面内对称排布有 6 个邻近原子,而在 $z=c/2$ 平面和对称平面 $z=-c/2$ 内各有 3 个邻近原子,故共有邻近原子 12 个,即 $n_a=12$ 。这 12 个原子的归一化坐标 (l_i, m_i, n_i) 分别为

$$\begin{aligned} & (1,0,0); (-1,0,0); \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right); \left(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right); \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right); \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right); \\ & \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2\sqrt{3}}, \sqrt{\frac{2}{3}}\right); \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2\sqrt{3}}, \sqrt{\frac{2}{3}}\right); \left(0, \frac{1}{\sqrt{3}}, \sqrt{\frac{2}{3}}\right); \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2\sqrt{3}}, -\sqrt{\frac{2}{3}}\right); \\ & \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2\sqrt{3}}, -\sqrt{\frac{2}{3}}\right); \left(0, \frac{1}{\sqrt{3}}, -\sqrt{\frac{2}{3}}\right) \end{aligned}$$

将上述坐标代入(15)式并求和,可得

$$\sum_{i=1}^{n_a=12} x_i = 0; \quad \sum_{i=1}^{n_a=12} x_i^2 = \frac{n_a}{3} L^2$$

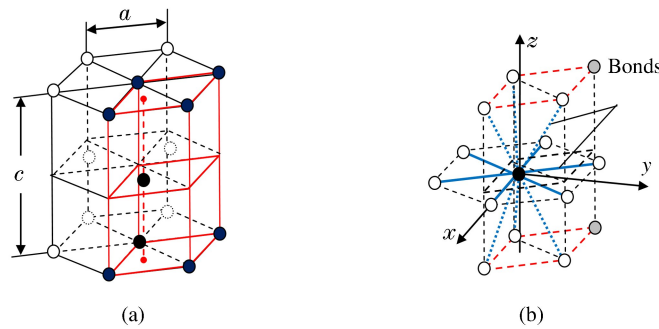


图 6 密排六方晶体(HCP)

Fig. 6 A close-packed hexagonal crystal

图 6(a)所示的实心原子构成的晶胞中,上底面的 4 个原子相当于只有半个原子包含在晶胞中,同样下底面的 4 个原子相当于半个,加上晶胞内部的 1 个原子,所以密排六方晶胞中含 2 个原子。晶胞是直四棱柱,高度为 c ,四棱柱底面是 2 个正三角形组成的菱形,菱形边长为 $a=r$ 。故单个原子体积系数为

$$\mu = a^2 c \cdot \sin 60^\circ / 2r^3 = \sqrt{2} / 2$$

如果对图 6(b)直四棱柱晶胞 z 方向施加压力,晶胞上的受力面积为四棱柱底面的菱形,而承受该方向力的键只有底面 3 个原子至中心原子的 3 个键。以这 3 个键的 (l_i, m_i, n_i) 与 $(0,0,1)$ 点乘,可以得到这 3 个键力在 z 轴方向的投影长度为 $\sqrt{2}/3$,所以可以得到 c 轴方向单键受力面积系数为

$$\eta = a^2 \sin 60^\circ / (3\sqrt{2/3} r^2) = \sqrt{2} / 4$$

故可得 $6\mu/n_a\eta=1$ 。

为了考察密排六方晶体在垂直于 c 轴方向的承载特征,可以参考图 7 进行分析。由图 6(a)可见,六方棱柱实际上是由 3 层密排的原子层组成,投影到图 7 中可见每层原子层都是由连续的正三角形键网构成,而底面层与中间层相互错开。如果对图 6(a)中六方晶胞的 2 个对称棱面施压,即取如图 7 中虚线内所包含的部分施压,可见承载面积为 ac 。由于图 6(a)六方晶胞中、上、下底面的原子层只有一半

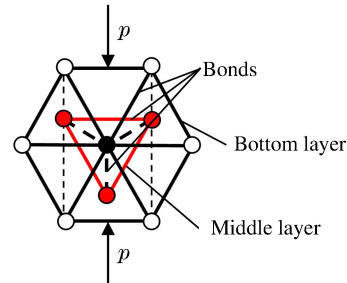


图 7 HCP 晶体横向挤压示意图

Fig. 7 Transversely pressed hcp crystal

包含在晶胞中,所以只能按 1 个原子层计算。显然支撑 ac 平面的水平键为 2 整层原子层,实际上也就是 4 个键,这 4 个键均与施载方向呈 30° 余弦角。另外,尚存在有从中层原子至上下底原子的斜方向键对 ac 平面起支撑作用,实际上可以缩并成 2 个在施力方向投影长度为 $1/\sqrt{3}$ 的键。故可以得到横向的单键受力面积系数为

$$\eta = ac / (4 \cos 30^\circ + 2/\sqrt{3}) r^2 = \sqrt{2}/4$$

同样也有 $6\mu/n_a\eta=1$ 。

根据推演,整理出晶体结构参数,见表 1。对于表 1 中的晶体,由于 $6\mu/n_a\eta=1$,所以 Grüneisen 式((13)式)完全适用。

表 1 部分晶体结构参数

Table 1 Structural parameters of crystals

Crystal structure	Number of atom in the unit cell	Number of nearest neighbor atom n_a	Crystal lattice constants	Volume of an atom μr^3	Bearing area of a bond ηr^2	$\frac{6\mu}{n_a\eta}$
Simple cubic	1	6	$a=r$	$\mu=1$	$\eta=1$	1
Body-centered cubic(bcc)	2	8	$a=2r/\sqrt{3}$	$\mu=4\sqrt{3}/9$	$\eta=\sqrt{3}/3$	1
Face-centered cubic(fcc)	4	12	$a=\sqrt{2}r$	$\mu=\sqrt{2}/2$	$\eta=\sqrt{2}/4$	1
Diamond cubic	8	4	$a=4r/\sqrt{3}$	$\mu=8\sqrt{3}/9$	$\eta=4\sqrt{3}/3$	1
Close-packed hexagonal(hcp)	2	12	$a=r, c=2\sqrt{2}r/\sqrt{3}$	$\mu=\sqrt{2}/2$	$\eta=\sqrt{2}/4$	1

4 讨 论

人们已经通过各种理论、实验对 Grüneisen 系数进行了大量的研究。在以往的研究中通常是采用宏观或微观理论为基础的。宏观理论方法是从热力学关系来确定 Grüneisen 系数,即通过如下的热力学关系式

$$\gamma = v (\partial p / \partial e)_v = v \alpha K_T / c_V = v \alpha K_S / c_p \quad (18)$$

确定体积热膨胀系数 α 、等温体积模量 K_T 或等熵体积模量 K_S ,以及等容热容量 c_V 或等压热容量 c_p ,计算 Grüneisen 系数。

另外一种方法则是以 Mie-Grüneisen 状态方程的微观统计力学理论为基础,利用 Mie-Grüneisen 状态方程推导过程中获得的 γ 与热振动截止频率 ω 的微分关系来求取 Grüneisen 系数,即

$$\gamma = -d \ln \omega / d \ln v \quad (19)$$

通过建立弹性体、晶体点阵波速与圆频率 ω 关系,以及使用自由体积理论求出 Grüneisen 系数 γ 与冷压 p_K 的微分关系。张万箱^[12]对这种方法所获得的一些结果进行了总结,并写成统一的函数关系式

$$\gamma_G = \frac{g}{2} - \frac{2}{3} - \frac{v}{2} \cdot \frac{d^2(p_K v^g)/dv^2}{d(p_K v^g)/dv} \quad (20)$$

式中: $g=0$ 时的 Grüneisen 系数 γ 是 Slater 用 Debye 连续固体的弹性波关系获得的, $g=2/3$ 是 Dugdale 和 MacDonald 从一维谐振晶体波速推广至三维得到的, $g=4/3$ 是由液体自由体积理论给出的。如果将(20)式继续推演,可得

$$\gamma_G = \left(\frac{1}{2} \frac{d \ln c_K^2}{d \ln \rho} + \frac{g p_K}{6 \alpha_K^2} - \frac{g}{2} + \frac{1}{3} \right) / \left(1 - \frac{g p_K}{\rho c_K^2} \right) \quad (21)$$

显然在 $g=4/3$ 时,(21)式结果与用热振动截止频率 ω 关系得到的(12)式完全相同。由于本研究在物理力学模型的建立上实际一直是隐含使用对称原子势能关系,与液体自由体积理论所用的对称势具有相通之处,由于(12)式同样也使用了 $\gamma = -d \ln \omega / d \ln v$ 关系式,所以得到了同样的 Grüneisen 系数表达形式。

还应注意,推导出的 Grüneisen 系数关系式与自由体积方法得到的仅相差了 $\left(\frac{1}{9} \frac{p_K}{\rho c_K^2}\right) / \left(1 - \frac{4}{3} \frac{p_K}{\rho c_K^2}\right)$,

由于 $\frac{p_K}{\rho c_K^2}$ 与 $(1 - \rho_0/\rho)$ 近似相等,在常用的 ρ_0/ρ 在 $0 \sim 0.7$ 范围内,该项约为 $0.111 \sim 0.056$,相对于数值为 $1 \sim 3$ 的 Grüneisen 系数该项的影响不大,这也说明了“液体”自由体积方法用于固体状态方程是一种很好的近似。从 Grüneisen 系数的推导情况来看,完全由物理力学模型导出的 Grüneisen 系数(13)式与用 $\gamma = -d \ln \omega / d \ln v$ 得到的(14)式之所以不同,是由于 $\gamma = -d \ln \omega / d \ln v$ 关系实际上是从一维点阵关系直接推广至三维晶体的结果,未考虑原子热振动时横向牵连运动的影响所致。而从晶体结构的物理力学模型出发,可以充分考虑横向牵连力的影响,对简单立方、体心立方、面心立方、金刚石立方和理想密排六方晶体结构这些对称性的晶体,Grüneisen 系数可以统一用(13)式来表达。另外,由于本研究中对晶体势能与作用力均是取 Taylor 展开的二阶近似,所以可以看出温度或热内能对 Grüneisen 系数的影响必然是在三阶项以上。

5 结 论

(1) 通过建立三维点阵的物理力学模型,根据力学方程对晶体三维热振动特性进行分析,获得了晶体的 Mie-Grüneisen 状态方程和对应的 Grüneisen 系数关系式。

(2) 通过对简单立方、体心立方、面心立方、金刚石立方和理想密排六方晶体结构进行理论推导分析,证明该状态方程与 Grüneisen 系数关系式具有通用性。

(3) 常用的 Grüneisen 系数与热振动频率关系式 $\gamma = -d \ln \omega / d \ln v$ 是从一维点阵关系直接推广至三维晶体的结果,忽略了原子热振动横向牵连力的影响。

(4) 温度或热内能对 Grüneisen 系数的影响包含在晶体势能与作用力的三阶项以上。

最后还应该指出,本研究仅是对一些对称性晶体采用球对称势推演出的结果,在推导中没有考虑次邻近原子的作用,所获得的结果对各种晶体结构尚缺乏普适性,也有待于实验检验。但本研究从物理力学角度提供了一种研究固体状态方程的途径,进一步考虑次邻近原子作用、热内能对 Grüneisen 系数的影响,以及考虑取向性原子势能和非对称性晶体等复杂情况,将更有助于对固体状态方程的深入研究以及对状态方程物理内涵的深入理解。

References:

- [1] Boehler R. Melting temperature, adiabats, and Grüneisen parameter of lithium, sodium and potassium versus pressure [J]. Phys Rev B, 1983, 27(11): 6754-6762.
- [2] Wang J H. Polynomial form of Mie-Grüneisen equation of state and its isentropes [J]. Explosion and Shock Waves, 1992, 12(1): 1-9. (in Chinese)
王继海. 多项式形式 Mie-Grüneisen 物态方程及其等熵线 [J]. 爆炸与冲击, 1992, 12(1): 1-9.
- [3] Zhang T, Bi Y, Zhao M G. Ultrasonic measurement and isothermal equation of state for LY12Al under static pressures [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2005, 11(1): 35-40. (in Chinese)
张 婷, 毕 延, 赵敏光. 静高压加载下 LY12 铝的超声测量与等温状态方程 [J]. 高压物理学报, 2005, 11(1): 35-40.
- [4] Stacey F D, Davis P M. High pressure equations of state with applications to the lower mantle and core [J]. Phys Earth Planet Inter, 2004, 142(3/4): 137-184.
- [5] Peng X C, Xing L L, Fang Z H. Comparing research on the pressure or volume dependence of Grüneisen parameter [J]. Physica B: Condensed Matter, 2007, 394(1): 111-114.

- [6] Dugdale J S, Macdonald D K C. The thermal expansion of solids [J]. Phys Rev, 1953, 89: 832-834.
- [7] Wu Q. Studies on equation of state and Grüneisen parameter for metals at high pressures and temperatures [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2004. (in Chinese)
吴 强. 金属材料高压物态方程及 Grüneisen 系数的研究 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2004.
- [8] Nagayama K. Cold potential energy function for solids based on the theoretical models for Grüneisen parameter [J]. J Phys Chem Solids, 1997, 58(2): 271-279.
- [9] Krivtsov A M, Kuz'kin V A. Derivation of equations of state for ideal crystals of simple structure [J]. Mech Solids, 2011, 46(3): 387-399.
- [10] Cui S X, Cai L C, Hu H Q, et al. Molecular dynamics simulation for thermophysical parameters of sodium chloride solids at high temperature and high pressure [J]. Acta Phys Sin, 2005, 54(6): 2826-2831. (in Chinese)
崔守鑫, 蔡灵仓, 胡海泉, 等. 氯化钠晶体在高温高压下热物理参数的分子动力学计算 [J]. 物理学报, 2005, 54(6): 2826-2831.
- [11] Cohen R E, Gülseren O. Thermal equation of state of tantalum [J]. Phys Rev B, 2001, 63(22): 224101-224111.
- [12] Zhang W X. General expressions of the characteristic frequency and Grüneisen coefficient for solids [J]. Acta Phys Sin, 1984, 33(8): 1120-1128. (in Chinese)
张万箱. 固体的特征频率及 Grüneisen 系数的普遍表达式 [J]. 物理学报, 1984, 33(8): 1120-1128.

Mie-Grüneisen Equation of State Based on the Physical Mechanics Analysis of Three-Dimensional Lattice Thermal Vibration

LI Xiao-Jie, YAN Hong-Hao, WANG Xiao-Hong, WANG Yu-Xin, SUN Ming

(Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment,
Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: According to crystal lattice structures, a three-dimensional lattice physical mechanics model in constant volume state was built up to study the atom thermal vibration. The equation of thermal energy and external force on the thermal vibrating lattice was deduced absolutely from the principle of mechanical vibration. By introducing macroscopic physical statics into microscopic atomic thermal vibration equation, Mie-Grüneisen equation of state for solids and the formula of Grüneisen parameter were deduced directly from the physical mechanical model. Finally, based on the arrangement of atoms in simple cubic, face-centered cubic, body-centered cubic, diamond cubic and close-packed hexagonal crystal, it was proved that the Grüneisen parameters of these symmetrical crystals can be expressed in a uniform formula, irrelevant to their actual arrangement of atoms.

Key words: physical mechanics; EOS of Mie-Grüneisen; atom thermal motion; lattice dynamics